

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades  
der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Ludwig-Maximilians-Universität München

**Koordinationschemie neuartiger Polycarben-Liganden  
und  
metallorganische Mehrkomponentenreaktionen**

von  
Robert Fränkel  
aus  
Stuttgart

2001

## **Erklärung**

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 3 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1999 von Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Wolf Peter Fehlhammer betreut.

## **Ehrenwörtliche Versicherung**

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den 20. Dezember 2000

Robert Fränkel.

Dissertation eingereicht am 20. Dezember 2000

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Dr. h. c. Wolf Peter Fehlhammer
2. Berichterstatter: Prof. Dr. Wolfgang Beck

Mündliche Prüfung am 9. Februar 2001

*Meinen Eltern  
und  
Carolin*

*„Nichts zu sehr.“*

*(Solon)*

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1998 bis Oktober 2000 am Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter der Anleitung von

**Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Wolf Peter Fehlhammer**

angefertigt.

Ihnen, Herr Prof. Fehlhammer, danke ich herzlich für das in mich gesetzte Vertrauen, für die mir eingeräumte wissenschaftliche Freiheit und das große Interesse an meiner Arbeit. All dies und die vielen wertvollen Anregungen Ihrerseits haben zum Gelingen dieser Arbeit wesentlich beigetragen.

Mein aufrichtiger Dank gilt darüber hinaus

**Herrn Prof. Dr. Wolfgang Beck**

für seine großzügige Unterstützung und die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, in dem ich in freundschaftlicher Atmosphäre meiner Arbeit nachgehen konnte. Er war stets sehr an meiner Arbeit interessiert und jederzeit offen für Diskussionen.

Ich möchte mich bei

**Herrn Prof. Dr. Thomas Matthias Klapötke**

für die freundliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die großzügige Bereitstellung eines Platzes in seinen Laboratorien herzlich bedanken, wo ich in einer entspannten Umgebung meine praktischen Arbeiten durchführen konnte.

Mein Dank gilt auch all denjenigen, die zum Gelingen dieser Arbeit ihren Teil beigetragen haben:

Mein großer Dank gilt meinem Betreuer Herrn Dr. Ulrich Kernbach für sein Engagement und seine ständige Bereitschaft, mir bei Problemen aller Art mit seiner Erfahrung und seinem Wissen zur Seite zu stehen – er war mein „Promotions-Manager“. Die Zusammenarbeit mit ihm war für mich eine große Freude, und ich werde sie immer in bester Erinnerung behalten.

Besonders dankbar bin ich Herrn Prof. C. Moinet von der Universität Rennes (Frankreich), der mich während meines Forschungsaufenthaltes vorbildlich betreut hat, stets bereit war, am Ende von langen Diskussionen mit mir eine neue Theorie aufzustellen und mir nach der Laborarbeit die schönsten Geheimnisse der Bretagne zeigte. In seiner Arbeitsgruppe konnte ich in einer beispielhaft kollegialen Atmosphäre meine elektrochemischen Untersuchungen machen.

Ich danke meinem Laborkollegen Herrn Dipl.-Chem. Anton Hammerl – dem Sprengstoff-„Doni“ – mit dem ich tagein tagaus in den Laborkampf gezogen bin. Ich werde diese Zeit nie missen wollen, und es bleibt viel zu erzählen.

Darüber hinaus sei allen Mitgliedern der Arbeitskreise von Herrn Prof. Beck und Herrn Prof. Klapötke gedankt, die mich nie als Fremden, sondern stets als einen der Ihren gesehen haben.

Mein Dank gilt Frau Dipl.-Chem. Martina Prinz aus dem Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. W. A. Herrmann (TU München, Garching), die mich in so manches Geheimnis der homogenen Katalyse einweihte, für die freundschaftliche Zusammenarbeit.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Thomas Seiffert, Herrn Dr. Werner Ponikwar, Herrn Dipl.-Chem. M. Warchold und Herrn Dipl.-Chem. M. Suter aus dem Arbeitskreis von Herrn Prof. H. Nöth für die Durchführung der Röntgenstrukturmessungen, ihre Geduld beim „Crystal-Fishing“ und beim Lösen der Strukturen.

Mein Dank gilt Frau E. Kiesewetter für die Messung aller IR-Spektren, Herrn Dr. W. Spahl, Frau Ewald und Herrn Dr. Fischer für das Anfertigen der Massenspektren und Herrn Dr. B. Krumm sowie Herrn Prof. K. Karaghiosoff für die Anfertigung der NMR-Spektren.

Mein besonderer Dank gilt der Studienstiftung des deutschen Volkes, die diese Arbeit im Rahmen der Promotionsförderung durch ein Stipendium finanziell und ideell gefördert hat.

A	Einleitung .....	6
1.	Historisches zur Chemie der <i>N</i> -heterocyclischen Carbene und ihrer Metallkomplexe..	6
2.	Eigenschaften <i>N</i> -heterocyclischer Carbene und ihrer Metallkomplexe .....	7
2.1	Die Isolierung freier <i>N</i> -heterocyclischer Carbene .....	7
2.2	Elektronische Verhältnisse in <i>N</i> -heterocyclischen Carbenen.....	9
2.3	Carben-Metall Addukte: Die Komplexchemie der <i>N</i> -heterocyclischen Carbene .....	10
2.4	Präparative Methoden zur Darstellung <i>N</i> -heterocyclischer Carbene und ihrer Metallkomplexe .....	11
2.4.1	Präparative Methoden zur Darstellung freier Carbene.....	12
2.4.2	In-situ-Deprotonierung von Azoliumsalzen.....	13
2.4.3	Spaltung elektronenreicher Olefine .....	15
2.4.4	Weitere Verfahren.....	15
2.5	Einsatz <i>N</i> -heterocyclischer Carbenmetall-Komplexe in der homogenen Katalyse .....	18
2.5.1	C-C-Kupplungsreaktionen vom Heck-Typ .....	19
2.5.2	Metathesereaktionen .....	21
2.5.3	Hydrosilylierungsreaktionen .....	23
3.	Ziele der vorliegenden Arbeit .....	24
B	Allgemeiner Teil.....	25
1.	Überblick über mehrzählige <i>N</i> -heterocyclische Carbenliganden und ihre Komplexe	25
2.	Entwicklung neuartiger Poly(imidazolin-2-yliden-1-yl)borat-Liganden.....	28
2.1	Hydridotris(3-alkyl-imidazolin-2-yliden-1-yl)borate TRIS <sup>R</sup> - dreizählige Carbenliganden .....	28
2.1.1	Synthese von Hydridotris(3-alkyl-imidazolium-1-yl)boraten - Precursor für TRIS <sup>R</sup> .....	30
2.1.2	Spektroskopische Daten der Verbindungen <b>1- 3</b> .....	31
2.2	Dihydridobis(imidazolin-2-yliden-1-yl)borate BIS <sup>R</sup> - zweizählige Carbenliganden .....	32
2.2.1	Synthese von Dihydridobis(3-alkyl-imidazolium-1-yl)boraten - Precursor für BIS <sup>R</sup> .....	33
2.2.2	Spektroskopische Daten der Verbindungen <b>4- 9</b> .....	37
2.2.3	Synthese von Tetrakis(3-alkyl-imidazolium-1-yl)boraten - Precursor für TETRAKIS <sup>R</sup> .....	37

2.2.4	Spektroskopische Daten von <b>10</b> .....	38
2.3	Versuche zur Deprotonierung - Generierung von Carbenen.....	40
2.3.1	Alkalimetall-Carbenkomplexe - eine wenig erforschte Spezies.....	40
2.3.2	Untersuchung alternativer Deprotonierungsmethoden .....	41
2.3.3	Synthese von Lithium-Carben-Komplexen mit BIS <sup>R</sup> , TRIS <sup>R</sup> und TETRAKIS <sup>R</sup> .....	42
2.3.4	Spektroskopische Daten von <b>3a</b> , <b>7a</b> und <b>10a</b> .....	43
2.3.5	Röntgenstrukturanalyse von <b>3a</b> .....	45
3.	Synthese von Metallkomplexen mit Dihydridobis(imidazolin-2-yliden-1-yl)borat- Liganden (BIS <sup>R</sup> ) .....	49
3.1	Synthese von homoleptischen Bis(dicarben)-Komplexen von Pd(II) und Pt(II) .....	49
3.1.1	Röntgenstrukturanalysen der Tetracarben-Komplexe [M(BIS <sup>R</sup> ) <sub>2</sub> ] (M = Pd, Pt) <b>11</b> , <b>12</b> und <b>15</b> .....	51
3.2	Synthese heteroleptischer Dicarben-Phosphan-Komplexe von Pd(II) und Pt(II) .....	55
3.2.1	Röntgenstrukturanalysen der Dicarben-Komplexe [M(BIS <sup>R</sup> )I(PEt <sub>3</sub> )] (M = Pd, Pt) <b>17</b> , <b>18</b> und <b>20</b> .....	60
3.2.2	Röntgenstrukturanalyse des Monocarbenkomplexes <b>22</b> .....	63
3.2.3	Untersuchungen zur katalytischen Aktivität .....	64
3.2.4	Röntgenstrukturanalyse von <i>trans</i> -[PdI <sub>2</sub> (PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ].....	65
3.3	Synthese Bis(dicarben)-verbrückter Komplexe von Cu(I) und Au(I) .....	66
3.3.1	Isolierung und Röntgenstrukturanalyse eines carbenoid koordinierten Cu-Clusters.....	69
3.3.2	Röntgenstrukturanalyse von [Au(BIS <sup>Et</sup> ) <sub>2</sub> ] ( <b>27</b> ) .....	74
3.3.3	Röntgenstrukturanalyse von [AuI(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] .....	76
3.4	Synthese eines Dicarben-verbrückten Komplexes von Rh(I).....	77
3.4.1	Aufklärung zweier Isomere durch <sup>1</sup> H-NMR-spektroskopische Untersuchungen .....	78
3.4.2	Röntgenstrukturanalyse des dinuclearen [{Rh(COD)} <sub>2</sub> (BIS <sup>Me</sup> )I] ( <b>31</b> ) .....	82
3.4.3	Untersuchungen zur katalytischen Aktivität .....	83
3.5	Spektroskopische Untersuchungen der BIS <sup>R</sup> -Komplexe .....	84
3.6	Schlußfolgerungen und Ausblick.....	92



4.	Synthese von Metallkomplexen mit Hydridotris(imidazolin-2-yliden-1-yl)borat-Liganden (TRIS <sup>R</sup> ).....	93
4.1	Synthese von chelatartigen Hexacarbenkomplexen von Cr(III), Fe(III) und Co(III) .....	93
4.1.1	Röntgenstrukturanalyse von [Co(TRIS <sup>Et</sup> ) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) ( <b>35</b> ).....	95
4.2	Synthese Bis(tricarben)-verbrückter Komplexe von Au(I) .....	97
4.3	Synthese von Triscarben-Re(VII)-Komplexen.....	99
4.4	Spektroskopische Untersuchungen der TRIS <sup>R</sup> -Komplexe <b>32-40</b> .....	102
4.5	Elektrochemische Untersuchungen der [Fe(TRIS <sup>R</sup> ) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> )-Komplexe <b>32</b> und <b>33</b> .....	107
4.5.1	Oxidation von <b>32</b> und <b>33</b> .....	108
4.5.2	Reduktion von <b>32</b> und <b>33</b> .....	110
4.5.3	Conclusio .....	111
5.	Imidazolin-2-yliden-Komplexsynthesen durch Mehrkomponentenreaktionen .....	113
5.1	Mehrkomponentenreaktionen mit Isocyaniden nach Ugi.....	113
5.2	Die metallorganische Vierkomponentenreaktion (4CC).....	115
5.2.1	Vorschlag für den Reaktionsmechanismus der metallorganischen 4CC .....	117
5.2.2	Abspaltungsreaktionen.....	118
5.3	4CC-Reaktionen mit funktionalisierten Aminen, Aldehyden und Isonitrilen .....	120
5.3.1	Röntgenstrukturanalysen der 4CC-Produkte <b>53</b> und <b>54</b> .....	123
5.4	Abspaltungsreaktionen mit den Komplexen <b>41-55</b> .....	128
5.5	Darstellung von 4CC-Produkten mit Ferrocenylaldehyd als Aldehyd-Komponente.....	130
5.5.1	Übersicht .....	130
5.5.2	Synthese von 4CC-Produkten mit Ferrocenylaldehyd und sterisch anspruchsvollen Isocyanid-Komponenten .....	131
5.5.3	Elektrochemische Untersuchungen der Verbindungen <b>58-61</b> .....	133
5.5.4	Conclusio aus den elektrochemischen Untersuchungen .....	140
5.6	4CC-Reaktionen an in-situ erzeugter Dicyanogold(I)säure H[Au(CN) <sub>2</sub> ] .....	140
5.6.1	Versuche zur Entwicklung einer katalytisch geführten 4CC-Reaktion .....	140
5.6.2	Durchführung der 4CC-Reaktion.....	142

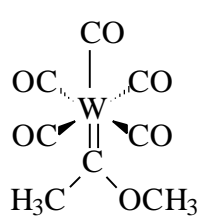
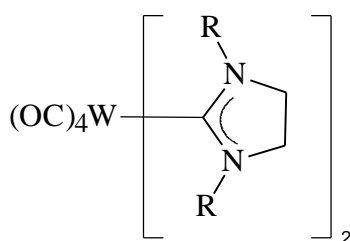
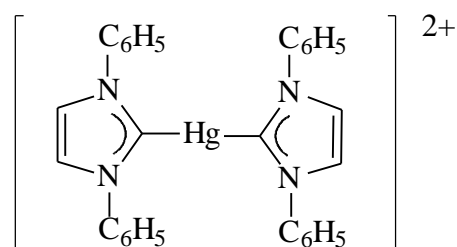
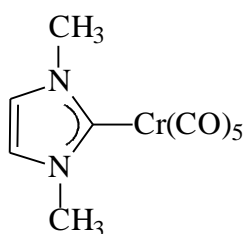
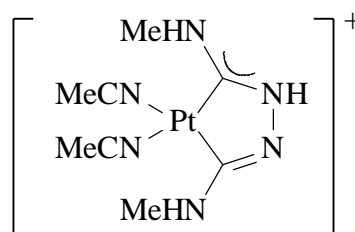
5.6.3	Conclusio .....	146
5.7	Spektroskopische Untersuchungen der 4CC- und Abspaltungsprodukte .....	147
C	Experimenteller Teil .....	152
1.	Allgemeines.....	152
1.1	Arbeitsmethodik.....	152
1.2	Physikalische Messungen und Analytik.....	152
1.3	Elektrochemische Untersuchungen.....	153
1.3.1	Cyclovoltametrie und Voltametrie an einer rotierenden Elektrode....	153
1.3.2	Elektrolysen bei einem definierten Potential.....	153
1.4	Ausgangsverbindungen .....	154
2.	Arbeitsvorschriften.....	155
2.1	Darstellung von Hydrido(3-alkyl-imidazolin-2-yliden-1-yl)borat-Liganden.	155
2.1.1	Herstellung von Kalium-hydridotris(imidazol-1-yl)borat ( <b>1</b> ) .....	155
2.1.2	Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Hydridotris(3-alkyl-imidazolium-1-yl)borat- und Tetrakis(3-alkyl-imidazolium-1-yl)borat-tetrafluoroborate ( <b>2, 3, 10</b> ) .....	156
2.1.3	Herstellung von Kalium-dihydridobis(imidazol-1-yl)borat ( <b>4</b> ) .....	156
2.1.4	Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Dihydridobis(3-alkyl-imidazolium-1-yl)borat-iodide ( <b>5-8</b> ).....	157
2.1.5	Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Hydrido(3-alkyl-imidazolin-1-yl)- borat-lithium-Salze ( <b>2a, 3a, 5a-7a, 10a</b> ).....	157
2.2	Herstellung von Dihydridobis(3-alkyl-imidazolin-2-yliden-1-yl)borat-Übergangsmetall-Komplexen.....	158
2.2.1	Herstellung der Bis[dihydridobis(3-alkyl-imidazolin-2-yliden-1-yl)borat]- palladium-Komplexe ( <b>11-13</b> ) .....	158
2.2.2	Herstellung der Bis[dihydridobis(3-alkyl-imidazolin-2-yliden-1-yl)borat]platin- Komplexe ( <b>14, 15</b> ).....	158
2.2.3	Herstellung der [PdI(BIS <sup>R</sup> )PEt <sub>3</sub> ]-Komplexe ( <b>16-18</b> ).....	159
2.2.4	Herstellung der [PtI(BIS <sup>R</sup> )PEt <sub>3</sub> ]-Komplexe ( <b>19-21</b> ).....	160
2.2.5	Herstellung der Komplexe <b>22-25</b> .....	160
2.2.6	Herstellung der [Au(μ-BIS <sup>R</sup> )] <sub>2</sub> -Komplexe ( <b>26-28</b> ) .....	161
2.2.7	Herstellung der Cu(I)-Poly(3-methyl-imidazolin-2-yliden-1-yl)borat-Komplexe ( <b>29, 30</b> ) .....	161
2.2.8	Herstellung von [{Rh(COD)} <sub>2</sub> (BIS <sup>Me</sup> )I] ( <b>31</b> ) .....	162

2.3	Herstellung von Hydridotris(3-alkyl-imidazolin-2-yliden-1-yl)borat- Übergangsmetall-Komplexen.....	162
2.3.1	Herstellung der Bis[hydridotris(3-alkyl-imidazolin-2-yliden-1- yl)borat]eisen(III)-tetrafluoroborate ( <b>32, 33</b> ) .....	162
2.3.2	Herstellung der Bis[hydridotris(3-alkyl-imidazolin-2-yliden-1- yl)borat]cobalt(III)-tetrafluoroborate ( <b>34, 35</b> ).....	163
2.3.3	Herstellung von Bis[hydridotris(3-ethyl-imidazolin-2-yliden-1- yl)borat]chrom(III)-tetrafluoroborat ( <b>36</b> ).....	163
2.3.4	Herstellung der $[\text{Au}_3(\mu\text{-TRIS}^{\text{R}})_2]$ -Komplexe ( <b>37, 38</b> ) .....	164
2.3.5	Herstellung von Hydridotris(3-alkyl-imidazolin-2-yliden-1-yl)borat- rhenium(VII)trioxid ( <b>39, 40</b> ) .....	164
2.4	Herstellung von 4-Amino-imidazolin-2-yliden-Metallkomplexen über Mehrkomponenten-Reaktionen .....	165
2.4.1	Allgemeines Verfahren zur Durchführung von metallorganischen Mehrkomponenten-Reaktionen insbesondere zur Herstellung der Komplexe <b>41-55</b> und <b>58-61</b> .....	165
2.4.2	Herstellung der 4-Amino-Imidazole <b>56</b> und <b>57</b> .....	165
2.4.3	Darstellung von <b>62</b> .....	166
2.4.4	Darstellung von <b>63</b> .....	166
D	Zusammenfassung .....	172
1.	Koordinationschemie monoanionischer Dicarbenliganden .....	172
2.	Koordinationschemie monoanionischer Tricarbenliganden .....	175
3.	Untersuchungen von salzartigen Lithium-Polycarben-Komplexen .....	177
4.	Metallorganische Vierkomponentenreaktionen (4CC).....	178
E	Literaturverzeichnis .....	183
F	Anhang .....	198

## A Einleitung

### 1. Historisches zur Chemie der *N*-heterocyclischen Carbene und ihrer Metallkomplexe

Seit den ersten sicheren Hinweisen auf die Existenz von Carbenen spielen diese eine besondere Rolle [1, 2]. Nachdem dieser Verbindungstyp von Doering [3] in den fünfziger Jahren in die Organische Chemie eingeführt wurde, war es Skell, der einen Großteil der Arbeiten über diese ungewöhnliche Spezies leistete [4]. 1964 begründeten Fischer et al. [5] die Anorganische und Metallorganische Chemie der Carbene (**A**). Metallkomplexe der elektronenreichen *N*-heterocyclischen Carbene (**B**) wurden erstmals vor über 30 Jahren von Chatt [6], Lappert [7], Wanzlick [8] (**C**) und Öfele [9] (**D**) gezielt dargestellt und untersucht. Schon viel früher, nämlich 1925, synthetisierte Tschugaeff [10] eine Verbindung mit der formalen Zusammensetzung " $[\text{Pt}_2(\text{N}_2\text{H}_3)_2(\text{CNMe})_8]\text{Cl}_2$ ", hinter der sich, wie erst 45 Jahre später die Röntgenstrukturanalyse von Enemark et al. [11] ergab, der erste Vertreter **E** eines *di*-heteroatomstabilisierten Carbenkomplexes verbarg.

**A****B****C****D****E**

Unter dem Begriff "Carben" werden allgemein divalente Kohlenstoffverbindungen zusammengefaßt [12]. Die ideale Geometrie am Carbenkohlenstoff ergibt sich aus einem  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatom, an das zwei Substituenten jeweils einfach gebunden

sind. Man unterscheidet zwischen Triplettcarbenen, bei denen die beiden freien Elektronen am Kohlenstoff sich auf das verbleibende  $sp^2$ - und auf das senkrecht dazu stehende p-Orbital verteilen, und Singulettcarbenen, in denen sich die beiden Elektronen in einem  $sp^2$ -Orbital paaren. Elektronenziehende Reste am Carbenkohlenstoffatom stabilisieren im Gegensatz zu reinen Alkylsubstituenten den Singulettzustand [13].

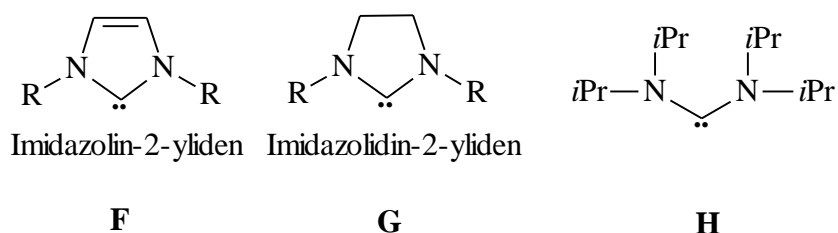
Heute sind Carbene als Intermediate in der Organischen Chemie von hohem synthetischen Interesse [1] und spielen zudem als Liganden an Übergangsmetallen [14, 15] in der Katalyse eine beträchtliche Rolle [16] (vgl. hierzu 2.5).

## **2. Eigenschaften *N*-heterocyclischer Carbene und ihrer Metallkomplexe**

### **2.1 Die Isolierung freier *N*-heterocyclischer Carbene**

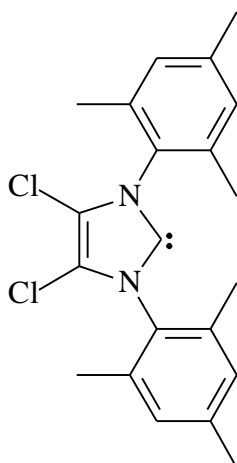
Daß lange Zeit nie versucht wurde, *N*-heterocyclische Carbene in Substanz zu isolieren, mag eine Folge der in früheren Jahren vorherrschenden Vorstellung gewesen sein, derartige Imidazol-2-ylidene lägen entweder dimer als Olefine [17] oder im besten Fall als extrem labile Intermediate vor [15, 18]. Der Beweis des von Wanzlick [19] vorgeschlagenen Gleichgewichts zwischen einem *N*-heterocyclischen Carben und seinem Dimer gelang erst kürzlich Denk [20] sowie Hahn [21] u. a. mit NMR-spektroskopischen Methoden. Neueste theoretische Untersuchungen leisten zudem einen Beitrag, um schon im Vorfeld abzuschätzen zu können, welche elektronischen – neben rein sterischen - Effekte Substituenten am Fünfring leisten müssen, um stabile, d. h. nicht zur Dimerisierung neigende *N*-heterocyclische Carbene zu erhalten [22].

Die Entdeckung und Isolierung der ersten stabilen Carbene durch Bertrand [23] und Arduengo [24] vor gut 10 Jahren führte zu einer Renaissance der Chemie subvalenter Verbindungen der 4. Hauptgruppe.



Mittlerweile sind zu den Diaminocarbenen der allgemeinen Formel **F** analog gebaute Silylene [25] und Germylene [26] beschrieben worden. Auch konnte Arduengo [27] in jüngster Vergangenheit nachweisen, daß in den anfänglichen Untersuchungen von Wanzlick und Schönherr [28] wirklich das bis dahin nur postulierte freie 1,3,4,5-Tetraphenylimidazol-2-yliden auftrat, welches die Autoren nicht isolieren konnten.

In der Nomenklatur unterscheidet man allgemein die besonders stabilen ungesättigten Imidazolin-2-ylidene **F**, deren erster Vertreter (R = Adamantyl) 1991 isoliert wurde, und die gesättigten Imidazolidin-2-ylidene **G**, die erstmals 1995 in Substanz (R = Mesityl) erhalten wurden [29]. Kurze Zeit später gelang die Synthese eines stabilen acyclischen Carbens **H** durch Alder [30]. Während alle diese Carbene bei Raumtemperatur nur unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff in einer Inertgasatmosphäre stabil sind, wurden mittlerweile Vertreter wie **I** synthetisiert, die man „in Flaschen füllen“ (bottable carbenes) kann und sogar gelöst, wie in kristalliner Form, „...eine schwüle Sommernacht in Wilmington...“ überstanden [31, 32].

**I**

## 2.2 Elektronische Verhältnisse in *N*-heterocyclischen Carbenen

Bereits früh wurde erkannt, daß die *N*-heterocyclischen Carbene unter den Singulettcarbenen eine Sonderstellung einnehmen, da durch die starke Wechselwirkung der gefüllten p-Orbitale der benachbarten N-Atome mit dem leeren p-Orbital des Carben-C-Atoms die Elektronenlücke am Carbenkohlenstoff weitgehend geschlossen wird und sich somit eine rein nucleophile Reaktivität dieser Verbindungen ergibt [33]. Die erstaunliche Stabilität einiger *N*-heterocyclischer Carbene (vgl. 2.1) resultiert hauptsächlich aus elektronischen Effekten (mesomere (+M)- ebenso wie induktive (-I)-Effekte) und aus großen sterischen Hinderungen, die die Dimerisierung verhindern können [34]. Seit langem wird kontrovers diskutiert, ob der Übergang von gesättigten Imidazolidin-2-ylidenen **G** zu den ungesättigten Imidazolin-2-ylidenen **F** durch den bereits von Wanzlick [19] postulierten "quasi-aromatischen" Charakter in Form einer Delokalisierung der  $6\pi$ -Elektronen im heterocyclischen Ring zu einer weiteren Stabilisierung der freien Carbene wie auch deren Komplexe führt [38]. Dixon und Arduengo [35] schrieben die Stabilität in erster Linie dem induktiven Effekt der dem Carbenzentrum benachbarten Stickstoffatome zu, wohingegen Cioslowski [36] dieser  $\pi$ -Donierung durch die freien Elektronenpaare nur eine untergeordnete Rolle zuordnen wollte. Erst die Isolierung der freien Carbene vom Typ **F** und **G** durch Arduengo (vgl. 2.1) ließ einen experimentellen Vergleich dieser Verbindungen zu, der die Stabilität der ungesättigten Systeme **C** bestätigte [37]. Zwei unabhängig voneinander durchgeführte theoretische Studien von Heinemann [38] sowie Frenking und Boehme [39] im Jahre 1996 konnten dann aufgrund von ab initio-Kalkulationen für Imidazolin-2-ylidene (**F**) tatsächlich einen "aromatischen Charakter" nachweisen. Dieser ist jedoch wesentlich weniger ausgeprägt als der des Imidazoliumions oder gar der des Benzols, führt aber immerhin zu einer zusätzlichen Stabilisierung von 25 kcal/mol. Das freie Elektronenpaar am Carben-Kohlenstoff wird von den Autoren als "elektronische Barriere" bezeichnet, die eine stärkere Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen verhindert. Der Hauptteil der Stabilisierung des Carbens rührt hingegen von einer  $\pi$ -Elektronendichteübertragung der N-Atome auf das Carben-C-Atom (N-C-N- $\pi$ -Delokalisierung) und einer „ $\sigma$ -Rückbindung“ zu den beiden N-Atomen her. Dieses Ergebnis erklärt nun hinreichend, warum auch ohne extremen experimentellen Aufwand auch sterisch wenig anspruchsvolle Carbene des Typs **G** und **H** isoliert werden können, da die Stabilität dieser Verbindungen in erster Linie elektronischer Natur ist [18].

### 2.3 Carben-Metall Addukte: Die Komplexchemie der *N*-heterocyclischen Carbene

Die besondere Rolle der diaminosubstituierten Singulett-Carbene in der Koordinationschemie wurde bereits früh erkannt und es zeigte sich, daß sich die klassische Einteilung in elektrophile „Fischer“- (**A**) und nucleophile „Schrock“-Carbenkomplexe (wie z. B.  $[(\text{H}^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)]$  [5, 40] auf die *N*-heterocyclischen Carbene vom Typ **F** und **G** nicht anwenden läßt [1, 14]: Auf den ersten Blick ist man geneigt *N*-heterocyclische Carbene als Verbindungen vom Fischer-Typ zu klassifizieren. Diese klassischen Carbene sind jedoch relativ schwache  $\sigma$ -Donatoren und ihre Bindung zum Metall ist in erster Linie durch einen deutlichen  $\pi$ -Rückbindungsanteil gekennzeichnet, was sich in kurzen Metall-Kohlenstoffabständen und der Tatsache, daß dieser Typ bevorzugt von Metallen mit formal niedriger Oxidationsstufe gebildet wird, widerspiegelt. In den bevorzugt von Metallen hoher Oxidationsstufen gebildeten Schrock-Carbenen ist die Metall-Kohlenstoffbindung hingegen kovalenter Natur und läßt sich als die Wechselwirkung eines Triplett-Metall-Fragments mit einem Triplett-Carben beschreiben.

In den *N*-heterocyclischen Carbenen des Typs **F** und vor allem des Typs **G** ist die Metall-Kohlenstoff-Bindung aber ihrem Charakter nach eine dative  $\sigma$ -Bindung und der von elektronenreichen Phosphanen sehr ähnlich [41]. Die induzierten Elektronendichten am Zentralmetall, die sich per IR-Spektroskopie in einer Reihe von isoelektronischen Verbindungen  $[\text{M}(\text{CO})_5\text{L}]$  anhand der Streckschwingungen *trans*-ständiger CO-Liganden untersuchen lassen, liegen sogar höher als die von  $\text{PMe}_3$  [42, 43, 44]. Der  $\pi$ -Acceptorcharakter andererseits liegt zwischen dem der *N*-Donatoren Nitril und Pyridin und ist damit vernachlässigbar [40, 44, 45]. Auch die Ergebnisse zahlreicher Röntgenstrukturanalysen zeigen, daß die Metall-Kohlenstoffabstände im Bereich von Einfachbindungen liegen. Ferner belegen theoretische Studien ebenfalls die sehr kleinen  $\pi$ -Anteile [46, 47].

Diese ungewöhnlichen Bindungsverhältnisse lassen sich leicht verstehen, wenn man berücksichtigt, daß die Koordination des Carbens an ein Metallfragment je nach dessen Lewis-Acidität die elektronischen Verhältnisse im Heterocyclus entscheidend in Richtung der aromatischen Imidazoliumionen verändert. Durch die Koordination an das Metall erhöht sich demnach die  $\pi$ -Delokalisierung des Liganden, was wiederum zu einer Erhöhung der Stabilität der Metall-C-Bindung führt [1].

Ein wesentlicher Unterschied zu den elektronisch so ähnlichen Phosphanen besteht jedoch darin, daß die Ligandendissoziationsenergie für Carbene wesentlich höher ist [48],



da die Dissoziation neben dem Metallfragment auch ein im Vergleich zum freien Phosphan energetisch sehr hoch liegendes freies Carben erzeugen würde. Dies ist eine weitere Ursache für die hohe Bindungsenergie der Metall-C-Bindung in heterocyclischen Carbenkomplexen [49].

Auch unterscheiden sich *N*-heterocyclische Carbenkomplexe hinsichtlich Ihrer Reaktivität signifikant von Komplexen des Fischer- oder Schrock-Typs: Imidazolin-2-yliden-Metallkomplexe sind außerordentlich resistent gegenüber nucleophilen und elektrophilen Angriffen, sowie anderen typischen Carbenreaktionen, die oft in der Spaltung der Metall-Kohlenstoffbindung resultieren [49]. Daher eignen sich die klassischen Carbene nicht als Liganden in der metallorganischen Katalyse, denn sie würden die üblichen Reaktionsbedingungen nicht überstehen. Die hohe thermische und chemische Widerstandsfähigkeit der *N*-heterocyclischen Carbenkomplexe auf der anderen Seite macht diese Verbindungsklasse gerade für diesen Einsatzbereich interessant (vgl. 2.5).

In ihrer Koordinationschemie sind Carbene mit Ethern, Aminen, Isocyaniden und Phosphanen vergleichbar. Die Stabilität von Addukten mit so verschiedenen Metallen in unterschiedlichen Oxidationsstufen wie z. B. Ti(IV), W(0/II), Cr(0), Mo(0/II), Mn(I) Re(I/VII), Fe(-II/0/II/III/IV), Ru(-II/0/II), Co(II/III), Rh(I/III), Ni(0/I/II), Pd(0/II), Pt(0/II), Au(I/II) [1, 14] und sogar Be(III) [50] zeigt das bemerkenswerte Koordinationsvermögen dieser Ligandenspezies. Mittlerweile sind Metall-Carbenkomplexe dieses Typs von fast allen Metallen beschrieben worden.

## **2.4 Präparative Methoden zur Darstellung *N*-heterocyclischer Carbene und ihrer Metallkomplexe**

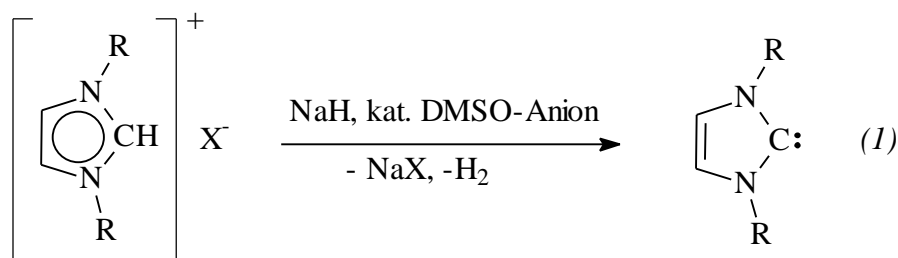
Zur Darstellung von *N*-heterocyclischen Carbenen und ihrer Komplexe wurden in den vergangenen 30 Jahren eine große Zahl an Syntheseverfahren entwickelt [51]. An dieser Stelle sei nur eine kleine Auswahl der Möglichkeiten aufgezeigt, die sich oft in der Literatur wiederfinden lassen und hauptsächlich auf vier grundlegenden Methoden basieren: die Komplexierung freier, zuvor isolierter Carbene, die in-situ-Deprotonierung von Carbenligandenvorstufen, die Spaltung elektronenreicher Olefine und die nucleophile Addition an metallkoordinierte Isocyanide.

Allgemein reagieren Imidazolin-2-ylidene mit einer großen Breite an organometallischen Precursoren und bilden entsprechende Komplexe durch Substitution anderer Zweielektronendonoren, wie z. B. Tetrahydrofuran, Kohlenmonoxid, Nitril, Phosphan und Pyridin [52]. In manchen Fällen kommt es dabei auch zu

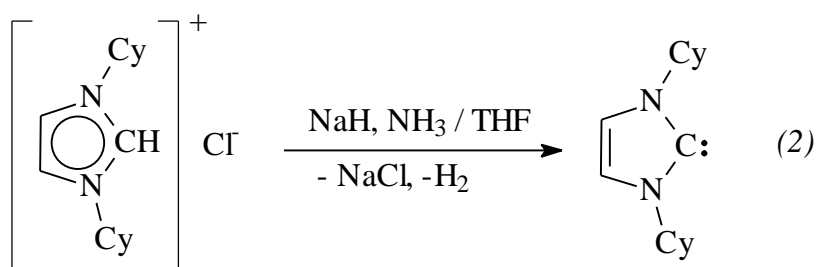
Mehrfachsubstitutionen und es resultieren Bis- und Triscarbenkomplexe. Zweikernige Precursor mit Halogen-, Alkoholat- oder Acetatbrücken werden leicht gespalten und ergeben meist einkernige Komplexe in hohen Ausbeuten [53].

#### 2.4.1 Präparative Methoden zur Darstellung freier Carbene

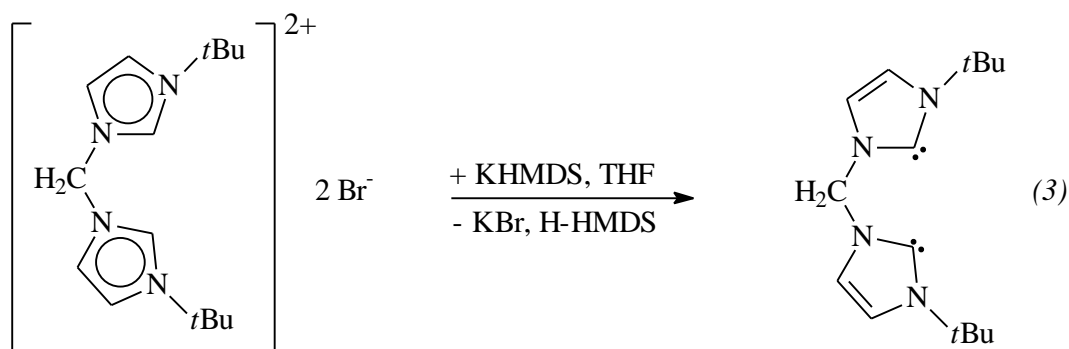
Generell stellt die Deprotonierung von Azoliumsalzen in C2-Position durch Basen die universellste Zugangsmöglichkeit zu den entsprechenden *N*-heterocyclischen Carbenen dar. Nachdem Arduengo die ersten *N*-heterocyclischen Carbene isolieren konnte, wurde der direkten Umsetzung dieser Verbindungen mit entsprechenden Metallvorstufen die größte Aufmerksamkeit gewidmet [14]. Der Einsatz zuvor isolierter Carbene hat den großen Vorteil, daß ähnlich zur Umsetzung mit Phosphanen eine große Breite an Metalledukten ohne Rücksicht auf die Ligandensphäre oder Oxidationsstufe eingesetzt werden kann. Es wurden mittlerweile eine Vielzahl an Methoden zur Darstellung von freien Carbenen aus geeigneten Azoliumsalzvorstufen entwickelt. Nach Arduengo gelingt die Deprotonierung mit NaH und katalytischen Mengen an KO*t*Bu oder des DMSO-Anions in THF (Gleichung 1) [24, 29].



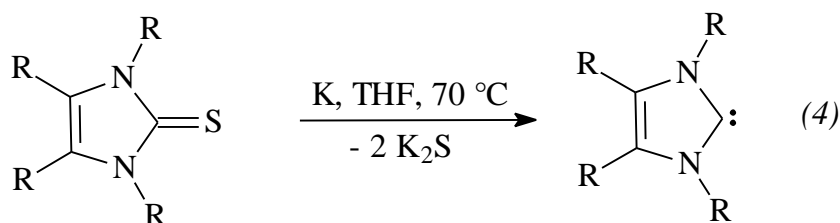
Herrmann et al. entwickelten mit der sog. Ammoniakmethode ein präparativ sehr universell anwendbares Verfahren. Die Arbeiten zeigen, daß die Umsetzung von Azoliumsalzen in Gemischen von flüssigem Ammoniak und THF mit NaH als Base zu einer raschen und nebenproduktsfreien Deprotonierung in hohen Ausbeuten führt (Gleichung 2) [53, 54].



Die Deprotonierung und Isolierung zweizähliger, methylenverbrückter Biscarbene erreicht man am besten mit der sterisch stark gehinderten Base Kaliumhexamethyldisilazid (KHMDS) in THF, da es mit anderen Methoden auch zur unerwünschten Deprotonierung an der Methylenbrücke kommt (Gleichung 3) [55].



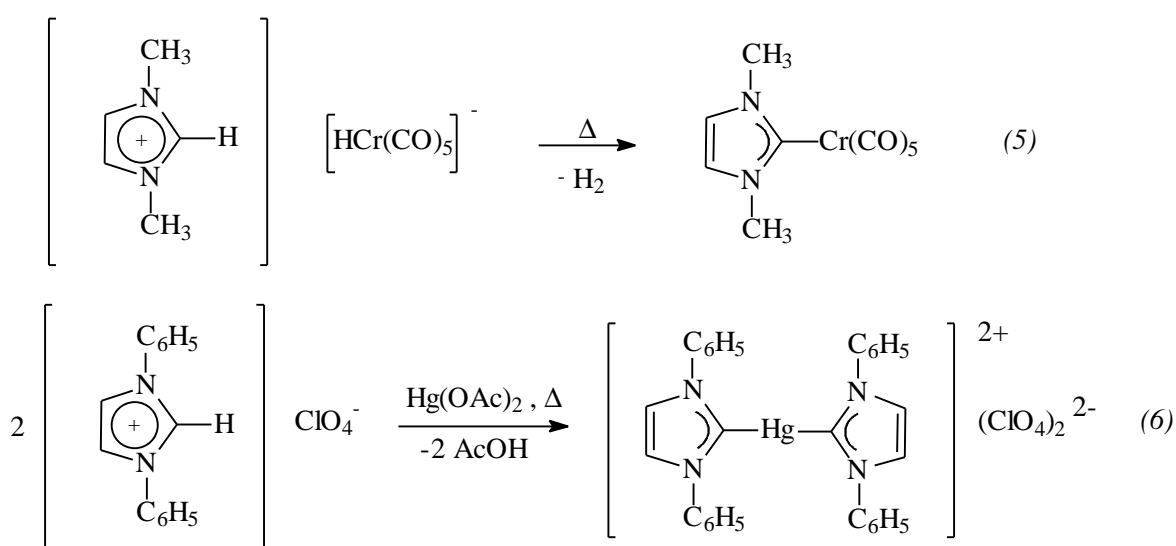
Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung besteht in der von Kuhn et al. beschriebenen Entschwefelung von cyclischen Thioharnstoffderivaten, den Imidazolin-2-thionen mit Kalium bei hohen Temperaturen (Gleichung 4) [56]. Diese Methode hat sich vor allem auch zur Darstellung freier Benzimidazolin-2-ylidene bewährt [57].



#### 2.4.2 In-situ-Deprotonierung von Azoliumsalzen

Die in-situ-Deprotonierung von Azoliumsalzen hat den Vorteil, daß man das meist nur unter Inertbedingungen handhabbare freie Carben nicht isolieren muß und die Darstellung von Komplexen quasi als Eintopfsynthese geführt werden kann. Ist das freie Carben präparativ schwer handhabbar oder instabil, stellt die in-situ-Deprotonierung oft sogar die einzige Zugangsmöglichkeit dar. Als Basen werden meist  $\text{LiOtBu}$ ,  $n\text{-BuLi}$  oder Triethylamin in THF verwendet [51]. Ein besonders interessanter Sonderfall ist die direkte Reaktion von Imidazoliumsalzen mit Metallverbindungen, die einen basischen Liganden, wie Hydrid [58], Alkoxid [59] oder Acetat [60] besitzen; der Einsatz einer externen Base

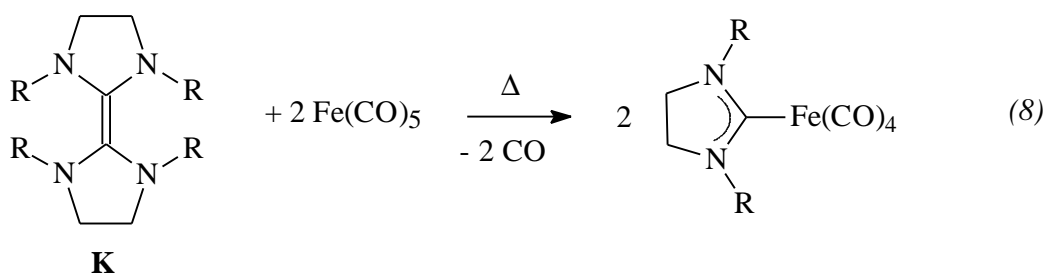
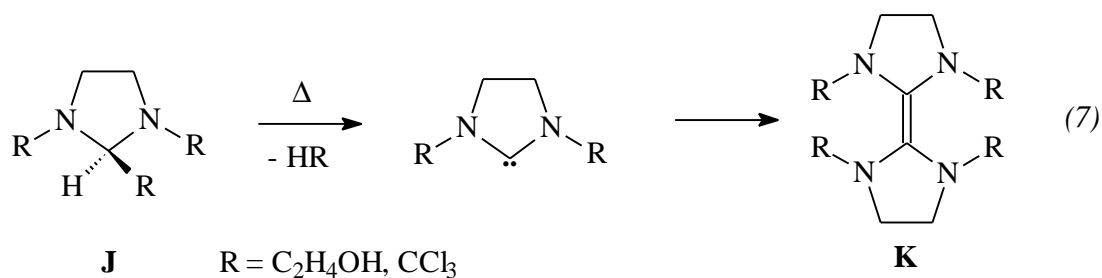
ist dann überflüssig. Diese synthetische Strategie wurde schon 1968 von Öfele erkannt, und er konnte damit die ersten *N*-heterocyclischen Komplexe durch die Reaktion des basischen Chrom-Metallatanions mit einem Imidazoliumsalz unter Wasserstoffabspaltung erzielen (Gleichung 5) [58]. Eine entscheidende Einschränkung dieser Methode ist die Tatsache, daß man eine geeignete Metallvorstufe benötigt. Basische Anionen des Azoliumsalzes können ebenfalls eine in-situ-Deprotonierung herbeiführen. Wanzlick führte erstmals Acetatsalze ein und synthetisierte aus der Reaktion von Hg(II)-Acetat mit 1,3-Diphenyl-imidazolium-perchlorat ein kationisches Biscarbenquecksilber (Gleichung 6) [8].



In jüngster Zeit erwies sich diese Methode gerade zur Darstellung von Pd(II)- und Ni(II)-Carbenkomplexen - ausgehend von den entsprechenden Diacetaten und Imidazoliumsalzen in direkter Umsetzung unter Erwärmung [60a, 61] oder gelöst in DMSO - als hocheffizient [62, 63]. Ferner wurde das Verfahren zur Darstellung von Mono- und Biscarbenkomplexen der 6. Gruppe verwendet [64]. Zur Synthese von Rh(I)- und Ir(I)-Komplexen wurden verbrückend koordinierende Alkoxyliganden der jeweiligen Ausgangsverbindung als basische Anionen verwendet [59, 61]. Interessant ist auch die Reaktion von basischem Ag<sub>2</sub>O mit Imidazoliumsalzen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei Raumtemperatur zu Biscarbenkomplexen (vgl. 2.4.4) [65].

### 2.4.3 Spaltung elektronenreicher Olefine

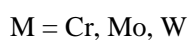
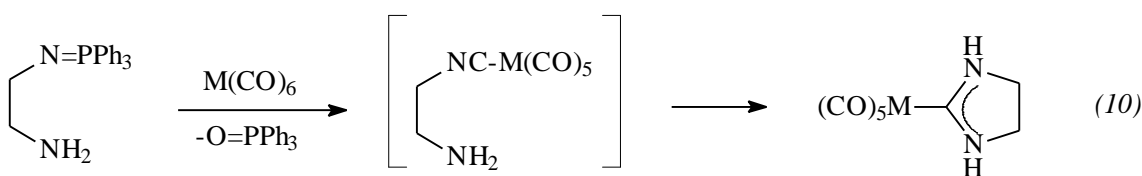
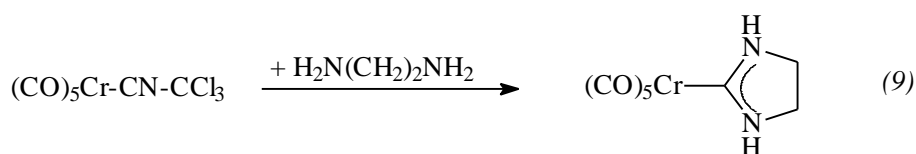
Imidazolidin-2-yliden-Komplexe sind durch die thermische Spaltung nucleophiler elektronenreicher Tetraaminoethylene **K** in Gegenwart von monomeren oder zweikernigen Metallkomplexen zugänglich [7]. Auf diese Weise konnten Mono-, Bis-, Tris-, und sogar Tetrakis-carben-Komplexe hergestellt werden. Tetraaminoethylene **K** können durch Dimerisierung instabiler Carbene, die aus der thermischen  $\alpha$ -Eliminierung von Alkohol [66] oder Chloroform [33] aus den leicht zugänglichen Verbindungen – durch Kondensation von Orthoestern bzw. Chloral mit einem Diamin – des Typs **J** entstehen, gewonnen werden (Gleichung 7). Werden die Tetraaminoethylene **K** dann beispielsweise in siedendem Toluol mit den Carbonylen von Mangan, Eisen, Ruthenium, Kobalt oder Nickel umgesetzt, kommt es zu einer Substitution einer oder mehrerer CO-Liganden durch Imidazolidin-2-ylidene (Gleichung 8).



### 2.4.4 Weitere Verfahren

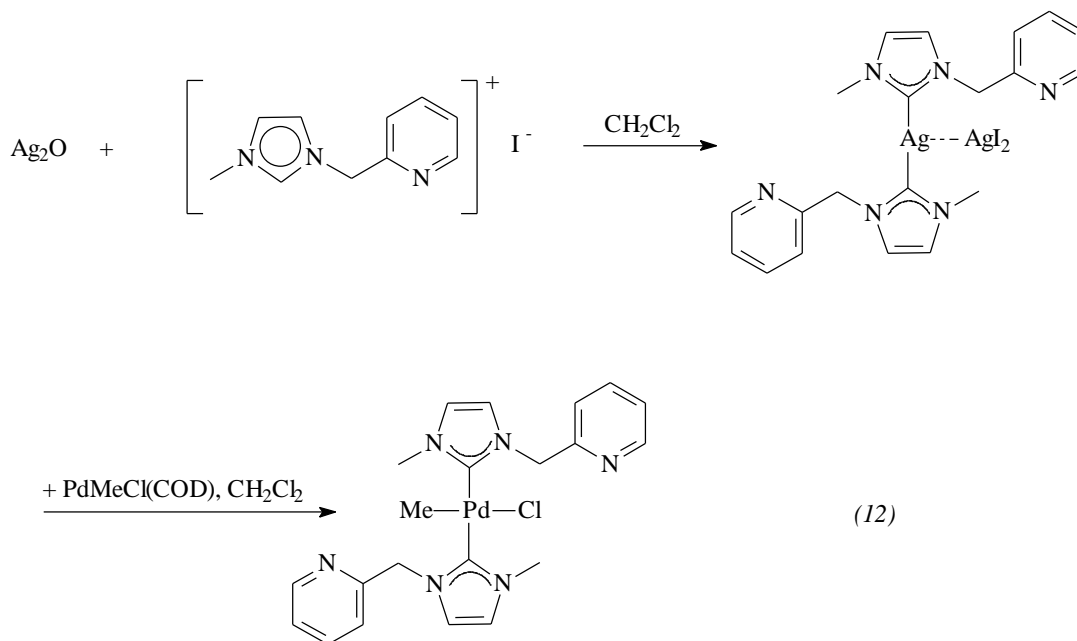
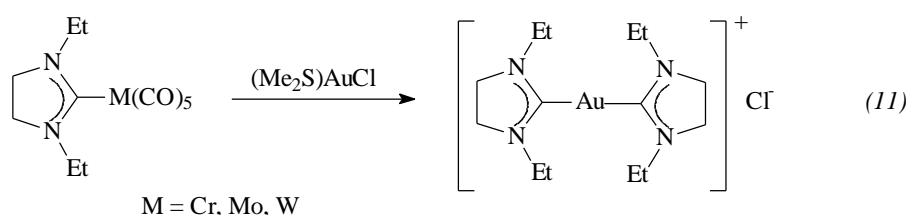
Eine weitere Strategie zur Synthese gesättigter *N*-heterocyclischer Carbene sind Reaktionen an bereits Metall-C-koordinierten Liganden, durch die der Heterocyclus am Metall aufgebaut wird. Eine Möglichkeit ist dabei die nucleophile Addition an metallkoordinierte funktionalisierte Isocyanide: Die nucleophile Addition kann dabei inter- oder intramolekular erfolgen und stellt eine besonders universell anwendbare Methode dar. So entstehen homoleptische Tetra- (Pd(II), Pt(II)) und Hexacarbene Komplexe (Cr(III)),

Co(III), Rh(III), Pt(IV)) mit cyclischen *N,O*-Carbenliganden (Oxazolidin-2-yliden-Typ) durch die metallinduzierte Cyclisierung von 2-Hydroxyalkylisocyaniden [67]. Die elektronenreichen *N,N'*-heterocyclischen Carbene sind andererseits durch die Reaktion von Isocyaniden mit 2-Aminoacetaldehyd-diethylacetal in der Gegenwart von Pd(II), Pt(II) und Pt(IV) Salzen [68], durch die Reaktion von  $(\text{CO})_5\text{CrCNCl}_3$  mit Diaminen (Gleichung 9) [69] oder der Reaktion von Phosphiniminen mit den Hexacarbonylen der 6. Nebengruppe hergestellt worden (Gleichung 10) [70].

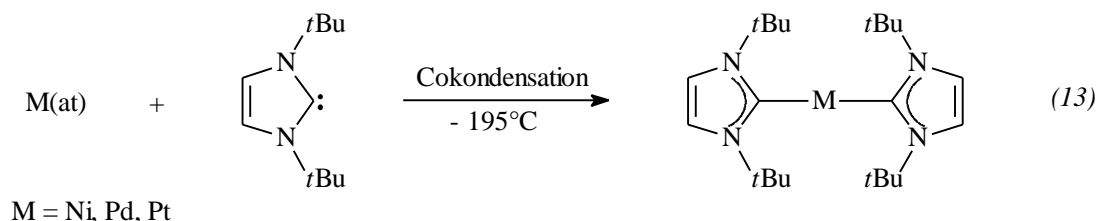


Eine andere Möglichkeit zur Synthese *N*-heterocyclische Metallcarben-Komplexe ist die von Fehlhammer et al. entwickelte Ugi-analoge metallorganische 4CC-Reaktion (4CC = four component condensation) an metallkoordinierter Isoblausäure, auf die im Detail an späterer Stelle eingegangen wird (vgl. B5) [71].

Über Carbentransfer-Reaktionen, in denen ein Imidazolidin-2-yliden oder Benzimidazolin-2-yliden-Ligand direkt von einem einfach zugänglichen Eduktkomplex auf ein Zielmetall übertragen wird, ist erst kürzlich berichtet worden. So konnten von Cu(I)-, Ag(I)- und Monocarbenkomplexen der 6. Nebengruppe die Liganden in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur auf Pd(II), Pt(II), Rh(I) und Au(I)-Precursor in hohen Ausbeuten übertragen werden (Gleichung 11) [65b, 72]. Der Umweg über Ag(I)-Carbenkomplexe eignet sich dabei vor allem für die Darstellung von Carbenliganden mit empfindlichen Substituenten an den *N*-Atomen, die durch eine Deprotonierung der entsprechenden Imidazoliumsalzvorstufe mit externen Basen zerstört würden (Gleichung 12) [73] (vgl. 2.4.2).



Die ersten stabilen 14-Elektronen-Carbenkomplexe mit zweifachkoordiniertem Ni(0) und Pt(0) wurden 1994 bei DuPont direkt aus einem isolierten Carben in Lösung dargestellt [74]. Der Zugang zu der potentiell katalytisch interessanten Pd(0)-Spezies über dieses Verfahren war nicht von Erfolg gekrönt. Erst 1999 konnte dann durch die erste Cokondensation eines Carbens mit Metall Dampf ein effektives Verfahren entwickelt werden, um niedrigkoordinierte homoleptische Carbenkomplexe der 10. Gruppe zu synthetisieren, da hierbei keine konkurrierenden Liganden aus den Eduktkomplexen bzw. in Form von Lösungsmitteln auftreten (Gleichung 13) [75].



## 2.5 Einsatz *N*-heterocyclischer Carbenmetall-Komplexe in der homogenen Katalyse

Ein tragendes Funktionsprinzip der homogenen Komplexkatalyse beruht darauf, daß Liganden niedervalente Metallzentren einerseits vor Aggregation schützen (Stabilisierungseffekt), andererseits in Dissoziationsgleichgewichten Koordinationsplätze schaffen, an denen katalytische Elementarschritte stattfinden (Aktivierungseffekt) [16]. *N*-heterocyclische Carbene mit ihren außergewöhnlichen Ligandeneigenschaften bereichern die homogene Übergangsmetall-Katalyse neben den allgegenwärtigen klassischen Zweielektronendonatoren Phosphan, Phosphit und Kohlenmonoxid mittlerweile um einen weiteren universell einsetzbaren Vertreter [14]. *N*-heterocyclische Carbene werden dabei in erster Linie als Ersatz oder Ergänzung zu den tertiären Phosphanen untersucht, da sie auf der einen Seite - ebenso wie letztere - hohe Elektronendichten am Metallzentrum induzieren und verschiedene Oxidationsstufen zu stabilisieren vermögen, aber auf der anderen Seite, als herausragendes Merkmal - auch gegenüber anderen Heteroatomdonatoren - extrem hohe Dissoziationsenergien zeigen [41, 48]. Infolgedessen konnte das für Phosphane so typische Dissoziationsgleichgewicht bei *N*-heterocyclischen Carbenen bisher nicht beobachtet werden.

Der erste Ansatz für die Entwicklung verbesserter Katalysatoren in Bezug auf Aktivität und Stabilität stellt meist der Ersatz einer oder mehrerer Phosphanliganden in bekannten, katalytisch aktiven Metallphosphan-Komplexen dar. Eine wichtige Beobachtung bei vielen der untersuchten Reaktionstypen ist die Tatsache, daß oftmals nicht reine Carben-Komplexe, sondern vielmehr gemischte Carben-Phosphan-Komplexe die höchsten Aktivitäten zeigen. Dies wird darauf zurückgeführt, daß ein in *trans*-Position zu einem Carben koordinierter Phosphanligand leichter vom Metall abdissoziiert und so freie Koordinationsstellen für den Katalysemechanismus entstehen [48, 76]. Hingegen stellen die nicht dissoziativ gebundenen Carbenliganden weiterhin Elektronendichte am Metallzentrum zur Verfügung und sind mit ihrer hohen Bindungsaffinität Garant für die chemische Stabilität des aktiven Zentrums. Auch kann man so auf die bis zu 100-fachen Phosphanüberschüsse - bedingt durch notorische Abbaureaktionen mit P-C-Bindungsbruch, wie sie beim Einsatz reiner Phosphan-Komplexe notwendig sind, verzichten und die Austragung teurer Edelmetalle aus den Reaktoren stark einschränken [77]. Allgemein scheinen gerade die gemischten Komplexe einen idealen Kompromiß zwischen Aktivität und Stabilität zu verkörpern, da sie im Gegensatz zu reinen

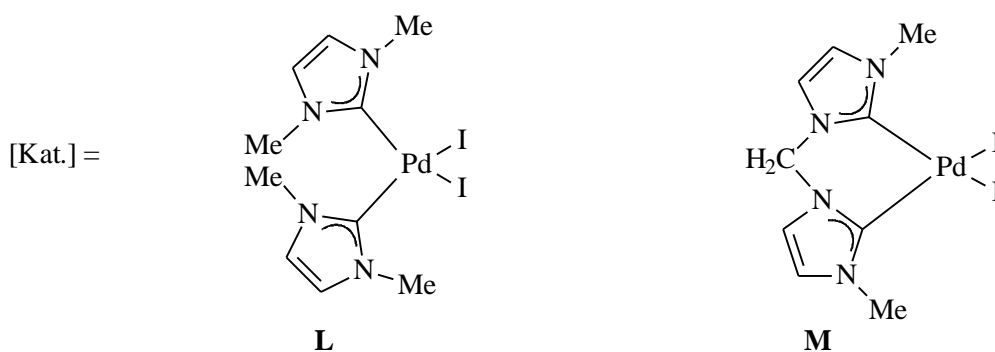
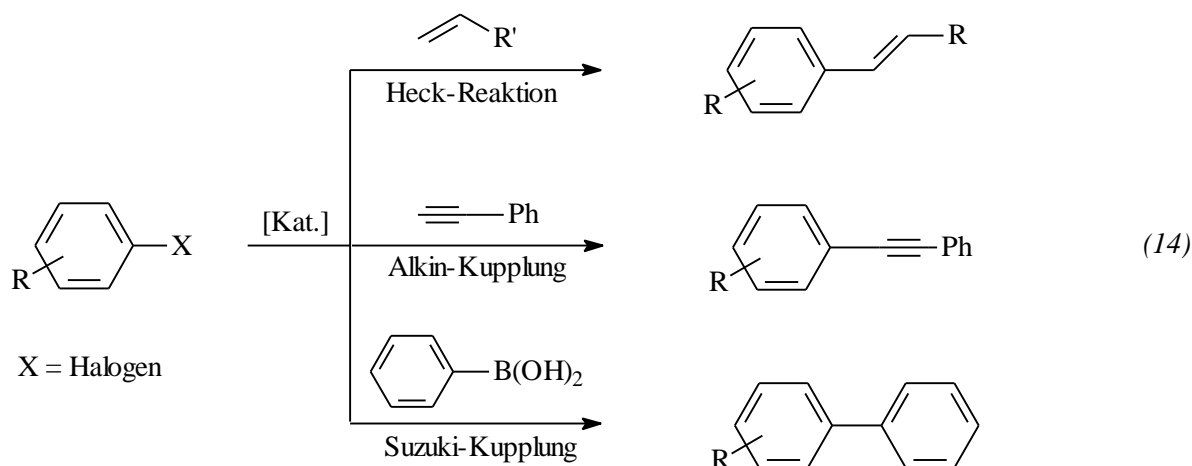


Phosphankomplexen auch oft luft- und wasserunempfindlich sind. Ferner sind *N*-heterocyclische Carbene vergleichsweise einfach und kostengünstig in der Herstellung (über Azoliumsalzvorstufen), nicht selbstentzündlich und vor allem ungiftig.

Typische, auch industriell interessante katalytische Prozesse in denen *N*-heterocyclische Carbene erfolgreich eingesetzt werden und zu entscheidenden Verbesserungen führten sind neben der Aminierung [78], der Hydrosilylierung [79] und der Copolymerisation von Alkenen mit CO [62c] die Hydroformylierungen mit Wilkinson analogen Carbenkomplexen [80], die Ru-katalysierten Furansynthesen [81], vor allem die C-C-Kupplungsreaktionen wie Heck, Stille und Suzuki-Kupplungen [50, 60] und - in jüngster Vergangenheit - die bahnbrechenden Entdeckungen bei Methathese-Reaktionen mit Grubbs-Katalysatoren auf Ru-Basis [82, 83]. Ferner sind erste Erfolge bei der Fixierung katalytisch aktiver Carben-Komplexe über funktionalisierte Seitenketten an feste Träger erzielt worden, die den Schritt in Richtung der großindustriell anwendbaren heterogenen Katalyse einleiten [76b]. Auf drei ausgewählte Katalysereaktionen sei an dieser Stelle stellvertretend kurz eingegangen.

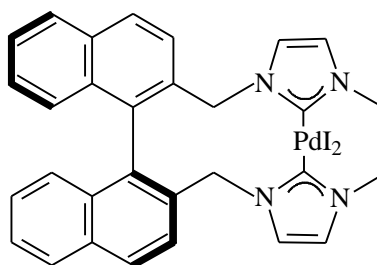
### 2.5.1 C-C-Kupplungsreaktionen vom Heck-Typ

Die Palladium-katalysierte C-C-Kupplungsreaktion eines Aryl- oder Alkenylhalogenids mit einem Olefin ist als Heck-Reaktion bekannt geworden [84]. Der aktive Katalysator im Standardsystem ist eine Pd(0)-Spezies, die von zwei Phosphanliganden stabilisiert wird und einen mehrstufigen Pd(0)/Pd(II)-Zyklus einleitet. Auf mechanistische Details wird hier nicht eingegangen. Neuere Untersuchungen halten in bestimmten Systemen, wie Palladacyclen, auch einen Pd(II)/Pd(IV)-Mechanismus für denkbar [85, 86]. Der größte Nachteil der klassischen Heck-Reaktion mit Phosphan-Komplexen ist, daß sie unter 120 °C durchgeführt werden muß, da es sonst zur Zersetzung der Katalysatoren kommt, aber die präparativ besonders interessanten Arylchloride bei diesen Temperaturen noch keine Reaktion zeigen [87]. Herrmann et al. entwickelten mit den *cis*-konfigurierten Verbindungen **L** und **M** die ersten Vertreter hocheffektiver und auch bei hohen Temperaturen stabiler Heck-Katalysatoren auf der Basis *N*-heterocyclischer Carbene (Gleichung 14).



Die Untersuchung zeigt, daß die Liganden sowohl Pd(II)- als auch intermediäre Pd(0)-Zwischenstufen zu stabilisieren vermögen und sich in besonderem Maße für die Aktivierung von Chlorarenen eignen. Varianten der Heck-Reaktion, in denen ebenfalls diese *N*-heterocyclischen Carben-Komplexe eingesetzt wurden, sind die Suzuki-Reaktion [88], eine Aryl-Aryl-Kupplung von Arylhalogeniden und Arylborsäuren, die Stille-Reaktion [89], eine Aryl-Aryl-Kupplung von Arylhalogeniden und Aryltributylzinnverbindungen, sowie die Alkin-Kupplung, in der terminale Alkine mit Arylhalogeniden verknüpft werden [60]. In der Zwischenzeit sind zahlreiche andere Pd-Komplexe mit chelatisierenden Carben-Phosphor- und Carben-Stickstoff-Liganden [90], sowie Systeme auf Ni-Basis [91] entwickelt worden. Auch durch theoretische Arbeiten wurde die Eignung von Pd-Carben-Komplexen für die Heck-Reaktion weiter untermauert [76b, 92]. Für die Suzuki- und Stille-Kreuzkupplungsreaktionen erwiesen sich gemischte Carben-/Phosphan-Komplexe von Pd(II) als besonders aktive und stabile Katalysatoren [76a]. Interessanterweise sind dikationische Pd(II)-Carben-Komplexe mit Bischelatliganden wie in **M** auch zur Copolymerisation von Ethylen mit CO unter milden Bedingungen als Katalysatoren erfolgreich eingesetzt worden [62c].

Die jüngst von Enders et al. entwickelten *trans*-Biscarben-palladium(II)diiodo-Komplexe mit chiralen Substituenten an den N-Atomen der Liganden zeigten leider nur eine nicht befriedigende optische Induktion von  $< 8\%$  *ee* in Versuchen zur asymmetrischen Heck-Katalyse [93]. Weitere Untersuchungen zur enantioselektiven Heck-Reaktion werden derzeit mit dem jüngst dargestellten ersten Bichelatcarben **N** mit chiralem 2,2'-Binaphthyl-Rückrat durchgeführt [94].

**N**

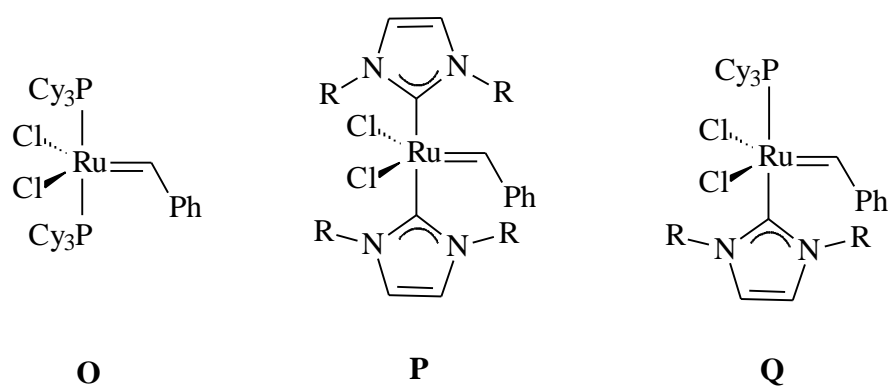
Anhand von C-C-Kupplungsreaktionen vom Heck-Typ konnten bisher am umfassendsten die gewinnbringenden Eigenschaften der *N*-heterocyclischen Carbene als Liganden in Übergangsmetallkatalysatoren aufgezeigt werden.

Einschränkend ist zu erwähnen, daß Cavell et al. bei ihren Untersuchungen von Pd(0)- und Ni(0)-14-Elektronen-Biscarben-Komplexen auf deren Eignung für C-C-Kupplungsreaktionen feststellten, daß intermediäre Pd(II)- und Ni(II)-Hydrido- und Alkyl-Carbenkomplexe sich unter anderem unter Abspaltung von Imidazoliumsalzen zersetzen. Die Autoren führen dieses Reaktionsverhalten der Imidazolin-2-yliden-Liganden auf die mangelnde Rückbindung vom Metall zurück und konnten damit erstmals einen Weg zur Katalysatordeaktivierung an *N*-heterocyclischen Carben-Komplexen aufzeigen [91].

## 2.5.2 Metathesereaktionen

Der wechselseitige Austausch der Alkylideneinheiten zweier Alkene, eine Transformation, die sowohl die Spaltung als auch die Bildung von Doppelbindungen beinhaltet, wird heute allgemein als Alkenmetathese (*gr.* *metatithemi* = dazwischenbringen) bezeichnet [95]. Die Entdeckung der Alkylidenkomplexe [96] brachten den entscheidenden Hinweis auf den zugrundeliegende Chauvin-Mechanismus [97], auf den hier nicht näher eingegangen wird. Die Entwicklung definierter Katalysatoren für die Olefinmetathese, die sich durch hohe Aktivität, Stabilität und exzellente Toleranz gegenüber polaren funktionellen Gruppen auszeichnen, hat dieses Forschungsgebiet in den

letzten zehn Jahren revolutioniert [83]. Die wichtigsten und zugleich populärsten Katalysatoren sind die von Schrock et al. [98] entwickelten W- bzw. Mo-Alkylidenkomplexe, sowie die von Grubbs et al. vorgestellten Ru-Alkylidenkomplexe **O** [82]. Erstere zeichnen sich durch ihre hohe und universelle Aktivität sowie ihre uneingeschränkte Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen aus, sind aber aufgrund ihrer großen Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit nur unter Schutzgasbedingungen zu handhaben. Die Grubbs-Katalysatoren **O** sind hingegen erstaunlich stabil und somit wesentlich leichter zu handhaben, generell aber deutlich weniger aktiv und z. B. für Substrate mit S- und P-Donatoren gänzlich ungeeignet, also insgesamt weniger universell anwendbar [83b].

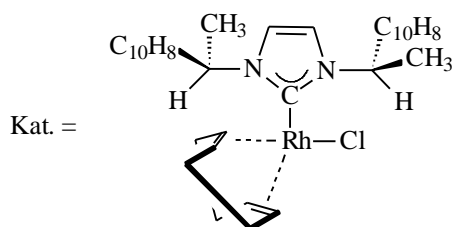
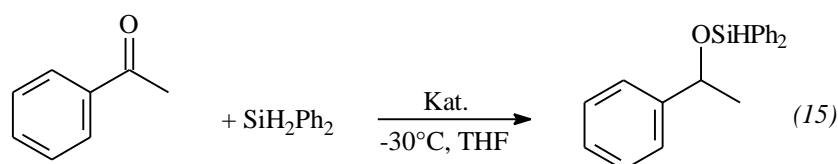


Detaillierte mechanistische Untersuchungen an den Katalysatoren vom Grubbs-Typ zeigten den fundamentalen Einfluß der Phosphangruppen auf die Aktivität und belegen, daß der erste Reaktionschritt die Dissoziation eines der beiden Phosphanliganden vom Komplex erfordert [99]. Im wesentlichen bestimmen die sterischen und die elektronischen Eigenschaften der Neutralliganden die Leistungsfähigkeit des Katalysators. Um dessen Lebensdauer und Aktivität zu erhöhen, sollten diese Liganden basischer und sterisch noch anspruchsvoller sein als das von Grubbs ursprünglich verwendete Tricyclohexylphosphan. Diese Voraussetzungen erfüllen *N*-heterocyclische Carbene (vgl. 2.3). Herrmann et al. berichteten erstmals über Anwendungen dieser Liganden in der Metathese [100]. Allerdings erwiesen sich die zunächst hergestellten Biscarbenkomplexe **P**, in denen beide PCy<sub>3</sub>-Einheiten ersetzt sind, als ausgesprochen stabil, doch wenig reaktiv, was die mechanistischen Überlegungen einer einleitenden Dissoziation im Hinblick auf die fest gebundenen Carben-Liganden erwarten ließen. Mehrere Forschungsgruppen arbeiteten unabhängig voneinander an der Synthese von heteroleptischen Carben-Komplexen, um so einen synergetischen Effekt aus einem kinetisch inerten und stark elektronenschiebenden

*N*-heterocyclischen Carben und einem koordinativ labilen Fragment, z. B. einem *trans* gebundenen Phosphan, zu erreichen [101]. Die resultierenden Verbindungen, wie z. B. **Q** übersteigen in ihrer Aktivität die Grubbs-Standardkatalysatoren **O** und reichen in manchen Reaktionen an die Schrock-Systeme heran. Sie sind überdies thermisch sehr stabil, wenig empfindlich gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit, sowie kompatibel mit einer großen Zahl von funktionellen Gruppen, mit denen klassische Grubbs-Katalysatoren nicht harmonieren [102]. Diese Ergebnisse illustrieren den durch *N*-heterocyclische Carben-Liganden großen Zugewinn an positiven Eigenschaften und machen die unkompliziert zu handhabenden Ru-Katalysatoren ähnlich universell einsetzbar.

### 2.5.3 Hydrosilylierungsreaktionen

Die in der organischen Synthese interessante Hydrosilylierung [103] von Ketonen, die nach Hydrolyse der erhaltenen Silylether zu sekundären Alkoholen führt, ist mit Hilfe von Carben-Rh(I)-Katalysatoren bei sehr milden Reaktionsbedingungen durchführbar. So konnte von Herrmann et al. in jüngster Zeit eine asymmetrische Hydrosilylierung von Acetophenon mit Hilfe eines chiralen Carben-Komplexes entwickelt werden, die eine chemische Ausbeute von 90% bei über 30% *ee* liefert (Gleichung 15) [104]. Dies war zugleich das erste Beispiel einer asymmetrischen Katalysereaktion, in der ein chiraler Carbenkomplex eingesetzt wurde.



Ferner liegen die Ausbeuten bei der anti-Markownikoff-Addition von Silanen an terminale Alkene bei der Verwendung von Rh(I)-Carben-Komplexen deutlich höher als mit  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ . Die höchsten Aktivitäten zeigen auch hier wiederum gemischte Phosphan-Carben-Komplexe vom Typ  $[\text{RhCl}(\text{CO})\text{PPh}_3(\text{Carben})]$  [105].

### 3. Ziele der vorliegenden Arbeit

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese neuartiger  $N,N'$ -heterocyclischer Carbenkomplexe. Die Arbeit konzentriert sich dabei auf drei zentrale Themen:

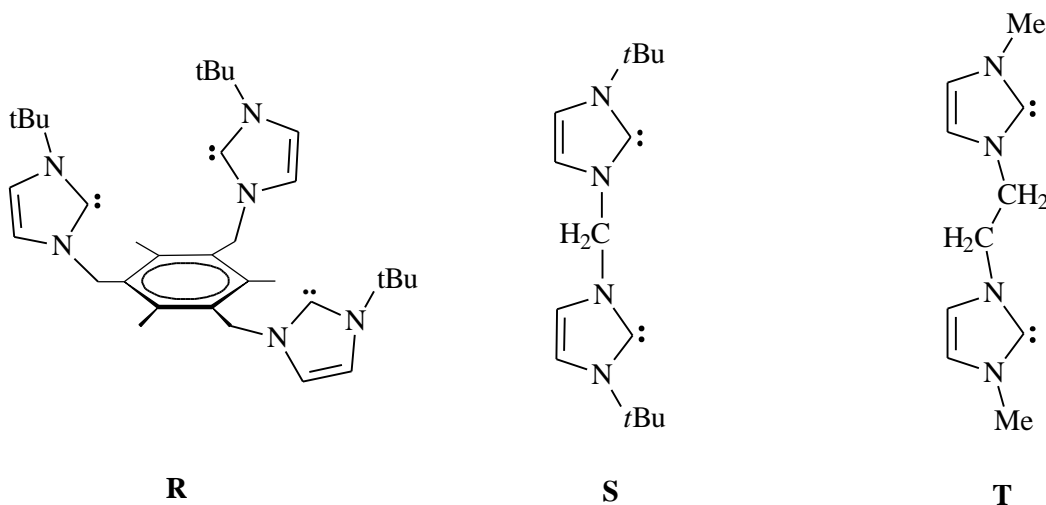
- (a) Die Entwicklung von neuartigen, mehrzähligen Chelatkomplexen  $N$ -heterocyclischer Carbene, die sich zur Synthese von stabilen, potentiell katalytisch aktiven homo- und heteroleptischen Metallcarbenkomplexen der 1., 7. und 8. Nebengruppe eignen.
- (b) Die Synthese hochfunktionalisierter Monocarbenkomplexe an Pentacarbonylverbindungen der Metalle der 6. Nebengruppe mittels metallorganischer Mehrkomponentenreaktionen.
- (c) Die elektrochemische Untersuchung einiger ausgewählter Carbenkomplexe, sowie die Untersuchung erhaltener Metallkomplexe mit chelatartigen Carbenliganden auf ihre katalytische Aktivität.

Die elektrochemischen Untersuchungen des Abschnitts (c) wurden in Zusammenarbeit mit Prof. C. Moinet (Universität Rennes, Frankreich), die Versuche zur katalytischen Aktivität in Zusammenarbeit mit Dipl.-Chem. Martina Prinz aus dem Arbeitskreis von Prof. W. A. Herrmann (Technische Universität München, Garching) durchgeführt.

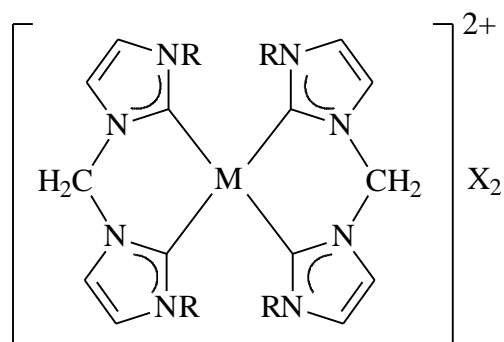
## B Allgemeiner Teil

### 1. Überblick über mehrzählige *N*-heterocyclische Carbenliganden und ihre Komplexe

Trotz der fast unüberschaubaren Flut an *N*-heterocyclischen Carbenen und ihren Metallkomplexen [1, 2, 14, 15] ist die Zahl mehrzähliger Carbenliganden und homo- sowie heteroleptischer Komplexe mit diesen überraschend niedrig. So ist bisher nur ein freies tris-*N*-heterocyclisches Carben **R** beschrieben worden, jedoch davon keine Metallkomplexe [106]. Der einzige existierende Komplex eines dreizähligen chelatisierenden Carbenliganden ist der von Fehlhammer et al. dargestellte Hexacarbon-Fe(III)-komplex **Y** (vgl. hierzu 2.1) [107]. Zweizählige *N*-heterocyclische Carbene existieren in Form der methylen- [55] bzw. ethylen-verbrückten [54] Bis-carbene **S** und **T**.



Durch direkte Umsetzung mit dem freien Biscarben [55], über in-situ-Deprotonierungen [108] oder die Reaktionen mit Acetat-Salzen [50, 60, 62] sind so eine Vielzahl von Ni(II) und Pd(II)-Komplexen **U** hergestellt worden (vgl. A2.4). In all diesen Fällen koordiniert der Ligand chelatisierend und es sind bisher nur zwei dinucleare Rh(I)-Komplexe bekannt, in denen ein 1,2-Ethylen-biscarben verbrückend zwischen den Metallzentren auftritt [43, 53]. Vierzählige Tetra-Carbene und ihre Komplexe sind bislang unbekannt.



U

R = Me, Et, *i*Pr, CyX = I, BF<sub>4</sub>

M = Ni, Pd

Allen Metallkomplexen mit chelatisierenden Carbenliganden ist eine ungewöhnlich hohe chemische und thermische Stabilität eigen. Durch die Anwesenheit zweier starker Elektronendonatoren an einem Metallzentrum sind ungewöhnliche elektronische Eigenschaften zu erwarten, die sich auch positiv auf eine eventuell gegebene katalytische Aktivität auswirken könnten [62c].

Ferner stellen homoleptische *N*-heterocyclische Carbenkomplexe oder Percarbenkomplexe trotz ihrer überraschend leichten Zugänglichkeit (vgl. A2.4.4) eine nach wie vor kleine, aber strukturell sehr reizvolle Klasse an Komplexverbindungen dar. Während Hexa- und Tetra-Komplexe *N*-heterocyclischer Carbene als extrem stabile, das Metallzentrum erschöpfend *C*-koordinierende Verbindungen seit nunmehr fast 15 Jahren bekannt sind [67, 68], gibt es neben dem Fe-Hexacarbenkomplex **Y** bislang nur wenige Beispiele, in denen jeweils zwei carbenoide Heterocyclen miteinander verknüpft sind, Komplexe vom Typ **Y** bilden und somit den ersten Schritt zu *C*-Porphyrin-analogen oder quasi-*C*-Käfigstrukturen darstellen. In der Biologie gibt es eine Vielzahl von Systemen, in denen Porphyrin-Komplexen eine zentrale Bedeutung zukommt [109]. Als Beispiele seien hier nur das Chlorophyll in der Photosynthese sowie das Häm für die Fixierung und den Transport von Luftsauerstoff im Blut erwähnt. Mit dem leicht abgeänderten Ligandensystem des Corringerüsts finden sich weitere populäre Beispiele, wie das Co-haltige Vitamin B<sub>12</sub> [110], der Ni-haltige Faktor F 430 und das Fe-haltige Cytochrom P 450 [111]. Die katalytische Aktivität dieser Verbindungen und das Bestreben, ihre Reaktionsweisen mechanistisch aufzuklären, hat zur Entwicklung einer umfangreichen Komplexchemie mit Modellverbindungen auf diesem Gebiet geführt. Beispielsweise sind die zu den Porphyrinen isoelektronischen, synthetisch in sog. Templatreaktionen



hergestellten Phthalocyanine solche Modellverbindungen. So findet das tiefblaue Kupfer-Phthalocyanin [112] als sehr stabiles Pigment und das Palladium-Phthalocyanin [113] als hochselektiver Hydrierungskatalysator Verwendung.

Bei den angeführten Verbindungen handelt es sich ausschließlich um *N*-koordinierte Spezies, doch weisen homoleptische, *N*-heterocyclische Carben-Chelatkomplexe große strukturelle Ähnlichkeit auf. Von makrozyklischen *C*-Chelaten sind neben einer interessanten Strukturchemie aufgrund der Bindungsverhältnisse weitere ungewöhnliche Eigenschaften zu erwarten.

Versuche, eine *nachträgliche* Verknüpfung koordinierter einzähniger Liganden über vorhandene funktionalisierte Gruppen herbeizuführen und auf diesem Weg Chelatkomplexe zu erhalten, gelangen wahrscheinlich aus Konformationsgründen nicht [114]. Als alternative Synthesestrategie bleibt deshalb nur die *vorherige* Verknüpfung der Heterocyclen und anschließende Koordination, die auch zur Synthese der methylenverbrückten Komplexe vom Typ U führte.

Es ist ein Ziel dieser Arbeit, die ersten vollzogenen Schritte auf dem Gebiet der mehrzähligen *N*-heterocyclischen Carbene und ihrer Komplexchemie weiterzuführen, neuartige Liganden zu entwickeln und deren Koordinationsverhalten zu untersuchen.

## 2. Entwicklung neuartiger Poly(imidazolin-2-yliden-1-yl)borat-Liganden

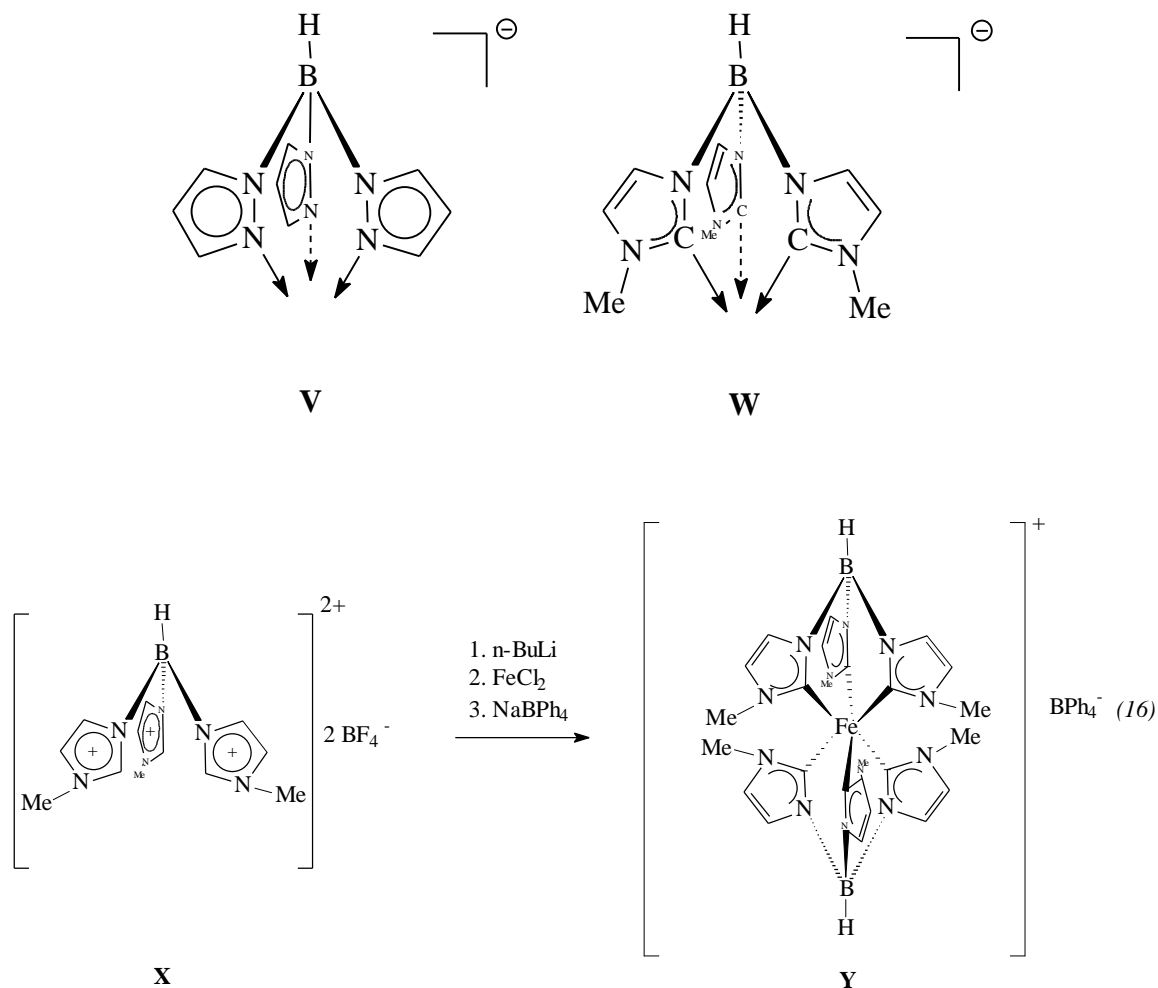
Allgemein wird die Koordinationschemie chelatisierender Liganden in erster Linie von Verbindungen mit N- oder P-Donatoren dominiert. Allen voran sind  $C_3$ -symmetrische Liganden und deren Verbindungen für die Synthese von biomimetischen Modellkomplexen von Bedeutung [115]. Wichtige Vertreter zur Darstellung solcher biomimetischer Modellverbindungen sind Triazacyclononane, Trialkanolamine, Tripod-Phosphane und schließlich die bekannten Tris(pyrazolyl)hydridoborate.

Gerade letztere sind umfassend untersucht worden. Allgemein findet sich in der Trofimenkoschen Poly(pyrazolyl)borat-Koordinationschemie eine unglaubliche Breite an Variationsmöglichkeiten und Verknüpfungsmustern [116], die aufgrund der unterschiedlichen Haptizität, in der die Liganden auftreten, auch bildlich als „Scorpionate-Chemistry“ bezeichnet wird. In diesem Vergleich repräsentieren zwei Pyrazolylgruppen (pz) die Zangen, die die Beute – das Metall – greifen, wohingegen der dritte Substituent (H oder pz) den Stachel darstellt. Bei den häufig eingesetzten dreizähligen Tris(pyrazolyl)hydridoboraten (Tp) **W**, die durch Einführung verschiedener Substituenten an den Heterocyclen elektronisch und sterisch umfassend modifiziert wurden, ist meist die dritte pz-Gruppe als „Stachel“ anzusehen. Abgesehen davon sind alle denkbaren Arten von Wechselwirkungen mit dem dritten Substituent am Bor beschrieben worden. Bei den quadratisch planaren Chelatkomplexen von Rh(I), Pd(II) und Pt(II) kommt dem dritten Arm oft der Status eines nicht wechselwirkenden Liganden in „Warteposition“ zu, der dann beispielsweise oxidative Additionen am Metallzentrum als Hilfsligand unterstützt [117]. Ein bemerkenswertes Beispiel für eine katalytische Anwendung von Tp-Verbindungen aus der jüngsten Vergangenheit, bei der eben dieser Sachverhalt beobachtet werden kann, ist die C-H-Aktivierung mit Hilfe von  $Tp^{Me_2}Rh$ -Komplexen [118].

### 2.1 Hydridotris(3-alkyl-imidazolin-2-yliden-1-yl)borate $TRIS^R$ -dreizählige Carbenliganden

Fehlhammer et al. konnten mit dem carbenoiden, tripodalen Hydridotris(3-methyl-imidazolin-2-yliden-1-yl)borat-Ligand ( $TRIS^{Me}$ ) **V** ein isomeres und strukturell fast identisches  $C,C',C''$ -Analogon zum  $N,N',N''$ -Tp-Liganden **W** darstellen. Nach in-situ Deprotonierung des entsprechenden Hydridotris(3-methyl-imidazolium)borat-Salzes **X** mit

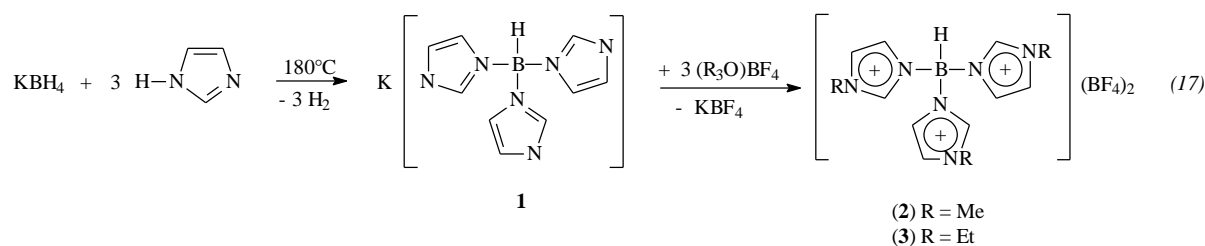
*n*-BuLi und Umsetzung mit FeCl<sub>2</sub> kann man nicht - wie erwartet - eine neutrale Fe(II)-Spezies, sondern den stabilen, monokationischen 17-Elektronen-Fe(III)-Hexacarbon-Komplex **Y** isolieren (Gleichung 16).



Der überraschende Sachverhalt, daß dieser Chelatligand Metallzentren höherer Oxidationstufe zu stabilisieren vermag, kann wahrscheinlich auf die besonderen elektronischen Donatoreigenschaften des TRIS<sup>Me</sup>-Liganden zurückgeführt werden. Die elektronischen Verhältnisse in dem erhaltenen Komplex sowie dessen erstaunliche Stabilität, machen es lohnend, weitere Verbindungen dieses Typs darzustellen und zu untersuchen. Cyclovoltametrische Messungen können darüber hinaus einen Einblick in die Redoxchemie der Verbindungen geben.

### 2.1.1 Synthese von Hydridotris(3-alkyl-imidazolium-1-yl)boraten - Precursor für TRIS<sup>R</sup>

Zur Synthese von Kalium-hydridotris(imidazol-1-yl)borat **1**, dem Grundkörper der TRIS<sup>R</sup>-Liganden, hat sich im Gegensatz zu dem ursprünglich von Zaidi et al. vorgeschlagenen naßchemischen Verfahren eine andere Synthesestrategie als wesentlich effizienter in Hinblick auf Ausbeute und Reinheit des Produktes erwiesen: In Anlehnung an die von Trofimenko zur Herstellung von Tris(pyrazolyl)boraten eingesetzte Methode [119] läßt man frisch sublimiertes Imidazol mit KBH<sub>4</sub> ohne Lösungsmittel in der Schmelze reagieren. Der bei der Kondensation entstehende Wasserstoff wird in einer Gasfalle aufgefangen, um den Reaktionsverlauf und damit die fortschreitende Substitution der H-Atome am Bor zu verfolgen. In zahlreichen Versuchen hat sich dabei gezeigt, daß neben der Stöchiometrie der Reaktionsmischung vor allem die Wahl und der Verlauf der Reaktionstemperatur einen entscheidenden Einfluß auf den H-/Imidazolyl-Substitutionsgrad im Rohprodukt hat. So erhält man 95%-ige Trisubstitution (neben <1% tetrasubstituierten und 3-4% disubstituierten Produkten) von Hydrid durch Imidazolyl, wenn ein 5%-iger Überschuß an KBH<sub>4</sub> eingesetzt wird und die Reaktionstemperatur sukzessive von 100 °C (Reaktionsbeginn) auf maximal 180 °C gesteigert wird. Das Reaktionsende ist auch durch die plötzliche Verfestigung der zuvor dünnflüssigen Reaktionschmelze zu erkennen. Nach der Aufarbeitung und Trocknung erhält man das leicht hygroskopische, analysenreine Kalium-hydridotris(imidazol-1-yl)borat **1** als weißes Pulver (Gleichung 17).



Die dreifache *N*-Alkylierung von **1** zu den entsprechenden Imidazoliumsalzen erfolgt am zweckmäßigsten mit Meerwein-Salzen in Methylenechlorid. Dazu suspendiert man **1** in einer konzentrierten Lösung der Alkylierungsmittel, die im 20%-igen Überschuß eingesetzt werden. Nach 12 h Reaktionszeit hat sich ein zäher Festkörper gebildet, aus dem sich durch Waschen mit Ethanol und Diethylether die alkylierten Tris(imidazolium-1-yl)hydridoborate **2** und **3** (H<sub>3</sub>TRIS<sup>R</sup>) als feinpulvrige, weiße Festkörper gewinnen lassen.

Die Salze sind bei Raumtemperatur hervorragend in Wasser und Aceton löslich, beim Erwärmen auch ausgezeichnet in Methanol und Ethanol. Die Elementaranalyse zeigt, daß die Produkte noch je ein Äquivalent  $\text{KBF}_4$  enthalten. Da  $\text{KBF}_4$  die spätere Umsetzung zum Hexacarbon nicht stört, kann auf eine aufwendige Reinigung verzichtet werden. Die analysenreinen Verbindungen erhält man in Form prächtiger, farbloser Prismen durch Umkristallisation aus wässrigem Methanol. Durch dieses neue, optimierte Herstellungsverfahren sind die Ligandenvorstufen **2** und **3** in bis zu 75%-iger Ausbeute in hoher Reinheit zugänglich. **3** wurde zudem einer Röntgenstrukturanalyse unterworfen [120].

Alternative Alkylierungsversuche mit Methyl- und Ethyliodid in verschiedenen Solventien lieferten hingegen überraschenderweise keine definierten Produkte, sondern untrennbare Mischungen teilalkylierter Verbindungen.

Die bereits von Trofimenko beschriebene überraschende Eigenschaft der Alkali-Tp-Salze, beim Ansäuern einer Lösung derselben, im Gegensatz zu vielen anderen  $\text{BR}_4^-$ -Spezies, eine stabile und isolierbare Säure vom Typ  $\text{H}[\text{Tp}]$  zu bilden, spiegelt die ungewöhnliche Reaktionsträgheit des letzten verbleibenden hydridischen Wasserstoffatoms wider [119]. Selbst von dem relativ stabilen  $\text{BPh}_4^-$ -Anion ist die korrespondierende Säure  $\text{HBPh}_4$  unbekannt und es tritt beim Ansäuern Hydrolyse zu  $\text{H}[\text{Ph}_2\text{B}(\text{OH})_2]$  ein [121]. Unter diesem Gesichtspunkt erscheint es nicht ungewöhnlich, daß sowohl **1** als auch **2** und **3** unzersetzt aus protischen Solventien wie wässrigem MeOH oder EtOH umkristallisiert werden können.

### 2.1.2 Spektroskopische Daten der Verbindungen 1- 3

Die spektroskopischen Daten von **1- 3** sind in den Tabellen 1- 3 zusammengestellt. Signifikant für die Verbindungen **1- 3** ist neben aromatischen  $\nu(\text{CH})$ -Schwingungen um  $3100\text{ cm}^{-1}$  eine mittelstarke  $\nu(\text{B-H})$ -Schwingung zwischen  $2400\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ . Für **2** und **3** liegt die  $\nu(\text{B-H})$ -Schwingung um 30- 70 Wellenzahlen höher. Ferner sind typische, sehr starke  $\nu(\text{B-F})$ -Schwingungsbanden um  $1100\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{BF}_4^-$ -Anion) zu beobachten.

Die massenspektroskopischen Untersuchungen belegen den kationischen Charakter von **2** und **3**, da interpretierbare Spektren nur mit Hilfe der FAB-Methode erzielt werden konnten. Für beide Verbindungen lassen sich die stärksten Peaks einem Ionenpaar des Typs  $[\text{H}_3\text{TRIS}^{\text{R}}/\text{BF}_4]^+$  und dem einfach deprotonierten Ion  $[\text{H}_2\text{TRIS}^{\text{R}}]^+$  zuordnen. Bei

niedrigeren Massen zeigen die Spektren dann die schrittweise Abspaltung der jeweiligen *N*-alkylierten Imidazolium-Fragmente.

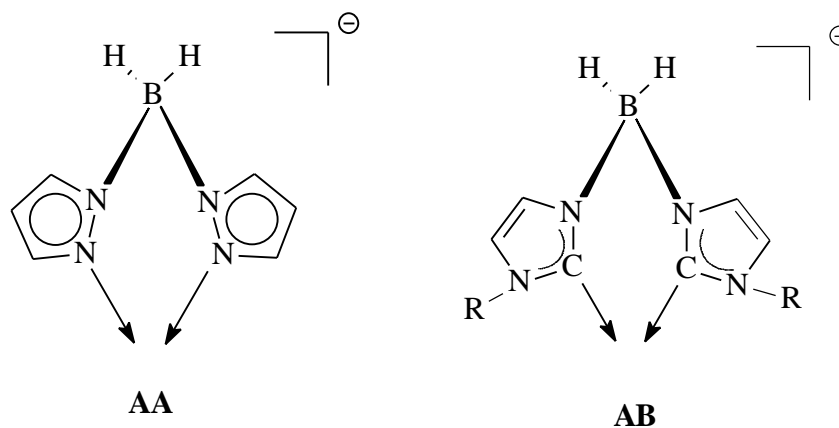
Tabelle 1. Ausgewählte IR-Daten der Verbindungen **1-10** (cm<sup>-1</sup>) (KBr)

Verbindung	v(CH)	v(BH)	andere
<b>1</b>	3137s, 3123m, 3103s	2435s, 2416s, 2379m	1531vs
<b>2</b>	3160m, 3103s	2466m	1577s, 1548s, 1059vs, br
<b>3</b>	3150m, 3063s	2486m	1562s, 1084vs, br
<b>4</b>	3116s, 2970s, 2930s	2355vs, 2269s, 2249s	1696s, 1481vs
<b>5</b>	3117vs, 3078vs, 2944w, 2823w	2424 vs, 2303w	1560vs, 1129vs, br
<b>6</b>	3108vs, 3066vs, 2981m, sch, 2819w	2425vs, 2301w	1550vs, 1128vs, br
<b>7</b>	3095vs, 3053vs, 2786w	2437vs, 2306w	1545vs, 1133vs, br
<b>8</b>	3113vs, 3070vs	2429vs, 2300w	1539vs, 1130 vs, br
<b>9</b>	2925m, 2855m	2399m, 2281s	3143s, 1467s
<b>10</b>	3167s, 3103m	--	1577s, 1543s, 1061vs, br

## 2.2 Dihydridobis(imidazolin-2-yliden-1-yl)borate BIS<sup>R</sup> - zweizählige Carbenliganden

Im Gegensatz zu der Fülle an bekannten Tp-Komplexen ist bisher nur eine vergleichsweise kleine Zahl an Dihydridobis(pyrazolyl)borat (Bp) Komplexen, überwiegend mit den Metallen der 8. Nebengruppe beschrieben worden [116, 122]. Bp erwies sich in diesen Fällen als ein universeller, chelatisierender *N, N'*-Ligand für die Ausbildung stabiler homo- sowie heteroleptischer Komplexe. Bp ist dabei insbesondere für Komplexe mit quadratisch planarem oder tetraedrisch koordiniertem Metallzentrum geeignet und stellt somit eine variationsreiche Alternative zu den häufig verwendeten 2,2'-Bipyridyl- und anderen Bipyridyl-Liganden des Typs (py)<sub>2</sub>X (X = CO, CH<sub>2</sub>, NH) dar.

Nach der erfolgreichen Übertragung des Trofimenkoschen Tp-Konzepts auf das dreizählige TRIS<sup>R</sup> war der logische Schritt, einen zu Bp (AA) topologisch gleich gebauten carbenoiden C,C'-Liganden Dihydridobis(3-alkyl-imidazolin-2-yliden-1-yl)borat (BIS<sup>R</sup>) (AB) zu entwickeln.



### 2.2.1 Synthese von Dihydridobis(3-alkyl-imidazolium-1-yl)boraten - Precursor für BIS<sup>R</sup>

Zur Synthese des Grundkörpers des neuen Liganden, dem Kaliumdihydridobis(imidazol-1-yl)borat **4**, hat sich ebenfalls die Anlehnung an das von Trofimenko für Bis(pyrazolyl)borate beschriebene Kondensations-Verfahren in der Schmelze als sinnvollste Synthesestrategie herausgestellt [119].

In einer Reihe von Versuchen konnten die optimalen Synthesebedingungen entwickelt werden. Nur durch den Einsatz eines hohen Überschusses (40 %) an  $\text{KBH}_4$  in einer Imidazolschmelze und genauer Einhaltung einer Temperatur von 140 °C erhält man in einer mehrstündigen, kontinuierlichen Reaktion in bis zu 80% Ausbeute das disubstituierte Salz **4**. Das bei Raumtemperatur stark hygroskopische, zähflüssige Rohprodukt enthält neben überschüssigem  $\text{KBH}_4$  und nicht umgesetztem Imidazol noch bis zu 8% an **1** als Nebenprodukt. Die Problematik der Synthese von **4** lag vor allem in der Ausarbeitung einer Aufarbeitungsmethode, um das Bis(imidazol-1-yl)borat zu isolieren. Als Extraktionslösungsmittel für das Rohprodukt erwies sich überraschenderweise wasserfreies Aceton als das Mittel der Wahl. Nach dem Abfiltrieren der unlöslichen Bestandteile kristallisiert **4** als 1:1-Addukt mit Aceton beim Einengen des Lösungsmittels als mikrokristalliner, analysenreiner, extrem hygroskopischer, farbloser Festkörper aus.

Tabelle 2.  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten der Verbindungen **1-10**

Verbindung	Solvens	$^1\text{H}$ -NMR	$^{13}\text{C}$ -NMR	$^{11}\text{B}$ -NMR
<b>1</b>	$d^6$ -DMSO	3.10-5.00 (br, 1H, B-H), 6.81 (s, 6H, HC=CH), 7.25 (s, 3H, C2-H)	121.2, 128.7 (HC=CH), 140.3 (C2)	-3.12 (d, B-H, $^1J_{\text{B-H}} = 324$ Hz)
<b>2</b>	$d^6$ -DMSO	3.82 (s, 9H, CH <sub>3</sub> ), 7.51(m, 3H, HC=CH), 7.72 (m, 3H, HC=CH) 8.81 (s, 3H, C2-H)	35.6 (CH <sub>3</sub> ), 123.6, 125.2 (HC=CH), 139.9 (C2)	-2.31 (s, BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ), -5.24 (s, br, B-H)
<b>3</b>	$d^6$ -DMSO	1.42 (t, 9H, CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ), 4.17 (q, 6H, CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ), 7.55 (m, 3H, HC=CH), 7.83 (m, 3H, HC=CH), 8.86 (s, 3H, C2-H)	15.6 (CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ), 44.3 (CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ), 123.6, 123.7 (HC=CH), 139.1 (C2)	-2.17 (s, BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ), -3.74 (s, br, B-H)
<b>4</b>	$d^6$ -DMSO	2.09 (s, 6H, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=O), 3.7 (br, 2H, B-H), 6.69 (s, 2H, HC=CH), 6.78 (s, 2H, HC=CH), 7.24 (s, 2H, C2-H)	31.2 ((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=O), 122.8, 127.8 (HC=CH), 141.2 (C2), 207.1 ((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=O)	-11.51 (s, B-H)
<b>5</b>	CDCl <sub>3</sub>	3.5 (br, 2H, B-H), 3.93 (s, 6H, CH <sub>3</sub> ), 7.03 (m, 2H, HC=CH), 7.07 (m, 2H, HC=CH), 8.97 (s, 2H, C2-H)	36.2 (CH <sub>3</sub> ), 122.5, 125.6 (HC=CH), 139.1 (C2)	-9.59 (s, B-H)
<b>6</b>	CDCl <sub>3</sub>	1.54 (t, 6H, CH <sub>3</sub> ), 4.29 (q, 4H, CH <sub>2</sub> ), 3.5 (br, 2H, B-H), 7.03 (m, 2H, HC=CH), 7.09 (m, 2H, HC=CH), 9.11 (s, 2H, C2-H).	15.7 (CH <sub>3</sub> ), 44.5 (CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 120.3, 125.6 (HC=CH), 138.8 (C2)	-9.59 (s, B-H)
<b>7</b>	CDCl <sub>3</sub>	1.51 (d, 6H, CH <sub>3</sub> ), 1.52 (d, 6H, CH <sub>3</sub> ), 3.50 (br, 2H, B-H), 4.72 (m, 2H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 7.11 (m, 2H, HC=CH), 7.13 (m, 2H, HC=CH), 9.06 (s, 2H, C2-H)	23.4 (CH <sub>3</sub> ), 51.9 (CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 118.7, 125.8 (HC=CH), 137.7 (C2)	-9.02 (s, B-H)
<b>8</b>	CDCl <sub>3</sub>	4.86 (d, 4H, CH <sub>2</sub> ), 5.40 (d, 2H, HC=CH <sub>2</sub> ), 6.01 (m, 4H, HC=CH <sub>2</sub> ), 6.99 (s, 2H, HC=CH), 7.08 (s, 2H, HC=CH), 9.06 (s, 2H, C2-H)	51.7 (N-CH <sub>2</sub> ), 120.7 (HC=CH <sub>2</sub> ), 121.6 (HC=CH), 125.5 (HC=CH <sub>2</sub> ), 130.7 (HC=CH), 139.1 (C2)	-9.61 (s, B-H)
<b>9</b>	$d^6$ -DMSO	6.92 (s, 4H, HC=CH), 7.65 (s, 2H, C2-H)	123.5, 125.6 (HC=CH), 140.0 (C2)	-10.64 (s)
<b>10</b>	$d^6$ -DMSO	1.45 (t, 12H, CH <sub>3</sub> ), 4.22 (q, 8H, CH <sub>2</sub> ), 7.59 (m, 4H, HC=CH), 8.02 (m, 4H, HC=CH), 8.76 (s, 4H, C2-H)	15.4 (CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ), 44.8 (CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ), 124.2 (CH=CH), 139.7 (C2)	-1.53 (s, B-verbr.), -2.26 (s, BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> )

<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen, *d*, in ppm (Tiefeld) gegenüber dem Solvens als internen Standard für  $^1\text{H}$ - (399.8 MHz) und  $^{13}\text{C}$ - (100.5 MHz)NMR sowie BF<sub>3</sub>\*Et<sub>2</sub>O als externen Standard für  $^{11}\text{B}$ -NMR (86.7 MHz).

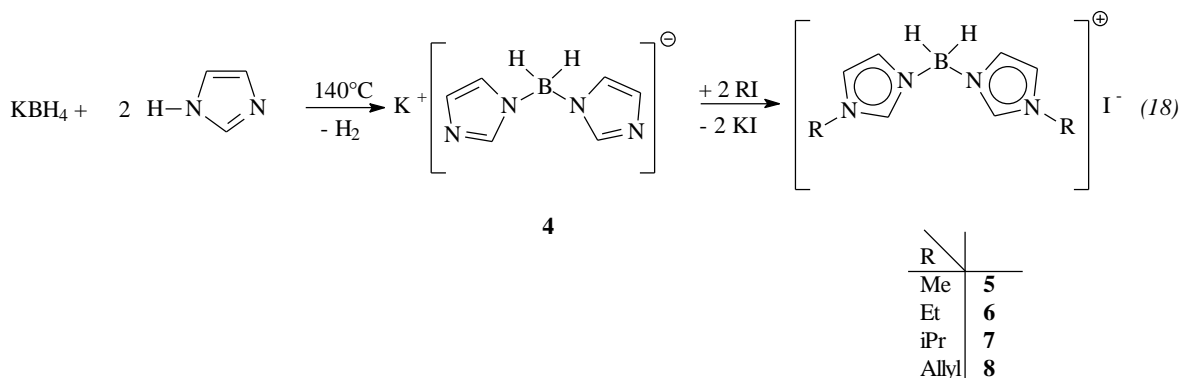


Zu keinem Zeitpunkt konnte eine Reaktion zwischen dem Lösungsmittel und **4** in Form einer Reduktion zu Isopropanol beobachtet werden. Lösungen von **4** in Aceton führten selbst nach Monaten zu keiner nachweisbaren Zersetzung, wie  $^{11}\text{B}$ -NMR spektroskopische Untersuchungen belegen. Das Nichtbeobachten von Hydrolyseprozessen könnte wiederum mit den Beobachtungen von Trofimenko in Einklang stehen (vgl. 2.1.1).

Aufarbeitungsversuche mit anderen Lösungsmitteln (Methylenchlorid, Toluol, THF) führten nie zu einem Feststoff, sondern lieferten stets leicht verunreinigte, farblose Öle. Prächtige Kristalle von **4** in Form großer, farbloser Prismen erhält man durch Kühlen einer gesättigten Aceton/Ether-Lösung (20:1) auf 0 °C. Die röntgenographische Untersuchung lieferte einen nicht löslichen Datensatz, der mit großer Wahrscheinlichkeit auf das Vorliegen eines Zwillings zurückgeführt werden kann. Die Struktur von **4** im Festkörper, sowie die Rolle und Anordnung des Lösungsmittelmoleküls im Kristall bleibt deshalb vorerst ungeklärt.

Zur Darstellung der zweifach *N*-alkylierten Imidazoliumsalze eignen sich für **4** im Gegensatz zur Synthese des tripodalen Liganden TRIS<sup>R</sup> ausschließlich Alkyljodide. Bei der Verwendung von Meerweinsalzen konnten nur nicht trennbare Mischungen an teilalkylierten Verbindungen, sowie Zersetzungsprodukte erhalten werden.

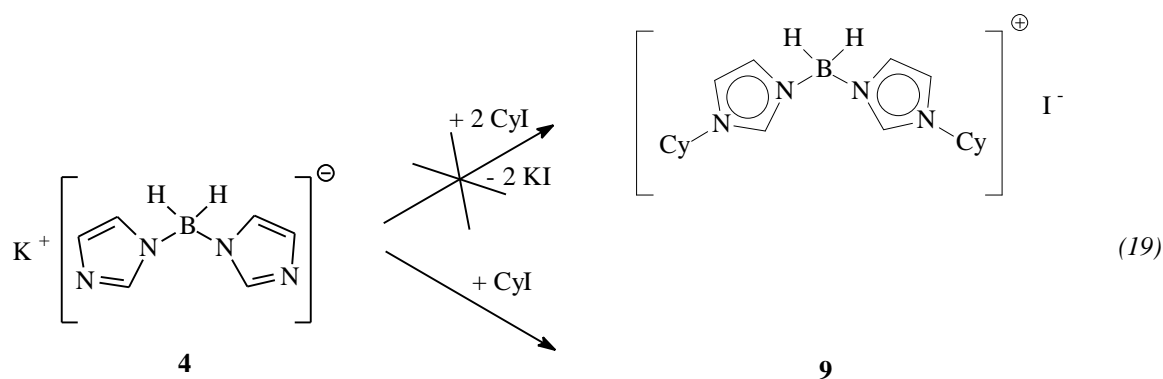
Durch Reaktion von **4** mit einem 20%-igen Überschuss des entsprechenden Alkyljodids in THF bei RT unter Lichtausschluss erhält man die Dihydridobis(imidazolium-1-yl)borat-iodide ( $\text{H}_2\text{BIS}^{\text{R}}$ ) **5-8** (Gleichung 18).



Zur erschöpfenden Alkylierung mit Isopropyljodid zu **7** ist ein 100%-iger Überschuss notwendig. Interessanterweise handelt es sich bei den Verbindungen **5** und **7** um weiße, hygroskopische Pulver, bei **6** und **8** hingegen um fast farblose, hygroskopische Öle, von denen als Ersatz für die Elementaranalyse hochaufgelöste Massenspektren

angefertigt werden konnten (Tabelle 3). Das allylierte Produkt **8** enthält trotz verschiedener Reinigungsversuche stets bis zu 10% einer Verunreinigung, wie die  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopische Untersuchung zeigte.

Der Versuch einer analogen erschöpfenden Alkylierung mit Cyclohexyliodid, um sterisch anspruchsvollere Reste einzuführen, resultiert hingegen nicht in dem erwarteten Imidazoliumsalz (Gleichung 19).



Aus der Reaktionslösung fällt ein weißer, mäßig löslicher, farbloser und luftstabiler Feststoff **9** aus, der nach eingehenden Untersuchungen ein neutrales polymeres Imidazolylborat hoher Symmetrie darstellen könnte. Die  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung zeigt lediglich zwei Signale, die eindeutig dem Heterocyclus zugeordnet werden können und auf eine höhere Symmetrie in **9** gegenüber den Edukten (vgl. 2.2.2, Tabelle 2) schließen läßt. Das Fehlen weiterer Signale, vor allem der eines Cyclohexylrest, deutet daraufhin, daß **9** lediglich aus Bis(imidazol-1-yl)borat-Einheiten aufgebaut ist.  $^1\text{H}$ -gekoppelte  $^{11}\text{B-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen zeigen im Gegensatz zu **4** nur ein schwaches Kopplungsmuster in Form einer leichten Signalverbreiterung und lassen keine eindeutige Aussage über die Zahl der am Bor gebundenen H-Atome zu. Im  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrum finden sich, wie zu erwarten, 3 Signale für den Heterocyclus, die gegenüber **4** lediglich leicht verschoben sind. Die massenspektroskopische Untersuchung (EI) zeigt eine Abfolge von Peaks beginnend bei 668 amu in Abständen von jeweils  $80 \pm 2$  amu, die einem  $[\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{B}]$ -Fragment entsprechend  $[\text{HB}(\text{iz})]$  (iz = imidazolyl) zugeordnet werden kann. Auch die Elementaranalyse bestätigt das Vorliegen eines C/H/N-Verhältnisses von 6:9:4. Erhaltene farblose Einkristalle aus einer Lösung von **9** in Aceton durch Überschichten mit Hexan lieferten bei der röntgenographischen Untersuchung einen nicht lösbaren Datensatz, so daß der Aufbau und die Struktur von **9** ungeklärt bleibt.

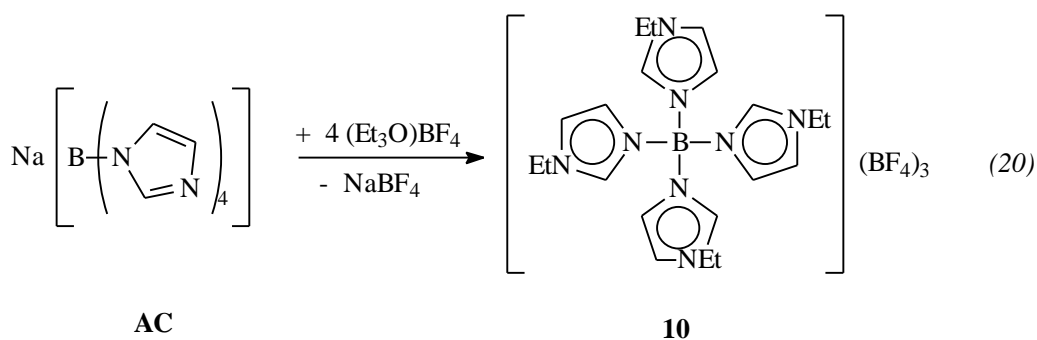
Eventuell wird die Polymerisation von **4** analog zu einem literaturbekannten Beispiel mit Dihydridobis(pyrazolyl)borat [123] durch Spuren von Säure katalysiert, die in Form von HI durch Eliminierung aus Cyclohexyliodid zu Cyclohexen entstanden sein könnten. Das völlige Fehlen *N*-alkylierter Spezies untermauert diese Theorie.

### 2.2.2 Spektroskopische Daten der Verbindungen 4- 9

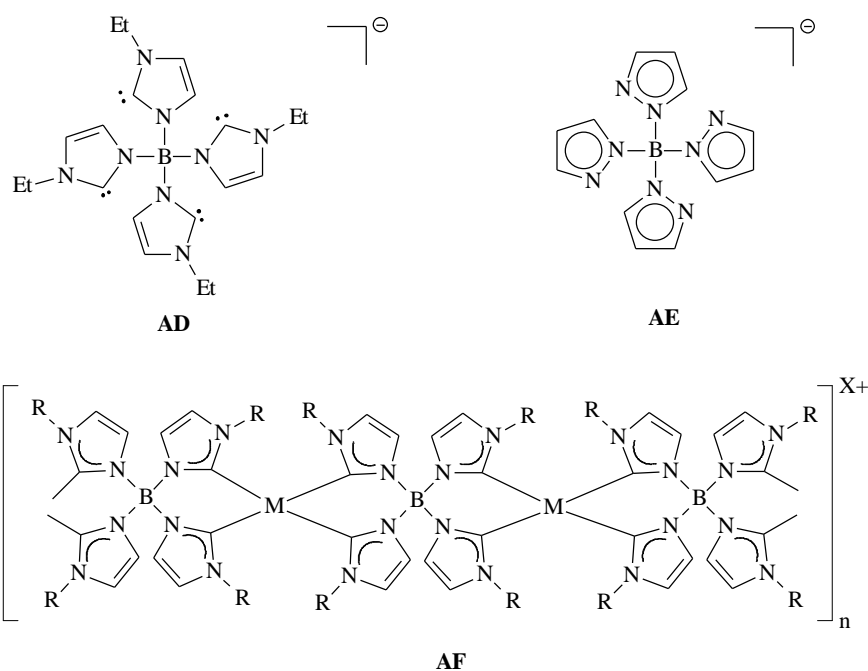
Die spektroskopischen Daten der Verbindungen **4- 9** sind in den Tabellen 1- 3 zusammengestellt. Typisch für die Imidazoliumsalze **5- 8** ist das Auftreten starker  $\nu(\text{CH})$ -Schwingungen von 3095-3065  $\text{cm}^{-1}$ , sowie ein Bereich schwächerer Schwingungen von 2945-2785  $\text{cm}^{-1}$ . Besonders markant sind auch die kräftigen  $\nu(\text{BH})$ -Schwingungen um 2420  $\text{cm}^{-1}$ , sowie charakteristische Banden um 1550 und 1130  $\text{cm}^{-1}$ , die wahrscheinlich den Heterocyclen zugeordnet werden können. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen keine Auffälligkeiten. Die Ring-H-Atome zeigen in allen Fällen im  $^1\text{H}$ -NMR-Resonanzen um  $\delta$  7.0 bzw. um  $\delta$  9.0 für das H-Atom an C2. Die beiden hydridischen am Bor gebundenen H-Atome führen zu einem breiten Signal zwischen  $\delta$  3.5- 4.5. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum erhält man für **5-8** ein Signal bei ca.  $\delta$  -9, für **4** bei  $\delta$  -11.5. Die  $^1J_{\text{B-H}}$ -Kopplung beträgt 324 Hz (Triplett). Die massenspektroskopische Untersuchung (EI) liefert für **5- 8** Molekülpeaks. Die Fragmentierung führt charakteristischerweise zu einer B-N-Bindungsspaltung unter Verlust eines *N*-alkylierten Heterocyclus, der ebenfalls detektiert werden kann.

### 2.2.3 Synthese von Tetrakis(3-alkyl-imidazolium-1-yl)boraten- Precursor für TETRAKIS<sup>R</sup>

Bei Temperaturen von über 220°C läßt sich aus der Umsetzung von  $\text{NaBH}_4$  mit einem Überschuß an Imidazol in der Schmelze analog zu den oben beschriebenen Verfahren Natrium[tetrakis(imidazol-1-yl)borat] **AC** erhalten, das als einziges Imidazolylborat-Salz auch kommerziell verfügbar ist. Die erschöpfende Alkylierung mit einem 20%-igen Überschuß an Triethyloxonium-tetrafluoroborat führt in guter Ausbeute zu dem Imidazoliumsalz Tetrakis(3-ethyl-imidazolium-1-yl)borat ( $\text{H}_4\text{TETRAKIS}^{\text{Et}}$ ) **10**, der Vorstufe für den potentiellen vierzähligen Carbenliganden TETRAKIS<sup>R</sup> **AD** (Gleichung 20).



Das Salz **10** ist nicht hygroskopisch und lässt sich durch Umkristallisieren aus siedendem Methanol analysenrein in Form von langen Nadeln erhalten. Auch zu **AD** findet sich mit **AE** ein topologisches Analogon in der Trofimenkoschen Pyrazolylborat-Chemie [119], und **AD** könnte sich wie dieser zur Synthese mehrkerniger Komplexe oder zum Aufbau supramolekularer carbenoider Strukturen, wie z. B. **AF**, eignen.



#### 2.2.4 Spektroskopische Daten von **10**

Das IR-Spektrum von **10** zeigt neben starken  $\nu(\text{CH})$ -Schwingungen um  $3160 \text{ cm}^{-1}$  wiederum die für das Imidazolsystem charakteristischen Schwingungen bei  $1155 \text{ cm}^{-1}$ , sowie eine breite Bande bei  $1061 \text{ cm}^{-1}$ , die dem  $\text{BF}_4$ -Anion zugeordnet werden kann. Die

massenspektroskopischen Untersuchungen belegen den kationischen Charakter von **10**, da auch hier interpretierbare Spektren nur mit Hilfe der FAB-Methode erzielt werden konnten. Analog zu **2** und **3** können zwei Peaks jeweils dem monokationischen Ionenpaar  $[\text{H}_4\text{TETRAKIS}^{\text{Et}}/(\text{BF}_4)_2]^+$  und dem einfach deprotonierten Ion  $[\text{H}_4\text{TETRAKIS}^{\text{Et}}]^+$  zugeordnet werden. Bei niedrigeren Massen zeigen die Spektren dann die stufenweise Abspaltung der *N*-Ethylreste.

Tabelle 3. Ausgewählte massenspektroskopische Daten von **2**, **3** und **5-10** (DIP/DIE (70 eV),  $\text{CHCl}_3$ , (m/z (rel. Intensität))

Verbindung	$[\text{M}+\text{BF}_4^-]^+$	$[\text{M}-\text{H}]^+$	$[\text{M}-\text{H}-i\text{z}^{\text{R}}]^+$
<b>2<sup>a</sup></b>	345 (100)	257 (47)	175 (57)
<b>3<sup>a</sup></b>	387 (100)	299 (50)	203 (75)
	$[\text{M}]^+$	$[\text{M}-i\text{z}^{\text{R}}]^+$	$[i\text{z}^{\text{R}}]^+$
<b>5<sup>b</sup></b>	177 (18)	95 (19)	82 (100)
<b>6<sup>b, c, d</sup></b>	205 (18)	109 (100)	96 (98)
<b>7<sup>b, e</sup></b>	233 (6)	123 (26)	110 (100)
<b>8<sup>b, f</sup></b>	229 (2)	121 (1)	107 (100)
<b>9<sup>b</sup></b>	668 (2), 587 (2), 507 (1), 442 (1), 362 (2), 319 (100), 239 (50), 173 (36), 93 (36), 68 (96).		
	$[\text{M}+2\text{BF}_4^-]^+$	$[\text{M}-\text{H}]^+$	$[\text{M}+\text{BF}_4-3\text{R}]^+$
<b>10<sup>a</sup></b>	569 (5)	391 (4)	481 (6)

<sup>a</sup> FAB, Xe, m-NBA, <sup>b</sup> (DIP/DIE (70 eV),  $\text{CHCl}_3$ , <sup>c</sup> acetone

<sup>d</sup> HR-MS (high-resolution mass spectroscopy) (DIP/DEI, 70 eV, Aceton):  $[\text{M}]^+$  ( $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{BN}_4$ ): ber. 205.1624 amu, gef. 205.1629 amu.

<sup>e</sup> HR-MS (DIP/DEI, 70 eV,  $\text{CHCl}_3$ ):  $[\text{M}]^+$  ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{BN}_4$ ): ber. 233.1937 amu, gef. 233.1935 amu.

<sup>f</sup> HR-MS (DIP/DEI, 70 eV,  $\text{CHCl}_3$ ):  $[\text{M}]^+$  ( $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{BN}_4$ ): ber. 229.1625 amu, gef. 229.1625 amu

## 2.3 Versuche zur Deprotonierung – Generierung von Carbenen

Zur Synthese von Metallkomplexen mit den Liganden BIS<sup>R</sup>, TRIS<sup>R</sup> und TETRAKIS<sup>R</sup> muß zunächst durch Deprotonierung des entsprechenden Imidazolium-Salzes in C2-Position die reaktive carbenoide Spezies erzeugt werden. So wurde bei der ersten Synthese des Hexacarben-Komplexes **Y** [107] aus dem entsprechenden Imidazolium-Salz das „freie“ monoanionische Carben (TRIS<sup>Mc</sup>) durch Deprotonierung mit *n*-BuLi in situ generiert und direkt durch Zugabe des entsprechenden Metallprecursor zur Reaktion gebracht (Gleichung 16). Dabei liegt aufgrund der monoanionischen Natur der Poly(imidazolin-2-yliden-1-yl)borate die Bildung einer intermediären salzartigen Lithium-Verbindung nahe. Verschiedene erfolgreiche Komplexsynthesen mit BIS<sup>R</sup> (vgl. 3.) belegen, daß auch aus den Imidazoliumsalzen **5-7** durch in-situ-Deprotonierung mit *n*-BuLi in THF reaktive Carben-Spezies freigesetzt werden können. Die Intermediate liegen dabei vollständig gelöst vor und können ebenso wie die TRIS<sup>R</sup>-Spezies nicht durch einfaches Entfernen des Lösungsmittels isoliert werden, da sonst teilweise Zersetzung eintritt.

### 2.3.1 Alkalimetall-Carbenkomplexe – eine wenig erforschte Spezies

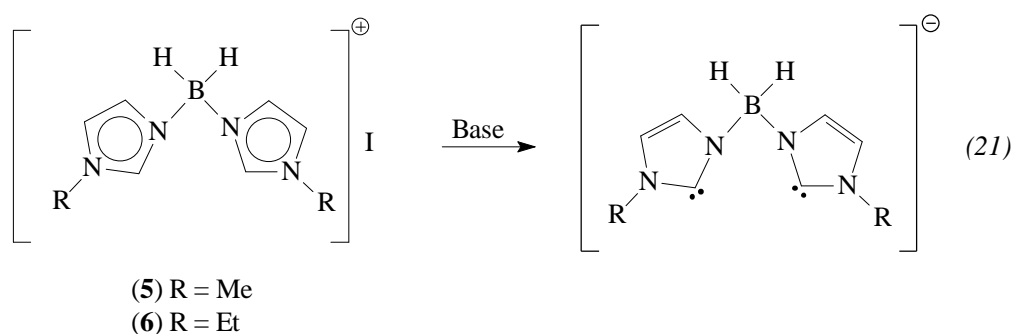
Die Isolierung dieser Zwischenstufen könnte vor allem dazu dienen, den präparativen Anwendungsbereich der Poly(imidazolin-2-yliden-1-yl)borat-Liganden auszuweiten. Nicht umgesetzte Reste an *n*-BuLi in der Reaktionsmischung nach der in-situ-Darstellung der reaktiven Carbenspezies führen zu unerwünschten Nebenreaktionen und machen die Verwendung von Metallprecursoren mit empfindlichen oder C-H-aciden Substituenten unmöglich. Im Falle des Hexacarbenkomplexes **Y**, spiegelt sich diese Problematik nicht zuletzt in der niedrigeren Ausbeute von maximal 25 % wider.

Als stark nucleophile Zweielektronen-Donatoren gehen *N*-heterocyclische Carbene auch mit Metallen stabile Verbindungen ein, die im allgemeinen keine  $\pi$ -Rückbindungstendenz zeigen. So konnte Arduengo in jüngster Zeit sogar eine Reihe von Carbenkomplexen der 2. Hauptgruppe synthetisieren [124]. Überraschenderweise sind bisher aber nur sehr wenige Beispiele von Carbenkomplexen mit Metallen der 1. Hauptgruppe [125, 126, 127, 128] beschrieben worden. Dies verwundert um so mehr, als zur Generierung der „freien“ Carbene aus entsprechenden Formamidinium- und Imidazoliumsalzen selbst in der von Herrmann et al. eingeführten Ammoniakmethode [54]

alkalimetallhaltige Basen, wie  $\text{KOtBu}$ ,  $\text{NaH}$  oder Lithiumdiisopropylamid in stöchiometrischen Mengen als Deprotonierungsreagenzien eingesetzt werden. Die Kenntnis der Wechselwirkung von Carbenen mit Alkalimetallen ist daher eine Voraussetzung für das Verständnis von Eigenschaft und Reaktivität dieser Verbindungen in Lösung.

### 2.3.2 Untersuchung alternativer Deprotonierungsmethoden

In einem ersten Schritt sollten aus den oben angeführten Gründen alternative Deprotonierungsmethoden und Reagenzien zur bisherigen Base  $n\text{-BuLi}$  gefunden werden. Dazu wurden verschiedene literaturbekannte Verfahren (vgl. A2.4) auf die Bisimidazoliumsalze **5** und **6** angewandt (Gleichung 21).



In Zusammenarbeit mit Dipl.-Chem. Martina Prinz aus dem Arbeitskreis von Prof. W. A. Herrmann (Technische Universität München, Garching) wurde die schonende und sehr erfolgreich eingesetzte Deprotonierung mittels der Ammoniak-Methode getestet. Die Versuche zeigen jedoch, daß es bei der Umsetzung nach diesem Verfahren statt zur Deprotonierung in C2-Position vermutlich zu einer unerwünschten Nebenreaktion unter Hydridsubstitution am Bor-Atom kommt, und eine bisher nicht aufgeklärte Aminoboran-Verbindung entsteht.  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen sowohl der tiefgelben Reaktionslösung als auch der erhaltenen gelben, öligen Reaktionsprodukte untermauern diese Vermutung.

Weitere Versuche zur Deprotonierung in heterogener Reaktion mit  $\text{NaH}$  in THF zeigen selbst nach Tagen und unter Erwärmung keine erkennbare Reaktion. Der Zusatz von  $\text{KOtBu}$  als Phasentransferkatalysator führt, ähnlich wie in der Literatur beschrieben, [129] zu einer kurzzeitigen Gasentwicklung, die aber nach einigen Minuten vollständig zum Erliegen kommt. Nach den Ergebnissen der  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopischen

Untersuchung der Reaktionslösung kommt es auch in diesem Fall zu einer nucleophilen Hydridsubstitution, wodurch der Katalysator deaktiviert wird. So finden sich im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum neben dem Signal des Edukts bei  $\delta$ -9, weitere Signale bei  $\delta$ -19 bzw.  $\delta$ -35, die auf verschiedene oxygenierte Spezies zurückgeführt werden können. Auch die Deprotonierungsversuche mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid und Natriummethanolat zeigen ähnliche Effekte im  $^{11}\text{B}$ -NMR. Zusätzlich wurden dieselben NMR-Experimente auch mit dem Tris(imidazolium)borat-Salz **2** durchgeführt. In allen Fällen - außer mit *n*-BuLi - kommt es auch hier zur teilweisen Hydridsubstitution.

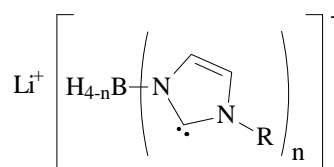
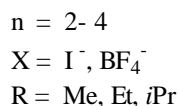
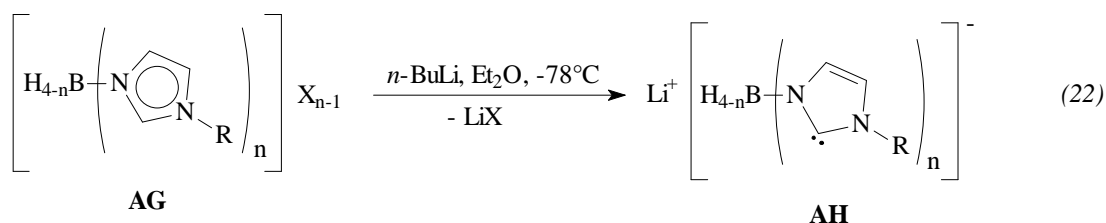
Diese Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß die Base möglichst nur einen wenig ausgeprägten nucleophilen Charakter aufweisen sollte. *n*-BuLi scheint diese Voraussetzung unter den gegebenen Reaktionsbedingungen zu erfüllen, wie in  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte, so daß sich weitere Bemühungen zur Isolierung der intermediären Carbenspezies alleine auf dieses Reagenz unter Variation der Reaktionsbedingungen beschränkt haben.

### 2.3.3 Synthese von Carben-Lithium-Komplexen mit $\text{BIS}^{\text{R}}$ , $\text{TRIS}^{\text{R}}$ und $\text{TETRAKIS}^{\text{R}}$

Die Lösung des Problems brachte die Deprotonierung der Poly(imidazolium)borat-Salze **2**, **3**, **5**, **6**, **7**, oder **10** (allgemeinen Formel **AG**) mit *n*-BuLi in einer Diethylether-Suspension bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Nach Abschluß der Reaktion können die entsprechenden Carben-Li-Spezies **2a**, **3a**, **5a**, **6a**, **7a** oder **10a** (allgemeine Formel **AH**) zusammen mit LiI bzw.  $\text{LiBF}_4$  als Niederschlag von überschüssiger Base und dem Lösungsmittel durch Filtration abgetrennt werden (Gleichung 22). Die Produkte der Deprotonierung **2a**, **3a**, **5a**, **6a**, **7a** können dann mit geeigneten Metallprecursoren weiter umgesetzt werden (vgl. 3., 4.). Bei **8** gelingt die Deprotonierung mit *n*-BuLi hingegen nicht, und es können neben nicht umgesetztem Edukt nur Zersetzungsprodukte isoliert werden. **10a** kann problemlos generiert, isoliert und charakterisiert werden, jedoch konnte mit verschiedenen Metallprecursoren bislang noch kein definiertes Produkt isoliert werden.

Interessanterweise unterbleibt die Deprotonierung in C2-Position bei Durchführung der Reaktion in *n*-Pentan oder *n*-Hexan selbst nach 24 h Reaktionszeit, was entweder auf die unzureichende Löslichkeit der Imidazoliumsalze oder auf die Bildung wenig reaktiver *n*-BuLi-Spezies in diesen Solventien zurückgeführt werden kann.





**(3a)** R = Et; n = 3

**(7a)** R = *i*Pr; n = 2

**(10a)** R = Et; n = 4

Für jede Klasse von Poly(imidazolin-2-yliden-1-yl)boraten wurde stellvertretend je eine Verbindung **3a**, **7a** bzw. **10a** spektroskopisch untersucht. Die isolierten, fast farblosen Substanzen sind extrem empfindlich gegenüber Spuren von Wasser und zersetzen sich bei Raumtemperatur selbst unter Inertgas langsam unter Gelbfärbung. Bei  $-30^\circ\text{C}$  lassen sich die Verbindungen hingegen über Monate hinweg unzersetzt aufbewahren und büßen nichts von ihrer Reaktivität ein. Dadurch sind die Voraussetzungen zur Synthese neuer Metallkomplexe mit diesem Ligandentyp geschaffen worden, da bei der Wahl von Metallprecursoren, an denen noch andere funktionelle Gruppen vorhanden sind, keine Rücksicht auf die Kompatibilität mit der Base und eventuell auftretende Nebenreaktionen genommen werden muß, wie sie bei der in-situ-Deprotonierung mit der starken metallorganischen Base *n*-BuLi auftreten können (Zweistufensynthese).

### 2.3.4 Spektroskopische Daten von **3a**, **7a** und **10a**

Die spektroskopischen Daten der Verbindungen **3a**, **7a** und **10a** sind in

Tabelle 4 und Tabelle 5 zusammengestellt. Die IR-Spektren zeigen bei allen Verbindungen gegenüber den Edukten deutliche Veränderungen in Form von neuen  $\nu(\text{CH})$ -Banden um  $2980\text{ cm}^{-1}$  und einer Abschwächung der intensiven Absorptionen um  $3100\text{ cm}^{-1}$ , vergleichbar denen, die für Übergangsmetall-Komplexe mit diesen Liganden beobachtet wurden (vgl. 3.5 und 4.4). Die  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen zeigen wenige Minuten nach dem Lösen in  $d^3$ -Acetonitril durch doppelte Signalsätze mit

zum Teil überlagernden Resonanzen, daß zwei verschiedene Spezies vorliegen - bereits nach 30 min. findet man dann nurmehr einen Signalsatz. Eine Reaktion mit dem NMR-Lösungsmittel in Form einer CH-Insertion wurde nicht beobachtet (vgl. [130]), sodaß es sich hierbei mit großer Wahrscheinlichkeit um Solvatationsprozesse handelt. Die NMR-Lösungen konnten gekühlt bei 0 °C über Wochen gelagert werden und zeigten keinerlei Zersetzung. Charakteristisch für alle Verbindungen ist das erwartete Verschwinden der Resonanz für das acide C2-Proton ( $\delta$  8.9) und ein „Zusammenrücken“ der olefinischen Signale bei höherem Feld im Vergleich zu den entsprechenden Imidazoliumsalzen. Die Resonanzen der Carben-C-Atome um  $\delta$  191 wurden lediglich für **3a** und **10a** in einer hochkonzentrierten Probe bei 65 °C erhalten werden und liegen im zu erwartenden Bereich für Carben-Li-Verbindungen [126,127].

Tabelle 4. Ausgewählte IR-Daten der Verbindungen **3a**, **7a** und **10a** ( $\text{cm}^{-1}$ ) (KBr)

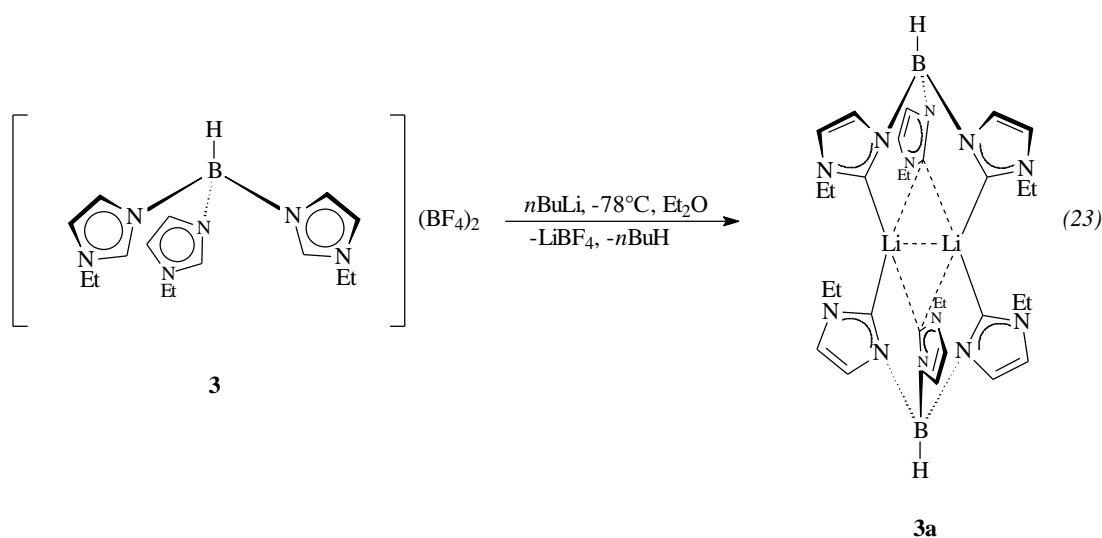
Verbindung	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{BH})$	andere
<b>3a</b>	3064m, 2982m, 2871w	2479m	1561m, 1543m, 1450m, 1146vs, 1039s
<b>7a</b>	3071m, 2973m	2472m	1554m, 1152vs, 1083s
<b>10a</b>	2964m, 2878w	--	1570w, 1542w, 1165s, 1084vs,br

Tabelle 5.  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und  $^7\text{Li}$ -NMR-Daten der Verbindungen **3a**, **7a** und **10a**

Verbindung	Solvens	$^1\text{H}$ -NMR	$^{13}\text{C}$ -NMR	$^{11}\text{B}$ -NMR & $^7\text{Li}$ -NMR
<b>3a</b>	$\text{CD}_3\text{CN}$	1.38 (t, 9H, $\text{CH}_3$ ), 4.00 (q, 6H, $\text{CH}_2$ ), 6.91 (d, 3H, $\text{CH}=\text{CH}$ ), 7.05 (d, 3H, $\text{CH}=\text{CH}$ )	15.54 ( $\text{CH}_3$ ), 41.55 ( $\text{CH}_2$ ), 118.82, 128.39 ( $\text{CH}=\text{CH}$ ), 191.84 (C2)	$^{11}\text{B}$ : -1.00 (s), -2.26 (s), -10.06 (s), -12.52 (s) $^7\text{Li}$ : 2.56 (s, Li-C2)
<b>7a</b>	$\text{CD}_3\text{CN}$	1.43 (d, 6H, $\text{CH}_3$ ), 1.48 (d, 6H, $\text{CH}_3$ ), 4.39 (m, 1H, CH), 4.51 (m, 1H, CH), 7.00 (d, 2H, $\text{HC}=\text{CH}$ ), 7.24 (d, 2H, $\text{HC}=\text{CH}$ )	22.16, 22.89 ( $\text{CH}_3$ ), 49.11, 51.88 (CH), 125.14, 125.28, 128.15, 128.29 ( $\text{CH}=\text{CH}$ ), C2 n. a.	$^{11}\text{B}$ : -10.00 (s, B-H); $^7\text{Li}$ : 2.11 (s, Li-C2)
<b>10a</b>	$\text{CD}_3\text{CN}$	1.37 (t, 12H, $\text{CH}_3$ ), 3.99 (q, 8H, $\text{CH}_2$ ), 6.89 (s, 4H, $\text{CH}=\text{CH}$ ), 7.05 (s, 4H, $\text{CH}=\text{CH}$ )	15.69 ( $\text{CH}_3$ ), 41.69 ( $\text{CH}_2$ ), 119.06 ( $\text{CH}=\text{CH}$ ), 128.07 (d, $J = 15$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}$ ), 190.99 (C2)	$^{11}\text{B}$ : 1.65 (s, B-N), 2.29 (s, $\text{BF}_4^-$ ) $^7\text{Li}$ : 3.51 (s, Li-C2), 1.80 (s, $\text{LiBF}_4$ )

### 2.3.5 Röntgenstrukturanalyse von 3a

Aus einer gesättigten etherischen Lösung von **3a** konnten durch Kühlung auf  $-30$  °C für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Die vollständigen kristallographischen Daten (ohne Struktur Faktoren) wurden als „supplementary publication CCDC-151147“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt [131]. **3a** stellt das erste strukturell charakterisierte, nur von Carbenkohlenstoffatomen koordinierte, solvatfreie *N*-heterocyclische Hexacarbendilithium dar (Gleichung 23).



Das dimere Assoziat wird durch ein Inversionszentrum aus dem Monomeren (asymmetrische Einheit) erzeugt (Abbildung 1). Dabei werden zwei Lithiumkationen von zwei Hydridotris(3-ethyl-imidazolin-2-yliden-1-yl)borat-Anionen vierfach koordiniert. Zwei Carbenkohlenstoffatome C3 (C3A) und C7 (C7A) jedes der dreizähligen Liganden koordinieren jeweils terminal an ein Lithiumatom Li1 (Li1A), während die verbleibenden dritten Carbenkohlenstoffatome C4 und C4A die beiden Lithiumatome verbrücken und die Ecken eines zentralen  $\text{Li}_2\text{C}_2$ -Rechteckes bilden. Der  $\text{Li1-C4-Li1A}$ -Winkel an dem verbrückenden C-Atom beträgt  $68.2(2)^\circ$  und entspricht dem Winkel am ebenfalls zwei Lithiumatome verbrückenden Phenyl im dimeren Bis[ $\mu$ -phenyl-(*N,N,N',N'*-tetramethylethylendiamin)lithium] [ $\text{Li}(\text{Ph})_2\text{tmeda}$ ]<sub>2</sub> (**AI**) mit  $67.4(1)^\circ$  [132, 133]. Die  $\text{LiC}_4$ -Koordination ist stark verzerrt und bildet einen „einseitig abgeflachten“ Tetraeder: Während der  $\text{C4A-Li1-C4}$ -Winkel mit  $111.8(2)^\circ$  dem idealen Tetraederwinkel nahekommt, sind die Winkel  $\text{C7-Li1-C4}$  mit  $92.7(2)^\circ$  gestaucht bzw.  $\text{C3A-Li1-C7}$  mit  $140.3(2)^\circ$  stark aufgeweitet.

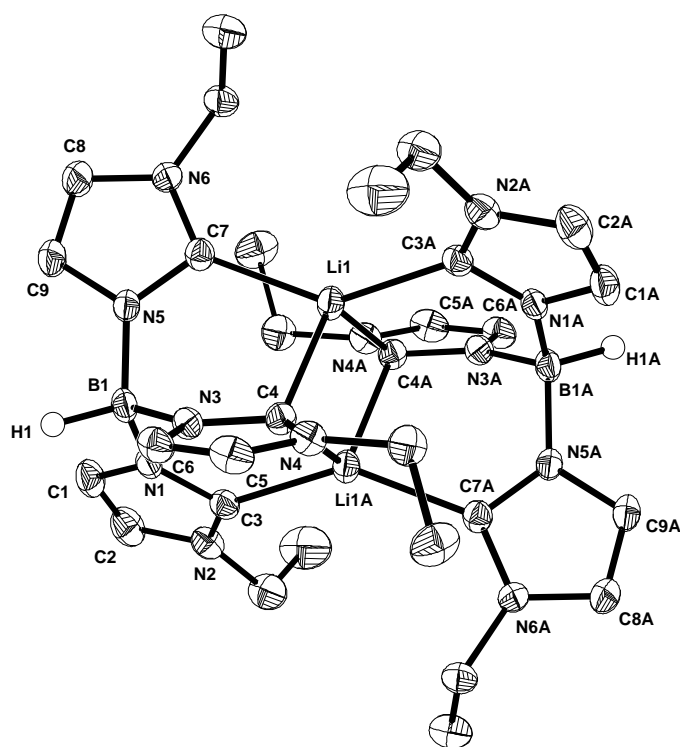
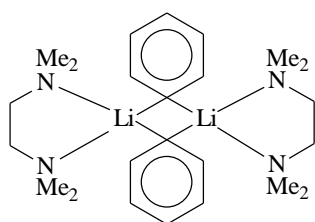


Abbildung 1: ORTEP-Zeichnung und Atombenennung von **3a**. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen und die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit; ausgewählte Bindungs- (Å) und Winkelintervalle (°): N-C(Carben) 1.361(3)-1.370(3), (CC)-N 1.373(3)-1.388(3), C=C 1.331(4)-1.336(4), N-B 1.545(3)-1.553(4), N-C(Carben)-N 103.7(2)-103.8(2), C7-Li1-C3A 140.3(2), C7-Li1-C4 92.7(2), C4A-Li1-C4 111.8(2), Li1-C4-Li1A 68.2(2), N-B-N 110.4(2)-111.6(2).

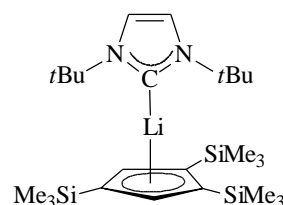
Die Ebenen der verbrückend koordinierenden Ringe stehen zu der von Li1, C4 (C4A) und Li1A aufgespannten vollkommen planaren Ebene mit  $93.8^\circ$  nahezu senkrecht. Die Li-C-Abstände zu den terminalen Carbenatomen betragen 2.138(4) bzw. 2.147(4) Å und entsprechen damit denen in 1,2,4-Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl-[1,3-di(*tert*butyl)imidazolin-2-yliden]lithium **AJ** (2.155(4) Å) [126]. Terminale Li-C-Abstände in Aryl-Lithium-Verbindungen bewegen sich in der gleichen Größenordnung [134, 135]. Dagegen liegen die zwei unterschiedlich langen Li-C-Abstände zu den verbrückenden Kohlenstoffatomen C4 (C4A) in **3a** deutlich darüber (2.201(4) und 2.311(4) Å). Im carbenverbrückten, dimeren [3-Boran-(1,4,5-trimethylimidazolin-2-yliden)]lithium **AK**

wurden ebenfalls zwei verschieden lange Li- $\mu$ -C-Abstände von 2.169(5) und 2.339(5) Å gemessen [128].

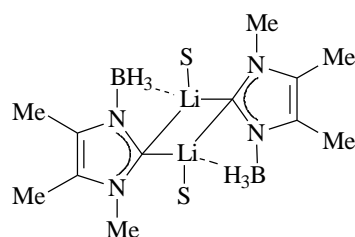
Verbrückend an Li-Atome koordinierende  $sp^2$ -Arylgruppen weisen etwas kürzere Abstände von 2.12 bis 2.28 Å [133b], wie beispielsweise in  $(\text{PhLi}t\text{meda})_2$  mit 2.208(6) und 2.278(6) Å, auf. Der Li1-Li1A-Abstand ist mit 2.531(8) Å einerseits deutlich kleiner als der doppelte Kovalenzradius von Li (2.68 Å) [136] und läßt eventuell Rückschlüsse auf Li-Li-Wechselwirkungen zu, ist aber andererseits etwas länger als in  $(\text{PhLi}t\text{meda})_2$  (2.490(6) Å) und deutlich länger als die kürzesten Li-Li-Abstände in Ethyllithium (2.424(9) Å) [137] und Cyclohexyllithium (2.383(6) Å) [138].



AI

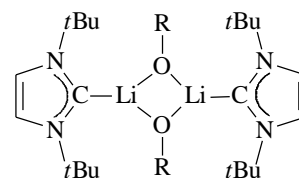


AJ



S = Tetrahydropyran

AK



R = (2,4,6-trimethyl)-phenyl

AL

Arduengo und Tamm haben den strukturellen Einfluß der Lewis-Säure  $\text{Li}^+$  auf ein neutrales  $N,N$ -heterocyclisches Carben untersucht. Der Vergleich zwischen dem freien und dem komplexierten Carben in **AL** zeigt, daß ein koordiniertes Li-Kation weder einen strukturellen Einfluß auf die N-C(Carben)-Abstände noch auf den N-C(Carben)-N-Winkel hat [139, 125a]. Hingegen werden bei der Koordination an Übergangsmetalle eine Öffnung des N-C-N-Winkels von  $101\text{-}102^\circ$  nach  $103\text{-}105^\circ$ , sowie eine leichte Verkürzung der N-C(Carben)-Bindungen gegenüber dem freien  $N$ -heterocyclischen Carben diskutiert [24, 29, 32, 140]. Der Vergleich von **3a** ( $103.7(2)\text{-}103.8(2)^\circ$ ;  $1.361(3)\text{-}1.370(3)$  Å) mit den röntgenstrukturanalytisch untersuchten Hexacarbenkomplexen [107] (vgl. hierzu auch 4.1.1) ( $104.5(4)\text{-}106.1(4)^\circ$ ;  $1.345(6)\text{-}1.378(6)$  Å) mit  $\text{TRIS}^R$  zeigt, daß sich diese

Änderungen praktisch innerhalb der Fehlergrenzen ( $3\sigma$ ) bewegen. Auch alle anderen Bindungslängen, z. B. in den Ringen, zeigen keine signifikanten Differenzen zwischen **3a** und den Hexacarbenübergangsmetall-Komplexen mit TRIS<sup>R</sup>.

Aufschlussreicher erscheint der Vergleich mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse des Tris-(imidazolium)-salzes **3** [120, 141]. Die endocyclischen N-C(Carben)-N-Winkel liegen mit Werten zwischen  $109.8(4)$ - $110.9(4)^\circ$  im typischen Bereich von Imidazoliumsalzen [24, 29, 32, 140, 142] aber deutlich über den Werten um  $103.7^\circ$  in **3a**. Für 1,3-Di-adamantyl-imidazolin-2-yliden wurden etwas kleinere Werte von  $102.2(2)^\circ$  berichtet. Beim Übergang vom Imidazoliumsalz zum entsprechenden Carben kommt es auch mit einer deutlichen Verlängerung der N-C(Carben)-Abstände von  $1.318(5)$ - $1.328(5)$  in **3** auf  $1.361(3)$ - $1.370(3)$  Å in **3a**, wohingegen sich die anderen Bindungsparameter innerhalb der Ringe kaum ändern. Die absoluten Zahlenwerte von **3** und **3a** entsprechen dabei den üblichen Werten für Imidazoliumionen bzw. freie Carbenen [143].

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen von **3** und **3a** und der Vergleich mit literaturbekannten Werten belegen - trotz der salzartigen Zusammensetzung von **3a** - eindeutig dessen carbenoiden Charakter.

Ferner sei angemerkt, daß auch bei den umfassend untersuchten isomeren Hydridotris(pyrazolyl)boraten (Tp) [119] bisher nur Phenyltris(3-*tert*-butylpyrazolyl)boratolithium durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnte, das aber wegen der sterisch anspruchsvollen Substituenten keine dimeren Einheiten bildet und als eine das Kation dreifach N-koordinierende LiTp-Spezies vorliegt [144a]. Der mittlere Li-N-Abstand liegt dabei mit  $1.96$  Å ungewöhnlich niedrig. Ferner sind noch die mittleren Li-N-Abstände des ebenfalls monomer vorliegenden und isoelektronischen Tris(pyrazolyl)methan-lithiumtetrahydroborat  $[\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3]\text{Li}$  ( $\text{h}^3\text{-BH}_4$ ) mit typischen Li-N-Abständen  $2.06$  Å beschrieben worden [144b]. In **3a** hingegen sind selbst die Li-C Abstände zu den nicht verbrückend koordinierenden Kohlenstoffatomen deutlich länger [144].

Einkristalle von  $[\text{Li}(\text{BIS}^{\text{iPr}})]$  (**7a**) aus der Reaktionslösung zersetzten sich selbst bei  $-100$  °C schon während der Bestimmung der Elementarzelle, höchstwahrscheinlich unter Verlust von Diethylether aus dem Kristallgitter. In einer Diethylether-Atmosphäre scheinen die Kristalle hingegen bei Temperaturen unter  $0$  °C stabil zu sein. Die Struktur von **7a** im Festkörper bleibt deshalb bis dato ungeklärt.

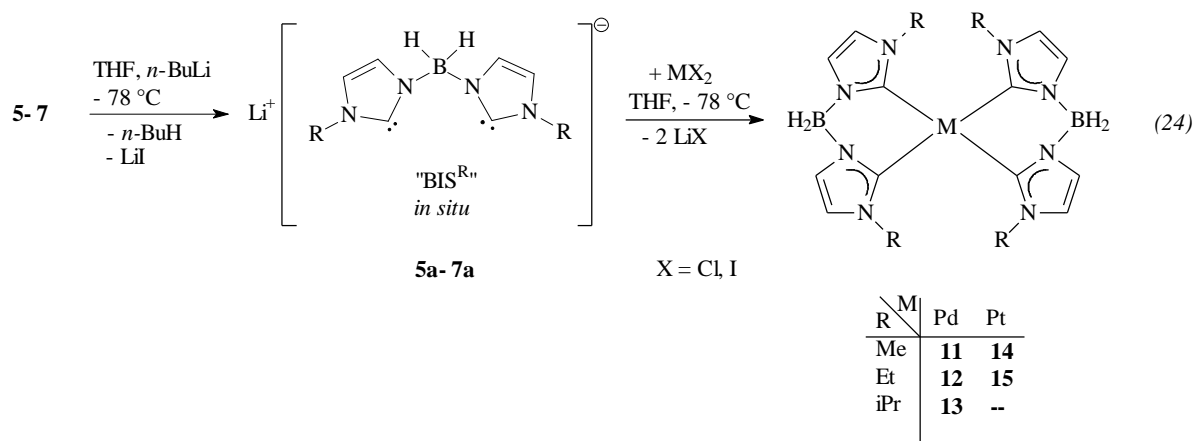
### 3. Synthese von Metallkomplexen mit Dihydridobis(imidazolin-2-yliden-1-yl)borat-Liganden (BIS<sup>R</sup>)

Trofimenkos Bis(pyrazolyl)borate (Bp) gelten als ideale zweizählige Liganden für die Koordination zweiwertiger Übergangsmetallionen. Aufgrund ihrer monoanionischen Natur sind die resultierenden Bichelat-Komplexe neutral, monomer, löslich in organischen Solventien und in manchen Fällen sogar sublimierbar [116d, 119a]. Bp kann dabei in Bezug auf die geometrischen Koordinationsverhältnisse mit  $\beta$ -Diketonaten (z. B. Acetylacetonat) verglichen werden; letzteren fehlen jedoch die oben beschriebenen Aspekte der „scorpionate chemistry“, die im Fall von Bp als zusätzliche Wechselwirkung des Metalls mit den borgebundenen, hydridischen H-Atomen besteht [145].

#### 3.1 Synthese von homoleptischen Bis(dicarben)-Komplexen von Pd(II) und Pt(II)

Als erster Schritt zur Untersuchung der Koordinationschemie der neuen BIS<sup>R</sup>-Liganden stand der Versuch homoleptische C,C'-Bichelat-Komplexe der zweiwertigen Metallionen der Nickeltriade zu synthetisieren.

Zur Deprotonierung der Imidazoliumsalze in C2-Position wurde zunächst das in-situ-Verfahren verwendet. Dazu werden die Salze in THF gelöst und bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit einer äquimolaren Menge an *n*-BuLi versetzt (Gleichung 24). Bei Zugabe eines halben Äquivalents PdI<sub>2</sub> bzw. PtCl<sub>2</sub> bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu diesen „Carbenlösungen“ erhält man zunächst dunkle Suspensionen. Beim langsamen Erwärmen auf RT kann man beobachten, wie sich die schwerlöslichen Salze langsam auflösen und nach 12 h Reaktionszeit zu fast klaren blaßgelben Lösungen führen. Die Aufarbeitung liefert dann die nunmehr wenig hygroskopischen und luftstabilen homoleptischen Carben-Komplexe **11**- **15** als farblose Pulver, die sich aufgrund ihres neutralen Charakters in polaren organischen Solventien (THF, Methanol, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) hervorragend lösen. Die Ethyl-Derivate **12** und **15** sind etwas, das Isopropyl-Derivat **13** sogar sehr gut in Diethylether löslich.



Die Komplexe **11- 13** repräsentieren im Gegensatz zu den dikationischen, methylenverbrückten Spezies **U** die ersten *neutralen* Tetracarben-Pd(II)-Komplexe mit *N*-heterocyclischen Liganden. Tetracarben-Pt(II)-Komplexe dieses Typs sind bisher überhaupt noch nicht beschrieben worden.

Die Ausbeuten der Tetracarben-Pt(II)-Komplexe **14** und **15** sind bei der Herstellung über die *in-situ*-Methode - verglichen mit denen der Pd(II)-Verbindungen - niedrig (ca. 10 %). Erst die Anwendung des neuen zweistufigen Syntheseverfahrens (vgl. 2.3.3) mit vorheriger Isolierung der Lithium-Carben-Spezies führt auch hier zu Ausbeuten von rund 25 %. Die Wahl des Metallprecursors scheint hingegen auf die Ausbeute keinen Einfluß zu haben, da beispielsweise auch aus den entsprechenden Na<sub>2</sub>[MCl<sub>4</sub>]-Salzen (M = Pd, Pt) die Tetracarben-Komplexe in vergleichbaren Ausbeuten zugänglich sind.

Versuche, durch Einsatz von wasserfreiem NiCl<sub>2</sub> analoge Ni(II)-Komplexe zu erhalten, führten bislang zu keinen definierten Produkten. Analoge Umsetzung des Imidazoliumsalzes **8** führten weder zur Isolierung der entsprechenden Carben-Li-Verbindung noch bei Umsetzung mit den Metallsalzen zu isolierbaren Verbindungen, was eventuell auf unerwünschte Nebenreaktionen am Allyl-Substituenten durch das Deprotonierungsreagenz *n*-BuLi zurückgeführt werden kann.

Als problematisch stellt sich für alle dargestellten Komplexe mit dem BIS<sup>R</sup>-Liganden die Aufarbeitung der nach der Entfernung des Reaktionslösungsmittels THF erhaltenen Rohprodukte heraus. Durch die Deprotonierung mit *n*-BuLi finden sich im Rohprodukt größere Mengen an teilweise THF-solvatisierten Li-Salzen, deren vollständige Abtrennung sich als extrem schwierig erweist. Eine einfache, säulenchromatographische Aufarbeitung zur Abtrennung der Salze war mit keinem BIS<sup>R</sup>-Komplex durchführbar, da entweder kein Reinigungseffekt oder teilweise Zersetzung eintrat. Dies kann eventuell auf die Ausbildung nichtklassischer Wasserstoffbrücken O-H...H-B zwischen den



hydridischen H-Atomen des Liganden und den OH-Gruppen des Säulenmaterials zurückgeführt werden, wie sie kürzlich für BpCu-Komplexe beschrieben wurde [146]. Da die Salze ebenso wie die Produkte in zahlreichen Lösungsmitteln vergleichbare Löslichkeiten aufweisen, bleibt als einziger gangbarer Weg die aufwendige fraktionierte Kristallisation. Bezüglich des Lösungsmittels sind dabei keine Einschränkungen zu machen, da die Hydridoboratgruppierung der BIS<sup>R</sup>-Liganden eine erstaunliche Stabilität auch gegenüber protischen Lösungsmitteln wie Alkoholen zeigt und in Lösung selbst nach Tagen keine erkennbare Solvolyse eintritt.

### 3.1.1 Röntgenstrukturanalysen der Tetracarben-Komplexe [M(BIS<sup>R</sup>)<sub>2</sub>] (M = Pd, Pt) **11, 12 und 15**

Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten von den Verbindungen **11**, **12** und **15** durch das langsame Verdunsten des Lösungsmittels (CHCl<sub>3</sub> für **11** und **12**, Diethylether für **15**) erhalten werden. Die Molekülstrukturen im Kristall von **11**, **12** und **15** werden in Abbildung 2, Abbildung 3 und Abbildung 4 wiedergegeben. In allen drei Fällen enthält die asymmetrische Einheit die Hälfte des Moleküls. Der andere Teil wird durch ein Symmetriezentrum erzeugt, das vom Metall besetzt wird. Die Elementarzellen von **12** und **15** enthalten zwei unabhängige zentrosymmetrische Moleküle, die jeweils auf einem kristallographischen Symmetriezentrum liegen. Die unabhängigen Moleküle sind jedoch in beiden Fällen im Rahmen der Standardabweichungen ( $3\sigma$ ) als gleich zu betrachten. Die vollständigen kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) wurden als „supplementary publication CCDC-147020 (**11**), CCDC-147021 (**12**) und CCDC-147022 (**15**)“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt [131].

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen belegen die Resultate der spektroskopischen Untersuchungen (vgl. 3.5). Es handelt sich um neutrale, monomere Komplexe eines zentralen Metallatoms mit zwei chelatisierenden Dicarben-Liganden. Auf diese Weise werden zwei sechsgliedrige C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>BM-Chelatringe gebildet, die eine *boat*-Konfiguration einnehmen. Die verbrückenden BH<sub>2</sub>-Gruppen sind dabei oberhalb bzw. unterhalb der Koordinationsebene des Metalls angeordnet. Die Abweichungen von einer idealen quadratisch-planaren Geometrie der d<sup>8</sup>-Metallzentren sind so, wie es dieser Strukturtyp erwarten lässt: den kristallographischen Gegebenheiten folgend sind die M-C-Bindungslängen innerhalb der Fehlergrenze ( $3\sigma$ ) als gleich zu betrachten und die MC<sub>4</sub>-Koordinationsebenen zeigen absolute Planarität.

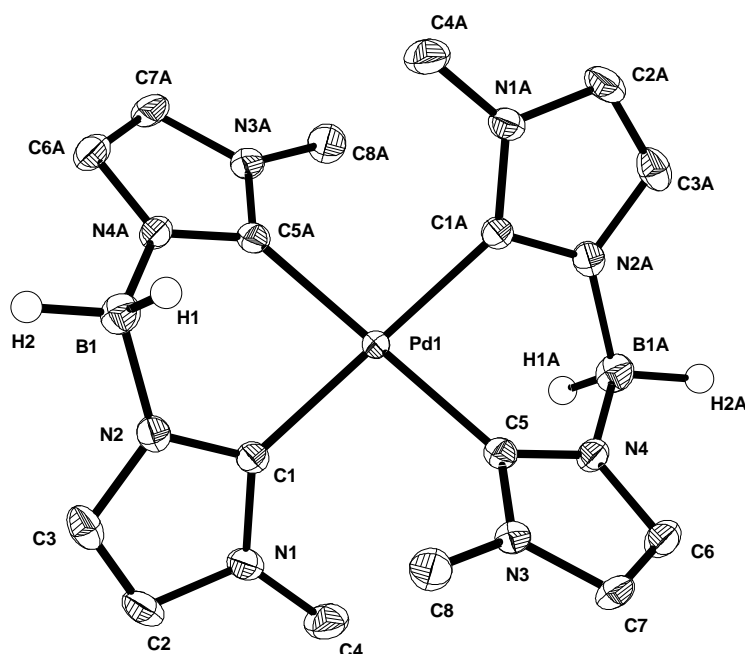


Abbildung 2: ORTEP-Zeichnung und Atombenennung von **11**. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen und die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit; ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Pd1-C5 2.038(2), Pd1-C1 2.037(2), C5-N4 1.351(3), N4-C6 1.381(3), C6-C7 1.344(4), C7-N3 1.383(7), N3-C5 1.359(3), N3-C8 1.456(3), N2-B1 1.559(3), C1-Pd1-C5 94.56(9), C1-Pd1-C5A 85.44(9), N4-C5-N3 105.9(2).

Hingegen kommt es bei den C-M-C-Winkeln der Komplexe zu deutlichen Verzerrungen in Folge der reduzierten C-M-C-„Bißwinkel“ der chelatisierenden Liganden von nur durchschnittlich 85°. Vergleichbare „Bißwinkel“ sind für die methylenverbrückten Tetracarben-Komplexe von Ni(II) (86.6(1)°) [55] bzw Pd(II) (81.8(2)°) [108] beschrieben worden. Die heterocyclischen Ringe sind praktisch planar; durch die Ringatome definierte „beste Ebenen“ schließen mit den MC<sub>4</sub>-Koordinations Ebenen Winkel von 41-49° ein, Werte, die ebenfalls mit den oben erwähnten, methylenverbrückten Spezies (39.6-43.0°) in Einklang stehen. In Poly- und Percarbenkomplexen mit unverknüpften heterocyclischen *N,O*- oder *N,N*-Carben-Liganden, die sich mehr oder weniger frei anordnen können – neben dem Platzbedarf der *N*-Alkylsubstituenten kommt es auch durch die Ausbildung von

NH-Wasserstoffbrücken zu gewissen Einschränkungen in der freien Rotation -, werden Interplanarwinkel um die  $70^\circ$  gefunden [67d, 117a]. Es besteht also eine Tendenz zur senkrechten Anordnung, wie sie Hoffmann et al. an Hand theoretischer Überlegungen vorhergesagt haben [147].

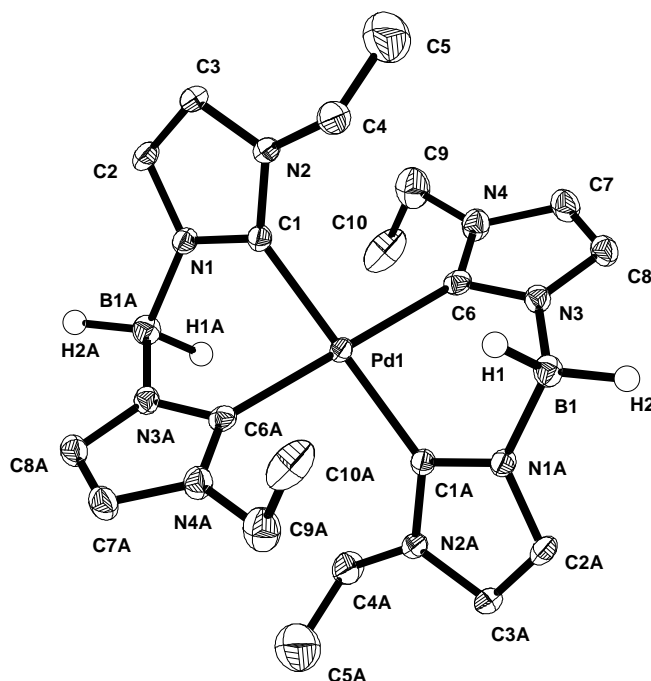


Abbildung 3: ORTEP-Zeichnung und Atombenennung von **12**. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen und die Schwingungsellipsoide repräsentieren 25% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit; ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel ( $^\circ$ ): Pd1-C1 2.033(5), Pd1-C6 2.035(5), C1-N1 1.341(7), N1-C2 1.391(6), C2-C3 1.340(8), C3-N2 1.395(6), N2-C1 1.365(6), N2-C4 1.454(8), C1-Pd1-C6 95.3(2), C1-Pd1-C6A 84.7(2), N1-C1-N2 106.7(4).

Die durchschnittlichen Pd-C-Bindungsabstände in **11** (2.038(2) Å) und **12** (2.034(5) Å) sind praktisch identisch mit denen im methylenverbrückten, dikationischen Bis(dicarben)-Komplex  $[\text{Pd}\{\{\text{CN}(\text{Me})\text{C}=\text{CN}\}_2\text{CH}_2\}_2]\text{I}_2$  (2.049(4), 2.137(5) Å) [108] und etwas länger als diejenigen, die für Pd(II)-Komplexe mit nur einem methylenverbrückten Dicarben-Liganden beschrieben wurden (1.966(2) bis 2.004(3) Å) [60, 62, 63]. Bindungslängen von rund 2.0 Å sind charakteristisch für Pd-C(Alkyl)- und Pd-C(Benzyl)-Einfachbindungen und zeigen deutlich, daß die Metall-C-Bindungen in allen *N*-heterocyclischen Carben-Komplexen keinen Doppelbindungscharakter aufweisen.

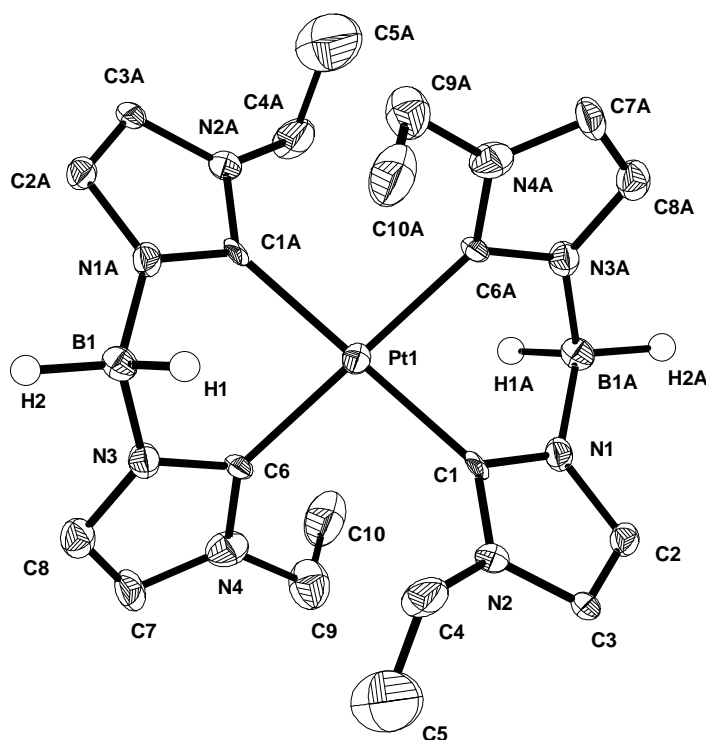


Abbildung 4: ORTEP-Zeichnung und Atombenennung von **15**. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen und die Schwingungsellipsoide repräsentieren 25% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit; ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Pt1-C1 2.030(9), Pt1-C6 2.03(1), C1-N1 1.34(1), N1-C2 1.39(1), C2-C3 1.35(2), C3-N2 1.39(1), N2-C1 1.38(1), N2-C4 1.46(1), C6-Pt1-C1 95.5(4), C6-Pt1-C1A 84.5(4), N1-C1-N2 106.6(8).

Der durchschnittliche Pt-C-Abstand in **15** (2.03(1) Å) steht ebenfalls mit der großen Zahl an bekannten Werten für cyclische [1, 51] und nichtcyclische, wie z. B. [Pt{C(NHMe)NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCNHMe}<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (durchschn. 2.042(9) Å) [148], Pt-Carben-Komplexe in Einklang, ist aber - wie zu erwarten - deutlich länger als diejenigen in den Pt(0)-Komplexen 2,2'-Bis(1,3-dimesitylimidazolin-2-yliden)platin(0) (durchschn. 1.950 Å) [74] und [Pt{CN(Bu<sup>t</sup>)C=CN(Bu<sup>t</sup>)}<sub>2</sub>] (durchschn. 1.965 Å) [75].

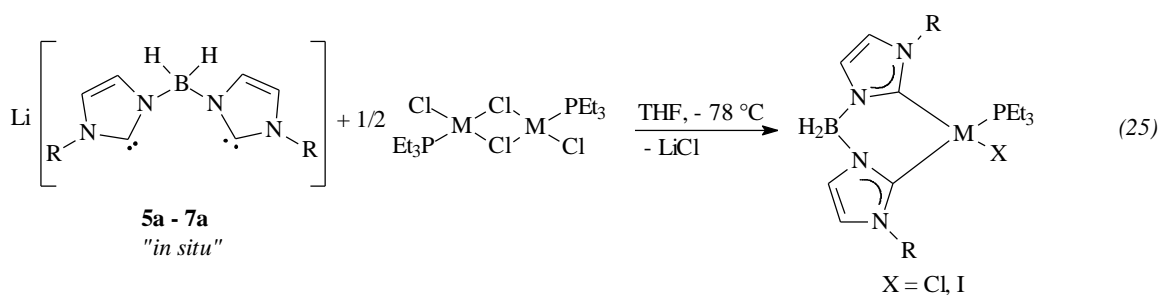
Die C-C- und C-N-Bindungsabstände sind ebenso wie die N-C-N-Winkel in den Heterocyclen in völliger Übereinstimmung mit der Vielzahl an berichteten Werten früherer röntgenographischer Untersuchungen und zeigen keine weiteren Auffälligkeiten [60, 62, 63, 108]. Erwähnenswert ist lediglich die Tatsache, daß es in **11**, **12** und **15** im Gegensatz

zu früheren Untersuchungen nicht zur Aufspaltung in kurze (C(Carben)-N, C2-C3) und signifikant längere (N-C2, N-C3) Ringbindungen kommt, die von Fehlhammer et al. als Aktivierung des Heterocyclus durch partiellen Verlust der Aromatizität beschrieben wurde [68, 71, 149].

### 3.2 Synthese heteroleptischer Dicarben-Phosphan-Komplexe von Pd(II) und Pt(II)

N-heterocyclische Carbenliganden stellten sich als universelle Alternative zu den wohlbekannten Phosphanen in der homogenen Übergangsmetall-Katalyse heraus, und eine große Zahl praktischer Anwendungen wurde bereits gefunden (vgl. A2.5). Ein besonderes Augenmerk gilt dabei wegen der oben beschriebenen Gründe den gemischten Carben-Phosphan-Komplexen. In Bezug auf die Stabilität des reaktiven Zentrums während des katalytischen Prozesses sollten gerade chelatisierende Carben-Liganden mit ihrer hohen Affinität zum Metall einen wertvollen Beitrag leisten.

Das Ziel bestand darin, neutrale Metallkomplexe mit sowohl einem chelatisierenden Dicarben als auch einem Phosphanliganden zu synthetisieren. Die Entwicklung eines einfachen, präparativen Verfahrens, das hohe Ausbeuten zuläßt, stand dabei im Vordergrund. So führt die Umsetzung von in-situ erzeugtem BIS<sup>R</sup> mit einem halben Äquivalent der chloroverbrückten Triethylphosphankomplexe  $[M(PEt_3)(\mu-Cl)_2]_2Cl_2$  (M = Pd, Pt) zu den einkernigen, quadratisch planar koordinierten, heteroleptischen Komplexen **16-21** (Gleichung 25). Während des Reaktionsverlaufs entfärben sich die nach Zugabe des entsprechenden Triethylphosphankomplexes zunächst kräftig gefärbten Reaktionslösungen von orange (Pd) bzw. zitronengelb (Pt) nach blaßgelb.



R \ M	Pd	Pt
Me	<b>16</b>	<b>19</b>
Et	<b>17</b>	<b>20</b>
iPr	<b>18</b>	<b>21</b>

Da die THF-Lösung des in-situ erzeugten Carbens Iodid enthält, entstehen die Komplexe **16- 21**, wie  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionslösung zeigen, grundsätzlich als Gemische der beiden Halogene  $\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$ . Durch Zusatz eines großen Überschusses an KI (**16-18**) bzw. LiI (**19- 21**) am Ende der Reaktion läßt sich aber quantitativ das Iodo-Derivat erhalten.

Die Verbindungen **16- 21** stellen weiße, luft- und wasserstabile Feststoffe dar, die, ähnlich wie die Komplexe **11-15** in Abhängigkeit vom Alkylrest R große Unterschiede in der Löslichkeit aufweisen. Während sich die Methyl-Derivate nur in THF und halogenierten Lösungsmitteln lösen, sind die Ethyl-Derivate etwas und die Isopropyl-derivate sogar sehr gut in Ether löslich.

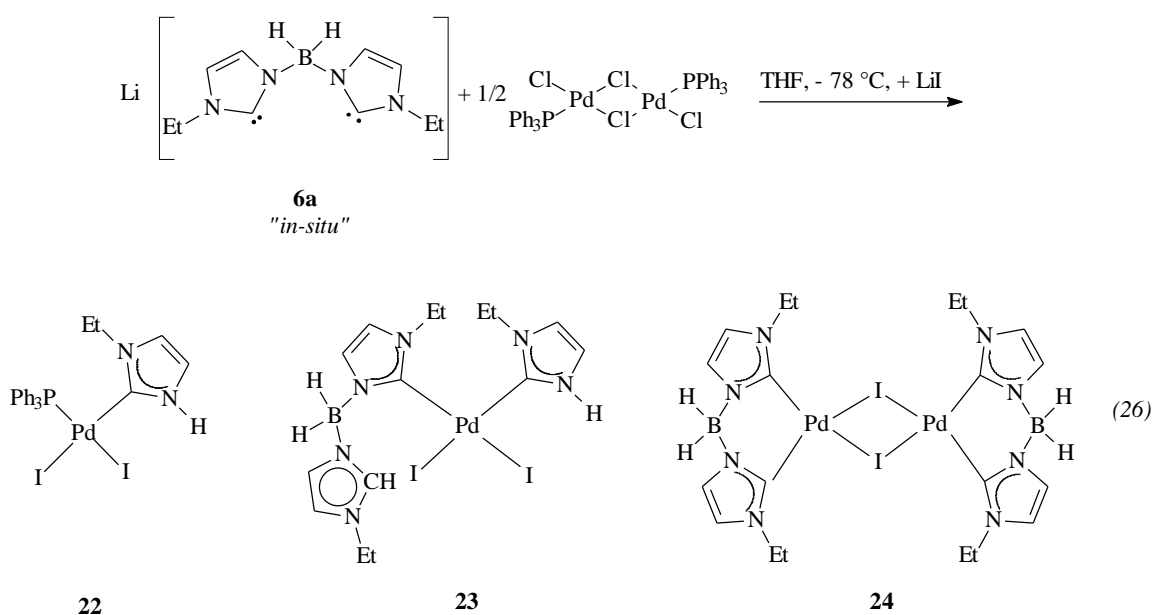
Die Ausbeuten der Komplexe konnten durch vorherige Isolierung der Lithium-Carben-Spezies **5a-7a** erheblich erhöht werden (Zweistufensynthese). Ferner läßt die Entwicklung einer optimierten Aufarbeitungsmethode mittlerweile Ausbeuten von knapp 80% der potentiell katalytisch aktiven Verbindungen zu.

Gemischte Monocarben-Phosphan-Komplexe von Pt(II) wurden bereits früher beschrieben [150, 151]. Ebenso wurden topologisch gleich gebaute kationische Ni(II)-Komplexe mit methylenverbrückten Dicarben-, Phosphan- und Halogeno-Liganden zeitgleich mit dieser Arbeit von Green et. al ebenfalls synthetisiert und strukturell untersucht [55].

Lösungen der Komplexe **16-21** in halogenierten Lösungsmitteln zeigen selbst bei Luftzutritt über eine Woche hinweg keine nennenswerte Zersetzung. Erst nach einigen Wochen ändert beispielsweise die anfangs farblose NMR-Lösung von **16** in  $\text{CDCl}_3$  langsam ihre Farbe nach Gelborange. Die erneute  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt neben dem nach wie vor stärksten Signal für **16** das Vorliegen mehrerer anderer Spezies. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erkennt man zusätzlich das Signal des Imidazoliumsalzes **5**. Durch die allmähliche Verdunstung des Lösungsmittels wachsen in der Lösung große orangefarbene Kristalle, die einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen wurden. Dabei handelte es sich um *trans*-Diiodobis(triethylphosphan)palladium(II) **AM** (Abbildung 12), das bisher noch nicht strukturell aufgeklärt war (vgl. 3.2.4). Der langsame Zersetzungsprozeß der Komplexe **16-18** in Lösung unter Luftzutritt scheint also unter Abspaltung des Chelatliganden und Bildung des entsprechenden Imidazoliumsalzes zu verlaufen. Ähnliches haben Cavell et al. beobachtet (vgl. A2.5.1) [91]. Die Bildung des Iodo-Phosphan-Komplexes verhindert dabei die Abscheidung von Metall. Lagert man die

Lösungen unter Inertgas, tritt selbst nach 3 Monaten keine Zersetzung ein. Die Pt(II)-Komplexe **19-21** scheinen in Lösung hingegen auch bei Luftzutritt uneingeschränkt stabil.

Überraschend gelingt die Reaktion von in-situ erzeugtem **6a** mit dem chloroverbrückten Komplex des elektronenärmeren Triphenylphosphans,  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\mu\text{-Cl})_2]\text{Cl}_2$ , nicht. Nach der Aufarbeitung erhält man, wie NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, ein präparativ nicht trennbares Gemisch mehrerer carbenoider Produkte in Form eines orangegelben Pulvers (Gleichung 26).



Es sind keine Signale des als Ausgangsverbindung eingesetzten Imidazoliumsalzes **6** zu erkennen. Aus Extraktionen mit Diethylether bzw. Chloroform konnten durch Kühlen mehrere Produkte in Form weniger farbloser, blaßgelber und roter Prismen, die teilweise epitaktisch miteinander verwachsen, kristallisiert werden. Nur die roten Kristalle waren für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet und wurden als Diododo-(1-ethyl-imidazolin-2-yliden)triphenylphosphan-Palladium(II) **22** identifiziert (vgl. 3.2.2). Die anderen Kristalle wurden unter dem Mikroskop sortiert und getrennt voneinander massenspektroskopisch (EI) untersucht.

Wie zu erwarten erhält man zwei völlig verschiedene Spektren, die in Abbildung 5 und Abbildung 6 wiedergegeben sind. Durch den Vergleich mit simulierten Massenspektren kann für die blaßgelben Prismen der Strukturvorschlag **23**, für die farblosen Prismen **24** gemacht werden. Die MS-Spektren erklären sich in beiden Fällen durch sukzessive Abspaltung von Iodo- und *N*-alkylierten Heterocyclen-Fragmenten. Im Falle von **24** lassen sich zwei der drei niedrigsten Signale durch Anlagerung einer  $\text{PPh}_3$ -

Verunreinigung - die ebenfalls detektiert wurde - an entstandene Fragmente erklären. Die analoge Umsetzung von in-situ erzeugtem  $\text{BIS}^{\text{Me}}$  liefert nach der Aufarbeitung als Hauptprodukt eine zu **23** analog gebaute, mit  $\text{PPh}_3$  verunreinigte Verbindung **25**, die ebenfalls massenspektroskopisch untersucht wurde und ein identisches Fragmentierungsmuster zeigt (Abbildung 7).

Wie und unter welchen Umständen es zur Spaltung der  $\text{BIS}^{\text{R}}$ -Liganden kommt, aus der allem Anschein nach das 1-Alkyl-imidazolin-2-yliden-Fragment in **22**, **23** und **25** stammt, ist ungeklärt.

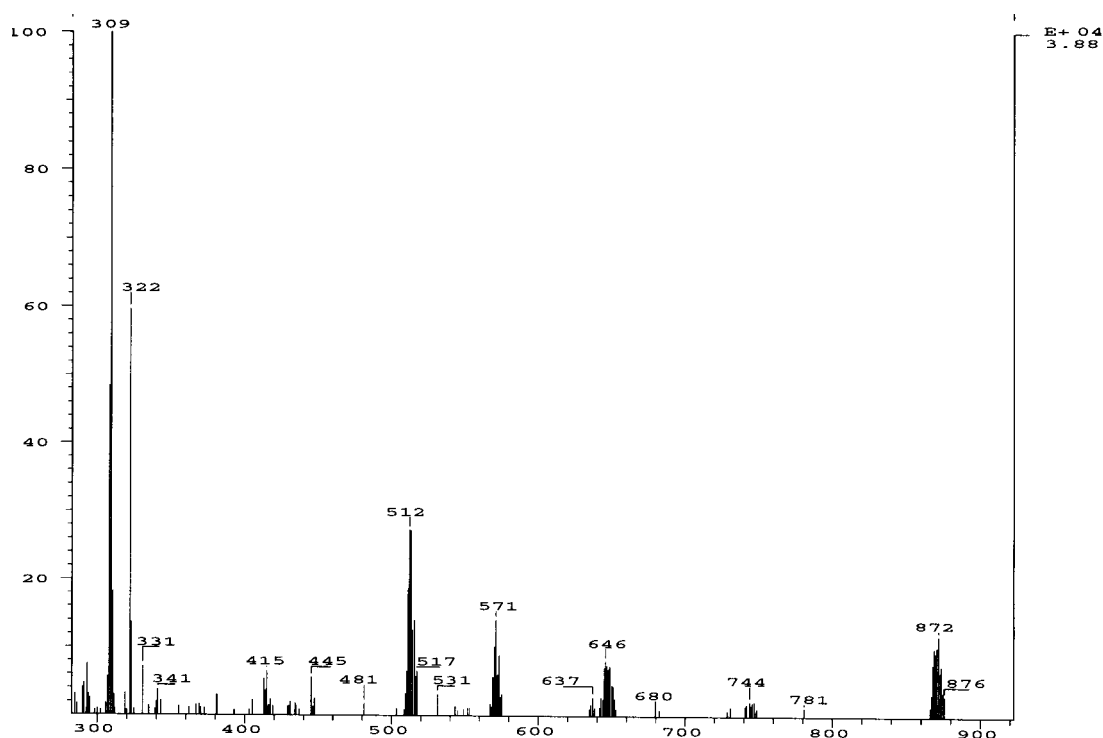


Abbildung 5: Massenspektrum von **24** ((DIP/DIE (70 eV),  $\text{CHCl}_3$ , (m/z (rel. Intensität)): 872 (17)  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 744 (4)  $[\text{M}-\text{CH}_3-\text{HI}]^+$ , 646  $[\text{M}-\text{CH}_3-\text{HI}-\text{iz}^{\text{Et}}]^+$ , 571 (18)  $[\text{BIS}^{\text{Et}}\text{Pd}(\text{PPh}_3)-\text{CH}_3]^+$ , 512 (29)  $[\text{BIS}^{\text{Et}}\text{Pd}(\text{PPh}_3)-2\text{C}_2\text{H}_5]^+$ , 309 (100)  $[\text{BIS}^{\text{Et}}\text{Pd}]^+$ .



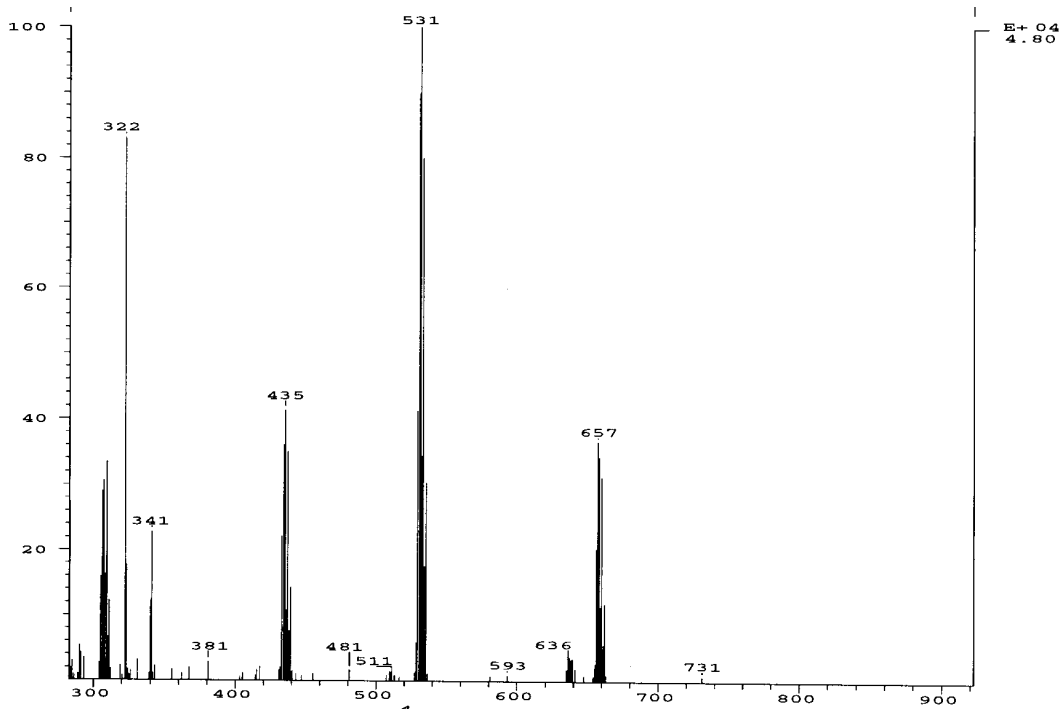


Abbildung 6: Massenspektrum von **23** ((DIP/DIE (70 eV), CHCl<sub>3</sub>, (m/z (rel. Intensität)): 657 (38) [M-2H]<sup>+</sup>, 531 (100) [M-2H-I]<sup>+</sup>, 435 (43) [M-2H-I-iz<sup>Et</sup>]<sup>+</sup>).

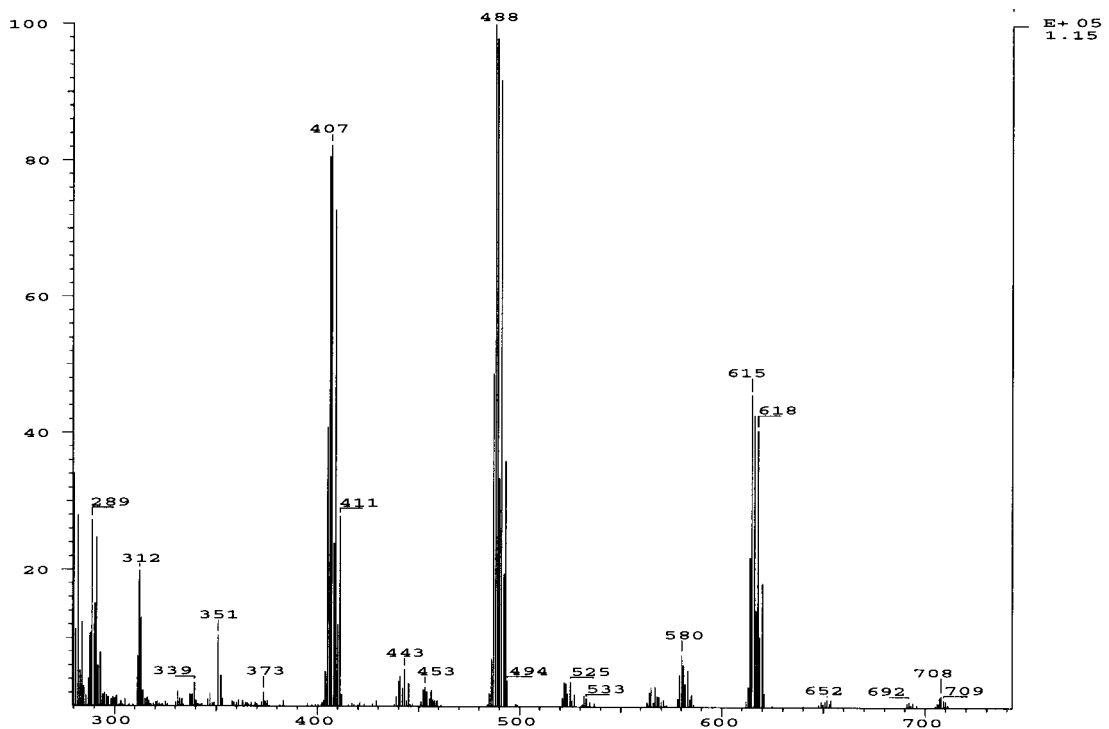


Abbildung 7: Massenspektrum von **25** ((DIP/DIE (70 eV), CHCl<sub>3</sub>, (m/z (rel. Intensität)): 618 (45) [M-2H]<sup>+</sup>, 488 (100) [M-2H-I]<sup>+</sup>, 435 (83) [M-2H-I-iz<sup>Me</sup>]<sup>+</sup>).

### 3.2.1 Röntgenstrukturanalysen der Dicarben-Komplexe $[M(\text{BIS}^R)\text{I}(\text{PEt}_3)]$ ( $M = \text{Pd}$ , $\text{Pt}$ ) **17**, **18** und **20**

Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten vom Komplex **17** durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels aus einer  $\text{CHCl}_3$ -Lösung gewonnen werden. Von den Komplexen **18** und **20** konnten geeignete Einkristalle durch Überschichten einer  $\text{CHCl}_3$ -Lösung mit Diethylether erhalten werden. Die Molekülstrukturen der chiralen, heteroleptischen Dicarben-Phosphan-Komplexe **17**, **18** und **20** im Kristall werden in Abbildung 8, Abbildung 9 und Abbildung 10 wiedergegeben. Die vollständigen kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) wurden als „supplementary publication CCDC-147024 (**17**), CCDC-147026 (**18**) und CCDC-147025 (**20**)“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt [131].

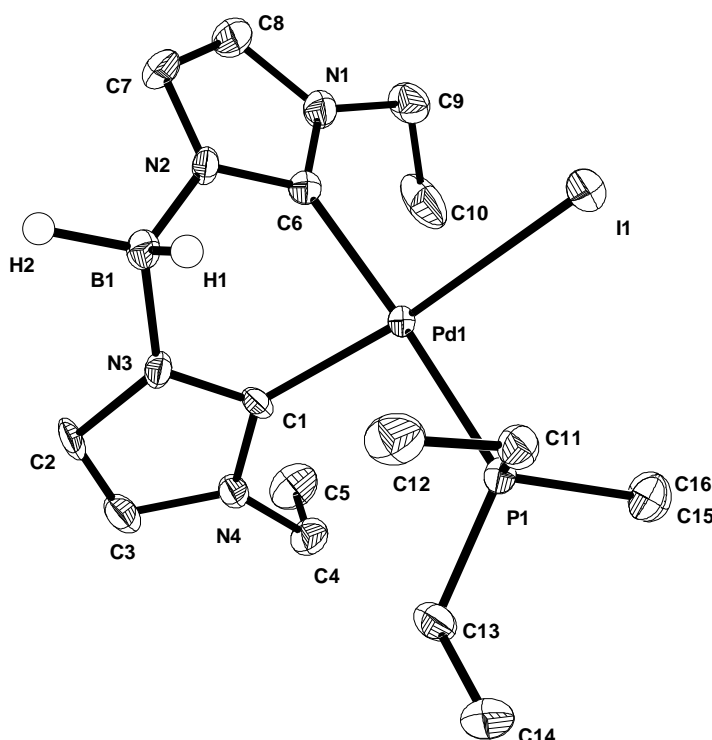


Abbildung 8: ORTEP-Zeichnung und Atombenennung von **17**. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen und die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit; ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Pd1-C1 1.978(5), Pd1-C6 2.047(8), Pd1-P1 2.338(1), Pd1-I1 2.6647(5), C1-N3 1.336(6), N3-C2 1.388(7), C2-C3 1.365(8), C3-N4 1.368(7), N4-C1 1.376(6), N4-C4 1.459(6), N3-B1 1.580(6), C1-Pd1-I1 173.8(1), C6-Pd1-P1 169.5(1), C6-Pd1-C1 82.1(2), N3-C1-N4 106.4(4), N2-C6-N1 107.1(4).

Auch hier bildet der zweizählige Ligand sechsgliedrige  $C_2N_2BM$ -Ringe in *boat*-Konfiguration mit einem „Bißwinkel“ von  $82.1(2)$ - $82.9(3)^\circ$ . Die gesamte Geometrie um das Metallzentrum kann dabei direkt mit der in den *N*-koordinierten und strukturell charakterisierten Pd(II)-Bp-Komplexen  $Bp^*Pd[CH_2SiMe_3](PMe_3)$  und  $BpPd[C(O)Me](PPh_3)$  verglichen werden, in denen „Bißwinkel“ von  $82.6(2)$  bzw.  $87.5(3)^\circ$  gefunden wurden [122a, b].

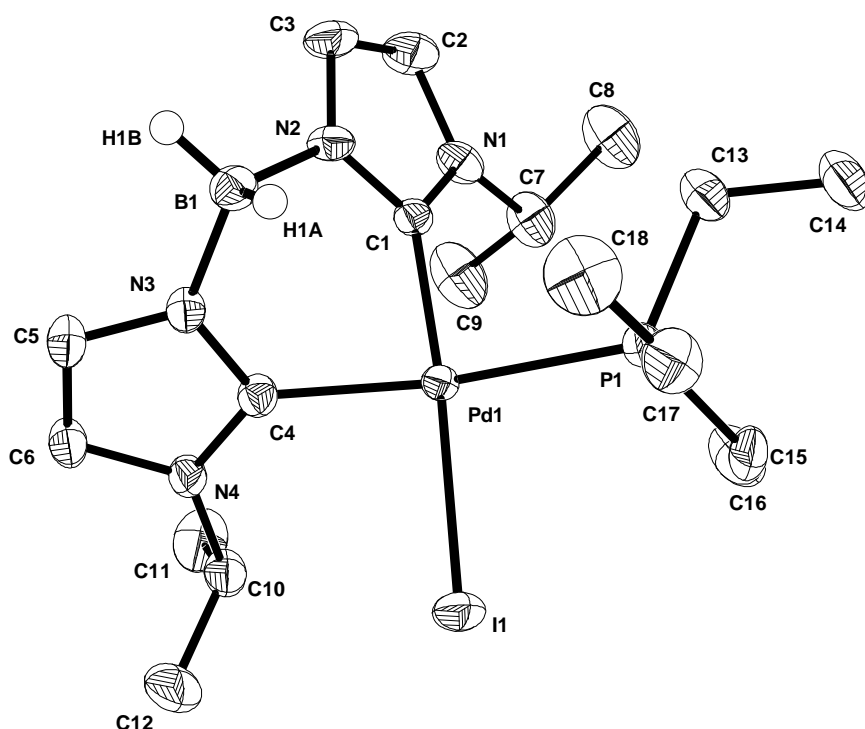


Abbildung 9: ORTEP-Zeichnung und Atombenennung von **18**. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen und die Schwingungsellipsoide repräsentieren 25% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit; ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel ( $^\circ$ ): Pd1-C1 1.989(6), Pd1-C4 2.054(6), Pd1-P1 2.336(2), Pd1-H1 2.6605(9), C4-N3 1.341(8), N3-C5 1.383(8), C5-C6 1.328(10), C6-N4 1.401(9), N4-C4 1.345(8), N4-C10 1.479(9), N3-B1 1.56(1), C1-Pd1-H1 175.1(2), C4-Pd1-P1 169.1(2), C1-Pd1-C4 82.8(3), N1-C1-N2 108.1(5), N3-C4-N4 108.0(5).

Die P-M-C-Winkel in allen drei Komplexen liegen mit  $169.1(2)$ - $169.7(2)^\circ$  eng beieinander, und die wiederum praktisch planaren Heterocyclen schließen mit der von den

Carben-Kohlenstoffatomen und dem Metall aufgespannten Koordinationsebene im Vergleich zu den Tetracarben-Komplexen leicht erhöhte Winkel von 52.6-54.4° ein (vgl. 3.1.1). Wahrscheinlich bedingt durch sterische Wechselwirkungen zwischen den *N*-Alkyl- und *P*-Ethyl-Substituenten ragt das P-Atom deutlich mit 0.320(1) (**17**), 0.347(2) (**18**) bzw. 0.331(2) Å (**20**) aus der Koordinationsebene des Metallzentrums heraus. Aufgrund noch größerer *N*-Substituenten beträgt diese Abweichung im ähnlich gebauten, kationischen Ni(II)-Komplex  $[\text{NiCl}\{\text{CN}(\text{Bu}^t)\text{C}=\text{CN}\}_2\text{CH}_2(\text{PEt}_3)]^+$  0.903(2) Å [55].

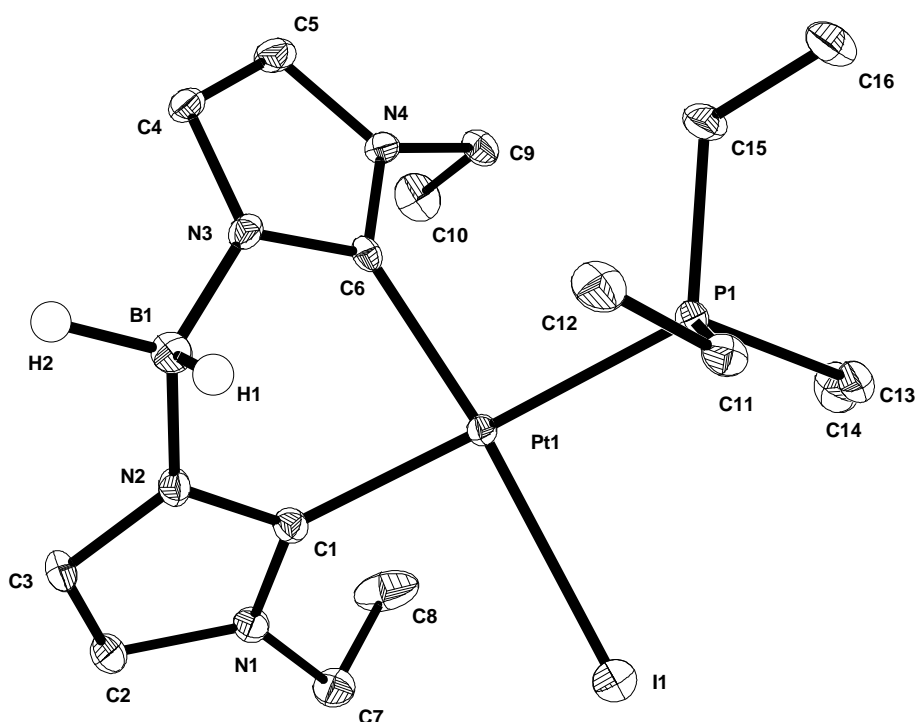


Abbildung 10: ORTEP-Zeichnung und Atombenennung von **20**. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen und die Schwingungsellipsoide repräsentieren 25% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit; ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Pt1-C1 2.049(7), Pt1-C6 2.001(8), Pt1-P1 2.315(2), Pt1-I1 2.6667(7), C1-N2 1.346(9), N2-C3 1.385(9), C3-C2 1.32(1), C2-N1 1.407(9), N1-C1 1.349(9), N1-C7 1.46(1), N2-B1 1.561(10), C6-Pt1-I1 174.3(2), C1-Pt1-P1 169.7(2), C6-Pt1-C1 82.9(3), N2-C1-N1 107.8(6), N3-C6-N4 107.6(7).

In den Pd-Komplexen **17** und **18** unterscheiden sich die beiden Pd-C-Bindungslängen mit rund  $10\sigma$  ( $\sigma$  = Fehlergrenze) auffallend stark, wobei die Pd-C-Bindung *trans* zum Iodo-Liganden die kürzere ist, was mit Sicherheit auf den stärkeren

*trans*-Effekt der  $\text{PEt}_3$ -Gruppe zurückgeführt werden kann. In **20** ist dieser Effekt deutlich weniger ausgeprägt. Die M-I- und M-P-Abstände sind ebenso wie die C-C- und C-N-Abstände bzw. N-C-N-Winkel der carbenoiden Heterocyclen in völliger Übereinstimmung mit literaturbekannten Werten [60, 62b, 63, 188].

### 3.2.2 Röntgenstrukturanalyse des Monocarbenkomplexes **22**

Die Molekülstruktur von **22** im Kristall ist in Abbildung 11 wiedergegeben. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Kühlen einer Chloroform-Extraktion des Rohproduktes erhalten werden. Eine Zusammenstellung aller Bindungsparameter findet sich im Anhang dieser Arbeit.

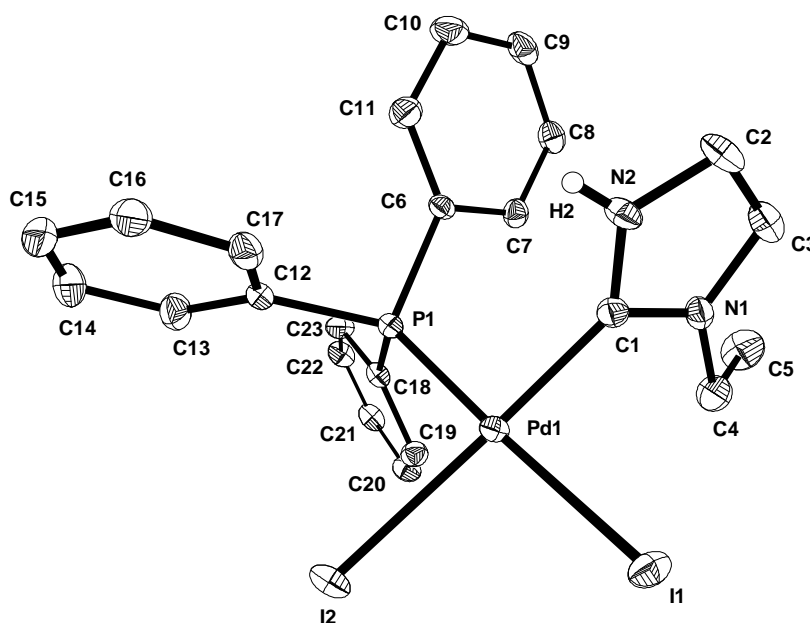


Abbildung 11: ORTEP-Zeichnung und Atombenennung von **22**. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen und die Schwingungsellipsoide repräsentieren 35% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit; ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Pd1-C1 1.994(4), Pd1-P1 2.264(1), Pd1-I1 2.6638(6), Pd1-I2 2.6501(7), C1-N1 1.347(5), N1-C3 1.380(6), C3-C2 1.349(7), C2-N2 1.381(6), C1-Pd1-I1 86.5(1), C1-Pd1-P1 91.5(1), C1-Pd1-I2 176.0(1), N2-C1-N1 104.5(4).

Aufgrund der schlechten Qualität der Struktur, die auch auf eine nicht vollständig lösbare Fehlordnung eines Lösungsmittelmoleküls auf der Zellkante zurückgeführt werden kann, ist eine eingehende Diskussion der Bindungsparameter nicht sinnvoll. Dennoch sind die gefundenen Werte für die Pd-C-, Pd-P- und Pd-I-Bindungslängen des praktisch quadratisch-planaren koordinierten Metallzentrums denen in **17** und **18** vergleichbar. Auch die Bindungslängen und Winkel innerhalb des carbenoid koordinierten Heterocyclus entsprechen innerhalb der Fehlergrenzen ( $3\sigma$ ) obigen Strukturdaten. Erwähnenswert erscheint der mit  $78.5^\circ$  hohe Wert für den Interplanarwinkel zwischen der „besten Ebene“ des Heterocyclus und der Koordinationsebene des Pd-Atoms, der der unter 3.1.1 geschilderten „Hoffmannschen Tendenz“ zur senkrechten Anordnung in Ermangelung störender Einflüsse fast beispielhaft Rechnung trägt.

### 3.2.3 Untersuchungen zur katalytischen Aktivität

In einer ersten Untersuchung einer Standard Heck-Reaktion mit Brom-Aromaten und Acrylsäurebutylester, die von Dipl.-Chem. Martina Prinz aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. W. A. Herrmann (TU München, Garching) durchgeführt wurde, zeigt **17** mit aktivierten Systemen (p-Methoxy-Brombenzol) eine vergleichbare Aktivität wie **M**, die der genaueren Untersuchung, bezüglich Produktzusammensetzung, Substratabhängigkeit und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse bedarf. Nicht überzeugen konnten bisher die Ergebnisse mit nicht aktivierten (Brombenzol) und deaktivierten Systemen (p-Acyl-Brombenzol). Einzelheiten zu den katalytischen Untersuchungen finden sich in [152]. Ferner sind Versuche mit den Komplexen **16-18** als Katalysatoren in Copolymerisations-Experimenten mit Ethylen/CO im Gange.

### 3.2.4 Röntgenstrukturanalyse von *trans*-[PdI<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

Die Molekülstruktur des Abbauproduktes von **16**, dem *trans*-Diodobis(triethylphosphan)palladium(II) **AM**, ist in Abbildung 12 wiedergegeben. Die vollständigen kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der bislang noch nicht röntgenstrukturell untersuchten Verbindung wurden als „supplementary publication CCDC-147027“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt [131]. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse in Form monokliner orangefarbener Plättchen wurden durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels aus einer Lösung von **16** bei Luftzutritt erhalten. Die Pd-I und Pd-P-Bindungsabstände (2.602(1), 2.346(2) Å) sind dabei in guter Übereinstimmung mit den Werten, die für *trans*-[PdI<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (2.598(3), 2.350(1) Å) berichtet wurden [153].

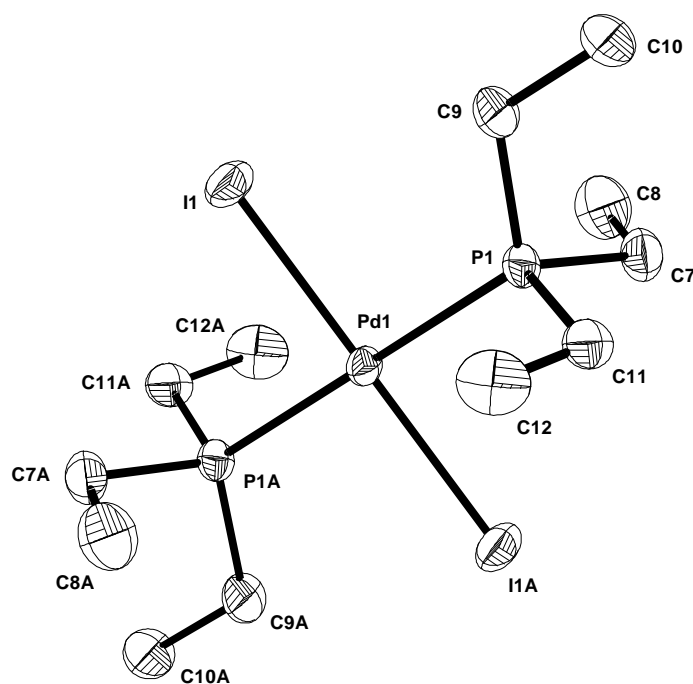
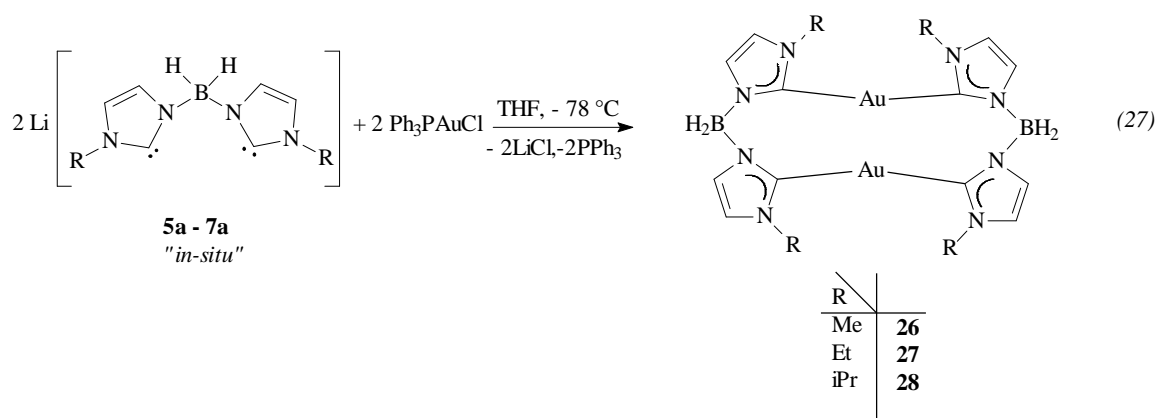


Abbildung 12: ORTEP-Zeichnung und Atombenennung von *trans*-Diodobis-(triethylphosphan)palladium(II). Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen und die Schwingungsellipsoide repräsentieren 25% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit; ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Pd1-P1 2.6019(9), Pd1-I1 2.346(2), I1-Pd1-P1 92.76(5), P1-Pd1-I1A 87.24(5).

### 3.3 Synthese Bis(dicarben)-verbrückter Komplexe von Cu(I) und Au(I)

*N*-heterocyclische Carben-Komplexe von Gold(I) sind seit längerer Zeit bekannt. Gängige Synthesestrategien beruhen auf der nucleophilen Addition von Alkoholen oder Aminen an koordinierte Isocyanide [154], der Spaltung elektronenreicher Olefine [155], dem Carbentransfer von Wolfram-Pentacarbonyl-Komplexen [156], durch Umsetzungen von *C*-Imidazolylverbindungen mit Elektrophilen [157], sowie der Reaktion von Alkylimidazol-2-yl-lithium mit einfachen Goldprecursoren [158]. Isolierbare Di- und Monocarbenkomplexe der leichteren Homologen der 11. Gruppe, Cu(I) und Ag(I), konnten andererseits erst 1993 durch Umsetzung freier Arduengo-Carbene mit entsprechenden Precursoren erhalten werden [159, 160]. Theoretische Untersuchungen belegen die ungewöhnliche Stabilität der Verbindungen und zeigen, daß die Bindungsenergien zwischen Imidazolin-2-yliden mit einem Metallfragment in der Reihe AuCl > AgCl > CuCl abfallen [161]. Cu(I) und Ag(I)-Carbene sind auch als synthetisch wertvolle Carben-Übertragungsreagenzien *in situ* dargestellt und verwendet worden [65b, 72, 73].

Es erscheint deshalb reizvoll das Reaktionsverhalten mehrzähliger Carbenliganden mit geeigneten Au(I)-Precursoren zu untersuchen. Ein interessantes Ergebnis lieferte die Umsetzung von *in-situ* erzeugtem BIS<sup>R</sup> und Chloro(triphenylphosphan)gold(I) (Gleichung 27):



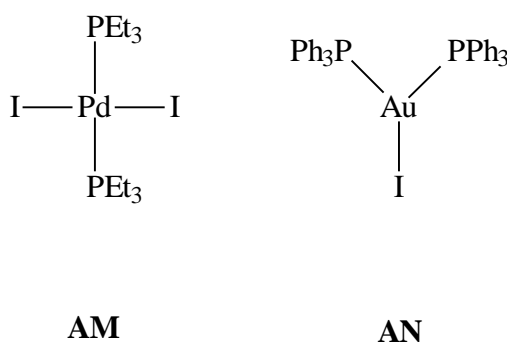
Nach Zugabe der Gold(I)-Verbindung zu den Carben-Lösungen von **5a-7a** in THF ist die rasche Abscheidung eines blaßbeigen Niederschlages zu beobachten. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen, daß das gebildete Produkt keine Phosphan-Liganden mehr enthält und erst die Ergebnisse der massenspektroskopischen Untersuchung (EI) (vgl. 3.5) ließen den Schluß zu, daß sich unter vollständiger Verdrängung der Phosphan-Liganden neutrale, offensichtlich zweikernige Carben-Komplexe **26-28** bilden.



Die feinpulvrigen, fast farblosen, luft- und wasserstabilen Produkte, die sich durch einfaches Abfiltrieren des Niederschlages von der Reaktionslösung und Waschen mit THF, Pentan und Methanol in 85 %-iger Ausbeute analysenrein erhalten lassen, lösen sich wiederum in Abhängigkeit vom Alkylsubstituenten gut (**26**) bis sehr gut (**28**) in halogenierten Lösungsmitteln. In Lösung unter Luftzutritt und Lichteinfluß zersetzen sich die Komplexe über Tage hinweg langsam unter Abscheidung von elementarem Gold; unter Inertgas und Lichtausschluß ist hingegen keine Zersetzung zu beobachten.

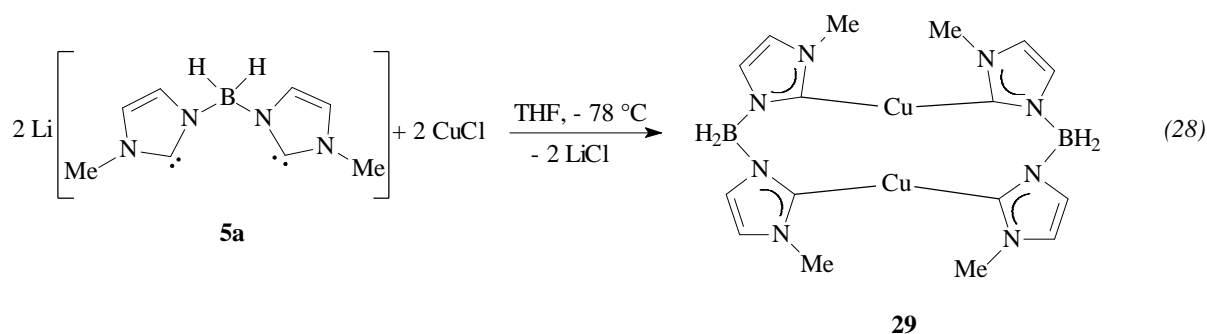
Wie aus einer Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle von **27** (erhalten in Form großer farbloser Prismen durch langsames Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine gesättigte THF Lösung von **27**) hervorgeht (vgl. 3.3.2), koordiniert BIS<sup>R</sup> in **26-28** nicht chelatisierend, sondern verbrückend als  $\mu_2\text{-}\eta^1:\eta^1$ -Ligand. Vergleichbare Dimetallacyclen sind für Au(I) beispielsweise auch mit den ebenfalls zweizähligen, monoanionischen *C,C'*-Liganden  $[\text{Me}_2\text{P}(-\text{CH}_2)_2]$  [162, 163] oder  $[\text{H}_2\text{B}(\text{PMe}_2\text{-CH}_2)_2]^-$  [164] beschrieben worden und repräsentieren in der Organogoldchemie mit die stabilsten Verbindungstypen.

Ein Nebenprodukt der Reaktion, das in Form kleiner farbloser Kristalle aus einer Pentan-Waschlösung isoliert wurde, konnte als das seit 1968 bekannte trigonal planare Iodo-bis(triphenylphosphan)gold(I) **AN** (Abbildung 16) [165] charakterisiert werden. Eine Röntgenstrukturanalyse (vgl. 3.3.3) lieferte gegenüber einer früheren Studie von Bowmaker et al. einen etwas genaueren Datensatz [166].



Die einfache Zugänglichkeit der Au(I)-Verbindungen legt nahe, die vorteilhaften Ligandeneigenschaften von BIS<sup>R</sup> zur Synthese *N*-heterocyclischer Carben-Komplexe von Cu(I) zu nutzen. Deren wenige, bislang bekannte Vertreter [159, 160] sind nach wie vor in die Kategorie der „Laborkuriositäten“ einzuordnen. Ferner sei an dieser Stelle angemerkt, daß zweifach *N*-koordinierte BpCu-Spezies sich in jüngster Zeit als effektive Katalysatoren für die synthetisch wertvolle Cyclopropanierung von Olefinen mit Diazoverbindungen herausgestellt haben [146, 167].

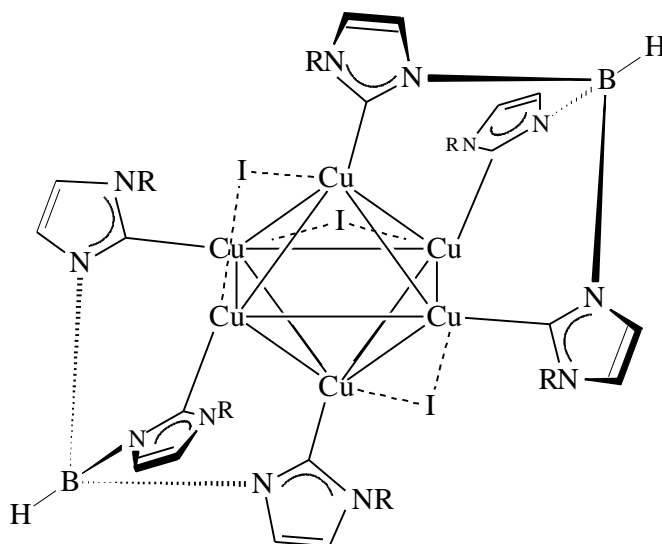
Setzt man in-situ erzeugtes **5a** mit  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$  als klassischer Cu(I)-Quelle in THF um (Gleichung 27), ist jedoch kein definiertes Produkt isolierbar. Auch die Reaktion von zuvor isoliertem **5a** (Zweistufensynthese) und  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$  liefert eine untrennbare Mischung verschiedener Produkte. Erst bei der Umsetzung von **5a** mit CuCl in THF unter Lichtausschluß kann man die Abscheidung eines grünlichen bis grauen, schwerlöslichen Niederschlages beobachten, der jedoch noch teilweise mit ebenfalls schwer löslichem, nicht umgesetztem CuCl verunreinigt ist und bis dato nicht analysenrein erhalten werden konnte (Gleichung 28).



Die NMR-, IR- und massenspektroskopischen Untersuchungen liefern jedoch vergleichbare Ergebnisse wie für die Komplexe **26-28**, so daß die Entstehung von **29** als Hauptprodukt als gesichert betrachtet werden kann. **29** ist im Gegensatz zu den Verbindungen **26-28** auch als Festkörper empfindlich gegenüber Luft und kann nur unter Inertbedingungen und Lichtausschluß gelagert werden, anderenfalls färbt sich die Verbindung zunächst bläulich und schließlich allmählich schwarz.

### 3.3.1 Isolierung und Röntgenstrukturanalyse eines carbenoid koordinierten Cu-Clusters

Ein überraschendes Ergebnis brachte die röntgenstrukturelle Untersuchung von Einkristallen in Form farbloser Kuben, die durch Kühlen der blaßgelben Reaktionslösung (THF) von **29** auf  $-35^{\circ}\text{C}$  nach Abfiltrieren der unlöslichen Bestandteile erhalten wurden. Wider Erwarten handelte es sich hierbei nicht um **29**, sondern um ein sehr viel höher symmetrisches Teilchen **30** mit dreizähliger Achse, das in der hexagonalen Raumgruppe R-3c zusammen mit einem halben Äquivalent THF kristallisiert.



**30**

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse (Abbildung 13) zeigt einen verzerrten Cu<sub>6</sub>-Oktaeder, von dem jedes Cu-Atom von einem carbenoiden Heterocyclus eines TRIS<sup>Me</sup>-Liganden komplexiert ist. Über drei Kanten des Cu<sub>6</sub>-Oktaeders sind C<sub>3</sub>-rotationssymmetrisch drei Iodatome angeordnet (Abbildung 14), die jeweils zwei Cu-Atome verbrücken. In dieser hochsymmetrischen Anordnung bindet jedes Cu-Atom somit an ein Imidazolin-2-yliden und ein zwei benachbarte Cu-Zentren verbrückendes I-Atom. Die mäßige Qualität der Struktur, läßt eine eingehende Diskussion der Bindungsparameter, die im Anhang der Arbeit vollständig zusammengestellt sind, nicht zu. Dennoch stellt **30** neben den von Raubenheimer untersuchten dimeren [Cu{CN(Me)-C(Me)=C(Me)-S}Cl]<sub>2</sub> [160a] bzw. dem monomeren [Cu{CN(Me)-C(Me)=C(H)-S}Cl] [160b] Thiazolin-2-

yliden-Komplexen den ersten röntgenstrukturell untersuchten Imidazolin-2-yliden-Cu-Komplex dar. Ferner sind bislang noch keine *N*-heterocyclischen Carben-Liganden an Metallclustern beschrieben worden, wenn auch Raubenheimer von der massenspektroskopischen Beobachtung trinuclearer Cu-Thiazolin-2-yliden-Spezies berichtet [160b]. Organokupfer-Verbindungen zeigen generell die Tendenz zur Ausbildung gemischter Aggregate von Metallsalzen und organometallischen Komponenten. In der mittlerweile umfassend untersuchten Strukturchemie [168] finden sich hingegen nur wenige Beispiele mit verzerrt oktaedrischen Cu<sub>6</sub>-Anordnungen. Das erste charakterisierte und zugleich prominenteste Beispiel dürfte das hexamere [HCu(PPh<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] sein [169]. Von Hartl et. al wurde ferner eine Reihe von hexanuclearen, anionischen Iodocupraten(I) röntgenstrukturell charakterisiert [170].

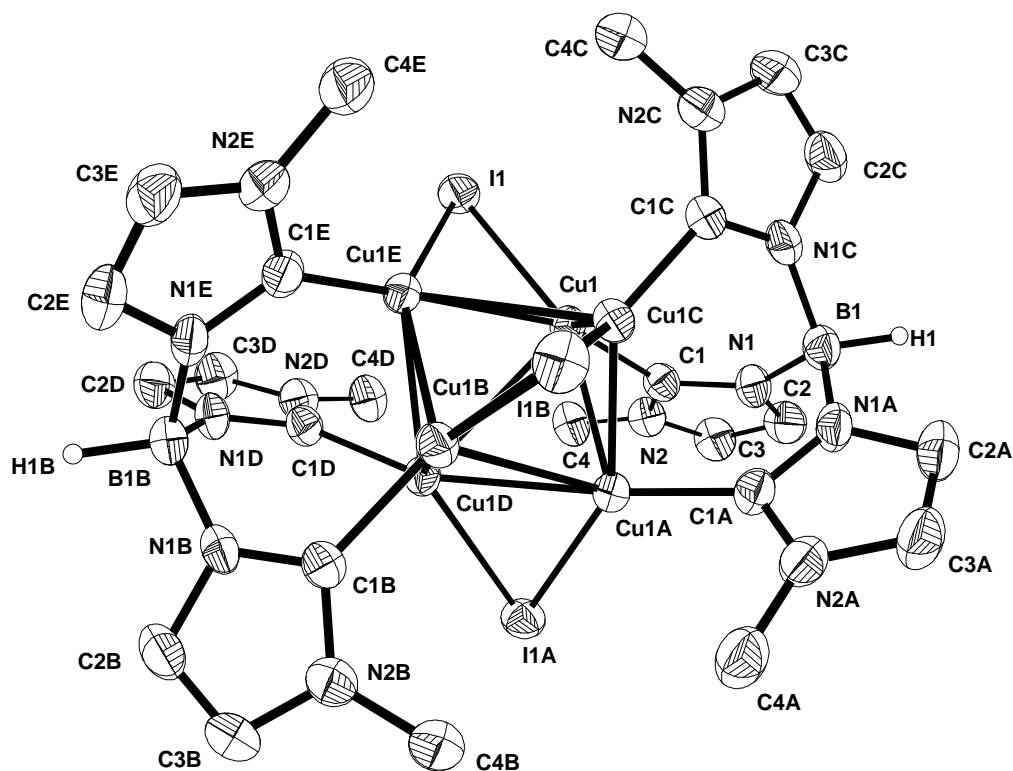


Abbildung 13: ORTEP-Zeichnung und Atombenennung von **30**. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen und die Schwingungsellipsoide repräsentieren 25% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit; ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Cu1-I1 2.5714(9), Cu1-C1 1.955(7), N1-C1 1.344(9), N1-C2 1.378(9), N2-C3 1.35(1), N2-C1 1.357(9), Cu1-Cu1B 2.576(1), Cu1-Cu1A 2.612(2), Cu1-Cu1D, 2.938(2), N1-B1 1.543(7), N1-C1-N2 105.0(6).

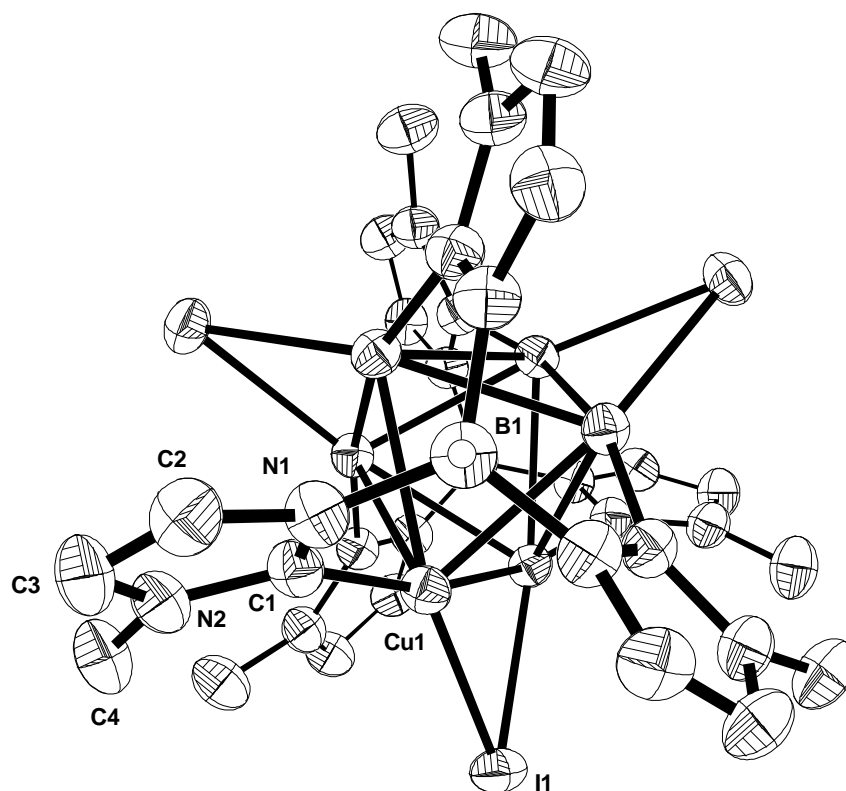


Abbildung 14: Blickrichtung entlang der dreizähligen H-B-B-H-Achse in **30**.

Aufschlußreich erscheint der Vergleich mit der Cu- und Cluster-Koordinationschemie des Trofimenkoschen Tp-Liganden: Tp-Komplexe des Kupfers wurden in der letzten Zeit vor allem wegen ihres Modellcharakters für die aktiven Zentren einiger kupferhaltigen Metalloproteine [171], sowie ihrer Eignung als Katalysatoren für Cyclopropanierungen und Aziridinierungen eingehend untersucht [172]. In den meisten Fällen tritt Tp hierbei als chelatisierender, an nur ein Metallzentrum koordinierender, überkappender  $\mu^3$ -Ligand auf und es sind nur wenige, bislang nicht strukturell untersuchte Ausnahmen beschrieben worden, in denen auch verbrückende Koordination an zwei [173] ( $[\text{Cu}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})_2]$ ) oder drei [174] ( $[\text{Cu}_3(\text{Tp}^{\text{Me}_2})_2]\text{Cl}$ ) Cu-Zentren auftritt. Auch in den wenigen röntgenstrukturell untersuchten Beispielen von homonuclearen Tp-Oxo-, -Aquo- und -Phosphato-Übergangsmetallclustern von V, Nb und Ru ist der dreizählige-Ligand stets nur chelatisierend an ein Metallzentrum gebunden [175]. Darüberhinaus sind größere als vierkernige Tp-Cluster bislang unbekannt. Die Tendenz zur Ausbildung von

spannungsfreien, verbrückenden  $\mu^3:\eta^1:\eta^1:\eta^1$ -Koordinationen scheint deshalb eine Besonderheit der TRIS<sup>R</sup>-Liganden zu sein (vgl. 4.2).

**30** kann auch als oktaedrischer  $[\text{Cu}_6\text{I}_3]^{2+}$ -Cluster mit  $C_3$ -Symmetrie beschrieben werden, in dem die Ecken zweier gegenüberliegender, paralleler  $\text{Cu}_3$ -Dreiecke (beste Ebenen durch Cu1-Cu1A-Cu1C bzw. Cu1B-Cu1D-Cu1E) von je einem TRIS<sup>Me</sup>-Liganden carbenoid (2e-2c) unter Ausbildung dreier siebengliedriger  $\text{BC}_2\text{Cu}_2\text{N}_2$ -Ringe koordiniert werden. Die beiden nahezu antiparallelen Dreiecke werden über drei Iodo-Brücken (4e-3c) eckenverknüpft. Diese Betrachtungsweise spiegelt sich auch in den Cu-Cu-Abständen wider. So erkennt man eine Zweiteilung in kürzere Abstände von 2.576(1)-2.612(2) Å innerhalb der beschriebenen Dreiecke, sowie deutlich größere Cu-Cu-Kontakte von 2.938(2) Å entlang der iodoverbrückten Polyederkanten, die zu einer Verzerrung des  $\text{Cu}_6$ -Oktaeders führen. Auch in den wenigen literaturbekannten und röntgenstrukturell untersuchten, oktaedrischen Halogenato- $\text{Cu}_6$ -Aggregaten mit heteroleptischen zweizähligen *N,C*- oder *O,C*-Chelatliganden ist eine Verzerrung des Polyeders in Abhängigkeit von dem zwei Metallzentren verbrückenden Atom beschrieben worden. So sind in  $[\text{Cu}_6\text{Br}_2(\text{dma})_4]$  (dma = 2-(dimethylamino)phenyl) [176] Cu-Cu-Abstände entlang der Br-verbrückten Kanten von 2.70 Å und in  $[\text{Cu}_6\text{Br}_2(\text{MeOxl})_4]$  (MeOxl = 2-(2'-oxazolin)-phenyl) [177] von 3.012(6)- 3.033(5) Å gefunden worden. Die nicht verbrückten Cu-Atome haben in diesen Aggregaten mit 2.60-2.64 Å Abstände, die etwas oberhalb derer in elementarem Kupfer (2.56 Å) liegen. Der Vergleich mit **30** zeigt, daß sich die hier gefundenen Metallabstände nahtlos in dieses Bild einfügen.

Die Cu-C-Abstände zu den Carbenliganden liegen mit 1.955(7) Å zwar deutlich oberhalb der ungewöhnlich niedrigen Werten in den von Raubenheimer untersuchten Thiazolin-2-yliden-Komplexen [160] (1.888(6) bzw. 1.868(6) Å), aber im typischen Bereich von Cu-C-Einfachbindungen, wie z. B. in  $[\{\text{Cu}((\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2)_2\}]^-$  ( $C_{\text{sp}3}$ ) mit 1.96(2) Å [178] oder  $[\text{CuPh}_2]^-$  ( $C_{\text{sp}2}$ ) mit 1.93(1) Å [179]. Die Bindungsparameter innerhalb der Heterocyclen zeigen keine Auffälligkeiten. Alle Bindungslängen sind im Rahmen der Fehlergrenzen gleich und der  $\text{N-C}_{\text{Carben}}\text{-N}$ -Winkel liegt mit 105.0(6) ° im Bereich anderer TRIS<sup>R</sup>-Komplexe [107, 175, 190].

Da in der Elementarzelle kein weiteres Anion gefunden wurde, ist anzunehmen, daß es sich bei dem homonuclearen Metallzentrum (formal  $[\text{Cu}_6]^{5+}$ ) in **30** um eine gemischtvalente Cu(I)/Cu(0)-Spezies handeln könnte. Die bekanntermaßen komplexe Redoxchemie von Clustern läßt auch die Möglichkeit des Vorliegens eines nicht lokalisierten Elektrons zu. Darüber hinaus kann auch das Vorhandensein eines durch

Röntgenstrukturanalyse nicht lokalisierbaren Hydridanions nicht ausgeschlossen werden. Im Verlauf der Synthese von **29** müssen komplizierte Redox-Nebenreaktionen stattgefunden haben, da neben der ungewöhnlichen Valenz des Iodo-Cu-Clusters auch die Entstehung des dreizähligen  $\text{TRIS}^{\text{Me}}$  aus eingesetztem  $[\text{Li}(\text{BIS}^{\text{Me}})]$  im Laufe der Reaktion erfolgt sein muß. Die eingehende, massenspektroskopische Untersuchung des als Edukt verwendeten Imidazoliumsalzes  $[\text{H}_2\text{BIS}^{\text{Me}}]\text{I}$  **5** mit allen gängigen Ionisationsmethoden (EI, CI und FAB) brachte *keinen* Hinweis auf das Vorhandensein einer Verunreinigung mit  $[\text{H}_3\text{TRIS}^{\text{Me}}]\text{I}_2$  im Ausgangsmaterial. So stellt die Isolierung von **30** den ersten Hinweis auf eine prinzipiell nicht auszuschließende Beteiligung der Hydridoborat-Funktion an übergangsmetallkatalysierten Redoxvorgängen im Verlauf der Synthesen von Polycarben-Spezies mit  $\text{BIS}^{\text{R}}$ - und  $\text{TRIS}^{\text{R}}$ -Liganden dar. Denkbar wäre eine Cu-katalysierte B-H- bzw. daraus resultierende B-N-Aktivierung, die neben Spaltungen und Knüpfung von B-N-Bindungen auch zur teilweisen Reduktion zu Cu(0) und dem Aufbau des gemischvalenten Iodo-Cu-Clusters führen könnte.

**30** verkörpert ein völlig neuartiges, polynucleares Halogenato-Organocuprat mit zwei tripodalen, carbenoiden Liganden von erstaunlicher Stabilität. Die wenigen, isolierten Einkristalle von **30** zeigen überraschenderweise keinerlei Luft- oder Feuchtigkeitsempfindlichkeit und konnten unter dem Mikroskop von anhaftenden Verunreinigungen in Form eines hygroskopischen, grünlichen Pulvers befreit werden. Die zur Verfügung stehende Menge an **30** war nicht ausreichend, um NMR- oder IR-spektroskopische Untersuchungen durchzuführen, so daß als weitere direkte Analysenmethode EI- und FAB-Massenspektroskopie eingesetzt wurden (Tabelle 8). Das EI-Spektrum zeigt keinen Molekülpeak, jedoch mit hoher Intensität eine Reihe charakteristischer Fragmente des Clusters. Das Fragment mit der höchsten Masse läßt sich dem durch Abspaltung eines kompletten  $\text{TRIS}^{\text{Me}}$ -Liganden und eines I-Atoms entstandenen  $[\text{Cu}_6\text{I}_2(\text{TRIS}^{\text{Me}})]^+$  zuordnen. Durch sukzessiven Verlust von I- und Cu-Atomen, sowie Abspaltungen von  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}$ -Einheiten, lassen sich alle anderen Peaks erklären. Zwei unabhängig voneinander angefertigte FAB-Spektren zeigen hingegen deutlich einen intensitätsschwachen Molekülpeak mit seiner charakteristischen Isotopenverteilung (der Vergleich des Profile-Spektrums mit Computersimulation erbrachte vollkommene Übereinstimmung) jedoch keine weiteren Peaks charakteristischer Fragmente oberhalb von 700 amu. Die Resultate der massenspektroskopischen Untersuchungen untermauern somit die durch Röntgenstrukturanalyse ermittelte außergewöhnliche Struktur von **30**.

### 3.3.2 Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Au}(\text{BIS}^{\text{Et}})]_2$ (**27**)

Die Molekülstruktur von **27** im Kristall ist in Abbildung 15 wiedergegeben. Die vollständigen kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) wurden als „supplementary publication CCDC-147023“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt [131].

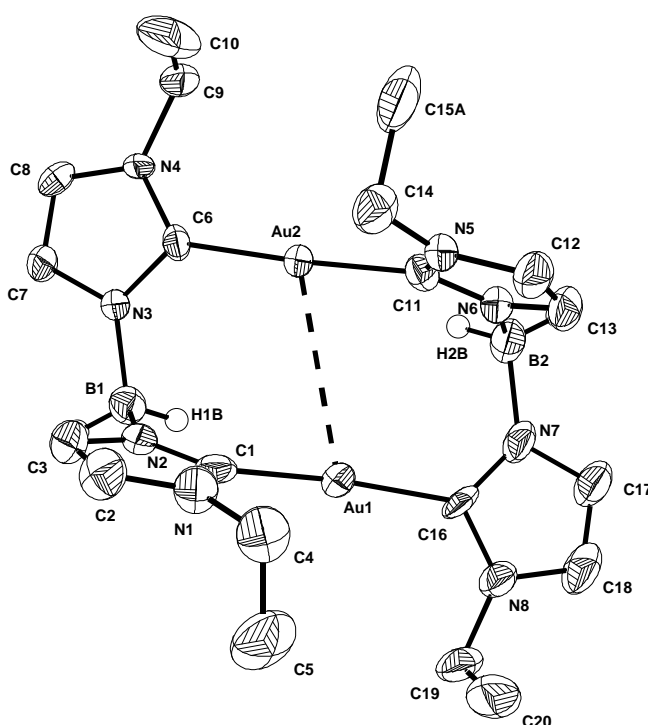


Abbildung 15: ORTEP-Zeichnung und Atombenennung von **27**. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen und die Schwingungsellipsoide repräsentieren 25% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit; ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Au2-C6 2.032(9), Au1-C1 2.01(1), C6-N3 1.37(1), N3-C7 1.38(1), C7-C8 1.33(2), C8-N4 1.37(1), N4-C6 1.34(1), N4-C9 1.46(1), C6-Au2-C11 174.6(4), N3-C6-N4 106.1(8), Au1-Au2 3.3610(7).

Die Tatsache, daß Au(I) eine lineare Koordination bevorzugt, verhindert die Bildung kleiner Ringe mit zweizähligen Chelat-Liganden. In der Koordinationschemie von Au(I) beobachtet man daher in solchen Fällen meist die Ausbildung dinuclearer Spezies. Die gebildeten Metallacyclen sind dabei mindestens 8-gliedrig, was gleichzeitig die am häufigsten beobachtete Ringgröße ist [162, 163]. Die spektroskopischen



Untersuchungen sprachen jedoch für die Ausbildung eines größeren Ringes, wofür es nur wenige Beispiele gibt. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß **27** einen 12-gliedrigen Dimetallacyclus in einer schraubenartig verdrehten *boat*-ähnlichen Konformation ausbildet. Eine ähnliche Struktur wurde für den dinuclearen Au(I)-Komplex mit zwei  $\mu_2$ - $\eta^1:\eta^1$ -Ylid-Liganden des Typs  $[\text{CH}_2\text{-PMe}_2\text{-BH}_2\text{-PMe}_2\text{-CH}_2]^-$  beschrieben [164], doch stellt **27** das erste Beispiel einer strukturell charakterisierten *N*-heterocyclischen Carben-Spezies dieses Koordinationstyps dar. Ferner ist lediglich die Struktur eines Dirhodium(I)-Komplexes mit einem die Metallzentren  $\mu_2$ - $\eta^1:\eta^1$ -verbrückend koordinierenden, methylenverbrückten Dicarben bekannt [43]. 10- oder gar 12-gliedrige Ringe führen hingegen durch ihre größere Flexibilität im allgemeinen zum Abbau von Ringspannungen und störender sterischer Wechselwirkungen, die durch die Koordination des Liganden verursacht werden. Als Folge der gewonnenen Flexibilität könnte somit die maximal mögliche Annäherung der beiden Goldatome begünstigt werden, denn für die typischen anziehenden inter- und intramolekularen Wechselwirkungen von Au-Atomen (sog. Auophilie) existieren neben einer Reihe struktureller Belege auch eingehende theoretische Untersuchungen [163, 180]. Die Frage, ob der „Biß“ eines zweizähnigen, verbrückenden Liganden die Metallatome eher zusammendrängt oder im Gegenteil, die durch die Auophilie hervorgerufene Tendenz zur transannularen Annäherung durch das Erzwingen einer bestimmten Koordinationsgeometrie eher behindert, ist nach wie vor Gegenstand von Kontroversen. Im Falle von **27** ist man geneigt, letztere Theorie zu bejahen, da der Au...Au-Abstand hier mit 3.3610(7) Å über 10% über dem typischen *intramolekularen* „magischen Abstand“ von  $3.00 \pm 0.25$  Å liegt, der in zahlreichen Strukturen von Dimetalla-Au(I)-Cyclen gefunden wurde. Zwar sind relativ lange Au...Au-Abstände auch für einige Strukturen anderer Dimetallacyclen berichtet worden, doch sind Abstände in der Größenordnung von 3.3 Å eher typisch für *intermolekular*-aurophile Wechselwirkungen, wie beispielsweise in den Au(I)-Isocyanid-Komplexen vom Typ Au(Cl)CNR (R = Mesityl, *o*-Xylyl) [181] bzw. den Au(I)-Biscarben-Spezies  $[\text{Au}\{\text{CN}(\text{H})\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{H})\}_2]^+$  (3.372(1) Å) [182] oder  $[\text{Au}\{\text{CN}(\text{Me})\text{C}=\text{CS}\}_2]^+$  (3.193(1) und 3.483(1) Å) [183]. Im Bis(4,6-dimethylpyrimidin-2-thiolatogold) [184] alterniert eine besonders lange *intermolekulare* Wechselwirkung von 3.544(1) Å mit einer deutlich kürzeren *intramolekularen* von 2.735 Å in einer gestapelten Anordnung der Moleküle im Kristall. Überraschenderweise lieferte im Gegensatz zu allen vorherigen Beispielen das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse des ebenfalls linearen

Au(I)-Biscarben-Komplexes  $[\text{Au}\{\text{CN}(\text{Me})\text{C}=\text{CN}(\text{Me})\}_2]^+$  keinerlei Hinweise auf Au...Au-Wechselwirkungen [185].

Die Au-C-Bindungslängen in **27** von 2.01 und 2.06 Å liegen ebenso wie die Bindungsparameter der koordinierten Imidazolin-2-yliden-Ringe im Bereich anderer strukturell untersuchter Au(I)-Dicarbenkomplexe [182, 183, 185]. Erwähnenswert sind die Aufweitungen der N-B-N-Winkel um ca. 5° auf 108.5(2)-109.5(9)° aufgrund der verbrückenden Natur des BIS<sup>R</sup>-Liganden in **27** gegenüber der chelatartigen Koordination in Molekülstrukturen der Verbindungen **11**, **12**, **15**, **17**, **18** und **20**.

### 3.3.3 Röntgenstrukturanalyse von $[\text{AuI}(\text{PPh}_3)_2]$

Die Molekülstruktur von  $[\text{AuI}(\text{PPh}_3)_2]$  (**AN**) im Kristall ist in Abbildung 16 wiedergegeben. Eine Zusammenstellung aller Bindungsparameter findet sich im Anhang dieser Arbeit. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse bestätigt die von Bowmaker et al. [166] gefundene trigonal planare Koordination des Metallzentrums in Bezug auf alle wichtigen Bindungsparameter wie Au-P mit 2.331(1) (2.333(2)), Au-I mit 2.759(1) (2.754(1)) Å, P-Au-P mit 131.86(6) (132.13(7)), sowie P-Au-I mit 114.07(3) (113.93(5))°.

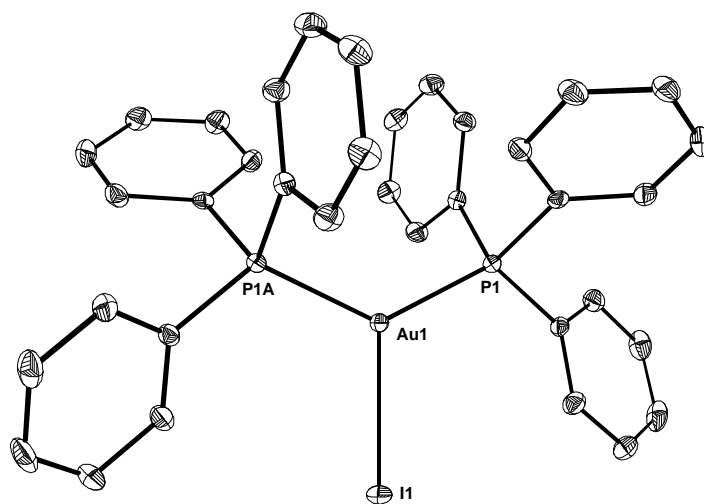
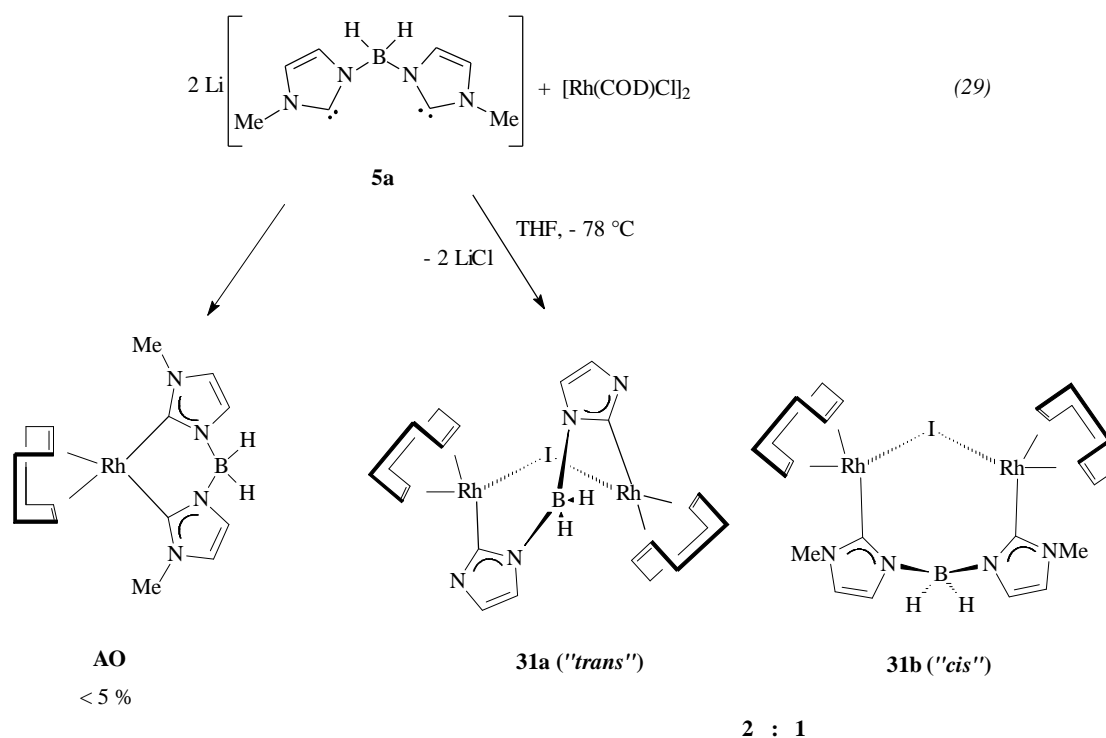


Abbildung 16: ORTEP-Zeichnung und Atombenennung von Bis(triphenylphosphan)gold(I)iodid (**AN**). Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen und die Schwingungsellipsoide repräsentieren 25% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit; ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Au1-P1 2.331(1), Au1-I1 2.7588(6), P1-Au(1)-P1A 131.86(6), P1-Au(1)-I1 114.07(3).

### 3.4 Synthese eines Dicarben-verbrückten Komplexes von Rh(I)

Zahlreiche Versuche durch Reaktion von in-situ erzeugten BIS<sup>R</sup>-Liganden **5a-7a** mit typischen metallorganischen Ausgangsverbindungen, wie beispielsweise dem zweikernigen, chlorverbrückten Rh(I)-Komplex [RhCl(COD)]<sub>2</sub> (COD = Cyclooctadien), potentiell katalytisch aktive Übergangsmetallkomplexe zu synthetisieren, führten stets zur Zersetzung der Edukte (Abscheidung von Metallspiegeln); die Isolierung definierter Produkte war nicht möglich. Wahrscheinlich kann dies auf unerwünschte Nebenreaktionen durch Reste an nicht umgesetzter Base (*n*-BuLi) zurückgeführt werden. Die in-situ-Deprotonierung mit diesem Reagenz ist im Fall von Metallprecursoren mit CH-aciden Liganden demnach ungeeignet.

Erst die Entwicklung des zweistufigen Syntheseverfahrens erschloß auch den Zugang zu solchen Metalledukten: Setzt man zuvor isoliertes [Li(BIS<sup>Me</sup>)] mit [RhCl(COD)]<sub>2</sub> im Verhältnis 1:1 in THF um, so kann ein allmählicher Farbwechsel der klaren Reaktionslösung von Gelb über Orange nach Tiefrot beobachtet werden. Beim Konzentrieren der Lösung auf ein Zehntel ihres ursprünglichen Volumens erfolgt die Abscheidung eines zitronengelben, mikrokristallinen Niederschlags, der auf einer D4-Fritte gesammelt wird (Gleichung 29). Die IR-, NMR- und massenspektroskopischen Untersuchungen zeigen, daß es sich hierbei um den zweikernigen heteroleptischen Rh(I)-Komplex **31** handelt, in dem der BIS<sup>Me</sup>-Ligand wiederum nicht chelatisierend, sondern verbrückend zwischen den Metallzentren als  $\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$ -Ligand auftritt. Der Ladungsausgleich zu einer Neutralverbindung und die koordinative Absättigung der Rh-Atome erfolgt durch eine Iodo-Brücke zwischen denselben. Dieser strukturelle Aufbau konnte durch zwei unabhängige Röntgenstrukturanalysen von Einkristallen mit unterschiedlichem Habitus bestätigt werden (vgl. Abbildung 19): Aus der Reaktionslösung konnten direkt gelborangefarbener Quader bzw. durch langsames Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine Lösung von **31** in THF nadelförmige Kristalle erhalten werden. Leider lieferten beide Messungen nur mäßige Datensätze, die keine eingehende Strukturdiskussion zulassen (siehe 3.4.2).



**31** ist ein luft- und wasserstabiler, mikrokristalliner, zitronengelber Festkörper, der sich lediglich in THF und halogenierten Lösungsmitteln mäßig löst. In Alkoholen und Diethylether ist er vollkommen unlöslich, und in DMSO, Aceton und Acetonitril tritt langsame Zersetzung ein. Bessere Löslichkeiten der Komplexe sind auch hier durch Verwendung von  $\text{BIS}^{\text{Et}}$  und  $\text{BIS}^{\text{iPr}}$  zu erwarten. Lösungen von **31** sind - im Gegensatz zum Feststoff - deutlich empfindlich gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit und bereits nach wenigen Stunden kann man die Abscheidung eines Rh-Spiegels beobachten. Unter Inertgas scheinen Lösungen von **31** hingegen uneingeschränkt stabil.

Wie in Abschnitt A2.5 dargelegt, finden Rh(I)-Carben-Komplexe breite Anwendung in der homogenen Katalyse und wurden als Katalysatoren neben der Hydrierung und Cyclopropanierungen von Olefinen vor allem für Hydrosilylierungen sowie Hydroformylierungen erfolgreich eingesetzt. Ebenso gibt es eine Vielzahl von Untersuchungen, in denen Rh(I)-Komplexe mit verschiedenen  $C_2$ -symmetrischen, zweizähligen *N*-Liganden [186] oder  $\beta$ -Diketonaten [187] als Katalysatoren für Hydrierungen unter besonders milden Bedingungen eingesetzt wurden.

### 3.4.1 Aufklärung zweier Isomere durch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen

Die mäßige Qualität der Datensätze von **31** kann mit großer Wahrscheinlichkeit auf Fehlordnungen, hervorgerufen durch eine *pseudo-cis/trans*-Isomerie in **31**, zurückgeführt

werden. An Hand von  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen und Modellüberlegungen in Zusammenarbeit mit Dipl.-Chem. Martina Prinz aus dem Arbeitskreis von Prof. W. A. Herrmann (Technische Universität München, Garching) konnte diese aufgeklärt werden:

Für den bidentaten Carbenliganden in **31** sind folgende Signale in  $d^8$ -THF zu beobachten: im Bereich von  $d$  7.20 bis  $d$  7.07 insgesamt 4 Signale für die olefinischen Protonen im Verhältnis 2:1:1:2, sowie bei  $d$  4.13 und  $d$  3.98 je ein Singulett für die *N*-gebundenen Methylgruppen im Verhältnis 3:6 (Abbildung 17).

Darüberhinaus können bei  $d$  6.84 und  $d$  6.67 zwei weitere olefinische und bei  $d$  3.66 ein zugehöriges aliphatisches Signal (Verhältnisse untereinander 1:1:3 bzw. 2:2:6) sehr niedriger Intensität einer wahrscheinlich weiteren carbenoiden Spezies registriert werden. Bezogen auf das Hauptprodukt haben diese lediglich einen Anteil von unter 5% und könnten eventuell einen spektroskopischen Hinweis auf die Bildung des eigentlich als Hauptprodukt erwarteten, ebenfalls neutralen und monomeren  $[\text{Rh}(\text{BIS}^{\text{Me}})(\text{COD})]$ -Komplexes **AO** mit chelatisierender Koordination des Liganden sein. Da jedoch die massenspektroskopische Untersuchung von Einkristallen von **31** als eines der Hauptfragmente einen Peak mit exakt der Molekülmasse von **AO** liefert, muß diese Beobachtung als der bislang einzige Hinweis für die Existenz von **AO** gewertet werden (vgl. 3.5). Eine Abtrennung durch Waschen mit verschiedenen Lösungsmitteln war nicht möglich und deutet auf ein identisches Lösungsverhalten der beiden Spezies hin. Es sei an dieser Stelle angemerkt, daß bislang mit  $[\text{Rh}\{\text{CN}(\text{Me})\text{C}=\text{CN}(\text{Me})\}_2(\text{COD})]$  in der Literatur nur ein Dicarben-Rh(I)-Komplex mit zwei einzähnigen Liganden beschrieben worden ist [53].

Grundsätzlich sind für **31** zwei Strukturen denkbar: eine Art *cis*- (**31b**) und eine Art *trans*-Anordnung (**31a**) der Carbene versus der Rh-I-Rh-Brücke. Wie ein Modell der Verbindung zeigt, ist das „*trans*“-Isomere mit eher senkrecht zueinander angeordneten Rh(I)-Koordinationsebenen weniger gespannt als das „*cis*“-Isomere mit parallel liegenden. Zudem wurde in der Kristallstrukturanalyse eine „*trans*“-Anordnung gefunden (Abbildung 19). Deshalb liegt die Vermutung nahe, daß die Verbindung in Lösung als Gemisch der *cis/trans*-Isomeren im Verhältnis 1:2 vorliegt.

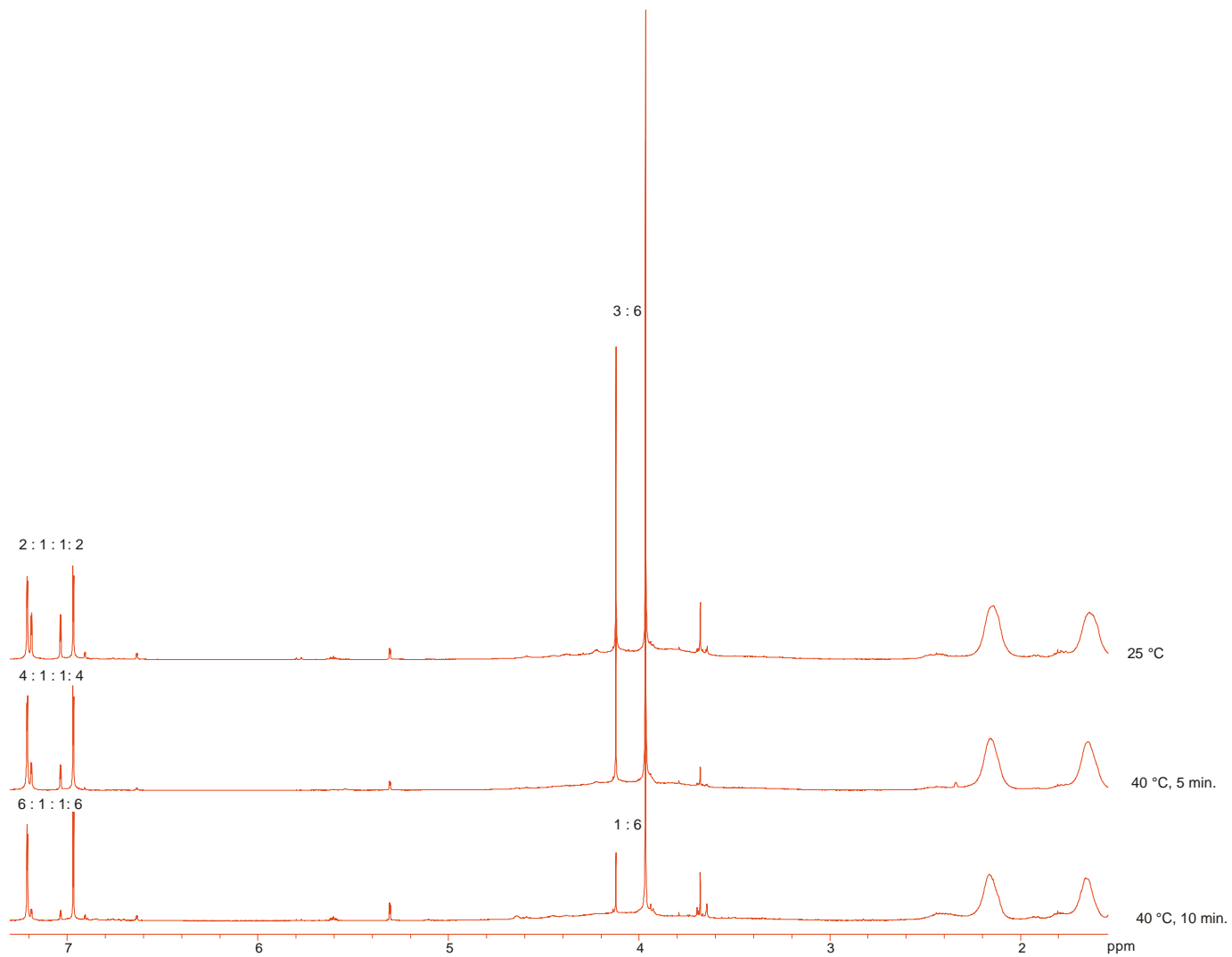


Abbildung 17:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $[\{\text{Rh}(\text{COD})\}_2(\text{BIS}^{\text{Me}})\text{I}]$  **31** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in Abhängigkeit der Erwärmungsdauer auf  $40^\circ\text{C}$ .

Schon das leichte Erwärmen der Proben für wenige Minuten, um eine höhere Löslichkeit zu bewirken, führt dazu, daß sich das Verhältnis auf 1:4 bzw. 1:6 zugunsten der thermodynamisch stabileren *trans*-Spezies (**31a**) ändert. Beim erneuten Abkühlen auf Raumtemperatur bleibt das Verhältnis dann unverändert.

Da beide Isomere miteinander im Gleichgewicht stehen, können bei Raumtemperatur lediglich gemittelte Signale für die Protonen des COD-Liganden beobachtet werden: ein stark verbreitertes Signal (flacher Berg) im Bereich von  $\delta$  5.0 bis  $\delta$  3.0 für die olefinischen Protonen und je ein breites Signal bei  $\delta$  2.16 und  $\delta$  1.64 für die Methylenprotonen. Durch Temperaturniedrigung auf  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $d^8$ -THF) können für die beiden Isomeren im  $^1\text{H-NMR}$ -Zeitfenster die jeweils zugehörigen Signalsätze erhalten werden (Abbildung 18): Es wird eine Aufspaltung der COD-Signale beobachtet, wobei das Gesamtintegral der Multipletts abzüglich der  $\text{BH}_2$ - und Lösungsmittelsignale im Bereich von  $\delta$  5.0 bis  $\delta$  3.0 ppm - wie erwartet -  $8+4$  (*trans* + *cis*) Protonen entspricht (für die olefinischen Protonen der beiden Isomeren) und das Gesamtintegral der Multipletts im Bereich von  $\delta$  2.50 bis  $\delta$  1.30 - wie erwartet -  $16+8$  (*trans* + *cis*) Protonen entspricht (für die Methylenprotonen der beiden Isomeren). Eine Zuordnung der Signale zu den Isomeren ist wegen Überlagerung der Signale lediglich durch Aufnahmen eines  $^1\text{H}, ^1\text{H-COSY}$ -Spektrums denkbar. Fraglich ist, ob die Auflösung der Kreuzpeaks in Anbetracht der geringen Löslichkeit von **31** möglich ist.

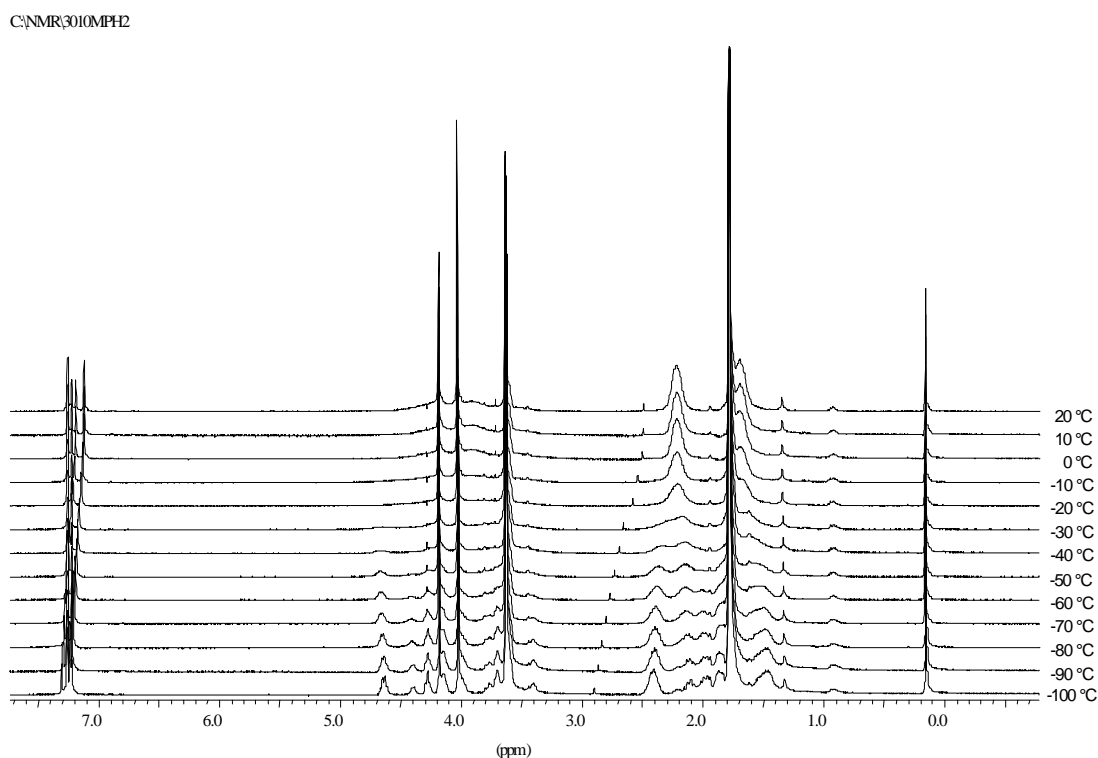


Abbildung 18:  $^1\text{H-NMR}$  in  $d^8$ -THF von **31**, Temperaturmeßreihe von  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Die Signale der hydridischen Protonen der B-Brücke, die, wie der Vergleich mit anderen spektroskopischen Daten von BIS<sup>R</sup>-Verbindungen zeigt (vgl. Tabelle 7), ebenfalls im Bereich von  $\delta$  3.0 bis  $\delta$  5.0 zu erwarten sind, konnten aufgrund der Signalverbreiterung nicht identifiziert werden. Die Brücke wurde deshalb <sup>11</sup>B-NMR-spektroskopisch untersucht. Bei Raumtemperatur wird ein gemittelttes Signal bei  $\delta$  -7.07 beobachtet. Bei Temperaturenniedrigung bis -93 °C wurde lediglich eine Verbreiterung des Signals beobachtet, die mit einer geringfügigen Tieffeldverschiebung einhergeht. Eine Trennung der Signale der beiden Isomeren ist im Rahmen des <sup>11</sup>B-NMR Zeitfensters sowie der verwendeten Lösungsmittel nicht möglich.

### 3.4.2 Röntgenstrukturanalyse des dinuclearen $[\{\text{Rh}(\text{COD})\}_2(\text{BIS}^{\text{Me}})\text{I}]$ (**31**)

Die Molekülstruktur von **31**, das in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* kristallisiert, ist in Abbildung 19 wiedergegeben. Eine große Restelektronendichte konnte keinem Element in chemisch vernünftiger Art und Weise zugeordnet werden. Das Bor-Atom wurde aufgrund des sehr kleinen Isothermalparameters nur isotrop verfeinert. Eine Zusammenstellung aller Bindungsparameter findet sich im Anhang dieser Arbeit.

Die schlechte Qualität der Struktur, die wahrscheinlich auf partielle Fehlordnungen in den untersuchten Kristallen zurückgeführt werden kann, läßt keine eingehende Diskussion der Bindungsparameter zu. Dennoch bestätigt das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse das Vorliegen einer neutralen, dinuclearen, asymmetrisch durch ein I-Atom und den BIS<sup>Me</sup>-Liganden verbrückten Rh(I)-Spezies. Projiziert man das Molekül auf eine zweidimensionale Ebene, so findet man - idealisiert - zueinander nahezu senkrecht stehende N-B-N und Rh-I-Rh-Achsen, die Teil eines stark verdrillten 8-gliedrigen C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>BIRh<sub>2</sub>-Ringsystems in einer mit dem *trans*-Cycloocten vergleichbaren *twisted*-Konfiguration (entsprechend **31a**) sind. Die gestörte quadratisch planare Koordination der Rh-Atome wird durch je zwei COD-Liganden abgeschlossen. Alle Bindungsabstände der Rh-Atome zu den COD-C-, den Carben-C- und I-Atomen stehen im Rahmen der Fehlergrenzen (3 $\sigma$ ) in guter Übereinstimmung mit den wenigen anderen strukturell charakterisierten, heteroleptischen Rh-COD-Carben-Komplexen einzähniger und ethylenverbrückter Dicarben-Liganden [53, 188]. Das gleiche gilt für die Bindungsparameter der koordinierten Heterocyclen. Erwähnenswert ist die aufgrund der asymmetrischen Verbrückung der beiden Metallzentren erhebliche Aufweitung des N-B-N-Winkels um über 20° gegenüber **27** auf fast 130°, was eine erhebliche Abweichung vom



idealen Tetraederwinkel am B-Atom darstellt und hier zum erstenmal beobachtet werden konnte.

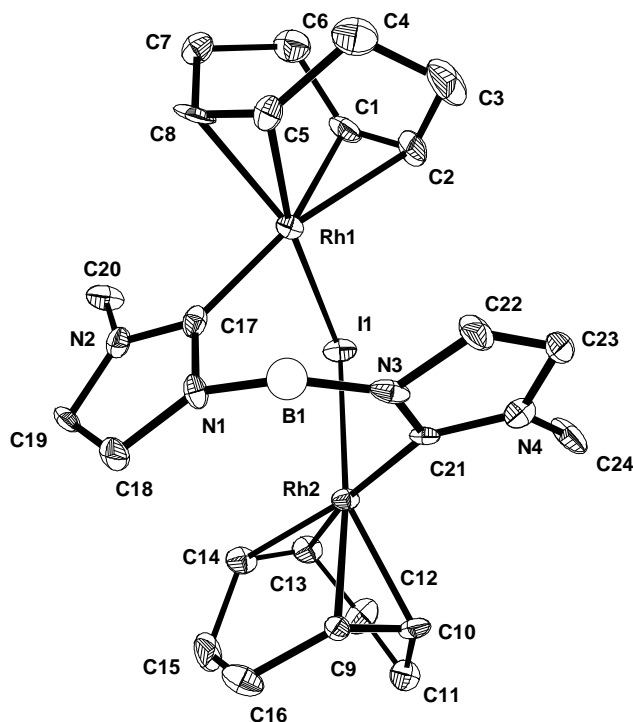


Abbildung 19: ORTEP-Zeichnung und Atombenennung von **31**. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen und die Schwingungsellipsoide repräsentieren 25% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit; ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Rh1-C17 2.01(2), Rh2-C21 2.02(2), Rh1-I1 2.693(2), Rh1-I1 2.712(2), Rh1-C1 2.18(2), Rh2-C10 2.11(2), C17-N1 1.37(2), N1-C18 1.36(2), C18-C19 1.37(3), C19-N2 1.36(2), N2-C17 1.36(2), B1-N1 1.47(2), N1-B1-N3 133.6(1), Rh1-I1-Rh2 99.56(6), N1-C17-N2 104.3(2), N3-C21-N4 107.0(1).

### 3.4.3 Untersuchungen zur katalytischen Aktivität

Ebenfalls in Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis von Prof. Dr. W. A. Herrmann (TU München, Garching) wurde die erhaltene Mischung von **31a,b** auf ihre katalytische Aktivität in Hydroformylierungsreaktionen untersucht. Dabei zeigt **31a,b** eine um das 10-fache höhere Aktivität als ein klassischer Wilkinson-Katalysator wie  $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  bzw. ein erst kürzlich von Crudden [80] publizierter Wilkinson analoger Carben-Phosphan-Komplex  $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{L}$  ( $\text{L} = \{\text{CN}(\text{Mes})\text{CH}=\text{CHN}(\text{Mes})\}$ ). Weitere Einzelheiten hierzu finden sich in [152].

### 3.5 Spektroskopische Untersuchungen der BIS<sup>R</sup>-Komplexe

Die spektroskopischen Daten der Verbindungen **11-21**, **26-29** und **31** sind in Tabelle 6, Tabelle 7 und Tabelle 8 zusammengestellt. Von den Verbindungen **23-25** konnten nur einzelne Kristalle massenspektroskopisch untersucht werden (vgl. 3.2); auf die Wiedergabe der spektroskopischen Daten (IR, NMR) der als Rohprodukte erhaltenen, präparativ nicht trennbaren Gemische, wird verzichtet.

Die IR-spektroskopischen Daten aller dargestellten Komplexe zeigen gegenüber den Imidazoliumsalzen **5-7** dieselben charakteristischen Veränderungen in mehr oder weniger ausgeprägter Weise. Somit kann bereits aus dem Spektrum des Rohprodukts eine erste Aussage über eine erfolgte carbenoide Koordination des BIS<sup>R</sup>-Liganden getroffen werden. Signifikant sind einerseits die  $\nu(\text{BH})$ -Streckschwingungen, die um bis zu  $90\text{ cm}^{-1}$  zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben werden und in keinem Fall oberhalb von  $2400\text{ cm}^{-1}$  zu liegen kommen. Die Verschiebung ist bei den Komplexen **16-21** und **26-29** weniger stark ausgeprägt als bei den Tetracarben-Komplexen **11-15**. Andererseits kommt es im Bereich der  $\nu(\text{CH})$ -Schwingungen zu einer typischen Umkehrung der Bandenintensitäten: Aus den starken Schwingungen bei  $3095\text{-}3065\text{ cm}^{-1}$  in **5-7** entsteht bei Komplexbildung eine intensitätsschwächere Doppelbande bei  $3160\text{-}3110\text{ cm}^{-1}$ , wohingegen die schwachen Banden zwischen  $2945\text{-}2785\text{ cm}^{-1}$  von deutlich stärkeren bei  $2980\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$  abgelöst werden. Im Falle von **31** kommt es zusätzlich zu einer Überlagerung mit den typischen  $\nu(\text{CH})$ -Banden des COD-Liganden mit Schwerpunkt bei  $2827\text{ cm}^{-1}$ . Dieser grundsätzliche Sachverhalt wird exemplarisch an Hand der IR-Spektren von **5** (Abbildung 20) und **26** (Abbildung 21) verdeutlicht. Ferner sind noch die schwachen  $\nu(\text{N}\approx\text{C}\approx\text{N})$ -Streckschwingungen um  $1550\text{ cm}^{-1}$  [68] und die auffälligen, sehr starken Banden um  $1430$  und  $1180\text{ cm}^{-1}$  unbekanntem Ursprungs zu nennen, die jedoch charakteristisch für den die BIS<sup>R</sup>-Liganden sind [108].

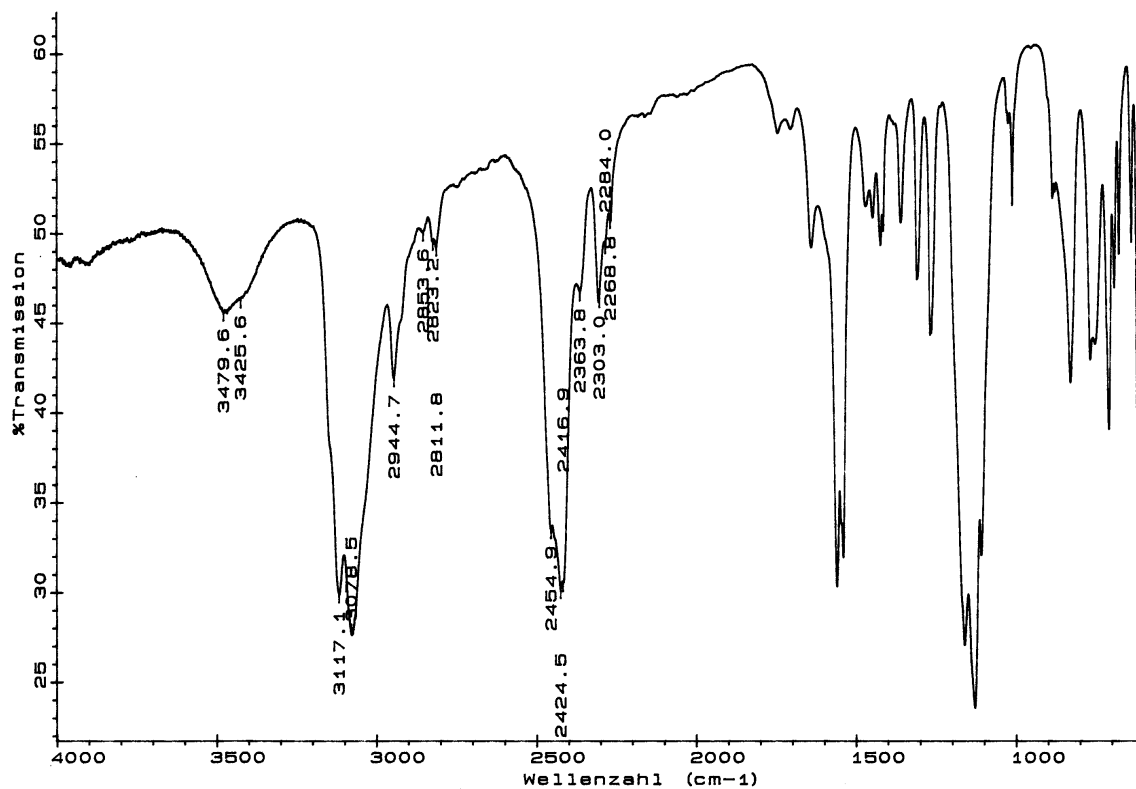
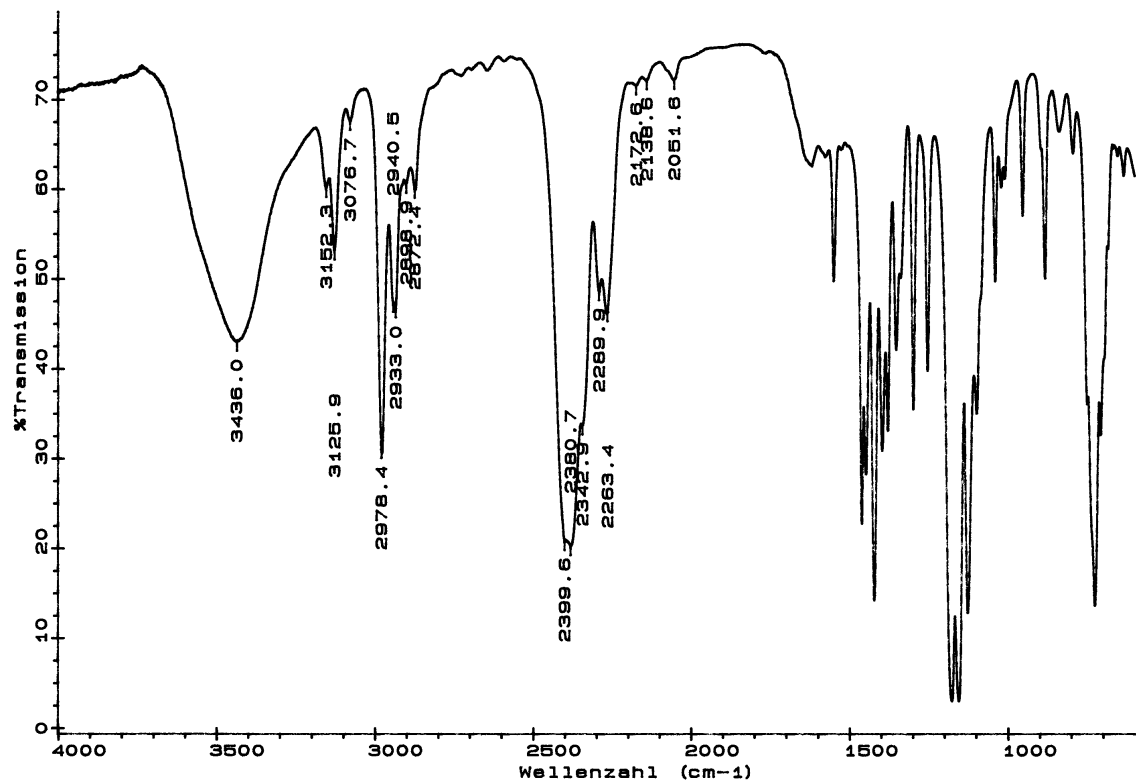
Abbildung 20: IR-Spektrum (KBr) von  $[\text{H}_2\text{BIS}^{\text{Me}}]\text{I}$  5.Abbildung 21: IR-Spektrum (KBr) von  $[\text{BIS}^{\text{Me}}\text{Au}]_2$  26.

Tabelle 6. Ausgewählte IR-Daten der Verbindungen **11- 31** (cm<sup>-1</sup>) (KBr)

Verbindung	n(CH)	n(BH)	andere
<b>11</b>	3150m, 3123m, 2944m	2334vs, 2242m	1556w, 1447vs, 1191vs
<b>12</b>	3156m, 3130m, 2977s	2360vs, 2260m	1541w, 1423vs, 1182vs
<b>13</b>	3163m, 3130m, 2977vs	2362vs, 2258m	1542w, 1424vs, 1186vs
<b>14</b>	3119vs, 2951vs, 2877vs, sh	2357vs, 2245m,sh	1554m, 1451vs, 1190vs
<b>15</b>	3158m, 3127m, 2972s	2357s, 2265m	1597s, 1547w, 1427vs, 1184vs
<b>16</b>	3130m, 3076m, 2971s	2393s, 2267w	1533m, 1452vs, 1186vs
<b>17</b>	3136m, 3106m, 2967vs	2385vs, 2267m	1552w, 1421vs, 1182vs
<b>18</b>	3116m, 2971vs, 2877m	2390s, 2258m	1540w, 1424s, 1186vs
<b>19</b>	3126m, 2922vs, 2849vs	2385, 2273w	1548w, 1454vs, 1188vs
<b>20</b>	3109m, 3132m, 2966vs	2388vs, 2273m	1543w, 1422vs, 1184vs
<b>21</b>	3124m, 2961vs	2395s, 2261w	1540w, 1427vs, 1184s
<b>26</b>	3146w, 3124w, 2937m	2387vs, 2292w,sh	1550m, 1448vs, 1154vs
<b>27</b>	3152w, 3125m, 2978s	2400vs, 2263s,sh	1549m, 1421vs, 1154vs
<b>28</b>	3163w, 3123w, 2977vs	2386vs, 2286m,sh	1546w, 1425m, 1153vs
<b>29</b>	3123m, 2944m	2391vs, 2277w,sh	1536w, 1444vs, 1148 vs
<b>31</b>	3126w, 2874vs, 2827vs	2341vs, 2258s,sh	1441s, 1186vs

In den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren treten die interessantesten Resonanzen für das Carben-Kohlenstoffatom (C2) im typischen Tieffeldbereich elektronenreicher Carbene von **d** 160-180 auf. Die Signale für an Pt gebundene C2-Atome liegen dabei generell etwas niedriger als die für Pd-Spezies. Ferner sind die C2-Resonanzen in Komplexen mit chelatartigen Liganden ca. 10 ppm niedriger als in analogen Dicarbenkomplexen einzelner *N*-heterocyclischer Carbene [50]. Die Signale der C2-Atome in den Komplexen **26-29** sind

mit  $\delta$  188 bzw  $\delta$  180 in der gleichen Größenordnung wie für vergleichbare Komplexe in der Literatur beschrieben [158, 159]. Für **31** liegt die C2-Verschiebung hingegen um rund 10 ppm niedriger als in bekannten Komplexen, während die  $^1J(^{103}\text{Rh}-^{13}\text{C})$ -Kopplung ( $J = \frac{1}{2}$ ) mit 46 Hz der Erwartung entspricht [188]. In einigen Pt-Komplexen kann für die C2-Signale das durch  $^{195}\text{Pt}$ -Kopplungen ( $J = \frac{1}{2}$ ) und zusätzliche  $^{31}\text{P}$ -*cis/trans*-Kopplungen ( $J = \frac{1}{2}$ ) erzeugte theoretisches Maximum von 8 Signalen beobachtet werden. Die chemischen Verschiebungen der Signale liegen mit  $\delta$  168-169 für die Percarben-Komplexe und  $\delta$  152-158 für die gemischten Phosphan-/Carben-Derivate im erwarteten Bereich [68].

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **12** und **15** lassen mit breiten symmetrischen Signalen zwischen  $\delta$  3.2-3.6 Rückschlüsse auf eine chemische Nichtäquivalenz der Methylen-Protonen (diastereotope H-Atome) in den *N*-Alkyl-Substituenten zu, die wahrscheinlich auf eingeschränkte Rotation zurückzuführen ist (Abbildung 22). Bei den Signalen dürfte es sich somit um überlappende Quartette eines  $\text{ABX}_3$ -Spinsystems handeln. Rechnergestützte Spektrensimulationen untermauern diese These [189]. Ebenso werden für die Methylgruppen der *i*Pr-Substituenten in **13** zwei unabhängige Dubletts beobachtet, die auf die gleiche Weise erklärt werden können. Die komplette Aufspaltung in drei oder sogar vier unabhängige Multipletts für jedes Methylen-Proton in den Verbindungen **17** und **20** ist andererseits die logische Konsequenz der Chiralität dieser Verbindungen, die durch die starre, aus der Koordinationsebene herausragende *boat*-Konfiguration des  $\text{BIS}^{\text{R}}$ -Liganden verursacht wird (vgl. 3.2.1).

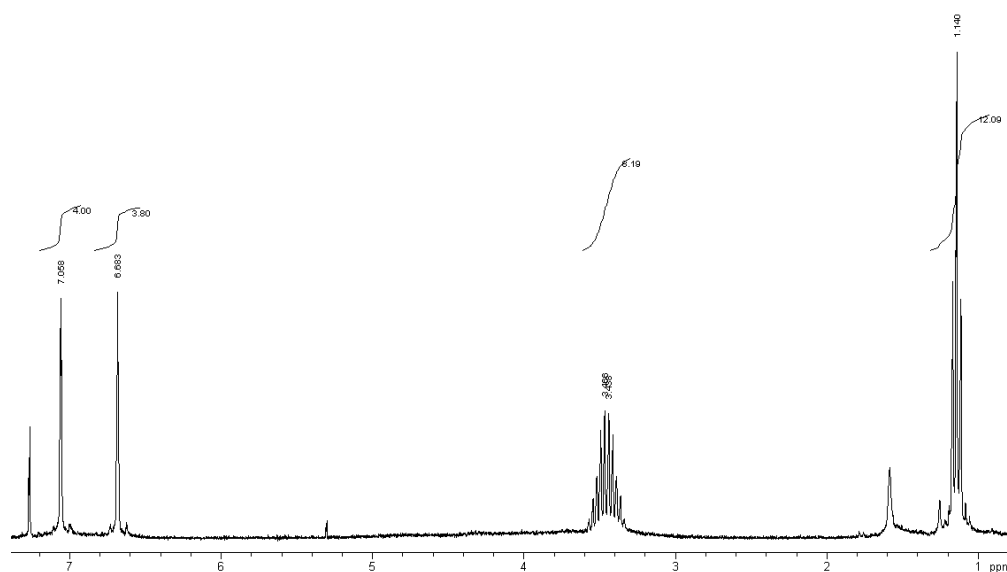


Abbildung 22:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Pd}(\text{BIS}^{\text{Et}})_2]$  **12**.

Tabelle 7.  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten der Verbindungen **11-31**<sup>a</sup>

Verbindung	Solvens	$^1\text{H}$ -NMR	$^{13}\text{C}$ -NMR	$^{11}\text{B}$ -NMR & $^{31}\text{P}$ -NMR
<b>11</b>	$\text{CDCl}_3$	3.17 (s, 12H, $\text{CH}_3$ ), 3.5 (br, 4H, B-H), 6.68 (d, 4H, $\text{HC}=\text{CH}$ ), 7.06 (d, 4H, $\text{HC}=\text{CH}$ )	35.9 ( $\text{CH}_3$ ), 119.0, 125.2 ( $\text{HC}=\text{CH}$ ), 176.6 (C2)	-7.55 (s, $\underline{\text{B}}$ -H)
<b>12</b>	$\text{CDCl}_3$	1.14 (t, 12H, $\text{CH}_3$ ), 3.45 (m, 8H, $\text{CH}_2$ ), 3.5 (br, 4H, B-H), 6.68 (d, 4H, $\text{HC}=\text{CH}$ ), 7.06 (d, 4H, $\text{HC}=\text{CH}$ )	16.6 ( $\text{CH}_3$ ), 44.12 ( $\text{CH}_2$ ), 117.7, 125.0 ( $\text{HC}=\text{CH}$ ), 176.4 (C2)	-7.61 (s, $\underline{\text{B}}$ -H)
<b>13</b>	$\text{CDCl}_3$	1.11 (m, 24H, $\text{CH}_3$ ), 4.03 (m, 4H, CH), 3.6 (br, 4H, B-H), 6.69 (d, 4H, $\text{HC}=\text{CH}$ ), 7.04 (d, 4H, $\text{HC}=\text{CH}$ )	21.3, 25.8 ( $\text{CH}_3$ ), 50.44 ( $\text{CH}_2$ ), 113.5, 125.0 ( $\text{HC}=\text{CH}$ ), 177.1 (C2)	-7.26 (s, $\underline{\text{B}}$ -H)
<b>14</b>	$\text{CDCl}_3$	3.12 (s, 12H, $\text{CH}_3$ ), 3.8 (br, 4H, B-H), 6.69 (d, 4H, $\text{HC}=\text{CH}$ ), 7.02 (d, 4H, $\text{HC}=\text{CH}$ )	34.8 ( $\text{CH}_3$ ), 119.4, 124.4 ( $\text{HC}=\text{CH}$ ), 169.9 (C2)	-8.07 (s, $\underline{\text{B}}$ -H)
<b>15</b>	$d^6$ -DMSO	1.04 (t, 12H, $\text{CH}_3$ ), 3.22 (m, 4H, $\text{CH}_2$ ), 3.50 (m, 4H, $\text{CH}_2$ ), 3.8 (br, 4H, B-H), 7.07 (d, 4H, $\text{HC}=\text{CH}$ ), 6.99 (d, 4H, $\text{HC}=\text{CH}$ )	16.5 ( $\text{CH}_3$ ), 44.2 ( $\text{CH}_2$ ), 120.5, 125.5 ( $\text{HC}=\text{CH}$ ), 168.8 (C2)	-7.55 (s, $\underline{\text{B}}$ -H)
<b>16</b>	$\text{CDCl}_3$	1.08 (dt, 9H, $\text{P}(\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 1.85 (m, 6H, $\text{P}(\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 3.5 (br, 2H, B-H), 3.69 (s, 3H, $\text{CH}_3$ ), 3.84 (s, 3H, $\text{CH}_3$ ), 6.62 (s, 1H, $\text{HC}=\text{CH}$ ), 6.94 (s, 1H, $\text{HC}=\text{CH}$ ), 7.70 (s, 1H, $\text{HC}=\text{CH}$ ), 7.05 (s, 1H, $\text{HC}=\text{CH}$ )	8.3 ( $\text{P}(\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 17.4 (d, $\text{P}(\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 36.8, 39.9 ( $\text{CH}_3$ ), 119.6, 119.9 (d), 125.2 (d), 126.7 ( $\text{HC}=\text{CH}$ ), (C2) n. a.	-7.18 (s, $\underline{\text{B}}$ -H) 11.39 (s, $\text{PEt}_3$ )
<b>17</b>	$\text{CDCl}_3$	1.16 (dt, 9H, $\text{P}(\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 1.40 (dt, 6H, $\text{CH}_3$ ), 1.93 (m, 6H, $\text{P}(\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 3.6 (br, 2H, B-H), 3.98 (m, 1H, $\text{CH}_2$ ), 4.23 (m, 2H, $\text{CH}_2$ ), 4.61 (m, 1H, $\text{CH}_2$ ), 6.74 (s, 1H, $\text{HC}=\text{CH}$ ), 6.79 (s, 1H, $\text{HC}=\text{CH}$ ), 7.04 (s, 1H, $\text{HC}=\text{CH}$ ), 7.13 (s, 1H, $\text{HC}=\text{CH}$ )	8.3 ( $\text{P}(\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 16.9, 17.1 ( $\text{CH}_3$ ), 17.4 (d, $\text{P}(\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 44.8, 46.3 ( $\text{CH}_2$ ), 117.6, 117.8 (d), 125.2 (d), 126.6 ( $\text{HC}=\text{CH}$ ), 165.6, 167.3 (C2)	-7.53 (s, $\underline{\text{B}}$ -H) 11.24 (s, $\text{PEt}_3$ )
<b>18</b>	$\text{CDCl}_3$	1.07 (dt, 9H, $\text{P}(\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 1.51 (d, 3H, $\text{CH}_3$ ), 1.53 (d, 3H, $\text{CH}_3$ ), 1.85 (m, 6H, $\text{P}(\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 4.0 (br, 2H, B-H), 4.55 (m, 1H, CH), 5.33 (m, 1H, CH), 6.68 (t, 1H, $\text{HC}=\text{CH}$ ), 6.74 (d, 1H, $\text{HC}=\text{CH}$ ), 6.98 (t, 1H, $\text{HC}=\text{CH}$ ), 7.05 (d, 1H, $\text{HC}=\text{CH}$ )	8.3 ( $\text{P}(\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 17.5 (d, $\text{P}(\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 21.1, 23.1, 24.7, 26.2 ( $\text{CH}_3$ ), 51.0, 52.1 (CH), 114.1, 114.3 (d), 125.5 (d), 126.4 ( $\text{HC}=\text{CH}$ ), 165.3, 165.6, 165.7, 166.9 (C2)	-7.67 (s, $\underline{\text{B}}$ -H) 10.83 (s, $\text{PEt}_3$ )

<b>19</b>	CDCl <sub>3</sub>	1.1 (dt, 9H, P(CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 1.89 (m, 6H, P(CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 3.4 (br, 2H, B-H), 3.65 (d, 3H, CH <sub>3</sub> ), 3.85 (d, 3H, CH <sub>3</sub> ), 6.64 (m, 1H, HC=CH), 6.69 (m, 1H, HC=CH), 6.90 (m, 1H, HC=CH), 6.98 (m, 1H, HC=CH)	8.1 (d, P(CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 17.4 (m, P(CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 36.7, 39.3 (CH <sub>3</sub> ), 118.8, 120.0 (d), 125.9 (d), 126.7 (HC=CH), (C2) n. a.	-7.67 (s, B-H) 3.75 (t, <sup>1</sup> J(P-Pt) = 1149 Hz), PEt <sub>3</sub>
<b>20</b>	CDCl <sub>3</sub>	1.06 (dt, 9H, P(CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 1.27 (t, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.33 (t, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.93 (m, 6H, P(CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 3.3 (br, 2H, B-H), 3.77 (m, 1H, CH <sub>2</sub> ), 4.11 (m, 1H, CH <sub>2</sub> ), 4.22 (m, 1H, CH <sub>2</sub> ), 4.50 (m, 1H, CH <sub>2</sub> ), 6.70 (m, 2H, HC=CH), 6.93 (s, 1H, HC=CH), 6.98 (d, 1H, HC=CH)	8.2 (d, P(CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 16.6 (d, P(CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 16.7, 17.2 (CH <sub>3</sub> ), 17.4 (d, P(CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 44.6, 45.7 (CH <sub>2</sub> ), 116.8, 117.8 (d), 124.8 (d), 125.9 (HC=CH), 152.4 (m), 158.8 (m) (C2)	-7.75 (s, B-H) 2.86 (t, <sup>1</sup> J(P-Pt) = 1147 Hz), PEt <sub>3</sub>
<b>21</b>	CDCl <sub>3</sub>	1.09 (m, 9H, P(CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 1.50 (d, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.52 (d, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.93 (m, 6H, P(CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 3.4 (br, 2H, B-H), 4.67 (m, 1H, CH), 5.35 (m, 1H, CH), 6.70 (t, 1H, HC=CH), 6.72 (d, 1H, HC=CH), 6.94 (t, 1H, HC=CH), 6.98 (d, 1H, HC=CH)	b	-8.39 (s, B-H) 2.19 (t, <sup>1</sup> J(P-Pt) = 1146 Hz), PEt <sub>3</sub>
<b>26</b>	CDCl <sub>3</sub>	3.74 (s, 12H, CH <sub>3</sub> ), 3.9 (br, 4H, B-H), 6.75 (d, 4H, HC=CH), 7.01 (d, 4H, HC=CH)	40.0 (CH <sub>3</sub> ), 121.6, 125.9 (HC=CH), 188.2 (C2)	-8.14 (s, B-H)
<b>27</b>	CDCl <sub>3</sub>	1.37 (t, 12H, CH <sub>3</sub> ), 4.13 (q, 8H, CH <sub>2</sub> ), 4.0 (br, 4H, B-H), 6.78 (d, 4H, HC=CH), 7.01 (d, 4H, HC=CH)	17.0 (CH <sub>3</sub> ), 45.1 (CH <sub>3</sub> ) 117.7, 125.9 (HC=CH), 187.7 (C2)	-8.10 (s, B-H)
<b>28</b>	CDCl <sub>3</sub>	1.37 (s, 12H, CH <sub>3</sub> ), 1.39 (s, 12H, CH <sub>3</sub> ), 4.13 (q, 8H, CH <sub>2</sub> ), 4.0 (br, 4H, B-H), 5.02 (m, 4H, CH), 6.81 (d, 4H, HC=CH), 7.00 (d, 4H, HC=CH)	23.7, 23.9 (CH <sub>3</sub> ), 51.5 (CH) 114.1, 114.5, 125.9, 126.3 (HC=CH), 187.1, 187.5 (C2)	-6.94 (s, B-H)
<b>29</b>	d <sup>6</sup> -DMSO	3.61 (s, 12H, CH <sub>3</sub> ), 3.6 (br, 4H, B-H), 6.97 (d, 4H, HC=CH), 7.07 (d, 4H, HC=CH)	35.5 (CH <sub>3</sub> ), 123.7, 127.8 (HC=CH), 180.7 (C2)	b
<b>31</b>	d <sup>8</sup> -THF	1.64 (12H, aliph. COD), 2.16 (12H, aliph. COD), 3.98 (s, 6H, CH <sub>3</sub> ), 4.0 (br, olef. COD, B-H), 7.07 (d, 2H, HC=CH), 7.20 (d, 2H, HC=CH)	38.2 (CH <sub>3</sub> ), 82.4, 82.5 (COD), 86.9, 87.1 (COD), 119.9, 127.8 (HC=CH), 176.7 (t, C2, <sup>1</sup> J(Rh-C) = 45.8 Hz)	-7.07 (s, B-H)

<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen, **d**, in ppm (Tiefeld) gegenüber dem Solvens als internen Standard für <sup>1</sup>H- (399.8 MHz) und <sup>13</sup>C- (100.5 MHz) NMR sowie BF<sub>3</sub>\*Et<sub>2</sub>O als externen Standard für <sup>11</sup>B-NMR (86.7 MHz) und 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als externen Standard für <sup>31</sup>P-NMR (161.8 MHz). <sup>b</sup> nicht gemessen.

Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten der Komplexe zeigen typische Verschiebungen von 2 ppm zu tieferem Feld gegenüber den Imidazoliumsalzen **5-7** und widerspiegeln damit die Ergebnisse der IR-spektroskopischen Untersuchungen. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren zeigen, abgesehen von den intensiven P/Pt-Kopplungen in **19-21**, wenig informative Singulets.

Zur Charakterisierung der erhaltenen Komplexe erwies sich die Massenspektroskopie (EI) als besonders hilfreich. So erhält man von allen synthetisierten Verbindungen Molekülpeaks, im Falle von **14**, **15** und **28** sogar mit der stärksten Intensität. Die Fragmentierung erfolgt bei den Verbindungen **11-15**, **16-21** und **26-29** nach einem einheitlichen Schema und läßt so Rückschlüsse auf den jeweils zugrundeliegenden Strukturtyp zu. Typische Fragmentierungsschritte sind der Verlust von *N*-Alkylresten, *N*-alkylierten Heterocyclen unter gleichzeitiger B-N- und Metall-C-Bindungsspaltung (**11-15**), Verlust von Phosphan- und Halogen-Substituenten (**16-21**), sowie für **26-29** die Spaltung zweier Metall-C-Bindungen und der anschließende Verlust eines Metallatoms. Für **31** ist der sukzessive Verlust aller Substituenten (COD, Iodid), sowie eines Rh-Atoms unter Metall-C-Bindungsspaltung zu beobachten. Bei niedrigeren Massen sind für alle Verbindungen jeweils auch die charakteristischen Fragmente der entsprechenden Liganden  $\text{BIS}^{\text{R}}$ , analog zu den Imidazoliumsalzen  $[\text{H}_2\text{BIS}^{\text{R}}]\text{I}$  (vgl. Tabelle 3), zu erkennen. Ergänzend zu den teilweise schlechten Elementaranalysen konnten von einigen Verbindungen erfolgreich hochaufgelöste Massenspektren (HR-MS) angefertigt werden.

Eine interessante Beobachtung während der massenspektroskopischen Untersuchungen konnte bei den Tetracarbon-Komplexen **11**, **12**, **14** und **15** gemacht werden: Verwendet man als Lösungsmittel für die EI-Experimente  $\text{CHCl}_3$ , so kann man bei **11** und **12** neben dem intensivsten Molekülpeak weitere Peaks noch höherer Massen beobachten. Bei den Pt(II)-Komplexen **14** und **15** sind bei Verwendung dieses Lösungsmittels überhaupt keine Molekülpeaks registrierbar, sondern nur solche mit höherer Masse. Auffällig ist dabei vor allem ein dominierendes Peakmuster, das typischerweise von einem oder mehreren Cl-Atomen herrührt. Durch Rechnungen und Spektrensimulationen konnte nachgewiesen werden, daß es sich bei diesen Signalen um die Peaks der Produkte der oxidativen Addition des Lösungsmittels Chloroform an die Komplexe handelt. Als Fragmentierungsmuster erkennt man den sukzessiven Verlust von Cl-Atomen, gefolgt von allen weiteren, oben beschriebenen Fragmentierungsschritten. Erst durch die Verwendung von TBME (*tert*-Butylmethylether) konnten für **14** und **15** zu den Verbindungen **11-13** analoge Spektren mit Molekülpeaks erhalten werden. Bei der oxidativen Addition des Lösungsmittels scheint es sich jedoch um ein



massenspektroskopisches Phänomen zu handeln, da präparative Versuche, **14** mit MeI bzw.  $\text{CHCl}_3$  unter Belichtung zur Reaktion zu bringen, im NMR-Experiment keine Hinweise auf ein solches Reaktionsverhalten lieferten.

Tabelle 8. Ausgewählte massenspektroskopische Daten von **11-31** (DIP/DIE (70 eV),  $\text{CHCl}_3$ , (m/z (rel. Intensität), iz = Imidazolyl-, Met. = Metall)

Verbindung	$[\text{M}-2\text{H}]^+$	$[\text{M}-\text{iz}^{\text{R}}-2\text{H}]^+$	$[\text{M}-\text{BIS}^{\text{R}}-\text{R}-\text{H}]^+$
<b>11<sup>a</sup></b>	454 (45)	373 (8)	267 (100)
<b>12<sup>c</sup></b>	510 (93)	415 (10)	309 (100) $[\text{M}-\text{BIS}^{\text{R}}]^+$
<b>13<sup>d</sup></b>	567 (79)	457 (2)	231 (100) $[\text{BIS}^{\text{R}}]^+$
<b>14<sup>b,e</sup></b>	543 (100)	460 (33)	--
<b>15<sup>b,f</sup></b>	599 (100)	504 (6)	--
	$[\text{M}-\text{H}]^+$	$[\text{M}-\text{I}-\text{H}]^+$	$[\text{M}-\text{PEt}_3-\text{I}-2\text{H}]^+$
<b>16</b>	525 (6)	398 (2)	281 (2)
<b>17</b>	553 (2)	426 (9)	304 (4)
<b>18</b>	581 (2)	454 (13)	336 (7)
<b>19</b>	614 (2)	488 (100) $[\text{M}-\text{I}]$	368 (11)
<b>20</b>	642 (3)	516 (100) $[\text{M}-\text{I}]$	396 (14)
<b>21</b>	670 (6)	544 (55) $[\text{M}-\text{I}]$	424 (7)
	$[\text{M}]^+$	$[\text{M}-\text{Met.}-2\text{H}]^+$	$[\text{M}-\text{Met.}-\text{iz}^{\text{R}}-\text{H}]^+$
<b>26</b>	744 (77)	545 (100)	465 (20)
<b>27<sup>a</sup></b>	800 (55)	601 (74)	507 (23)
<b>28</b>	856 (100)	657 (86)	549 (36)
<b>29</b>	476 (33) $[\text{M}-\text{H}]^+$	412 (26)	331 (100)
<b>30</b>	a) (EI, $\text{CHCl}_3$ , 70eV) 890 (18) $[\text{M}-\text{TRIS}^{\text{Me}}-\text{I}]^+$ , 844 (10) $[\text{890}-\text{C}_2\text{H}_4\text{N}]^+$ , 763 (18) $[\text{890}-\text{I}]^+$ , 507 (9) $[\text{890}-\text{I}-4\text{Cu}]^+$ . b) (FAB, Xe, 70eV): 1274 (1) $[\text{M}+2\text{H}]^+$ .		
<b>31</b>	724 (2) $[\text{M}]^+$ , 616 (26) $[\text{M}-\text{COD}]^+$ , 506 (4) $[\text{M}-2\text{COD}]^+$ , 386 (100) $[\text{M}-\text{Rh}-\text{COD}-\text{I}]^+$ .		

<sup>a</sup> acetone <sup>b</sup> TBME

<sup>c</sup> HR-MS (acetone):  $[\text{M}-\text{H}]^+$  ( $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{B}_2\text{N}_8\text{Pd}$ ): ber. 511.1892 amu, gef. 511.1899 amu.

<sup>d</sup> HR-MS ( $\text{CHCl}_3$ ):  $[\text{M}]^+$  ( $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{B}_2\text{N}_8\text{Pd}$ ): ber. 568.2596 amu, gef. 568.2578 amu.

<sup>e</sup> HR-MS (TBME):  $[\text{M}-\text{H}]^+$  ( $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{B}_2\text{N}_8\text{Pt}$ ): ber. 544.1879 amu, gef. 544.1856 amu;  
 $[\text{M}-2\text{H}]^+$  ( $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{B}_2\text{N}_8\text{Pt}$ ): ber. 543.1801 amu, gef. 543.1817 amu.

<sup>f</sup> HR-MS (acetone):  $[\text{M}-3\text{H}]^+$  ( $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{N}_8\text{Pt}$ ): ber. 598.2349 amu, gef. 599.2347 amu.

### 3.6 Schlußfolgerungen und Ausblick

Die monanionische Natur der BIS<sup>R</sup>-Liganden, die bisher meist in situ erzeugt wurden, mittlerweile aber auch als Li-Salz isoliert werden können, hat sich für die Komplexierung niedervalenter Metallzentren als vorteilhaft erwiesen, da der Ligand selbst einen Beitrag zum Ladungsausgleich liefert. Ein optimiertes präparatives Verfahren zu ihrer Herstellung eröffnet eine breite Palette an Einsatzmöglichkeiten.

BIS<sup>R</sup>-Dicarbenliganden koordinieren als chelatisierende Liganden mit „Bißwinkeln“ von fast 90° an Metallzentren. Als topologische C,C'-Analoge zu den universell eingesetzten und wohletablierten Trofimenkoschen Bis(pyrazolyl)borat-Liganden vermögen die BIS<sup>R</sup>-Systeme, die erwiesenermaßen geometrisch optimalen Verhältnisse erstmals mit den elektronisch einmaligen Ligandeneigenschaften der *N*-heterocyclischen Carbene zu verbinden.

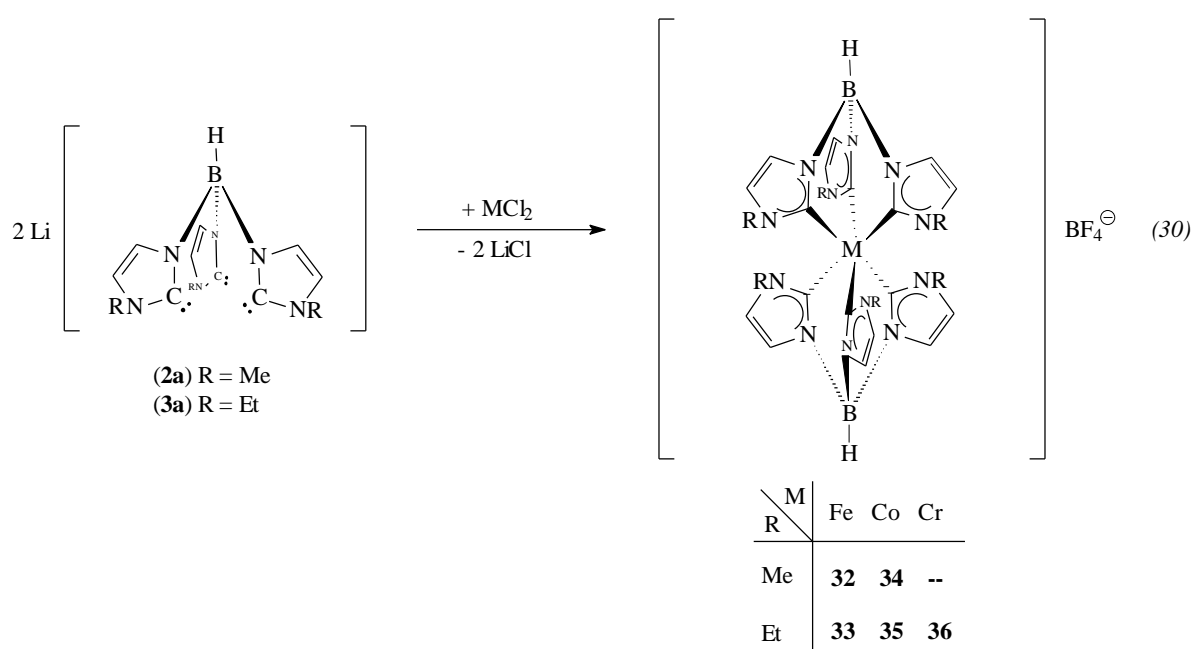
In Folge entstehen besonders stabile Koordinationsverbindungen der katalytisch relevanten Metalle Pd(II) und Pt(II) mit dem chelatisierenden Liganden, die in Bezug auf ihre Löslichkeit in organischen Solventien den bekannten kationischen methylenverbrückten Dicarben-Spezies überlegen sind. Dabei zeigt sich besonders deutlich der Einfluß der *N*-Alkyl-Substituenten auf das Lösungsverhalten. Von den heteroleptischen Pd(II)-, Pt(II)- und Rh(I)-Carbenkomplexen ist durch das Vorhandensein anderer labiler Iodo- und Phosphan-Liganden eine potentielle katalytische Aktivität zu erwarten, die derzeit noch näher untersucht wird.

## 4. Synthese von Metallkomplexen mit Hydridotris(imidazolin-2-yliden-1-yl)borat-Liganden (TRIS<sup>R</sup>)

### 4.1 Synthese von chelatartigen Hexacarbenkomplexen von Cr(III), Fe(III) und Co(III)

Die in-situ-Deprotonierung des  $[\text{H}_3\text{TRIS}^{\text{Me}}](\text{BF}_4)_2$ -Salzes **2** in Gegenwart von  $\text{FeCl}_2$  führte stets nur zu niedrigen Ausbeuten des Hexacarbenkomplexes **Y**, der zudem erst durch Umfällen mit Tetraphenylborat als vergleichsweise schwerlösliches Salz analysenrein erhalten werden kann (vgl. 2.1). Durch die Auftrennung der Reaktion in die Schritte Deprotonierung der Imidazoliumsalze **2** bzw. **3** mit *n*-BuLi und Umsetzung der intermediären Li-Carbene **2a** (**3a**) (vgl. 2.3.3) mit  $\text{FeCl}_2$  bzw.  $\text{CoCl}_2$  erhält man die monokationischen Hexacarbenkomplexe **32**- **35** im Gegensatz zu früheren Darstellungsversuchen [190] erstmals auch als gut lösliche  $\text{BF}_4$ -Salze analysenrein und in hoher Ausbeute.

Nach Zugabe der Metallsalze zu den Lösungen von **2a** bzw. **3a** bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  kann man beobachten, wie sich aus den anfänglichen Suspensionen während des Erwärmens auf Raumtemperatur langsam klare Lösungen von gelboranger (Fe) bzw. blaugrüner (Co) Farbe bilden (Gleichung 30).



Während in den Fällen **32** und **33** die Oxidation zu Fe(III) über Nacht – wahrscheinlich durch Spuren von Sauerstoff - von alleine abläuft, behalten die Co-Reaktionslösungen ihre blaugrüne Farbe. Doch bereits das Öffnen des Reaktionsgefäßes im Argonstrom führt zur schlagartigen Abscheidung eines gelbgrünen Niederschlags der Co(III)-Komplexe **34** und **35**. Quantitative Oxidation zu den stabilen  $d^6$ -Spezies wird hier durch 15-minütiges Einleiten von Sauerstoff erreicht. Auch bei den über intramolekulare nucleophile Cycloaddition von koordinierten, OH-funktionalisierten Isonitrilen hergestellten Hexacarbon-Co-Komplexen (vgl. A2.4.4) erwies sich Co(III) als die stabile Oxidationsstufe [67b]. Was im Falle der Fe-Verbindungen trotz der insgesamt eher reduzierenden Natur der Reaktionsmischung und der Inertgasatmosphäre dennoch zur quantitativen Oxidation zu Fe(III) führt, bleibt nach wie vor ungeklärt. Alle Versuche, die neutralen Fe(II)- bzw. Co(II)-Komplexe zu isolieren, scheitern an deren extremer Oxidationsempfindlichkeit, die sich im Falle von **32** und **33** auch elektrochemisch nachweisen läßt (vgl. 4.5).

Das Entfernen des Lösungsmittels und die Extraktion der Rückstände mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  liefert die Rohprodukte, die durch Waschen mit einigen Tropfen Methanol analysenrein als mikrokristalline, rote ( $M = \text{Fe}$ ) bzw. gelbgrüne ( $M = \text{Co}$ )  $[\text{M}(\text{TRIS}^{\text{R}})_2](\text{BF}_4) \times \text{CH}_2\text{Cl}_2$  – Addukte in rund 60%-iger Ausbeute erhalten werden. Das Vorhandensein exakt eines Äquivalents des Lösungsmittels konnte durch die Elementaranalyse, NMR-spektroskopisch und im Falle von **35** auch über eine Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen werden. Nur von **32** konnten lösungsmittelfreie Kristalle durch Umkristallisation aus Methanol gewonnen werden.

**34** und **35** konnten erstmals frei von paramagnetischen Co(II)-Verunreinigen auch NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.

Die triethylsubstituierten Komplexe **33** und **35** sind in polaren organischen Lösungsmitteln wie Methanol und Ethanol deutlich besser löslich als die  $\text{TRIS}^{\text{Me}}$ -Spezies und können im Gegensatz zu diesen nicht mit  $\text{NaBPh}_4$  aus einer methanolischen Lösung ausgefällt werden. Alle Hexacarbonkomplexe lösen sich hingegen hervorragend in halogenierten Lösungsmitteln, Aceton, sowie Acetonitril, aber kaum in Diethylether und nicht in Petrolether oder Hexan, was den salzartigen Charakter der Verbindungen widerspiegelt.

Analog durchgeführte Syntheseversuche mit  $\text{CrCl}_3 \times 3\text{THF}$  als Metallprecursor zur Herstellung von topologisch gleich gebauten Cr(III)-Hexacarbonkomplexen führten bis jetzt nicht zur Isolierung von Reinsubstanzen. Nach Zugabe des Cr(III)-Salzes zu einer

Li[TRIS<sup>Et</sup>]-Lösung in THF ist ein langsamer Farbwechsel der klaren Reaktionslösung von anfangs Blauviolett nach schließlich Tiefgrün zu beobachten. Man erhält nach der Aufarbeitung ein grünliches Pulver **36**, dessen IR- und massenspektroskopische Untersuchung zu **32-35** vergleichbare Ergebnisse liefert (vgl. 4.4).

#### 4.1.1 Röntgenstrukturanalyse von [Co(TRIS<sup>Et</sup>)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>) (**35**)

Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten von **35** durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels aus einer CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung erhalten werden. Die Molekülstruktur des Komplex-Kations von **35** ist in Abbildung 23 wiedergegeben.

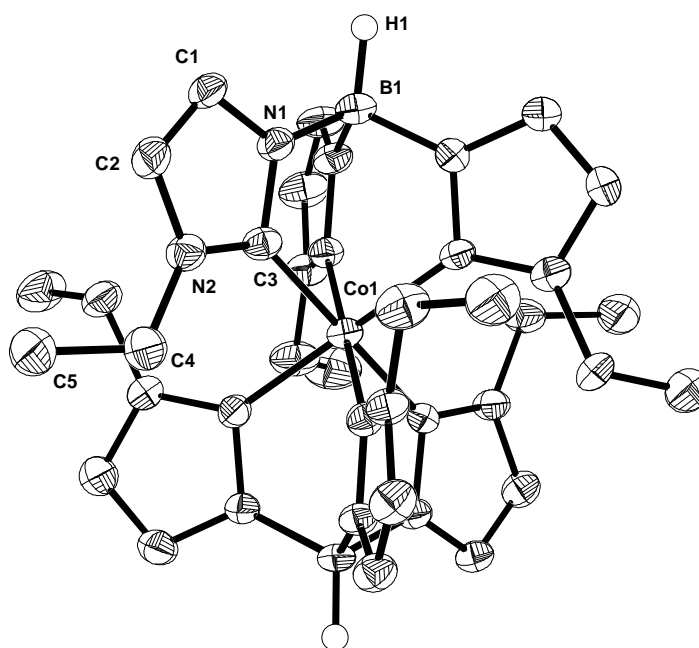


Abbildung 23: ORTEP-Zeichnung und Atombenennung des komplexen Kations von **35**. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome, das BF<sub>4</sub>-Anion sowie die Solvensmoleküle wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 25% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Bindungs- (Å) und Winkelintervalle (°): Co-C<sub>Carben</sub> 1.943(4)-1.959(5), N-C<sub>Carben</sub> 1.345(6)-1.378(6), C<sub>Ring</sub>-N<sub>Ring</sub> 1.380(7)-1.392(7), C<sub>Ring</sub>-C<sub>Ring</sub> 1.324(7)-1.355(8), N-B 1.547(8)-1.557(6), C-Co-C (innerhalb eines Chelatliganden) 88.4(2)-88.8(2), C-Co-C (zwischen zwei Chelatliganden) 91.3(2)-91.5(2), C-Co-C (trans) 179.7(2)-179.8(2), N-C<sub>Carben</sub>-N 104.5(4)-105.6(4).

Die Elementarzelle enthält neben einem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Molekül auch ein Molekül Kristallwasser, das jedoch keine Wechselwirkungen zeigt. Die vollständigen kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) wurden als „supplementary publication CCDC-147029“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt [131]. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse steht in Übereinstimmung mit den früheren Untersuchungen von  $[\text{Fe}(\text{TRIS}^{\text{Me}})_2]\text{BPh}_4$  [107] und  $[\text{Fe}(\text{TRIS}^{\text{Et}})_2]\text{BF}_4$  [190] und zeigt ein von sechs Fünfringheterocyclen oktaedrisch carbenoid koordiniertes und gleichzeitig sechs sechsgliedrigen Metallacyclen angehörendes Co(III)-Atom. Das Komplex-Kation von **35** besitzt damit die gleiche symmetrische *quasi*-Käfigstruktur, wie sie für die  $[\text{Tp}_2\text{Co(II)}]$ - [191] und  $[\text{Tp}_2\text{Co(III)}]$ -Komplexe [192] beschrieben wurden. Die hohe, annäherungsweise  $S_6$ -Geometrie wird entlang des Blicks der B-M-B-Achse am deutlichsten (Abbildung 24).

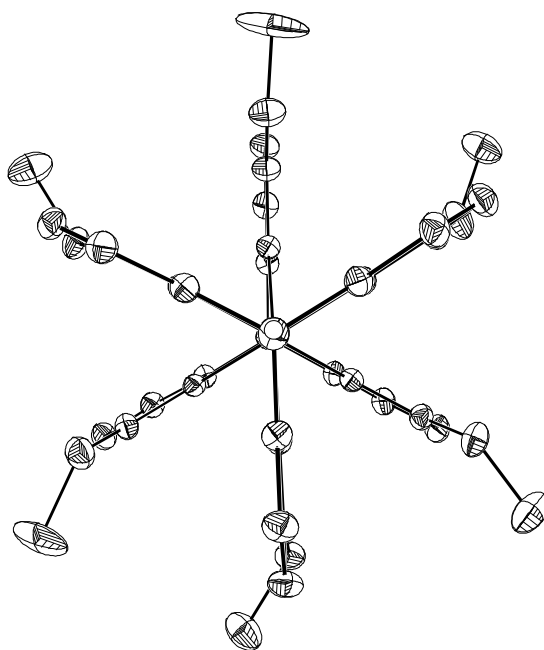


Abbildung 24: Blick auf das hochsymmetrische pseudo- $S_6$ -Kation von **35** entlang der H-B-Co-B-H-Achse.

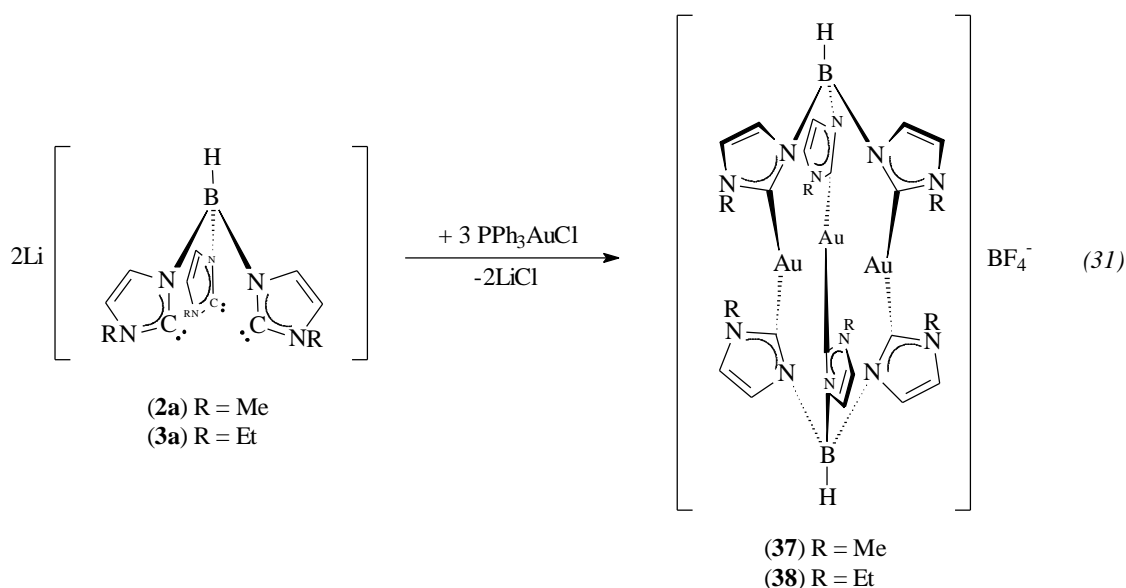
In dieser Ansicht erkennt man ebenfalls die teilweise fehlgeordneten, äquatorial ober- und unterhalb einer das Metallatom beinhaltenden gedachten Ebene sternförmig nach außen ragenden *N*-Ethyl-Substituenten. Die Co-Carben-C-Abstände sind mit durchschnittlich  $1.950(5)$  Å eindeutig im Bereich von Co-C-Einfachbindungen, für die nur wenige röntgenstrukturell charakterisierte Beispiele existieren [193], und in

Übereinstimmung mit den Meßergebnissen des kationischen Pentacarbens  $[\text{Co}(\text{CN}(\text{H})\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_5(\text{C}=\text{NCH}_2\text{-CH}_2\text{-O})]^{2+}$  (1.95 Å) [67b]. Der mittlere Co-C-Abstand ist darüber hinaus etwas länger als der mittlere Co-N-Einfachbindungsabstand in dem entsprechenden Co(III)-Tp-Komplex (1.927(3) Å) [192], ein Umstand, der sich einfach aus der Differenz der Radienverhältnisse von  $r(\text{C}_{\text{sp}^2}) - r(\text{N}_{\text{sp}^2}) = 0.047$  Å erklären läßt [194]. In **35** kann, wie die Betrachtung der Bindungsintervalle innerhalb der Heterocyclen verdeutlicht, wiederum eine signifikante Aufspaltung in kurze  $\text{C}_{\text{Carben}}\text{-N-}$  und  $\text{C}=\text{C}$ -Abstände einerseits und längere  $\text{N-CC}$ -Abstände andererseits beobachtet werden, was dem Muster zweier eher lokalisierter  $\pi$ -Systeme entspricht und schon früher als „Aktivierung des Heterocyclus“ durch die Koordination an das Metall beschrieben wurde [68, 71, 149].

#### 4.2 Synthese Bis(tricarben)-verbrückter Komplexe von Au(I)

In Anlehnung an die Synthese der zweikernigen Au(I)-Komplexe auf der Basis der  $\text{BIS}^{\text{R}}$ -Liganden lag es nahe, eine analoge Reaktion mit den tripodalen  $\text{TRIS}^{\text{R}}$ -Liganden zu versuchen, um zu ähnlich gebauten, dreikernigen Komplexen zu gelangen. Modellüberlegungen zeigen, daß die Koordinationsgeometrie der dreizähligen Systeme eine weitgehend spannungsfreie, lineare Koordination der Au(I)-Zentren in einer schraubenartigen Anordnung ermöglichen sollte. Aus der Trofimenkoschen Tp-Koordinationschemie sind Beispiele von hetero- und homoleptischen tripodal N-koordinierten Komplexen der 11. Gruppe bekannt, in denen der Tp-Ligand überwiegend chelatisierend an ein Metallzentrum bindet und in Abhängigkeit von sterischen und elektronischen Einflüssen etwaiger Substituenten meist ein- oder seltener zweikernige Verbindungen bildet [195]. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse des dreikernigen Komplexes  $[\text{Ag}_3(\text{Tp}^{\text{An}})_2](\text{ClO}_4)$  ( $\text{Tp}^{\text{An}} = \text{Tris}[3\text{-(2-methoxyphenyl)pyrazol-1-yl}]$ hydridoborat; An = Anisyl) mit einem sterisch überladenen Tp-Liganden zeigt hingegen erstmals die prinzipielle Möglichkeit eines tripodalen Liganden dieser Topologie, entsprechend den Modellüberlegungen, auch als  $\mu^3\text{-}\eta^1:\eta^1:\eta^1$ -Ligand drei Ag-Zentren zu überbrücken [196].

Setzt man die in-situ erzeugten oder auch isolierten Imidazoliumsalze **2a** und **3a** mit  $[\text{AuCl}(\text{Ph}_3\text{P})]$  im Verhältnis 2:3 um, so kann man sofort nach der Zugabe des Metallprecursors die Bildung eines feinen, fast farblosen Niederschlags beobachten, der durch Filtration von der Reaktionslösung abgetrennt werden kann (Gleichung 31).



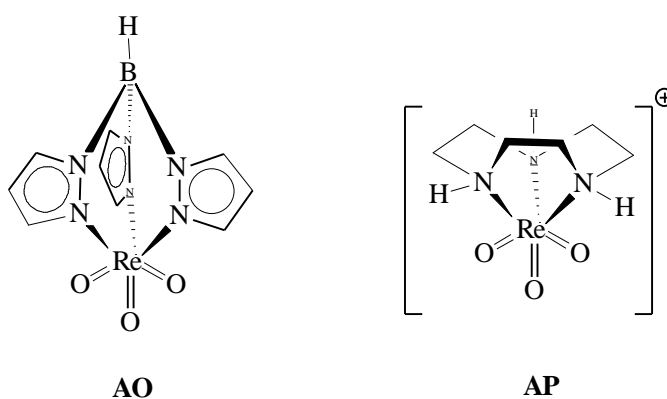
Sowohl das durch Reaktion mit  $\text{TRIS}^{\text{Me}}$  als auch das mit  $\text{TRIS}^{\text{Et}}$  erhaltene Produkt erweist sich in allen gängigen Lösungsmitteln als extrem schwerlöslich - selbst in DMSO unter Erwärmen - und entzieht sich somit einer NMR-spektroskopischen Untersuchung in Lösung. IR- und massenspektroskopische Untersuchungen, einschließlich hochaufgelöster Massenspektroskopie für **38** (vgl. 4.4), lassen jedoch eindeutig den Schluß zu, daß sich die monokationischen, trinuklearen Verbindungen **37** und **38**, in der  $\text{TRIS}^{\text{R}}$  als  $\mu^3\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-}$ -Ligand auftritt, gebildet haben. Eine  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-Untersuchung (MAS) von **38** liefert ferner die aus Vergleich mit **26-28** erwarteten Signale. **37** und **38** sind blaßbeige, feinpulvrige, luft- und feuchtigkeitsunempfindliche Festkörper. Dennoch setzt in einer Suspension in halogenierten Lösungsmitteln oder DMSO analog zu den Verbindungen **26-28** bei Luft- und Lichtzutritt langsame Zersetzung unter Abscheidung von elementarem Gold ein (vgl. 3.3). Trotz mehrmaligen Waschens mit Methanol, THF,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Aceton und Diethylether konnten die Verbindungen **37** und **38** nicht analysenrein erhalten werden und zeigen in der Elementaranalyse systematisch zu niedrige C- und N-Werte, was auf das Vorliegen verschiedener, eventuell auch komplexer Anionen zurückgeführt werden kann. Die Untersuchung der Rückstände der Reaktionslösung nach der Entfernung des Lösungsmittles (THF) brachte keine Hinweise auf das Vorhandensein signifikanter Mengen an nicht umgesetzter Au- oder  $\text{TRIS}^{\text{R}}$ -Spezies; es wurden in erster Linie  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{OPPh}_3$ , und Li-Salze gefunden. Aus der Reaktionslösung durch langsames Verdampfen des Solvens (THF) erhaltene farblose Prismen wurden als das komplexe Li-Salz  $[\text{Li}(\text{OPPh}_3)_4](\text{BF}_4)$  identifiziert.



### 4.3 Synthese von Triscarben-Re(VII)-Komplexen

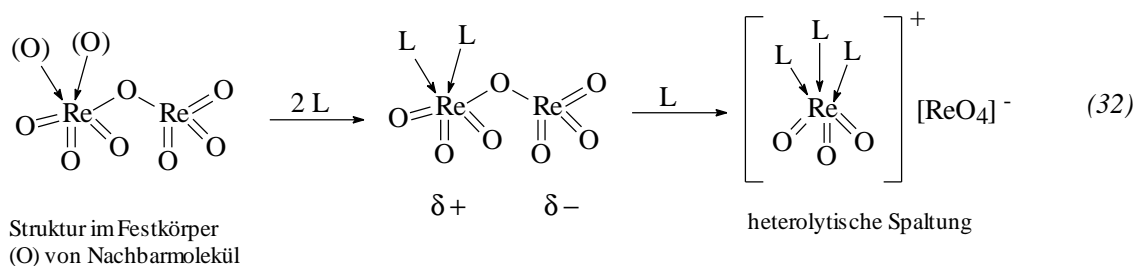
Die umfang- und variantenreiche Chemie der hochoxidierten Organorhenium-Verbindungen  $\text{CH}_3\text{ReO}_3$  (MTO) [197] und  $\text{Cp}^*\text{ReO}_3$  [198], die auf dem  $[\text{ReO}_3^+]$ - Fragment beruhen, wurde in den letzten Jahren umfassend untersucht [199]. Verbindungen dieses Typs haben sich sowohl in Metathesereaktionen funktionalisierter Olefine als auch bei Olefin-Oxidationen als hocheffektive Katalysatoren erwiesen [200]. Dabei kommt dem  $[\text{ReO}_3^+]$ - Fragment an sich die zentrale Bedeutung für die katalytische Aktivität zu: Nachdem sich zeigte, daß molekulares  $\text{ReO}_3$  ebenfalls in Verbindung mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  katalytisch aktiv ist, kann man die Komplexe des Typs  $\text{R-ReO}_3$  generell als eine Art Precursor für die eigentliche, katalytisch aktive Spezies sehen. Der Ligand am  $[\text{ReO}_3^+]$ - Fragment verhindert dabei die Aggregation zu polymerem, unlöslichem  $\{\text{ReO}_3\}_\infty$  [201].

Degnan synthetisierte den zum  $\text{Cp}^*\text{ReO}_3$  analogen Tris(pyrazolyl)borat-trioxorhenium(VII)-Komplex  $[\text{TpReO}_3]$  **AO**, um ihn auf seine katalytische Aktivität hin zu untersuchen [202]. Wieghardt konnte den kationischen 1,4,7-Triazacyclononan-rhenium(VII)trioxo-Komplex  $[(\text{tacn})\text{ReO}_3]\text{Cl}$ ,  $\text{tacn} = 1,4,7\text{-Triazacyclononan}$ ) **AP** darstellen [203]. Beide Komplexe basieren auf dem  $[\text{ReO}_3^+]$ - Fragment und stabilisieren dieses durch *N*-Koordination mit einem tripodalen Liganden.



Viele Synthesen von " $\text{ReO}_3$ "- Komplexen gehen von  $\text{Re}_2\text{O}_7$  als Edukt aus. Dies ist auf die einzigartige Struktur von  $\text{Re}_2\text{O}_7$  im kristallinen Festkörper zurückzuführen, die vereinfacht durch zwei über eine asymmetrische Sauerstoffbrücke verbundene  $[\text{ReO}_3]$ -Baueinheiten beschrieben werden kann.  $\text{Re}_2\text{O}_7$  kann leicht durch Angriff von Nucleophilen in zwei ionische Fragmente mittels einer redoxneutralen Disproportionierungsreaktion

gespalten werden, wobei dem  $\text{ReO}_4^-$ -Anion der Status einer Abgangsgruppe zukommt (Gleichung 32) [201].



So konnten durch Reaktion von in-situ dargestellten  $\text{TRIS}^R$ -Liganden mit  $\text{Re}_2\text{O}_7$  die zu  $[\text{TpReO}_3]$  isomeren, neutralen Triscarben-rhenium(VII)trioxo-Komplexe  $[\text{TRIS}^{\text{Me}}\text{ReO}_3]$  **39** und  $[\text{TRIS}^{\text{Et}}\text{ReO}_3]$  **40** in Ausbeuten von max. 20 % erhalten werden [190]. **39** wurde ferner röntgenstrukturanalytisch untersucht und als zu den Verbindungen **AO** und **AP** topologisch identisch erkannt (Abbildung 25). Eine eingehende Diskussion, sowie die Zusammenstellung aller Bindungsparameter der Röntgenstrukturanalyse von **40**, findet sich in [190].

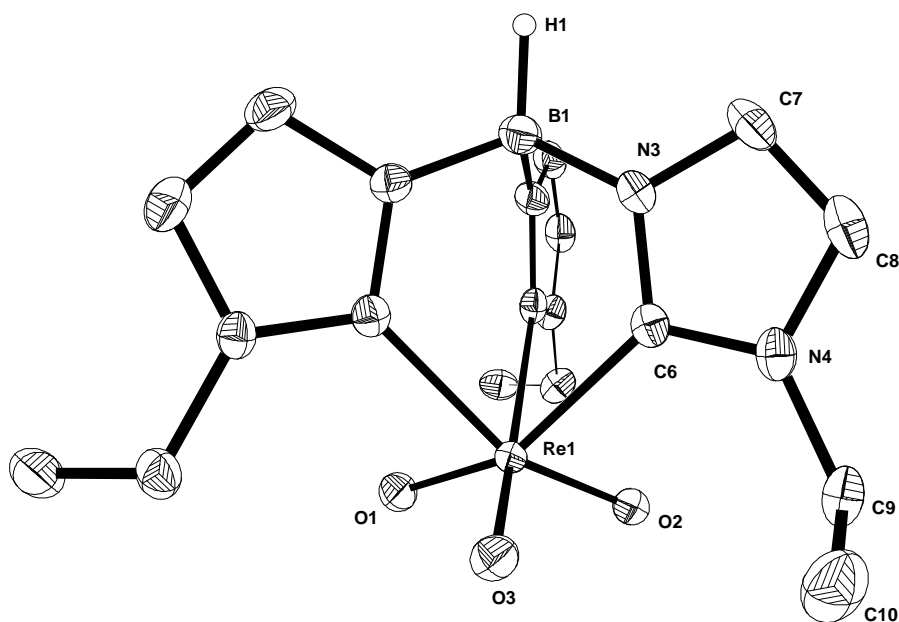
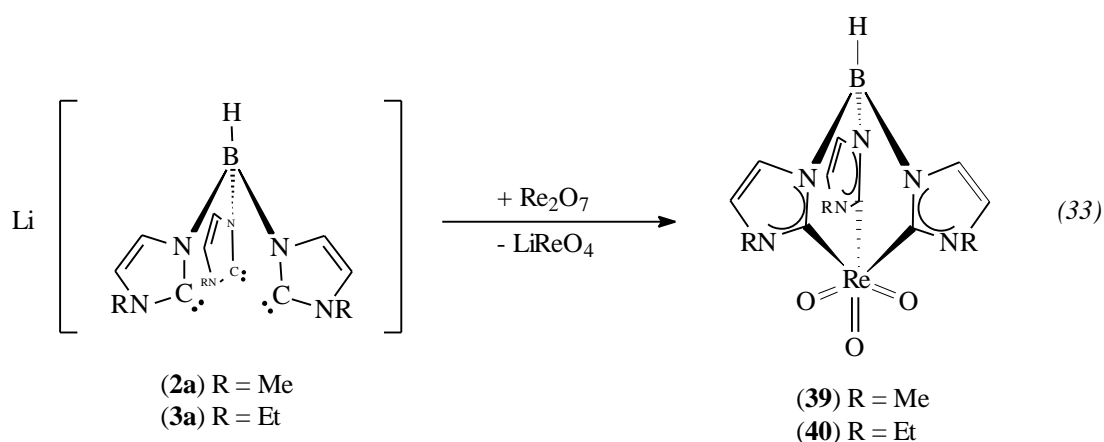


Abbildung 25: ORTEP-Zeichnung und Atombenennung von **40**. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen und die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Ebenso wie bei **AO** und **AP** ist es denkbar, daß auch **39** und **40** als homogene Katalysatoren in Oxidations- und Methathesereaktionen aktiv sind. Um dies in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl von Prof. Dr. W. A. Herrmann (TU München, Garching) zu prüfen, sollten größere Mengen der Substanzen über ein einfaches Herstellungsverfahren in höheren Ausbeuten und hoher Reinheit dargestellt werden. Durch Anwendung der Zweistufensynthese sowie ein verbessertes und vereinfachtes Aufarbeitungsverfahren sind die Verbindungen jetzt in Ausbeuten von bis zu 45 % analysenrein zugänglich und konnten vollständig charakterisiert werden (Gleichung 33).



Versuche, zu **39** und **40** analog gebaute Re(I)-Komplexe des Fragments  $[\text{Re}(\text{CO})_3]^+$  zu synthetisieren - mit Tp-Liganden existiert ein solcher ( $[\text{TpRe}(\text{CO})_3]$ ) [204] -, führten hingegen nicht zum Erfolg. Setzt man das zuvor isolierte **3a** im Verhältnis 1:1 mit  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$  (a) bzw.  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3](\text{PF}_6)$  (b) als gängige  $[\text{Re}(\text{CO})_3]^+$ -Quellen um, so färbt sich in beiden Fällen die zunächst farblose, klare Reaktionslösung über Gelb und Orange schließlich Rotbraun und man beobachtet die allmähliche Abscheidung eines hellbraunen Niederschlages. Die IR-spektroskopische Untersuchung liefert Hinweise auf das Vorhandensein von Carbonyl-Gruppen mit gegenüber den Edukten (2048 (a) bzw. 1928 (b)  $\text{cm}^{-1}$ ) deutlich niedrigeren  $\nu(\text{CO})$ -Schwingungsbanden (Schwerpunkt um 1890  $\text{cm}^{-1}$ ), jedoch - ebenso wie die NMR- und massenspektroskopischen Untersuchungen - keinerlei Hinweise auf das Entstehen einer carbenoiden  $\text{TRIS}^{\text{Et}}$ -Spezies (vgl. 4.4). Die Zusammensetzung des Niederschlages bleibt ungeklärt.

#### 4.4 Spektroskopische Untersuchungen der TRIS<sup>R</sup>-Komplexe 32- 40

Die IR-, NMR- und massenspektroskopischen Daten der Verbindungen **32- 40** sind in Tabelle 9, Tabelle 10 und Tabelle 11 zusammengefasst. Ähnlich wie für die Komplexe mit dem BIS<sup>R</sup>-Liganden zeigen auch hier die IR-Spektren der Produkte charakteristische Veränderungen gegenüber den Imidazoliumsalzen **3** und **4**, die einen ersten Hinweis auf das Vorliegen einer carbenoiden Koordination geben. Deutlich fällt die Verschiebung der  $\nu(\text{BH})$ -Schwingungsbanden der koordinierten Liganden um maximal  $50\text{ cm}^{-1}$  zu niedrigeren Wellenzahlen im Vergleich zu den Salzen **3** und **4** auf. Außerdem treten in den IR-Spektren aller Komplexe neben den schwachen, carbenoiden  $\nu_{\text{as}}(\text{NCN})$ -Schwingungen  $1550\text{ cm}^{-1}$  zusätzliche starke  $\nu(\text{CH})$ -Schwingungsbanden zwischen  $2900$  und  $3000\text{ cm}^{-1}$  auf. Ebenso findet sich in allen Spektren die ligandentypische, starke und scharfe Bande um  $1080\text{ cm}^{-1}$  unbekannter Herkunft. In den Komplexen **32-38** ist ferner die charakteristische, starke und breite  $\nu(\text{BF}_4)$ -Bande um  $1070\text{ cm}^{-1}$  der  $\text{BF}_4$ -Anionen zu erkennen.

Tabelle 9. Ausgewählte IR-Daten der Verbindungen **32- 40** ( $\text{cm}^{-1}$ ) (KBr)

Verbindung	n(CH)	n(BH)	andere
<b>32</b>	3160w, 3128m, 2947m	2494m	1557m, 1203vs, 1080vs, br
<b>33</b>	3152m, 3136m, 2980s, 2944s	2459s	1548w, 1193vs, 1070vs, br
<b>34</b>	3157s, 3128s, 2953s	2465s	1552w, 1204vs, 1065vs, br
<b>35</b>	3163m, 3137m, 2984s, 2944s	2466s	1551w, 1194vs, 1083vs, br
<b>36</b>	3136m, 2975s, 2938s	2452s	1548w, 1189vs, 1083vs, br
<b>37</b>	3169s, 3130s, 2938s	2439s	1189m, 1123s, 1084vs, 1032vs
<b>38</b>	3130s, 2977s, 2931s	2432s	1182m, 1123s, 1084vs
<b>39</b>	3116s, 3070sch	2473s	1549w, 911m 892vs, 863vs, br
<b>40</b>	3117s, 2984m	2479s	1545w, 910m 887vs, 861vs, br

Für die Komplexe **39** und **40** ist die Lage der schwachen  $\nu_s(\text{ReO}_3)$ -Schwingungsbande um  $910\text{ cm}^{-1}$  aufschlußreich: So liegt diese im Komplex **AP** bei  $936\text{ cm}^{-1}$  und in **AO** bei  $944\text{ cm}^{-1}$ , also bei deutlich höheren Frequenzen als in **39** und **40**. Dies ist ein erneuter spektroskopischer Beweis, daß die  $\pi$ -Akzeptorqualitäten von  $\text{TRIS}^{\text{R}}$  nochmals kleiner sind als die reiner N-Donatoren [205] und steht ebenfalls in Übereinstimmung mit den auffallend langen  $\text{Re}=\text{O}$ -Abständen von durchschnittlich  $1.745\text{ \AA}$ , die aus der Röntgenstrukturanalyse von **40** resultierten [190]. Ferner findet sich in diesem Bereich des Spektrums noch ein weiteres Bandensystem um  $860\text{ cm}^{-1}$ , bestehend aus je einer starken scharfen und einer starken breiten Bande, die  $\nu_{\text{as}}(\text{ReO}_3)$ -Schwingungen zugeordnet werden können.

Von den Verbindungen **32** und **33** konnten aufgrund ihrer paramagnetischen Natur keine NMR-Spektren aufgenommen werden. Ansonsten zeigen die NMR-spektroskopischen Untersuchungen die erwarteten Signale der carbenoid koordinierten Imidazolin-2-ylidene. In den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sind die Resonanzen des Carben-Kohlenstoffatoms (C2) für **34** und **35** erst in konzentrierten Proben durch Langzeitmessungen, als ursächlich durch die  $^1J(^{13}\text{C}-^{59}\text{Co})$ -Kopplung ( $J = 7/2$ ) verbreiterte Signale bei  $\delta$  179 bzw.  $\delta$  184, zu erkennen und liegen damit erwartungsgemäß deutlich unterhalb der Werte von  $\delta$  200-230, die an elektronenarmen Carben-Cobalt-*N,O*-Komplexen gemessen wurden [67b, 206]. Ebenfalls erwähnenswert sind die auffallend niedrigen Verschiebungen der *N*-Alkyl-Substituenten in den Hexacarben-Co(III)-Komplexen von sogar  $< \delta$  1 für die terminale Methylgruppe in **35**. Für **39** und **40** wurden C2-Resonanzen von 172 und 173 gefunden, die damit ebenso wie die von **34** und **35** im typischen Bereich elektronenreicher Carben-Liganden liegen. Interessant ist das Ergebnis der  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-Untersuchung von **38**, das einen deutlich aufgelösten, wenn auch stark verbreiterten Signalsatz liefert, der in Bezug auf alle Resonanzen in voller Übereinstimmung mit den Ergebnissen der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Lösungsspektren der Verbindungen **26-28**, insbesondere dem zweikernigen Homologen **27** steht.

Tabelle 10.  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten der Verbindungen **34**, **35** und **38-40**<sup>a</sup>

Verbindung	Solvens	$^1\text{H}$ -NMR	$^{13}\text{C}$ -NMR	$^{11}\text{B}$ -NMR
<b>34</b>	$d^6$ -DMSO	2.05 (s, 18H, $\text{CH}_3$ ), 7.00 (d, 6H, $\text{HC}=\text{CH}$ ), 7.20 (d, 6H, $\text{HC}=\text{CH}$ )	33.5 ( $\text{CH}_3$ ), 123.5, 122.9 ( $\text{HC}=\text{CH}$ ), 179.9 (C2)	-1.18 (s, B-H), -2.27 (s, $\text{BF}_4^-$ )
<b>35</b>	$d^6$ -DMSO	0.87 (t, 18H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 2.02 (q, 12H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 7.16 (br, 6H, $\text{HC}=\text{CH}$ ), 7.50 (br, 6H, $\text{HC}=\text{CH}$ )	14.0 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 41.6 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 119.7, 123.8 ( $\text{HC}=\text{CH}$ ), 184.3 (C2)	-1.39 (s, B-H), -2.29 (s, $\text{BF}_4^-$ )
<b>38</b>	CP-MAS <sup>b</sup>	c	17.4 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 45.9 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 121.0, 129.3 ( $\text{HC}=\text{CH}$ ), 188.9 (C2)	c
<b>39</b>	$\text{CDCl}_3$	4.02 (s, 9H, $\text{CH}_3$ ), 6.70 (d, 3H, $\text{HC}=\text{CH}$ ), 7.03 (d, 3H, $\text{HC}=\text{CH}$ )	35.9 ( $\text{CH}_3$ ), 121.4, 122.2 ( $\text{HC}=\text{CH}$ ), 172.2 (C2)	c
<b>40</b>	$\text{CDCl}_3$	1.45 (t, 9H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 4.54 (q, 6H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 6.78 (d, 3H, $\text{HC}=\text{CH}$ ), 7.06 (d, 3H, $\text{HC}=\text{CH}$ )	16.2 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 44.1 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 118.8, 122.7 ( $\text{HC}=\text{CH}$ ), 173.1 (C2)	c

<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen, **d**, in ppm (Tiefeld) gegenüber dem Solvens als internen Standard für  $^1\text{H}$ - (399.8 MHz) und  $^{13}\text{C}$ - (100.5 MHz) NMR sowie  $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$  als externen Standard für  $^{11}\text{B}$ -NMR (86.7 MHz). <sup>b</sup>Festkörper-NMR: MAS (125.78 MHz,  $\nu_{\text{rot}} = 13$  KHz); **d** in ppm (Tiefeld) gegenüber Adamantan als externen Standard. <sup>c</sup>nicht gemessen.

Die massenspektroskopischen Untersuchungen belegen den kationischen Charakter der Hexacarbon-Komplexe **32- 36**, da interpretierbare Spektren nur mit Hilfe der FAB-Methode erzielt werden konnten. Von allen Verbindungen konnten Molekülpeaks der komplexen Kationen mit erhalten werden und als typische Fragmentierung ist der Verlust eines *N*-alkylierten Heterocyclus bzw. eines kompletten TRIS<sup>R</sup>-Liganden zu beobachten. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß für die monokationischen Komplexe **37** und **38** trotz EI-Ionisation keine Fragmentierung beobachtet werden kann und der Molekülpeak des komplexen Kations die größte Intensität besitzt (Abbildung 26). Eine HR-MS-Untersuchung (EI) von **38** lieferte, gemittelt über 10 Beobachtungen, eine - bezogen auf die Gesamtmasse des Moleküls - nur minimale Abweichung von 3 Mikromassen. Einfach interpretierbare Spektren erhält man ebenso für die Verbindungen **39** und **40**, die trotz unterschiedlicher Ionisationsmethoden (**39** (FAB), **40** (EI)) neben den Molekülpeaks ein vergleichbares ligandentypisches Fragmentierungsmuster zeigen.

Tabelle 11. Ausgewählte massenspektroskopische Daten von **32-39**

Verbindung	[M] <sup>+</sup>	[M-iz <sup>R</sup> ] <sup>+</sup>	[M-TRIS <sup>R</sup> ] <sup>+</sup>
<b>32<sup>a</sup></b>	566 (100)	485 (6)	311 (9)
<b>33<sup>b</sup></b>	650 (100)	555 (5)	353 (9)
<b>34<sup>a</sup></b>	569 (100)	488 (5)	314 (18)
<b>35<sup>b</sup></b>	653 (100)	558 (3)	356 (13)
<b>36<sup>b</sup></b>	646 (9)	586 (12) [M-2Et] <sup>+</sup>	349 (11)
	[M] <sup>+</sup>		
<b>37<sup>c</sup></b>	1011 (100)		
<b>38<sup>d,e</sup></b>	1185 (100)		
	[M] <sup>+</sup>	[M-iz <sup>R</sup> ] <sup>+</sup>	[M-iz <sup>R</sup> -Me-H] <sup>+</sup>
<b>39<sup>b</sup></b>	491 (100) [M+H] <sup>+</sup>	409 (45)	393 (70)
<b>40<sup>d</sup></b>	532 (47)	342 (18)	325 (16)

<sup>a</sup> (FAB, Ar, m-NBA, (m/z (rel. Intensität))

<sup>b</sup> (FAB, Xe, m-NBA, (m/z (rel. Intensität))

<sup>c</sup> (FAB, Cs, m-NBA, (m/z (rel. Intensität))

<sup>d</sup> (DIP/DIE (70 eV), CHCl<sub>3</sub>, (m/z (rel. Intensität))

<sup>e</sup> HR-MS (CHCl<sub>3</sub>): [M]<sup>+</sup> (C<sub>30</sub>H<sub>44</sub>Au<sub>3</sub>B<sub>2</sub>N<sub>12</sub>): ber. 1185.2994 amu, gef. 1185.2964 amu.

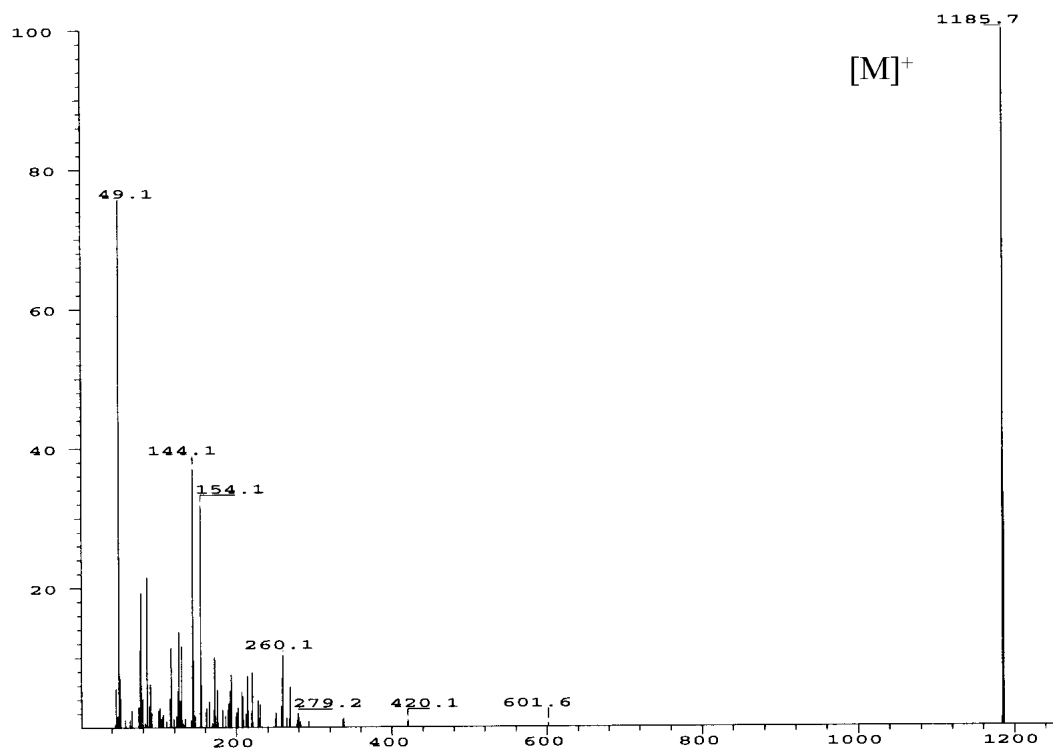


Abbildung 26: Massenspektrum von **38** ((DIP/DIE (70 eV),  $\text{CHCl}_3$ , ( $m/z$  (rel. Intensität))).

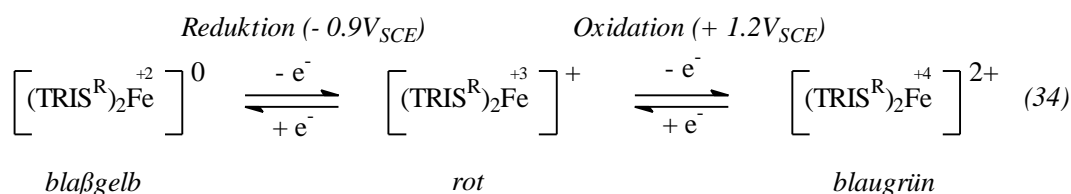


#### 4.5 Elektrochemische Untersuchungen der $[\text{Fe}(\text{TRIS}^{\text{R}})_2](\text{BF}_4)$ -Komplexe **32** und **33**

Die tripodalen Trofimenkoschen Tp-Liganden werden als monoanionische Sechselektronendonatoren - nicht zuletzt wegen ihrer „flächendeckenden“ Koordinationsgeometrie - oft als Analoga zum Cyclopentadienyl-Liganden (Cp), substituierte  $\text{Tp}^{\text{R}}$ -Liganden, wie z. B.  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}$  darüber hinaus als  $\text{Cp}^*$ -Äquivalente ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ) beschrieben [207]. Dennoch sind einige Fälle bekannt, in denen der größere sterische Anspruch von Tp gegenüber Cp dazu führte, daß Metall-Komplexe mit dem Tp-Liganden isoliert werden konnten, deren Cp-Äquivalente sich als instabil erwiesen [208].

Auch gibt es Hinweise auf elektronische Unterschiede, die sich beispielsweise in verschiedenen hohen Aktivitäten von katalytisch wirksamen, analog gebauten Tp- und Cp-Komplexen äußern [209]. Durchgeführte elektrochemische Studien an  $[\text{Tp}_2\text{Fe}]$ -Komplexen kommen ferner zu dem Ergebnis, daß aus elektronischer Sicht Tp eher mit  $\text{Cp}^*$  verwandt ist [210], als mit dem unsubstituierten Cp, wie früher von Trofimenko vorgeschlagen [211].

Als tripodaler  $C,C',C''$ -Sechselektronendonator kann  $\text{TRIS}^{\text{R}}$  aus elektronischer Sicht als eher noch ähnlicheres Cp- bzw.  $\text{Cp}^*$ -Äquivalent betrachtet werden. So wurden mit den Verbindungen **32** und **33** cyclovoltametrische Messungen durchgeführt, um zu untersuchen, welche Oxidationsstufen des zentralen Fe-Atoms der „Kohlenstoff-Käfig“ zu stabilisieren vermag und welche elektronischen Beziehungen zwischen den carbenoiden Systemen **32** und **33**,  $[\text{Tp}_2\text{Fe}]$ -Komplexen und  $[\text{Cp}_2\text{Fe}]$  bzw.  $[\text{Cp}^*_2\text{Fe}]$  bestehen (Gleichung 34). Die Ergebnisse der Untersuchungen, die in Zusammenarbeit mit Prof. C. Moinet während eines einmonatigen Forschungsaufenthaltes an der Universität Rennes, Frankreich, durchgeführt wurden, sind in Abbildung 27 und Tabelle 12 zusammengefaßt.



#### 4.5.1 Oxidation von **32** und **33**

Die Oxidationswelle von **32** ist in Abbildung 27a wiedergegeben. Mit einem anodischen Peak-Potential von 0.68 bis 0.93  $V_{SCE}$  in Abhängigkeit vom Elektrodenmaterial und Lösungsmittel (Vorschub  $0.20 \text{ Vs}^{-1}$ ) entspricht die Oxidation dem Nernstschen Einelektronenprozeß der reversiblen Reaktion von  $[\text{Fe(III)(TRIS}^{\text{R}})_2]^+ \rightarrow [\text{Fe(IV)(TRIS}^{\text{R}})_2]^{2+}$ . Überraschenderweise kann die Reversibilität der Reaktion auch bei der 10mal langsameren Vorschubgeschwindigkeit von  $0.02 \text{ Vs}^{-1}$  beobachtet werden (Abbildung 27c). Für **33** wurden vergleichbare Ergebnisse erhalten. Elektrolysen bei einem festen Potential (CPC = controlled potential coulometry) einer Lösung von **32** in Acetonitril bei  $1.1 V_{SCE}$  und von **33** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $1.2 V_{SCE}$  ergaben in beiden Fällen einen  $n_{\text{app}}$ -Wert (aufgewendete Faraday / mol umgesetzten Substrats) nahe bei 1, der die Einelektronennatur des Prozesses widerspiegelt. Im Verlauf der präparativen Oxidation ist ein Farbwechsel von rot (Fe(III)) nach blaugrün (Fe(IV)) zu erkennen. Nach der kompletten Umsetzung des Edukts scheinen die Lösungen der erhaltenen Fe(IV)-Komplexe unter Inertgas über Stunden hinweg stabil zu sein. Die erneute CPC-Reduktion der Lösungen ( $n_{\text{app}}$  wiederum  $\approx 1$ ) bei  $-0.4 V_{SCE}$  für **32** bzw.  $-0.3 V_{SCE}$  für **33** führt zurück zu den Fe(III)-Komplexen, was über voltametrische Messungen an einer rotierenden Pt-Elektrode während und nach Abschluß des elektrochemischen Prozesses nachgewiesen wurde.

Für die Oxidation von  $[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+ \rightarrow [\text{Cp}_2\text{Fe}]^{2+}$  wurde ein anodisches Peak-Potential von  $1.79 V_{SCE}$  (lq.  $\text{SO}_2$  /  $-40^\circ\text{C}$  / Pt-Elektrode), für die von  $[\text{Cp}^*_2\text{Fe}]^+ \rightarrow [\text{Cp}^*_2\text{Fe}]^{2+}$   $1.31 V_{SCE}$  und die von  $[\text{TpFe}]^+ \rightarrow [\text{TpFe}]^{2+}$   $1.65 V_{SCE}$  berichtet [210]. Dabei zeigte sich, daß das unsubstituierte  $[\text{Cp}_2\text{Fe}]^{2+}$  im Gegensatz zu den beiden anderen Fe(IV)-Verbindungen selbst bei  $-40^\circ\text{C}$  im oxidierenden Solvens  $\text{SO}_2$  nicht stabil ist und Zersetzung eintritt. Der Vergleich der Potentiale mit denen von **32** und **33** zeigt trotz der unterschiedlichen Meßbedingungen eine signifikante Differenz  $\Delta V_{SCE}$  von bis zu über 1V, woraus Rückschlüsse auf die überragenden Donatoreigenschaften des  $\text{TRIS}^{\text{R}}$ -Liganden gezogen werden können.

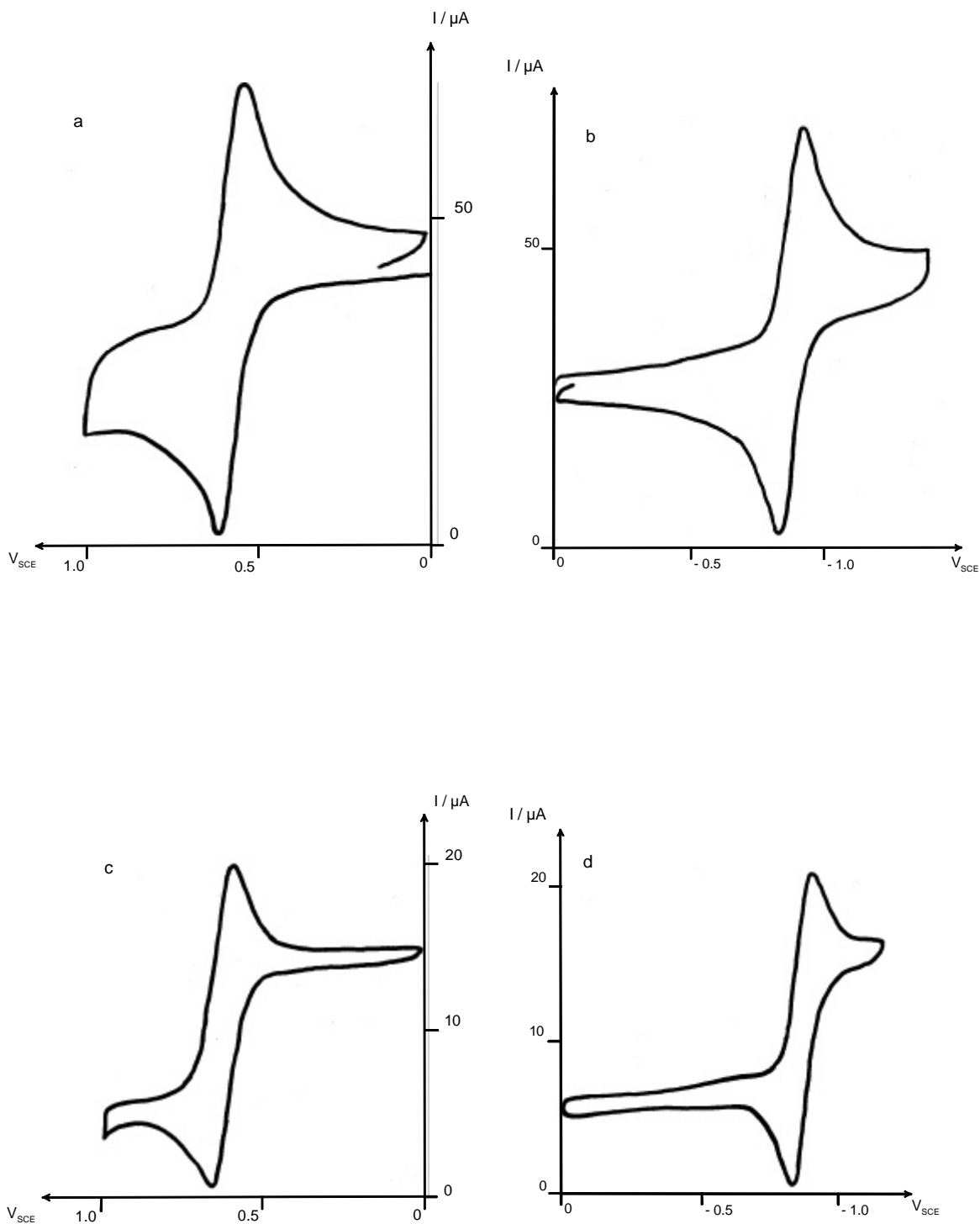


Abbildung 27: Cyclovoltamogramme von **32** an einer Aktivkohle-Elektrode in Acetonitril (Konzentration des Substrats  $2.3 \cdot 10^{-3}$  M,  $25$  °C, Elektrolyt  $0.1$  M  $\text{NBu}^n_4[\text{BF}_4]$ ); (a) Oxidation, Vorschubgeschwindigkeit  $0.20$   $\text{Vs}^{-1}$ ; (b) Reduktion, Vorschubgeschwindigkeit  $0.2$   $\text{Vs}^{-1}$ ; (c) Oxidation, Vorschubgeschwindigkeit  $0.02$   $\text{Vs}^{-1}$ ; (d) Reduktion, Vorschubgeschwindigkeit  $0.02$   $\text{Vs}^{-1}$ .

Tabelle 12. Voltametrische Daten für **32** und **33** an einer (a) Aktivkohle-Elektrode und einer (b) Platin-Elektrode (Elektrolyt 0.1 M NBU<sup>n</sup><sub>4</sub>[BF<sub>4</sub>])

Komplex	Solvens	Oxidation				Reduktion			
		<i>E</i> <sub>p<sub>a</sub></sub> <sup>a</sup>	<i>E</i> <sub>p<sub>c</sub></sub> <sup>a</sup>	<i>E</i> <sub>p<sub>a</sub></sub> <sup>a</sup>	<i>E</i> <sub>p<sub>c</sub></sub> <sup>a</sup>	<i>E</i> <sub>p<sub>a</sub></sub> <sup>a</sup>	<i>E</i> <sub>p<sub>c</sub></sub> <sup>a</sup>	<i>E</i> <sub>p<sub>a</sub></sub> <sup>a</sup>	<i>E</i> <sub>p<sub>c</sub></sub> <sup>a</sup>
<b>32</b>	Acetonitril	(b)	0.68	(b)	0.59	(b)	- 0.78	(b)	- 0.87
<b>33</b>	Acetonitril	(a)	0.74	(a)	0.62	(a)	- 0.75	(a)	- 0.83
		(b)	0.68	(b)	0.60	(b)	- 0.72	(b)	- 0.84
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	(a)	0.93	(a)	0.72	(a)	- 0.67	(a)	- 0.82
		(b)	0.88	(b)	0.78	(b)	- 0.68	(b)	- 0.80

<sup>a</sup> V<sub>SCE</sub>

#### 4.5.2 Reduktion von **32** und **33**

Die Reduktionswelle von **32** ist in Abbildung 27b wiedergegeben. Die Reduktion bei einem kathodischen Peak-Potential von  $-0.80$  bis  $-0.87$  V<sub>SCE</sub> in Abhängigkeit der Meßbedingungen entspricht ebenfalls einem reversiblen Nernstschen Einelektronenprozeß der Reaktion  $[\text{Fe(III)(TRIS}^{\text{R}})_2]^+ \rightarrow [\text{Fe(II)(TRIS}^{\text{R}})_2]$ . Im Gegensatz zu den Ergebnissen von **32** können für **33** nur bei einer Vorschubgeschwindigkeit von  $0.20$  Vs<sup>-1</sup> klare Wellen erhalten werden, da die Reversibilität der Reaktion mit **33** bei  $0.02$  Vs<sup>-1</sup> nach zwei Durchgängen verloren geht und die Elektrodenoberfläche durch Abscheidung eines Films teilweise passiviert sind. **32** zeigt hingegen für beide Vorschubgeschwindigkeiten uneingeschränkte Reversibilität (Abbildung 27d). Als Erklärung für diesen Unterschied könnte entweder eine Verunreinigung in **33** oder dem verwendeten Lösungsmittel bzw. Löslichkeitsunterschiede der beiden reduzierten Formen von **32** und **33** dienen. Eine CPC-Elektrolyse einer Lösung von **32** in Acetonitril bei  $-1.1$  V<sub>SCE</sub> ergab einen n<sub>app</sub>-Wert von nahezu 1 und bestätigt das Vorliegen einer Einelektronen-Reaktion. Während der Elektrolyse kann neben einem Farbwechsel der anfangs roten Lösung (Fe(III)) nach Bläßgelb (Fe(II)) auch die Abscheidung eines hellgelben Feststoffes – wahrscheinlich das schwererlösliche  $[\text{Fe(II)(TRIS}^{\text{Me}})_2]$  - beobachtet werden. Eine Elektrolyse von **33** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei  $-0.9$  V<sub>SCE</sub> (n<sub>app</sub> ≈ 1) ergab bis auf das Ausbleiben der Abscheidung des

Feststoffes ein identisches Ergebnis.  $[\text{Fe(II)}(\text{TRIS}^{\text{Et}})_2]$  liegt demnach in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vollständig gelöst vor. Beide reduzierten Formen von **32** und **33** scheinen in Lösung ein extrem hohes Reduktionsvermögen bezüglich Spuren von Wasser bzw. Luftsauerstoff aufzuweisen. Für **33** konnte die langsame reduktive Zersetzung des Lösungsmittels ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) in Form einer kontinuierlichen Gasentwicklung während und nach der Elektrolyse bei abgestelltem Strom beobachtet werden. Cyclovoltametrische Messungen belegen, daß unter diesen Reaktionsbedingungen niemals die vollständige Reduktion erzielt werden kann. Die vollständige Reoxidation zur roten Fe(III)-Spezies kann durch Exposition der Lösungen für einige Minuten an Luft oder durch eine kontrollierte elektrochemische Oxidation bei  $0.1 V_{\text{SCE}}$  unter Inertgas erreicht werden. Im Falle von **32** wird dabei die komplette Wiederauflösung des Bodenkörpers beobachtet. Die geschilderten Beobachtungen bezüglich der extrem hohen Oxidationsempfindlichkeit der Hexacaben-Fe(II)-Spezies erklärt, warum es bisher nicht möglich war, diese zu isolieren.

Auch der Vergleich mit den relativ niedrigen kathodischen Peak-Potentialen von  $[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+ \rightarrow [\text{Cp}_2\text{Fe}]$  ( $0.08 V_{\text{SCE}}$ ),  $[\text{Cp}^*_2\text{Fe}]^+ \rightarrow [\text{Cp}^*_2\text{Fe}]$  ( $-0.27 V_{\text{SCE}}$ ) und  $[\text{TpFe}]^+ \rightarrow [\text{TpFe}]$  ( $-0.15 V_{\text{SCE}}$ ) (lq.  $\text{SO}_2$ /-40°C/Pt-Elektrode für alle Werte) [210] untermauert das hohe Reduktionsvermögen der Fe(II)-Spezies von **32** und **33**.

#### 4.5.3 Conclusio

Wie erwartet, zeigen die Verbindungen aus elektrochemischer Sicht nur minimale Differenzen bezüglich der gemessenen Reduktions- und Oxidationspotentiale. Durch cyclovoltametrische Messungen und CPC-Elektrolysen konnte gezeigt werden, daß sowohl die oxidierten Fe(IV)- als auch die reduzierten Fe(II)-Komplexe unter Inertbedingungen bei Raumtemperatur in Lösung stabil sind. Die gemessenen Peak-Potentiale und der Vergleich mit literaturbekannten Werten von Cp-, Cp\*- und Tp-Fe(III)-Komplexen zeigt deutlich den großen elektronischen Unterschied dieser Liganden zu  $\text{TRIS}^{\text{R}}$ . Die überragenden Donatoreigenschaften des tripodalen Carben-Liganden manifestieren sich einerseits in der Stabilisierung hochoxidierter Metallzentren und führen andererseits zu einem hohen Reduktionsvermögen von Komplexen mit Metallen niedrigerer Valenz. Die Ergebnisse der elektrochemischen Messungen stehen dabei in Einklang mit den experimentellen Beobachtungen bei der Synthese von **32** und **33**.

Aufgrund der guten Löslichkeit von **32** und **33** ist der Einsatz der Verbindungen als homogene Redox-Katalysatoren denkbar. Für bestimmte Substrate, die aufgrund kinetischer Hemmungen oder anderer Umstände selbst nicht elektrochemisch oxidierbar

oder reduzierbar sind, könnte dann die in-situ erzeugte oxidierte oder reduzierte Form von **32** oder **33** als Redoxtransfer-Katalysator fungieren.

## 5. Imidazolin-2-yliden-Komplexsynthesen durch Mehrkomponentenreaktionen

Eine bereits erwähnte Möglichkeit zur Synthese *N*-heterocyclischer Metallcarben-Komplexe (vgl. A2.4.4) stellen die von Fehlhammer et al. entwickelten, Ugi-analogen metallorganischen Mehrkomponentenreaktionen mit metallkoordinierter Isoblausäure dar [71].

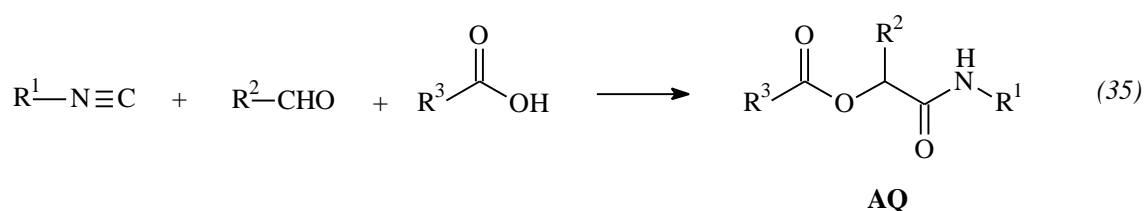
### 5.1 Mehrkomponentenreaktionen mit Isocyaniden nach Ugi

Als Mehrkomponentenreaktionen (MCR) [212] werden allgemein solche Reaktionen bezeichnet, bei denen mehr als zwei Ausgangsverbindungen zu einem Produkt reagieren, wobei sich der Großteil der Atome der Ausgangsverbindungen im Produkt wiederfindet. Als Eintopfreaktion reagieren die Edukte in einer Folge von Elementarschritten nach einem festen Programm in praxi quasi einstufig zu konstitutionell einheitlichen Produkten. Die Edukte sind dabei bis auf jeweils eine leicht zugängliche archetypische funktionelle Gruppe ausgesprochen variabel, so daß MCRs sich gerade in der kombinatorischen Chemie etablieren konnten. Unter den rein organischen MCRs haben sich solche mit Isocyaniden (IMCR) gerade in der pharmazeutischen Industrie zu einem populären Reaktionstypus entwickelt, der sich, wie bereits früh erkannt wurde [213], besonders zur Herstellung von Substanzbibliotheken aus niedermolekularen, wirkstoffartigen Verbindungen eignet. In kurzer Zeit können heutzutage durch die Automatisierbarkeit und Effizienz der Methode tausende Verbindungen pro Tag hergestellt, charakterisiert und in der Wirkstoffforschung mittels High-Throughput-Screening auf ihre Wirksamkeit untersucht werden. Viele wichtige Heterocyclensynthesen, wie z. B. die vor über hundert Jahren entwickelte Hantzsch-Synthese [214] – eine Vierkomponentenreaktion – zur Herstellung von Dihydropyridinen, haben auch heute große Bedeutung, wie das von der Bayer AG nach diesem Verfahren hergestellte Herz-Kreislauf-Präparat Nifedipin beweist [215].

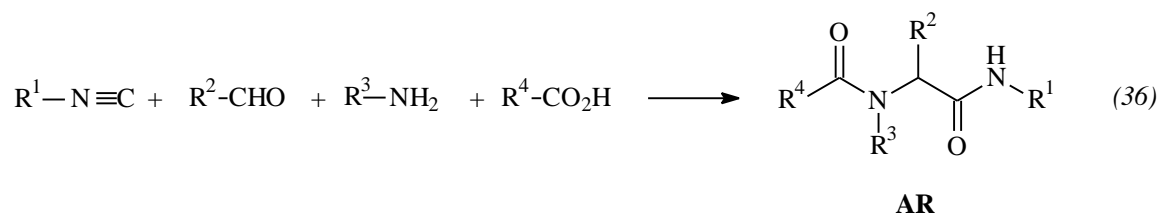
Die besondere Eignung von Isocyaniden als Komponenten für MCRs ist auf die synthetisch bedeutsamen Eigenschaften der Isocyano-Gruppe zurückzuführen. Die Chemie der Isocyanide ist geprägt von drei Eigenschaften: der  $\alpha$ -Acidität, der leichten Bildung von Radikalen und vor allem der  $\alpha$ -Addition von Nucleophilen wie auch Elektrophilen am Kohlenstoffatom der Isonitrilgruppe. Außer Isocyaniden reagieren nur Carbene und CO

sowohl mit nucleophilen wie elektrophilen Teilchen am selben Atom [212]. Eben diese  $\alpha$ -Addition zum sog.  $\alpha$ -Addukt, formal eine stark exotherme C(II)→C(IV)-Oxidation, ist in ICMRs der letzte und irreversible Elementarschritt, der zur Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts auf die Produktseite führt.

Die erste präparativ universell einsetzbare IMCR wurde 1921 von Passerini beschrieben [216] und eröffnete als Dreikomponentenreaktion mit Carbonsäuren, Oxoverbindungen (Ketone oder Aldehyde) und Isocyaniden über einen viel diskutierten Additions- und Umlagerungs-Mechanismus [217] den Zugang zu  $\alpha$ -Acyloxycarboxamiden **AQ** in nur einem Schritt (Gleichung 35).

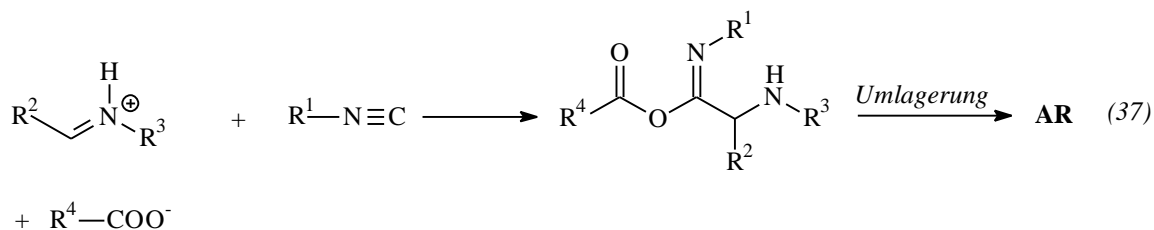


1959 beschrieben dann Ugi et al. die wichtigsten Varianten der Vierkomponentenkondensation [218]. So führt z. B. die Umsetzung von Aldehyden und primären Aminen (bzw. der daraus gebildeten Schiffschen Basen) mit Carbonsäuren und Isocyaniden zu  $\alpha$ -Acylaminocarbonsäureamiden **AR** (Gleichung 36) [219].

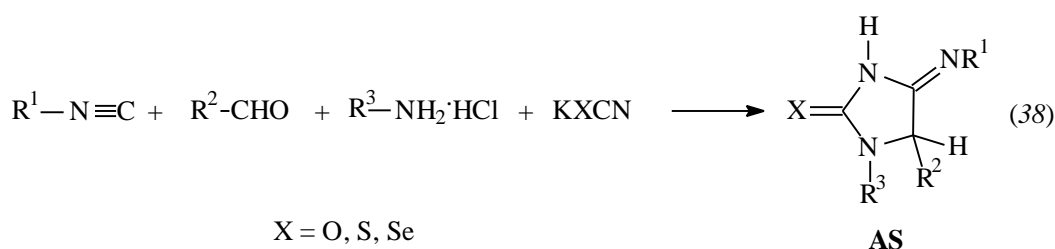


Triebkraft der Gesamtreaktion ist dabei die irreversible, elektrophile Addition der aus Amin-, Oxo- und Säurekomponente entstandenen protonierten Schiffschen-Base (Iminiumion) und des nucleophilen Säureanions an das C-Atom des Isocyanids, entsprechend einer Oxidation des Isocyanid-C(II)-Atoms zum Amid-C(IV)-Atom (Gleichung 37). Intramolekulare Acylierung, gefolgt von einer nachfolgenden Imin-Amid-Umlagerung, führt schließlich zum stabilen Ugi-Produkt [220].





Mit anderen, anorganischen Säurekomponenten, in situ erzeugt aus den sauren Hydrochloridsalzen der Aminkomponente, erhält man interessante cyclische Produkttypen. So resultieren aus der Reaktion von in situ erzeugter Cyansäure HOCN mit Isocyaniden, Aldehyden und primären Aminen die biologisch und pharmakologisch aktiven [221] cyclischen Hydantoin-4-imide, mit Thiocyansäure die entsprechenden Thiohydantoin-4-imide der allgemeinen Formel **AS** (Gleichung 38) [222].



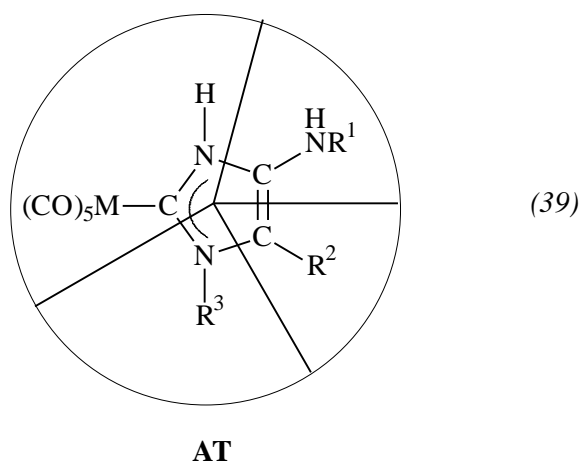
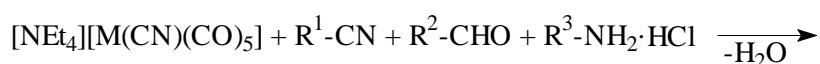
Vermeehrt werden gerade IMCRs vom Ugi-Typ auch als Schlüsselschritt in der Totalsynthese von Naturstoffen eingesetzt, wie z. B. in der Synthese des aus einer natürlichen Quelle isolierten, hochwirksamen Antibiotikums Bicyclomycin [223].

## 5.2 Die metallorganische Vierkomponentenreaktion (4CC)

Fehlhammer et al. konnten zu der zu cyclischen Produkten führenden Ugischen Vierkomponentenreaktion mit Cyansäure ein metallorganisches Pendant entwickeln [71]. Die metallorganische 4CC-Reaktion (4CC = four component condensation) beruht auf der Isolobalbeziehung [224] zwischen metallkoordinierter und damit stabilisierter Isoblausäure ([M]CNH) einerseits und Cyansäure (H[O]CN) andererseits.



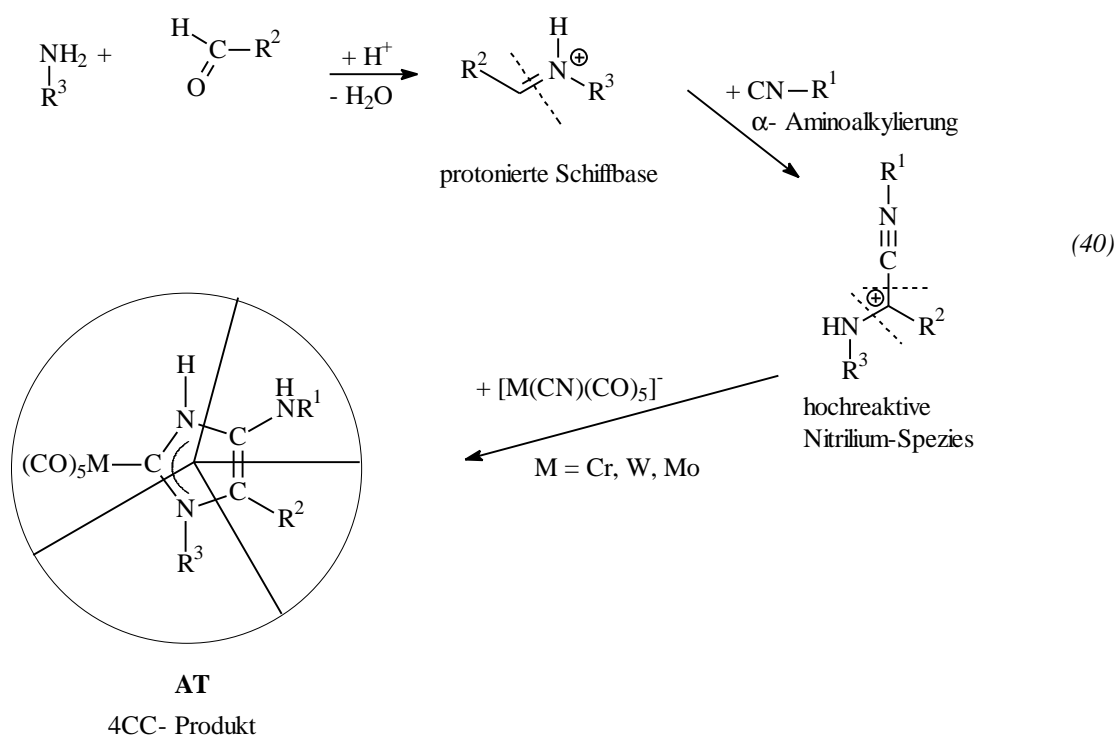
Diese Analogie konnte zuerst Rieger [225] experimentell bestätigen, indem er  $[(\text{CO})_5\text{CrCNH}]$  mit zunächst einfachen Aldehyden, Isocyaniden und primären Aminen in einer Eintopfsynthese direkt zu Imidazolin-2-yliden-Komplexen vom Typ **AT** umsetzte. Statt jedoch den aufwendig zu isolierenden Isoblausäurekomplex direkt einzusetzen, zeigte es sich, daß es genügt, diesen in situ aus Aminhydrochlorid und dem entsprechenden Cyanometallat darzustellen. Zur Durchführung dieser Mehrkomponentenreaktion gibt man zu einer eisgekühlten, konzentrierten, methanolischen Lösung eines Cyanokomplex-Salzes  $[\text{NEt}_4][\text{M}(\text{CN})(\text{CO})_5]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}, \text{Mo}$ ) nacheinander stöchiometrische Mengen eines Aldehyds, eines Isocyanids und eines Aminhydrochlorids (Gleichung 39).



Lotz erweiterte den Anwendungsbereich der 4CC, indem sie auch weiter funktionalisierte Aldehyde und Amine einsetzte [226]. Mühl führte über die Isocyanid-Komponente Isocyanessigester und Aminosäurehydrochloride als Amin-Komponenten erstmals aus biologischer Sicht interessante Aminosäure-Substituenten ein [227]. Der vorteilhafteste Aspekt der 4CC-Reaktion besteht darin, daß durch sie funktionalisierte Imidazolin-2-yliden-Komplexe eines einheitlichen konstitutionellen Typs **AT** in hohen Ausbeuten (bis zu 85 %) mit einer großen Breite von Substituenten  $\text{R}^1$  bis  $\text{R}^3$  in einer präparativ wenig aufwendigen Eintopfsynthese zugänglich werden. Gerade die salzartigen Komplexe  $[\text{NEt}_4][\text{M}(\text{CN})(\text{CO})_5]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}, \text{Mo}$ ) erwiesen sich - nicht zuletzt wegen ihrer vergleichsweise guten Zugänglichkeit [228] - für die 4CC als besonders geeignete Metallprecursoren.

### 5.2.1 Vorschlag für den Reaktionsmechanismus der metallorganischen 4CC

Kernbach zeigte, daß die 4CC auch an den Cyanogruppen rein anorganischer Percyano-Palladium- und -Platin-Komplexe, sowie an Cyanocobaloximen durchgeführt werden kann, und machte anhand von abgefangenen Zwischenprodukten einen Vorschlag für einen Ugi-analogen Reaktionsmechanismus, in dem wiederum dem besonderen Reaktionsverhalten des Isonitrils die tragende Rolle zukommt (Gleichung 40) [229].

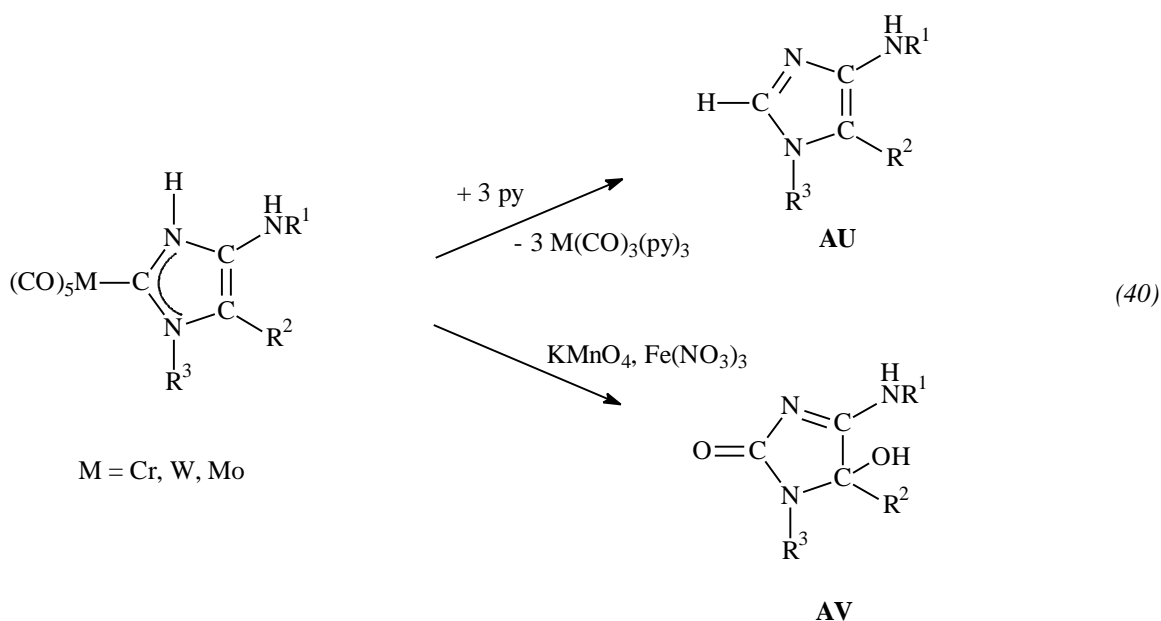


Der synthetisch bedeutsame Schritt ist dabei die C-C-Verknüpfung in Form der elektrophilen  $\alpha$ -Aminoalkylierung des Isonitrils mittels der aus Amin und Aldehyd gebildeten protonierten und damit aktivierten Schiffschen Base. Die dabei entstehende, hochreaktive Nitrilium-Spezies reagiert dann nach dem nucleophilen *N*-Angriff der Cyanofunktion des Metallkomplexes am Isonitril-C-Atom in einer Ringschlußreaktion zum Imidazolin-2-yliden der allgemeinen Formel **AT**.

### 5.2.2 Abspaltungsreaktionen

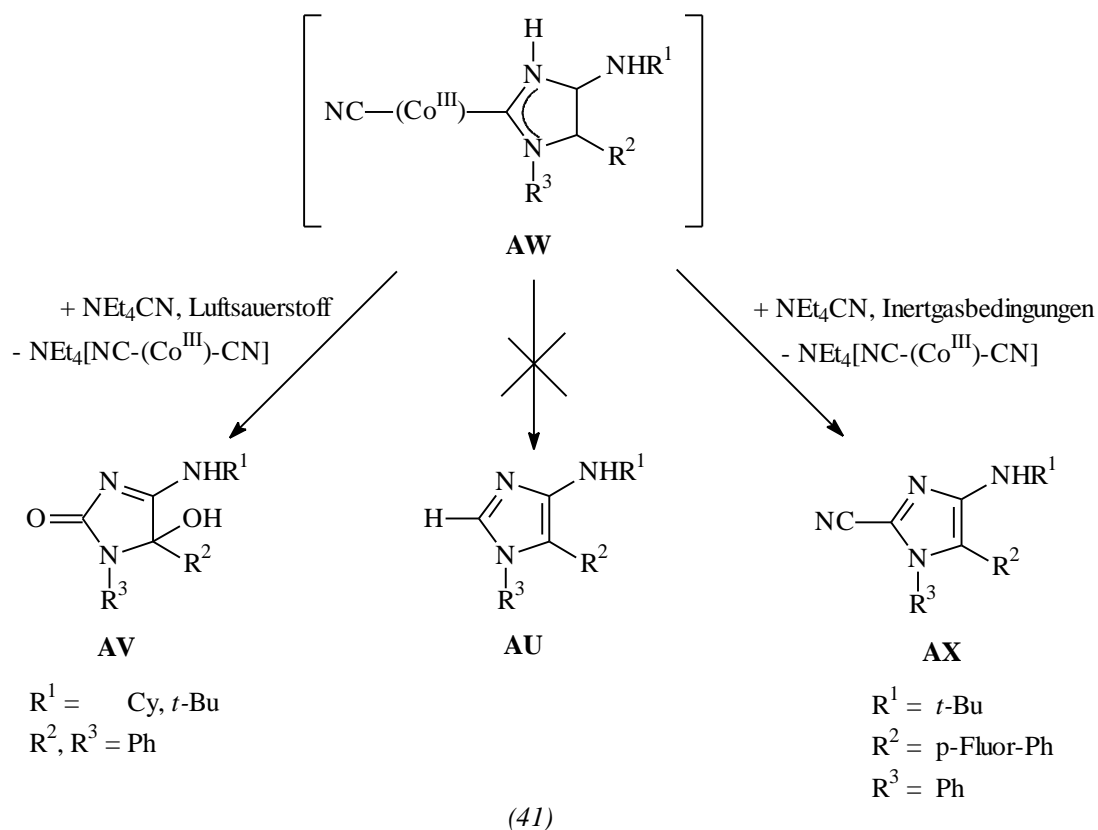
Die durch zurückliegende Arbeiten aufgezeigte Universalität der metallorganischen 4CC-Reaktion macht sie zu einem vielversprechenden Werkzeug für biometallorganische Anwendungsbereiche, wie die Markierung von Biomolekülen mit einfach detektierbaren (IR) metallorganischen Resten oder zur Darstellung metallorganischer Synthons für biologisch bzw. pharmazeutisch wertvolle Verbindungstypen. Gerade letzterer Punkt war Gegenstand dieser Arbeit. So sind die aus den 4CC-Produkten durch Abspaltung des Metallfragments (Gleichung 41) zugänglichen 4-Amino-Imidazole **AU** von potentieller pharmakologischer Relevanz, da beispielsweise 4-Triazen-substituierte Imidazole als Antitumorreagenzien bekannt sind [230].

Eine Methode zur Spaltung der Metall-Carben-Bindung, die auch in Verbindung mit 4CC-Produkten erfolgreich eingesetzt wurde [71b], ist 1972 von Connor et al. für Amino-Carben-Komplexe vom Fischer-Typ beschrieben worden [231]. Beim Erhitzen mit Pyridin kommt es dabei zu einer baseninduzierten 1,2-H-Wanderung und zur Umlagerung zu dem gewünschten organischen Produkt **AU**, dem C2-H- Tautomerem des metallgebundenen N3-H-Carbens. Die Triebkraft der Reaktion könnte dabei die Bildung eines aromatischen Imidazolsystems sein.



Vom präparativen Standpunkt aus sind auch oxidative Abspaltungsmethoden interessant. So führt die oxidative Spaltung der Metall-Carbenbindung mit  $\text{KMnO}_4$  unter Katalyse von Fe(III)-Salzen [232] zum Oxoderivat **AV**, einem 4-Amino-5-hydroxyimidazolidin-2-on [71b]. Die Produkte der oxidativen Abspaltung **AV** enthalten überraschenderweise eine Hydroxyfunktion in 5-Position und unterscheiden sich dadurch von den Ugi-Produkten **AS**. Als Reaktionsmechanismus wird eine Epoxid-Zwischenstufe an der transannularen Doppelbindung mit einer sich anschließenden Dreiringöffnung vorgeschlagen.

Ein Fernziel für die Weiterentwicklung der metallorganischen Variante der 4CC ist deren katalytische Durchführung. Bisher werden noch stöchiometrische Mengen an Metall-Cyanokomplexen eingesetzt, die später bei der Gewinnung des eigentlich angestrebten Produkts durch Abspaltungsreaktionen in wenig nützliche Verbindungen überführt oder oxidativ zerstört werden. Kernbach hat sich dieser Problematik angenommen und die von ihm mittels 4CC dargestellten Cobalt(III)-dimethylglyoximato-carbenkomplexe **AW** mit  $\text{NEt}_4\text{CN}$  umgesetzt und die erhaltenen Abspaltungsprodukte untersucht (Gleichung 42) [229].



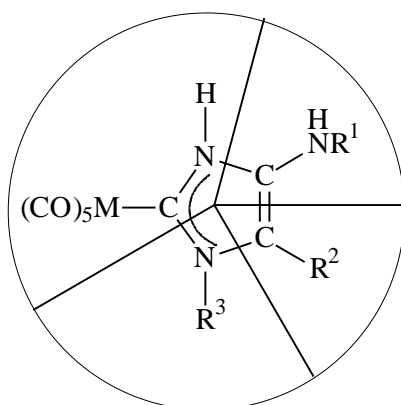
Zwar erhält man dabei den Co(III)-Ausgangskomplex zurück, doch in keinem Fall das erwartete 4-Amino-Imidazolderivat **AU**. In Gegenwart von Sauerstoff isoliert man die schon erwähnten 4-Amino-5-hydroxy-imidazolin-2-one **AV**, unter Inertgasbedingungen einen Heterocyclus **AX** mit einer Cyanofunktion in 2-Position. Kernbach diskutiert in diesem Zusammenhang die Aktivierung von Sauerstoff durch im Reaktionsgemisch vorhandene Co(II)-Spezies.

Alle durch Abspaltungsreaktionen erhaltenen, metallfreien Heterocyclen der allgemeinen Formeln **AU**, **AV** und **AX** sind durch eine rein organische Syntheseroute nicht zugänglich; vielmehr stellen die metallorganischen 4CC-Produkte den bislang einzig möglichen Weg zu diesen Stoffgruppen dar.

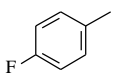
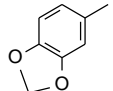
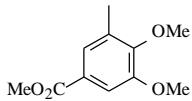
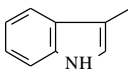
### 5.3 4CC-Reaktionen mit funktionalisierten Aminen, Aldehyden und Isonitrilen

In Anknüpfung an die früheren Ergebnisse [190, 226, 227] mit mehrfach funktionalisierten Aminen, Aldehyden und Isonitrilen als Komponenten in der 4CC-Reaktion sollten, in einem ersten Schritt gezielt Produkte mit Halogen-, Alkoxy-, Nitro- oder heteroaromatischen Substituenten in 1- und 5-Position hergestellt werden. Dabei wird Verbindungen mit einem 4-*N*-Ethyl-glycinat-Aminosäuresubstituenten, die durch Einsatz von Isocyanessigester als Isocyanid-Komponente  $\text{CN-R}^1$  entstehen, besonderes Interesse entgegengebracht. Die durch Abspaltungsreaktionen gewonnenen 4-Amino-imidazole sollten dann in Kooperation mit der Bayer AG Wuppertal auf ihre biologische und pharmakologische Wirksamkeit hin untersucht werden.

Zur Durchführung der 4CC-Reaktionen werden die Cyanosalze in konzentriertem, eisgekühlten Methanol aufgelöst und mit stöchiometrischen Mengen an Isonitril- und Aldehyd-Komponente versetzt. Bei der abschließenden Zugabe des Aminhydrochlorids kommt es im allgemeinen zu einer deutlichen Farbvertiefung der zunächst blaßgelben Reaktionslösungen. Wiederholte Überprüfungen haben gezeigt, daß die Reihenfolge der Zugabe der einzelnen Komponenten nicht entscheidend für die Zusammensetzung des Produkt ist. Vielmehr „startet“ die Reaktion - abgesehen von der Bildung der Schiffischen Base aus Aldehyd- und Amin-Komponente - erst beim Vorhandensein aller Komponenten und der Reaktionsverlauf kann einfach mittels IR-Spektroskopie (vgl. 5.7) bzw. dünnschichtchromatographisch verfolgt werden.



41- 55

Komplex	M	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
41	Cr	Cy	o-Nitro-phenyl	Ph
42	Cr	Cy	m-Nitro-phenyl	Ph
43	Cr	Cy	p-Nitro-phenyl	Ph
44	W	Cy	o-Nitro-phenyl	Ph
45	W	Cy	m-Nitro-phenyl	Ph
46	W	Cy	p-Nitro-phenyl	Ph
47	Cr	Cy	Ph	m-Nitro-phenyl
48	Cr	Cy	Ph	p-Nitro-phenyl
49	W	Cy	Ph	m-Nitro-phenyl
50	W	Cy	Ph	p-Nitro-phenyl
51	W	CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Et	Ph	m-Nitro-phenyl
52	W	CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Et		Ph
53	W	CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Et		Ph
54	W	CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Et	Ph	
55	Cr	Cy		Ph

Nach 12h Reaktionszeit werden die braun-grünen Lösungen säulenchromatographisch aufgearbeitet und von nicht umgesetzten organischen Edukten sowie anorganischen Salzen befreit. Die Verbindungen **43**, **46** und **54** fallen als beige Pulver aus der Reaktionslösung aus und können durch Filtration und Waschen mit Methanol analysenrein gewonnen werden. Die 4CC-Produkte sind weitgehend luftstabil, zersetzen sich aber in Lösung bei Luftzutritt langsam unter Dunkelfärbung.

In einer kleinen kombinatorischen Versuchsreihe wurden zunächst ortho-, meta- und para-Nitro- substituierte Benzaldehyde und Anilinhydrochloride mit Isocyanessigester bzw. Cyclohexylisocyanid sowie den beiden Cyanokomplexen  $[\text{NEt}_4][\text{M}(\text{CN})(\text{CO})_5]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$ ) nach Gleichung 39 zu den Komplexen **41- 51** umgesetzt.

Es zeigt sich, daß die Reaktionen, in denen Isocyanessigester und nitroaromatische Edukte eingesetzt werden, ausbleiben oder nur zu verschwindend geringen Ausbeuten führen. Eventuell spielt hier die höhere Oxidationsempfindlichkeit der Isocyanid-Komponente eine Rolle, die den Einsatz zusammen mit Nitroaromaten in einer Eintopfreaktion ausschließt. Auch könnten die veränderten elektronischen Verhältnisse am Isonitril-C-Atom aufgrund der Nachbarschaft zur elektronenziehenden Estergruppierung zu den beobachteten niedrigen Umsätzen führen. Nur im Fall von **51** konnte eine befriedigende Ausbeute von rund 40% erzielt werden.

Umsetzungen mit Cyclohexylisocyanid hingegen verliefen meist mit guten Ausbeuten von bis zu 80%. Allerdings war bei der Verwendung von o-Nitro-anilin als Aminhydrochloridkomponente, analog zu früheren Untersuchungen [190], keine Reaktion zu beobachten. Eine mögliche Erklärung hierfür könnten sterische Hinderungen beim Ringschluß sein. Ob hingegen Cyanochrom- oder Cyanowolfram-Komplexe verwendet wurden, war ohne Auswirkung auf die erzielten Ausbeuten.

Durch Verwendung von 3-Indolcarbaldehyd, 4-Fluor-Benzaldehyd oder Piperonalaldehyd als Aldehyd-Komponenten bzw. 3-Amino-4,5-dimethoxybenzoesäuremethylester-hydrochlorid als Aminhydrochlorid-Komponente konnten ferner die 4CC-Produkte **52-55** in guten Ausbeuten synthetisiert werden.



### 5.3.1 Röntgenstrukturanalysen der 4CC-Produkte **53** und **54**

Durch langsame Diffusion von *n*-Hexan in eine Lösung von **53** und **54** konnten geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Molekülstruktur von **53** im Kristall ist in Abbildung 28, die von **54** in Abbildung 29 wiedergegeben. Wichtige Bindungsparameter sind in Tabelle 13 (**53**) und Tabelle 14 (**54**) zusammengestellt. Die vollständigen kristallographischen Daten (ohne Strukturparameter) wurden als „supplementary publication CCDC-147078 (**53**) und CCDC-147079 (**54**)“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt [131]. Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen belegen in beiden Fällen das Vorliegen einer an ein  $W(CO)_5$ -Metallfragment über C2 carbenoid koordinierten, in 4-Position aminosubstituierten Imidazolin-2-yliden-Spezies. Die Heterocyclen tragen jeweils einen Phenylring an N1 (**53**) bzw. an C5 (**54**) und einen weiter funktionalisierten Aromaten an N1 (**54**) bzw. an C5 (**53**), eine *N*-Ethylglycinoat-Gruppe an C4 und beinhalten darüber hinaus eine NH-Funktion (N3). Innerhalb der Fehlergrenze von  $3\sigma$  sind die Bindungsparameter der Ringe gleich und können hier gemeinsam diskutiert werden.

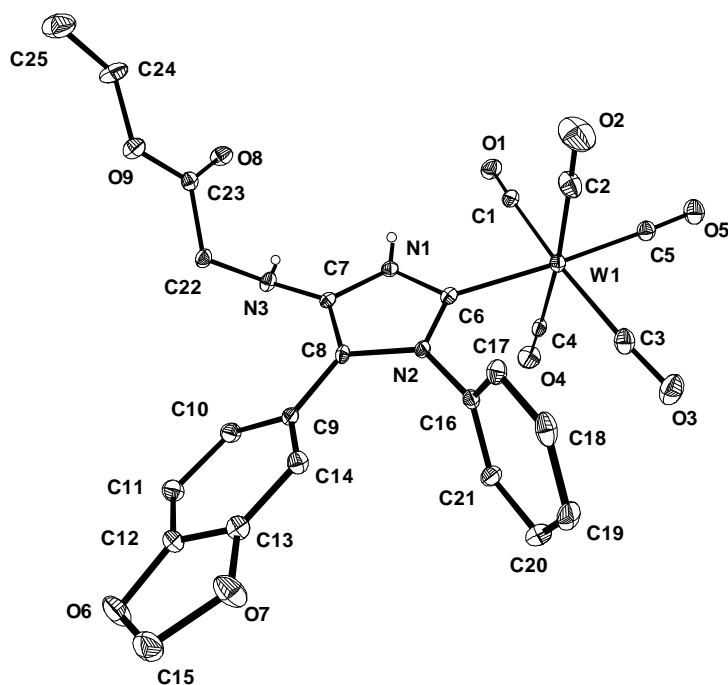


Abbildung 28: ORTEP-Zeichnung und Atombenennung von **53**. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 25% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 13. Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel und Interplanarwinkel (°) von **53**<sup>a</sup>

<i>Bindungslängen</i>			
W(1)-C(5)	1.997(3)	W(1)-C(6)	2.253(3)
N(1)-C(6)	1.353(5)	N(1)-C(7)	1.378(4)
N(2)-C(6)	1.352(5)	N(2)-C(8)	1.421(4)
N(3)-C(22)	1.456(4)	N(3)-C(7)	1.389(5)
O(8)-C(23)	1.210(5)	O(9)-C(24)	1.461(5)
O(9)-C(23)	1.317(4)		
C(7)-C(8)	1.360(5)	C(22)-C(23)	1.507(5)
C(24)-C(25)	1.489(6)		
<i>Bindungswinkel</i>			
C(5)-W(1)-C(3)	85.9(2)	C(5)-W(1)-C(1)	85.4(2)
C(3)-W(1)-C(1)	170.0(1)	C(4)-W(1)-C(2)	176.9(1)
C(5)-W(1)-C(6)	177.0(1)		
C(2)-W(1)-C(6)	88.1(1)	C(4)-W(1)-C(6)	88.8(1)
C(1)-W(1)-C(6)	92.0(1)	C(3)-W(1)-C(6)	96.9(1)
C(6)-N(1)-C(7)	113.0(3)	C(6)-N(2)-C(16)	124.1(3)
C(6)-N(2)-C(8)	112.5(3)	C(7)-N(3)-C(22)	118.3(4)
N(2)-C(6)-N(1)	103.1(3)	N(2)-C(6)-W(1)	133.2(3)
C(8)-C(7)-N(3)	131.0(3)	C(7)-C(8)-N(2)	104.3(3)
N(2)-C(8)-C(9)	126.4(3)	C(7)-C(8)-C(9)	129.0(3)
N(3)-C(22)-C(23)	111.6(3)	O(8)-C(23)-O(9)	124.9(3)
O(8)-C(23)-C(22)	123.2(3)	O(9)-C(24)-C(25)	108.7(4)
<i>Beste Ebenen</i>			
I: C6-C3-C5-C1-W1		III: C16-C21-C20-C19-C18-C17	
II: N1-C7-C8-N2-C6		IV: C9-C10-C11-C12-C13-C14	
<i>Interplanarwinkel</i>			
I/II: 5.13	II/III: 96.76	II/IV: 29.60	

<sup>a</sup> vgl. Abbildung 28 bezüglich der Atombenennung.

Die Koordinationsgeometrie an den W-Atomen zeigt einige bemerkenswerte Abweichungen von einer *pseudo*-oktaedrischen Anordnung: Als erstes fällt die zum Carbenliganden *trans*-ständige, extrem kurzen W-(CO)-Bindung mit durchschnittlich 1.994(3) Å auf; die *cis*-ständigen W-(CO)-Bindungsabstände betragen dagegen im Mittel 2.040(5) Å. Diese Beobachtung deutet erneut auf die herausragenden Donoreigenschaften

von *N*-heterocyclischen Carbenliganden hin. Die W-C(Carben)-Abstände sind mit durchschnittlich 2.248(3) Å so lang, daß Doppelbindungsanteile durch Rückbindung vom Metall zum Liganden ausgeschlossen werden können. Zum Vergleich seien hier der W-C(sp<sup>2</sup>)-Abstand in [W(CO)<sub>5</sub>{CN(Cy)CHCHN(Cy)}] mit 2.282(3) Å und die W-C(sp<sup>3</sup>)-Abstände in W(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub> mit 2.131-2.313 Å angeführt [54]. Gegenüber Fischer-Carben-Komplexen des Typs [W(CO)<sub>5</sub>{alkyl(alkyloxy)carben}] mit ihren nachweislichen Doppelbindungsanteilen sind die Bindungslängen hier um durchschnittlich 0.1 Å länger [233].

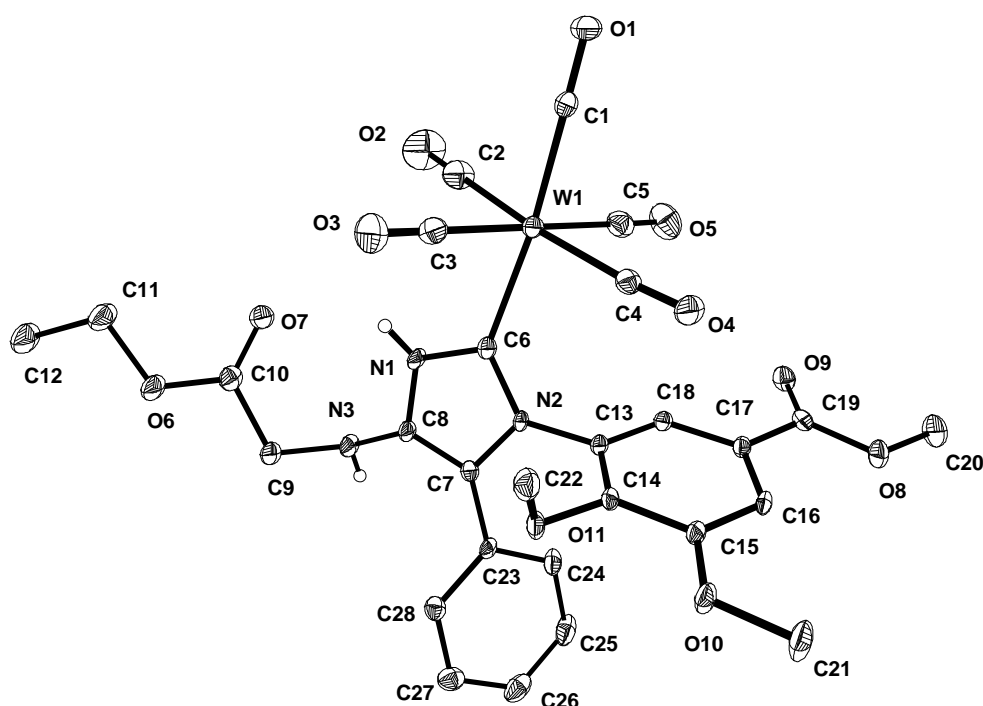


Abbildung 29: ORTEP-Zeichnung und Atombenennung von **54**. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 25% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Als zweites sind innerhalb des WC<sub>6</sub>-Oktaeders deutliche Abweichungen von der Linearität und der Rechtwinkligkeit von bis zu 10° zu erkennen, die unter Miteinbeziehung der Carbonyl-O-Atome zu einer „umbrella-like“-Anordnung der vier equatorialen CO-Liganden, weg von dem sterisch anspruchsvollen Imidazolin-2-yliden-Liganden, führt [54]. Aufschlussreich erscheint auch die Betrachtung der Winkel zwischen den „besten Ebenen“, die durch den Heterocyclen einerseits und die aromatischen Substituenten, sowie

die Koordinationsebene des Metalls andererseits, definiert werden. Während sich die *N*-Phenyl-Gruppe in **53** bzw. der sterisch sehr anspruchsvolle *N*-Substituent in **54** tendenziell eher senkrecht (97 bzw. 76°) in Bezug auf den Heterocyclus ausrichten, treten die anderen Substituenten mit Winkeln von 30 bzw. 47° deutlich weniger aus der Coplanarität heraus. In Bezug auf die Koordinationsebene des Metalls bleibt der Heterocyclus in **53** mit seiner fast senkrecht ausgerichteten *N*-Phenyl-Gruppe mit nur 5° nahezu ekliptisch angeordnet, während in **54** erwartungsgemäß, resultierend aus dem deutlich voluminöseren *N*-Substituenten, eine eher gestaffelte Anordnung vorliegt.

Tabelle 14. Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel und Interplanarwinkel (°) von **54**<sup>a</sup>

<i>Bindungslängen</i>			
W(1)-C(1)	1.995(3)	W(1)-C(6)	2.243(3)
N(1)-C(6)	1.359(4)	N(1)-C(8)	1.381(4)
N(2)-C(6)	1.367(4)	N(2)-C(7)	1.416(3)
C(7)-C(8)	1.342(5)	C(7)-C(23)	1.478(4)
<i>Bindungswinkel</i>			
C(1)-W(1)-C(2)	87.7(2)	C(1)-W(1)-C(4)	89.2(1)
C(2)-W(1)-C(4)	174.6(2)	C(1)-W(1)-C(6)	174.6(1)
C(3)-W(1)-C(5)	178.4(1)		
C(2)-W(1)-C(6)	89.0(2)	C(3)-W(1)-C(6)	87.4(1)
C(4)-W(1)-C(6)	94.5(1)	C(5)-W(1)-C(6)	93.9(1)
C(6)-N(1)-C(8)	113.3(3)	C(6)-N(2)-C(7)	112.0(3)
N(1)-C(6)-W(1)	125.3(2)	N(2)-C(6)-W(1)	132.4(2)
N(1)-C(6)-N(2)	102.3(3)	C(8)-C(7)-N(2)	105.6(3)
C(7)-C(8)-N(1)	106.8(3)		
<i>Beste Ebenen</i>			
I: C6-C2-C1-C4-W1		II: C6-N1-C8-C7-N2	
IV: C23-C28-C27-C26-C25-C24		III: C13-C14-C15-C16-C17-C18	
<i>Interplanarwinkel</i>			
I/II: 26.29	II/III: 76.16	II/IV: 46.67	

<sup>a</sup> vgl. Abbildung 29 bezüglich der Atombenennung.

Die Bindungslängen innerhalb der Heterocyclen bestätigen die Ergebnisse früherer röntgenographischer Untersuchungen von 4CC-Produkten [71a] und zeigen wiederum das Muster zweier mehr oder weniger lokalisierter  $\pi$ -Systeme: Die  $N\approx C\approx N$ -Carben-Gruppierungen mit kurzen CN-Bindungen von durchschnittlich 1.358(4) Å und die transannularen CC-Doppelbindungen (zwischen C7-C8) mit durchschnittlich 1.351(5) Å werden durch zwei deutlich längere CN-Bindungen von 1.379(5) bzw 1.418(4) Å miteinander verbunden. Obwohl dieser Effekt in **53** und **54** weniger ausgeprägt ist als beispielsweise in  $[Pd\{CN(H)CHCHN(Me)\}_4]I_2$  [68], kann man doch auch hier von einer metallinduzierten Aktivierung des aromatischen  $6\pi$ -Systems sprechen [68, 71, 149], die eventuell auch die Ursache für das außergewöhnliche Reaktionsverhalten im Verlauf der oxidativen Abspaltung ist (vgl. 5.2.2).

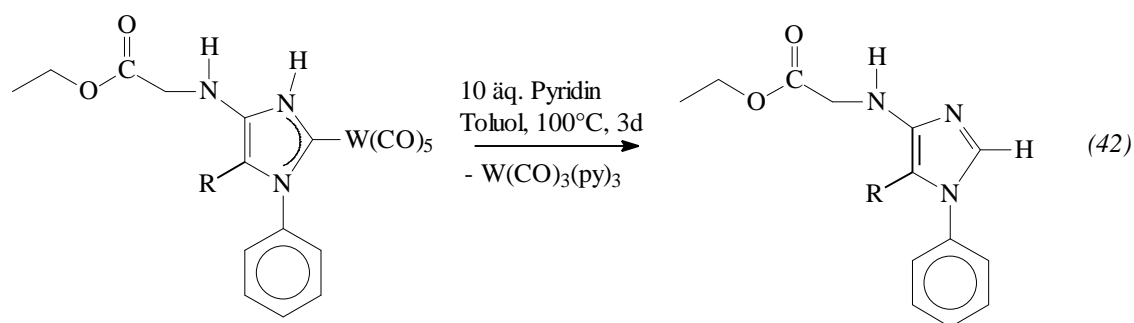
#### 5.4 Abspaltungsreaktionen mit den Komplexen 41-55

Neben der Durchführbarkeit der 4CC-Reaktion und der Isolierung des analysenreinen Metall-Carbenkomplexes stellt die Abspaltbarkeit des Heterocyclus vom  $M(CO)_5$ -Rest eine weiteren wichtigen Meilenstein auf dem Weg zu den 4-Amino-Imidazolen dar (vgl. 5.2.2). Nach den bisherigen Erfahrungen sind jedoch gerade die Abspaltungsreaktionen mit einigen Problemen verknüpft [226, 227, 190]: Die oxidative Methode erscheint insbesondere in Verbindung mit funktionalisierten Substituenten ungeeignet, da unter den drastischen Bedingungen nicht kontrollierbare Nebenreaktionen an oxidationsempfindlichen Substituenten zu erwarten sind. Auf der anderen Seite führt auch die Abspaltung mit Pyridin zu einer erheblichen thermischen Belastung der Edukte bzw. der Produkte, und Zersetzungs- wie auch Nebenreaktionen führen zu niedrigen Ausbeuten von maximal 20 %.

In dieser Arbeit wurde die Abspaltbarkeit der nitrosubstituierten Imidazole aus **41-51** mit Hilfe der Pyridin-Methode untersucht. In zahlreichen Versuchen mit verschiedenen Komplexen stellte sich jedoch heraus, daß dieses Verfahren mit diesem Typ 4CC-Produkt nicht funktioniert. Das 4CC-Produkt wurde in einer kleinen Menge trockenem Toluol suspendiert und mit einem 10-fachen Überschuß an absolutem Pyridin versetzt. Nach der Zugabe des Pyridins lösen sich die Edukte schlagartig auf, und man erhält zunächst klare rotbraune Lösungen. Beim Erhitzen auf ca. 100 °C beginnt das Reaktionsgemisch zu sieden, verfärbt sich rasch dunkel und bereits nach einigen Stunden Reaktionszeit kann die Abscheidung eines orangefarbenen Feststoffs beobachtet werden. Die Untersuchung des abfiltrierten, stark nach Pyridin riechenden Feststoffs - der Geruch verschwindet auch nach mehrmaligem Waschen mit Petrolether/Hexan nicht - erfolgte IR- und NMR-spektroskopisch. Es konnte durch Vergleich mit Literatur-IR-Daten [234] eindeutig geklärt werden, daß es sich hierbei um  $Cr(CO)_3(py)_3$  bzw.  $W(CO)_3(py)_3$  handelt, die bemerkenswert niedrige Carbonylschwingungsbanden  $\nu(CO)$  um 1880  $cm^{-1}$  und 1730  $cm^{-1}$  (Nujol) aufweisen.

Die chromatographische Aufarbeitung der dunklen Reaktionslösungen (Silicagel, Hexan/Ether 1:1) ergab in allen Fällen neben nicht umgesetztem Edukt mehrere verunreinigte organische Fraktionen unbekannter Zusammensetzung, deren NMR-spektroskopische Untersuchung keine Hinweise auf das Vorhandensein eines Imidazolderivats lieferten. Vielmehr ist wahrscheinlich Zersetzung eingetreten.

Hingegen konnten aus den 4CC-Produkten **52** und **53** nach diesem Verfahren die 4-Amino-Imidazole **56** und **57** hergestellt werden (Gleichung 43).



(**52**) R = 4-Fluor-phenyl

(**53**) R = 3, 4-(Methylenedioxy)-phenyl

(**56**) R = 4-Fluor-phenyl

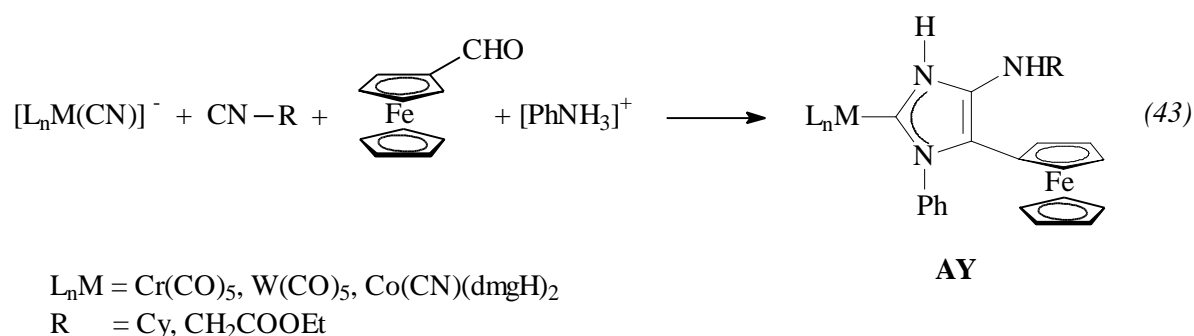
(**57**) R = 3, 4-(Methylenedioxy)-phenyl

Beim Kochen mit Pyridin ist auch hier die Abscheidung von  $W(CO)_3(py)_3$  zu beobachten, jedoch verfärben sich die Reaktionslösungen nicht dunkel. Nach 3d Refluxieren und Abtrennung der unlöslichen Bestandteile wird aus den hellbraunen Reaktionslösungen das Lösungsmittelgemisch destillativ entfernt, und der verbleibende braune, ölige Rückstand mehrmals mit *n*-Hexan extrahiert. Durch IR-spektroskopische Kontrolle kann einfach sichergestellt werden, daß die Rohprodukte frei von Metallcarbonylspezies sind, da im Bereich von  $1740\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$  keine Absorptionen zu erkennen sind. Aus den vereinten organischen Phasen können die Produkte durch Reduktion des Lösungsmittelvolumens bis zur Trübung und Kühlen auf  $-30\text{ °C}$  in Form von feinen weißen Nadelchen (**56**) bzw. farblosen Plättchen (**57**) erhalten werden. Die 4-Aminoimidazole **56** und **57** sind luftstabil, jedoch nur wenig thermisch belastbar; bereits bei  $80\text{ °C}$  setzt deutlich erkennbar Zersetzung unter Gelbfärbung ein, was eventuell auch die niedrigen Ausbeuten von 10 (**56**) bzw. 35 % (**57**) erklärt. Für den angestrebten pharmakologischen Anwendungsbereich müssen die Produkte noch mindestens zweimal aus siedendem Hexan – unter weiterem Ausbeuteverlust – umkristallisiert werden, um Spuren von Schwermetallen (W) zu beseitigen. Nur von **57** konnte bisher die für die Untersuchungen notwendige Menge von 1g metallfrei ( $< 300\text{ ppm W}$ , nachgewiesen durch ICP-Spektroskopie) erhalten werden.

## 5.5 Darstellung von 4CC-Produkten mit Ferrocenylaldehyd als Aldehyd-Komponente

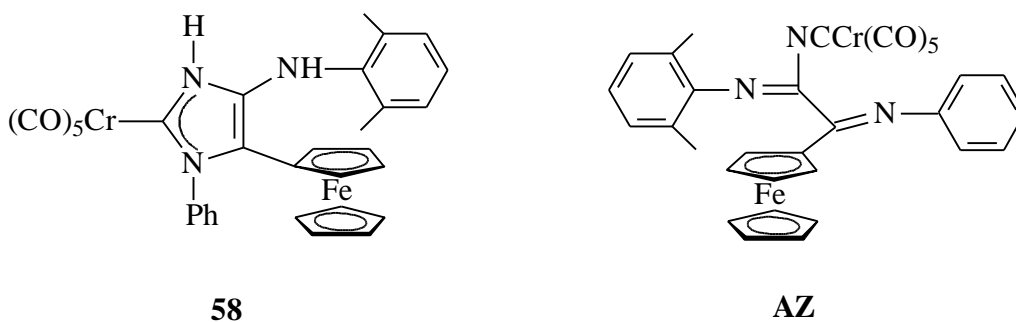
### 5.5.1 Übersicht

Mühl zeigte zum ersten Mal, daß durch die Verwendung von Ferrocenylaldehyd als Aldehyd-Komponente in der 4CC-Reaktion neben einem carbenoid koordinierten Co-, Cr- oder W-Metallfragment in 5-Position des Heterocyclus ein zweiter metallorganischer Substituent eingeführt werden kann und zu stabilen, in hohen Ausbeuten zugänglichen Produkten führt (Gleichung 44) [227]. Der Einbau des Redoxsystems  $[\text{Cp}_2\text{Fe(II)}] \leftrightarrow [\text{Cp}_2\text{Fe(III)}]^+$  verspricht dabei, zu interessanten elektronischen Eigenschaften in den entstandenen zweikernigen Komplexen der unterschiedlichen Metalle zu führen.



Eine erstaunliche Beobachtung machte Mühl in Verbindung mit der sterisch anspruchsvollen Isocyanid-Komponente 2,6-Dimethylphenylisocyanid. Setzte er diese Verbindung als Isocyanid-Komponente ein, erhielt er nicht, wie erwartet, Verbindung **58**, sondern als einziges isolierbares Produkt ein braunes Öl aus dem einzelne rote Kristalle der Verbindung **AZ**, die als das offenkettige Oxidationsprodukt einer 4CC-Reaktion zu beschreiben ist, isoliert wurden. Die Struktur von **AZ** konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert werden.





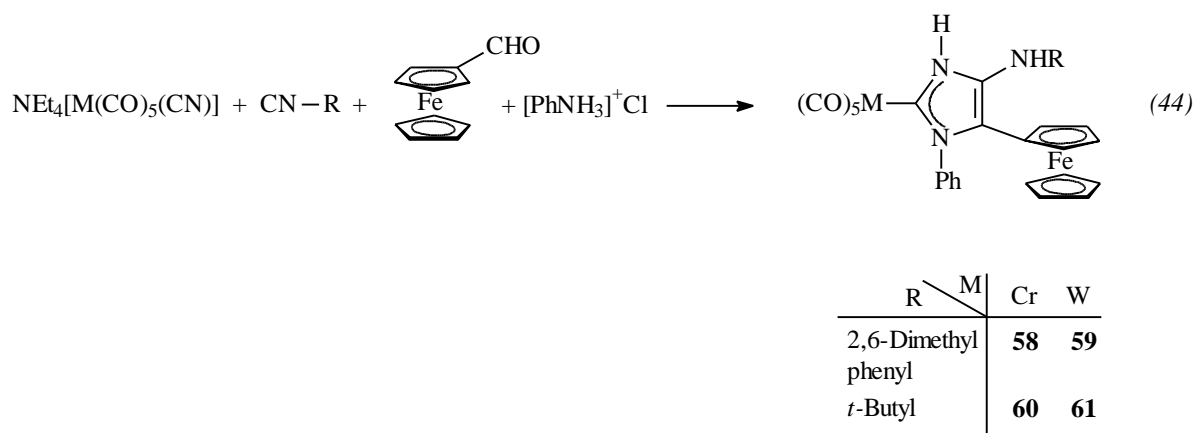
Da in **AZ** alle vier eingesetzten Komponenten in dem zu erwartenden Verknüpfungsmuster auftreten und somit den oben postulierten Mechanismus untermauern (vgl. 5.2.1), sind theoretisch zwei Bildungsmöglichkeiten des interessanten Produktes denkbar:

(a) Die Reaktion verläuft nach dem postulierten Mechanismus bis zum abschließenden Cyclisierungsschritt. Dieser wird dann durch das sterisch anspruchsvolle Isocyanid oder durch eine konkurrierende Oxidationsreaktion verhindert. Es ist in diesem Zusammenhang vorstellbar, daß die Ringschlußreaktion im Gegensatz zur Oxidation durch Luftsauerstoff langsam ist, so daß **AZ** als einziges Produkt isoliert werden konnte.

(b) Alternativ wäre denkbar, daß der bereits gebildete Heterocyclus durch eine nachfolgende Oxidation wieder geöffnet wird. Diese Ringöffnung könnte durch die einleitende Oxidation des Ferrocenyl-Systems induziert werden. Die Weiteroxidation lieferte dann Verbindung **AZ**.

### 5.5.2 Synthese von 4CC-Produkten mit Ferrocenylaldehyd und sterisch anspruchsvollen Isocyanid-Komponenten

Wiederholte Versuche, **AZ** gezielt darzustellen und die Umstände seiner Entstehung sowie den Beitrag des Ferrocenyl-Substituenten und des sterisch anspruchsvollen Isocyanids abzuklären, waren nicht erfolgreich. Vielmehr führten die 4CC-Reaktionen mit Ferrocenylaldehyd und den sterisch anspruchsvollen Isocyanid-Komponenten 2,6-Dimethylphenylisocyanid, oder *tert*-Butylisocyanid lediglich zu den carbenoiden, cyclischen 4CC-Produkten **58-61**.



Die Darstellung erfolgt, abgesehen von der strikten Vermeidung des Zutritts von Luftsauerstoff, völlig analog zu dem oben beschriebenen Verfahren (vgl. 5.3). Bei der Zugabe des Anilinhydrochlorids in methanolischer Lösung verfärbt sich die Reaktionsmischung augenblicklich von der anfänglichen charakteristischen tiefroten Farbe des Ferrocenlaldehyds nach Dunkelblau, was vermutlich auf die Bildung der Schiffsbasis aus Anilin und Ferrocenlaldehyd zurückgeführt werden kann. Nach 12 h Reaktionszeit ist die blaue Färbung vollständig verschwunden und die Reaktionslösung tiefrot- bis orangefarben. Auch haben sich gelborange Niederschläge der 4CC-Produkte **58-61** gebildet, die durch Filtration unter Luftausschluss von der methanolischen Lösung abgetrennt und durch einmaliges Waschen mit MeOH und Petrolether/Hexan analysenrein in Ausbeuten von bis zu 70% erhalten werden. Die im Hochvakuum getrockneten Verbindungen **60** und **61** sind an Luft weitgehend stabil, verfärben sich in Gegenwart von restlichem Methanol unter Einfluss von Luftsauerstoff von leuchtend Orange nach Rotbraun. Die Verbindungen **58** und **59** hingegen sind auch in getrocknetem Zustand nur unter Schutzgas stabil und zersetzen sich bei Luftzutritt rasch unter Dunkelfärbung.

Gezielte Versuche, durch Oxidation mit Silbersalzen aus den Verbindungen **58-61** zu **AZ** analoge Verbindungen zu erhalten, waren nicht erfolgreich und führten zu bislang nicht abschließend charakterisierten, grünlich-schwarzen, mikrokristallinen Pulvern [190].

### 5.5.3 Elektrochemische Untersuchungen der Verbindungen 58-61

Weiteren Aufschluß über die redoxchemischen Vorgänge sollten elektrochemische Untersuchungen bringen, die ebenfalls im Rahmen des Forschungsaufenthaltes an der Universität Rennes (Frankreich) in Zusammenarbeit mit Prof. C. Moinet durchgeführt wurden (vgl. 4.5).

Cyclovoltametrische Messungen der Verbindungen **58-61** wurden in Acetonitril und in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  an einer Pt-Elektrode bei Vorschubgeschwindigkeiten von  $0.20$  und  $0.02 \text{ Vs}^{-1}$  vorgenommen (Tabelle 12). Man erkennt in den Cyclovoltamogrammen (Abbildung 30, Abbildung 31) bis zu maximal 4 aufeinanderfolgende, anodische Prozesse, wobei die erste anodische Welle (W1) der Oxidation des Ferrocenyl-Systems zugeschrieben werden kann.

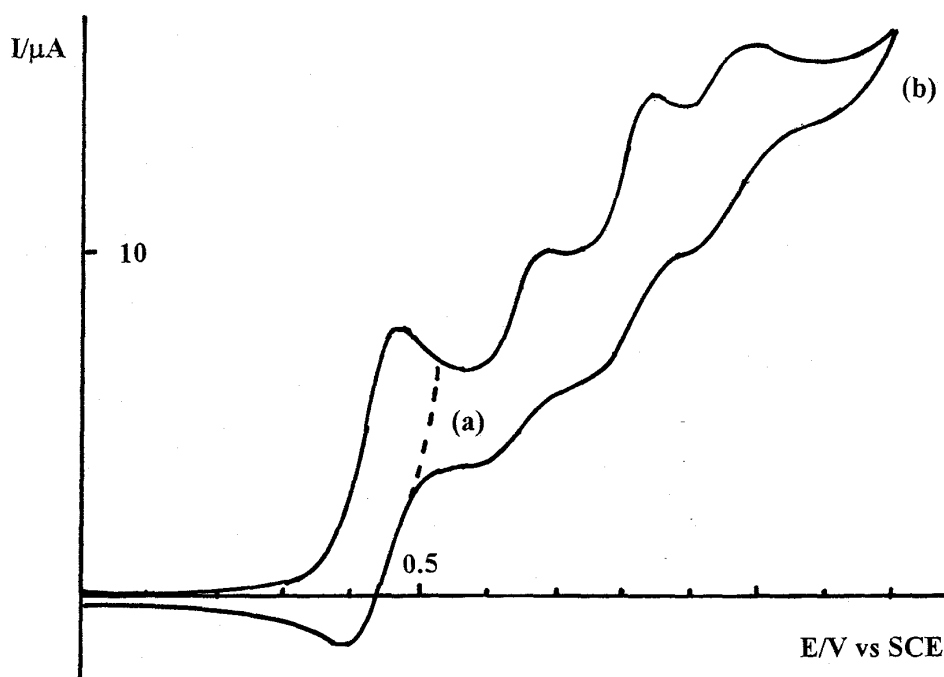


Abbildung 30: Cyclovoltamogramm von **60** an einer Platin-Elektrode in Acetonitril (Konzentration des Substrats  $1.3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , Elektrolyt  $0.1 \text{ M NBU}_4[\text{BF}_4]$ , Vorschubgeschwindigkeit  $0.02 \text{ Vs}^{-1}$ ); (a) im Rahmen des cyclovoltametrischen Zeitabschnitts reversibler  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ -Prozeß; (b) Gesamtprozeß.

Alle weiteren Wellen (W2-W4) können mit großer Wahrscheinlichkeit Oxidationsprozessen der  $M(\text{CO})_5$ -Einheiten ( $M = \text{Cr}, \text{W}$ ) zugeordnet werden und wurden schon früher eingehend untersucht [235]. Vor allem die gemessenen Peak-Potentiale der zweiten anodischen Welle (W2) zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der Natur sowohl des 4-Amino-Substituenten als auch des Metalls  $M$ . Die Peak-Potentiale des Ferrocenyl-Systems hingegen sind überraschenderweise nur vom 4-Amino-Substituenten, jedoch gar nicht vom zweiten Metallzentrum abhängig. Die absoluten Werte, die für den ersten anodischen Prozeß in Acetonitril ermittelt wurden, stehen dabei in guter Übereinstimmung mit den Potentialen des freien Ferrocen. Läßt man die Spannung während der Messung nur von  $0 \text{ V}_{\text{SCE}}$  bis zu einem maximalen Wert von  $0.65 \text{ V}_{\text{SCE}}$  und retour laufen, so erkennt man deutlich, selbst bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten von  $0.02 \text{ Vs}^{-1}$ , die vollkommene Reversibilität des Prozesses. Die gebildeten Kationen  $58^+ \text{-} 61^+$  sind demnach im Rahmen des Beobachtungszeitraums der cyclovoltametrischen Messungen stabil.

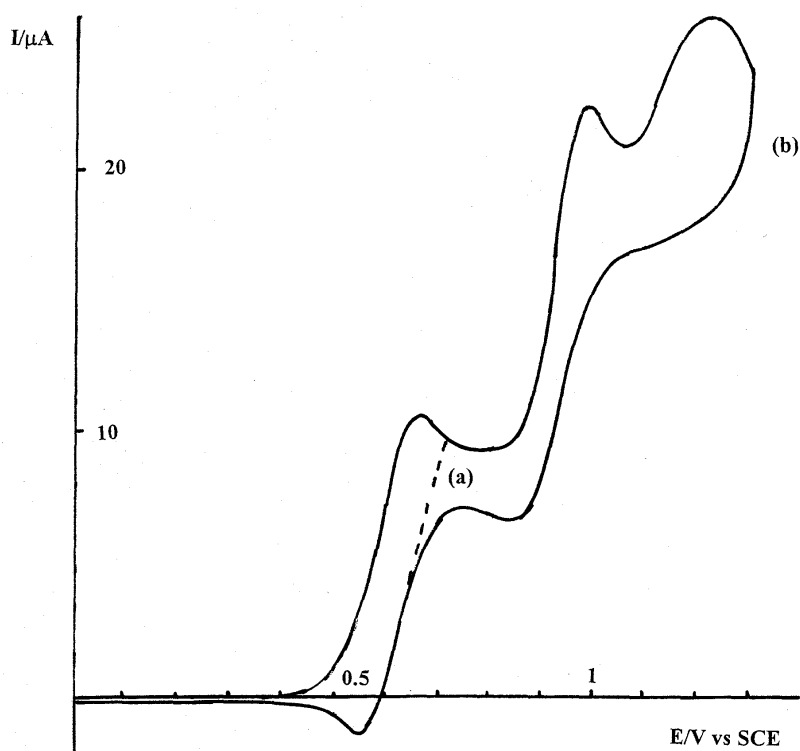


Abbildung 31: Cyclovoltammogramm von **61** an einer Platin-Elektrode in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Konzentration des Substrats  $1.8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , Elektrolyt  $0.1 \text{ M NBU}_4[\text{BF}_4]$ , Vorschubgeschwindigkeit  $0.02 \text{ Vs}^{-1}$ ); (a) im Rahmen des cyclovoltametrischen Zeitabschnitts reversibler  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ -Prozeß; (b) Gesamtprozeß.

Tabelle 15. Voltametrische Daten für **58-61** an einer Platin-Elektrode (Elektrolyt 0.1 M  $\text{NBu}^n_4[\text{BF}_4]$ ), Vorschubgeschwindigkeit  $0.20 \text{ Vs}^{-1}$ .

Komplex Solvens		$E_{p_{a1}}^a$	$E_{p_{c1}}^a$	$E_{p_{a2}}^a$	$E_{p_{c2}}^a$	$E_{p_{a3}}^a$	$E_{p_{c3}}^a$	$E_{p_{a4}}^a$
<b>58</b>	Acetonitril	0.44	0.34	0.85		1.05	0.85	
	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	0.62	0.49	0.98	0.83	1.25		
<b>59</b>	Acetonitril	0.42	0.36	0.74		1.15		
	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	0.62	0.52	1.00 <sup>b</sup>	0.87	1.25		
<b>60</b>	Acetonitril	0.52	0.36	0.75		0.90	0.74	1.04
	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	0.62	0.53	0.95	0.83	1.28		
<b>61</b>	Acetonitril	0.53	0.38	0.89		1.20 <sup>b</sup>		1.40 <sup>b</sup>
	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	0.69	0.54	1.05		1.25 <sup>b</sup>		1.35 <sup>b</sup>

<sup>a</sup>  $V_{SCE}$ . <sup>b</sup> mangelhaft ausgeprägte Welle.

Mit **58** und **59** wurden präparative Elektrolysen (CPC) an einer Aktivkohle-Anode in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei einem Potential von  $0.65 V_{SCE}$ , entsprechend dem Wert der ersten anodischen Welle (W1), durchgeführt. Der Verlauf der Oxidation, der für beide Komplexe einen vergleichbaren Verlauf nimmt, wurde durch Cyclovoltametrie und Voltametrie an einer rotierenden Pt-Elektrode verfolgt. Zu Beginn der Elektrolyse ist die Lösung orangegelb und es kann ein allmählicher Farbwechsel über grün ( $n_{app} \approx 0.5$ ), violett ( $n_{app} \approx 1$ ), nach schließlich braunrot ( $n_{app} \approx 2$ ) beobachtet werden. Schon bei einem  $n_{app}$ -Wert von 0.5 kann in der cyclovoltametrischen Kontrollmessung eine zur ersten anodischen Welle (W1) zugehörige kathodische Welle beobachtet werden, die im Verlauf der Elektrolyse zunächst weiter anwächst, um dann gegen Ende der Elektrolyse ( $n_{app} = 2$ ) wieder vollkommen zu verschwinden. Darüberhinaus kann in unmittelbarer Nachbarschaft zu der ersten anodischen Welle das Entstehen einer zweiten Welle (W1a) mit etwas höherem anodischen Peak-Potential beobachtet werden, die am Ende der Elektrolyse als einzige Welle in diesem Bereich verbleibt. Für beide eingesetzten Edukte **58** und **59** wurden für diese Welle (W1a) identische Peak-Potentiale von  $E_{p_{a(1a)}} = 0.85 V_{SCE}$  und  $E_{p_{c(1a)}} = 0.58$

$V_{SCE}$  ermittelt. Die zweite und dritte anodische Welle (W2-W3) der Edukte **58** und **59** sind in den Produkten der Elektrolyse nicht mehr zu registrieren, so daß sich bei den entstandenen Produkten das Cyclovoltammogramm auf ein System vereinfacht hat (Abbildung 32). Überraschenderweise handelt es sich beim Gesamtprozeß der Oxidation nicht um eine Einelektronen-, sondern um eine Zweielektronen-Reaktion. Das Voltammogramm an einer rotierenden Elektrode bei  $n_{app} = 1$  zeigt einen ca. 50%-igen Umsatz und auch der Stromfluß in der Zelle ist zu diesem Zeitpunkt mit  $I = 2.0$  mA gegenüber dem registrierten Strom zu Beginn der Elektrolyse von  $I = 3.5$  mA nur vergleichsweise wenig zurückgegangen. Erst bei einem  $n_{app} \approx 2$  kommt der Strom mit  $I = 0.05$  mA fast zum Erliegen, da das neu gebildete Redoxsystem in Form der entstandenen anodischen Welle (W1a) zur anodischen Oxidation ein um  $\Delta V = E_{p_{a(1a)}} - E_{p_{a1}} = 0.23$  V<sub>SCE</sub> höheres Potential benötigt.

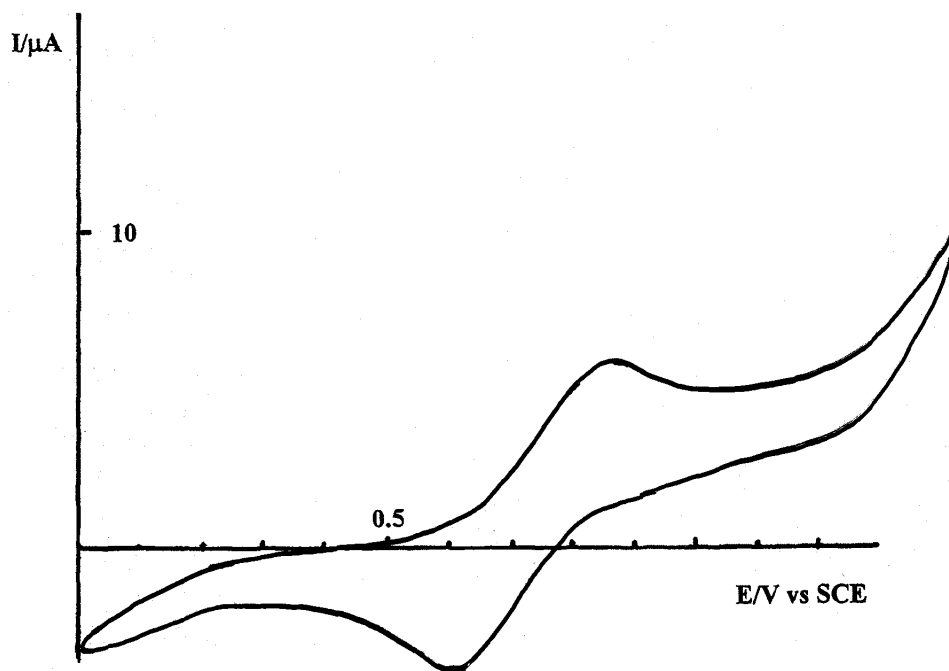


Abbildung 32: Cyclovoltammogramm von **62** an einer Platin-Elektrode in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $n_{app} \approx 2$  (Konzentration des Substrats  $2.8 \cdot 10^{-3}$  M, 25 °C, Elektrolyt 0.1 M  $\text{NBu}_4^+\text{[BF}_4^-]$ , Vorschubgeschwindigkeit  $0.02$  V $\text{s}^{-1}$ ).

Diese Beobachtungen legen den Schluß nahe, daß die gezielte elektrochemische Oxidation des Ferrocenyl-Substituenten in **58** und **59** einen weiteren oxidativen Einelektronen-Folgeprozeß unter erneuter Reduktion der Ferrocenyleinheit nach sich zieht. Die cyclovoltametrische Untersuchung der neuen ersten anodischen Welle (W1a) zeigt, daß dieses System ebenfalls im Zeitraum der Meßbeobachtung vollreversibel ist. Die gezielte weitere Oxidation durch Erhöhung des Potentials um  $\Delta V = 0.3 V_{SCE}$  führt jedoch zur Zersetzung der Verbindung unter Dunkelfärbung der Reaktionslösung und Verlust aller registrierbaren Wellen.

Nach Entfernung des Lösungsmittels ( $CH_2Cl_2$ ), Extraktion des Rückstands mit Diethylether und säulenchromatographischer Aufarbeitung zur Abtrennung der Leitsalze wurde von beiden Edukten **58** und **59** das gleiche dunkelbraune, oxidationsempfindliche Produkt isoliert. Da NMR-spektroskopische Untersuchungen aufgrund von Paramagnetismus nicht möglich waren, wurden EI-Massenspektren aufgenommen (Tabelle 16). Aus dem direkten Vergleich der Spektren der Edukte **58** und **59** mit dem elektrochemisch dargestellten Produkt zeigt sich eindeutig, daß es sich hierbei um den metallfreien Heterocyclus **62** handelt.

Tabelle 16. Ausgewählte massenspektroskopische Daten von **58**, **59**, **61** und **62** (DIP/DIE (70 eV),  $CHCl_3$ , (m/z (rel. Intensität), Met. = Metall)

Verbindung	$[M]^+$	$[M-3CO]^+$	$[M-5CO]^+$	$[M - Met(CO)_5]^+$
<b>58</b>	639 (1)	563 (1)	499 (3)	447 (18)
<b>59</b>	771 (1)	687 (12)	631 (3)	447 (95)
<b>61</b>	723 (5)	639 (54)	583 (24)	399 (100)
<b>62</b>	447 (100) $[M-H]^+$ , 382 (20) $[M-C_5H_5]^+$ , 327 (11) $[M-C_{10}H_{10}Fe]^+$			

In allen Spektren der 4CC-Produkte **58**, **59** und **61** ist neben dem Molekülpeak der sukzessive Verlust aller CO-Liganden zu erkennen (Abbildung 33). Mit starker (**59**, **61**) bis mittlerer Intensität (**58**) erscheint zudem ein Fragment, das dem metallfreien Heterocyclus zugeordnet werden kann. Die Fülle an Peaks unterhalb dieser „Schranke“ ergibt sich aus der Überlagerung aller Fragmentkombinationen des Komplexes mit denen des Heterocyclus. Die Spektren der Elektrolyse-Produkte sind hingegen deutlich weniger komplex und lassen sich einfach zuordnen (Abbildung 34). Der Molekülpeak hat die höchste Intensität und Peaks höherer Massen sind praktisch nicht vorhanden.

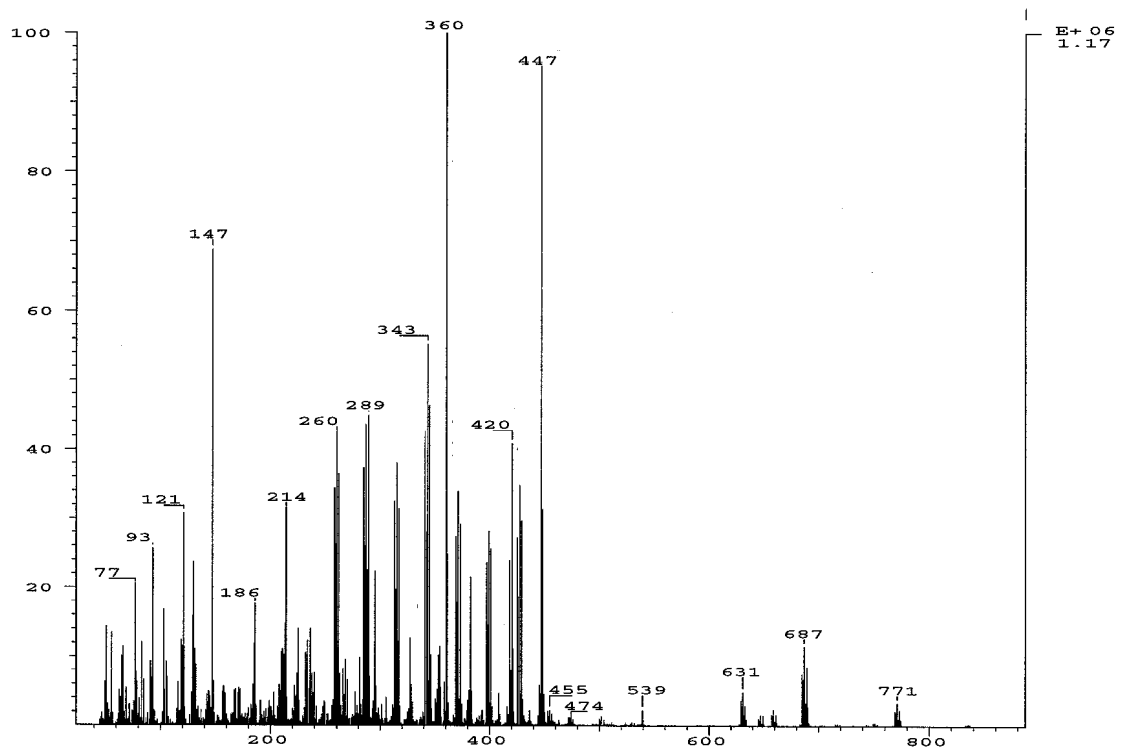


Abbildung 33: Massenspektrum von **59** ((DIP/DIE (70 eV), CHCl<sub>3</sub>).

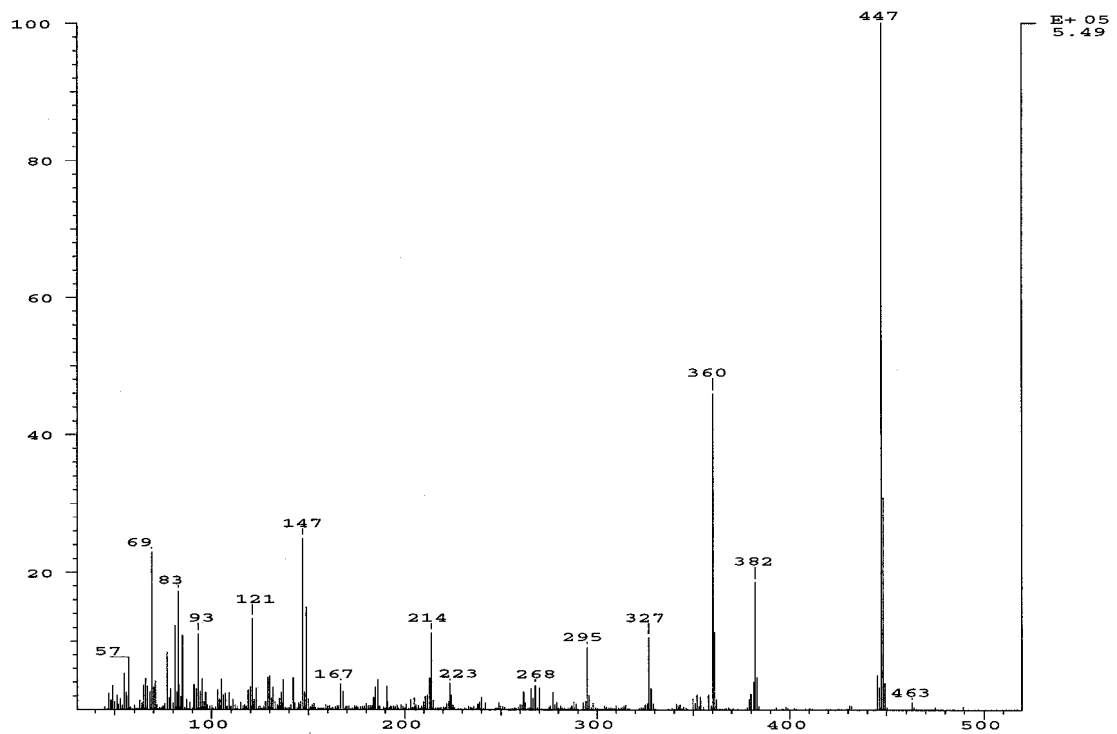
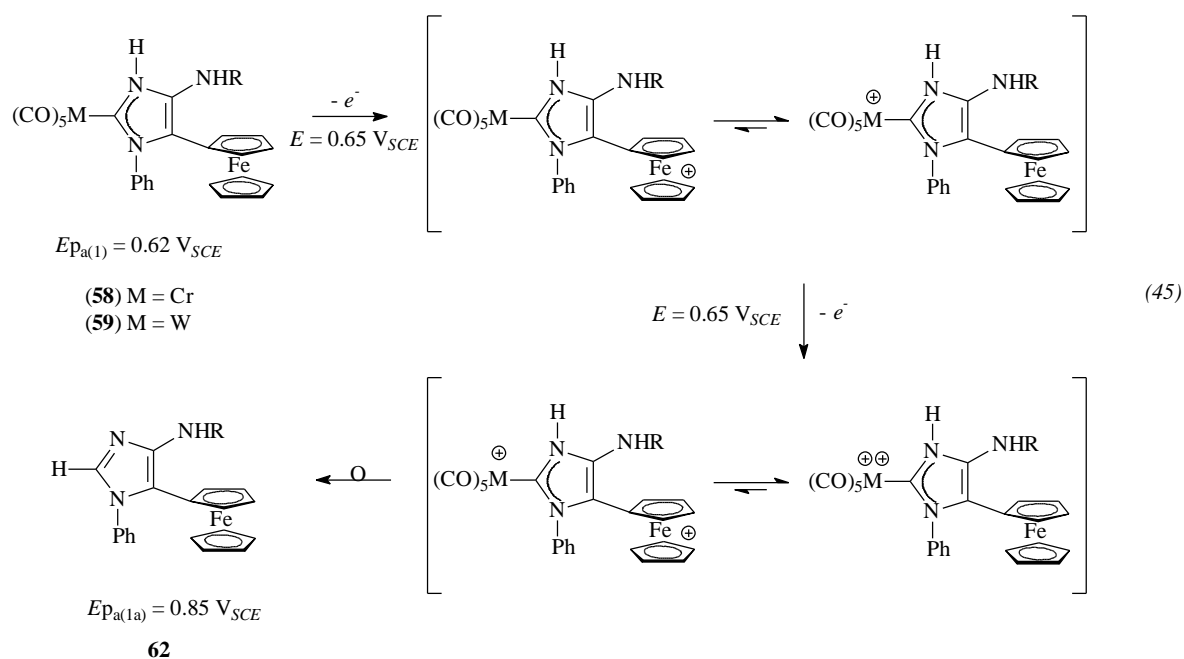


Abbildung 34: Massenspektrum von **62** ((DIP/DIE (70 eV), CHCl<sub>3</sub>).



Um dieses Resultat und die Meßergebnisse im Verlauf der Elektrolyse zu erklären, muß davon ausgegangen werden, daß es, nachdem zunächst durch elektrochemische Oxidation gezielt ein Ferrocinium-System generiert wurde, in einer über das Imidazolin-2-yliden-System vermittelten *intramolekularen* Folgereaktion zur Oxidation der  $M(\text{CO})_5$ -Einheit ( $M = \text{Cr}, \text{W}$ ) kommt. Schließlich führt dies zu einer kompletten Abspaltung des carbenoid gebundenen Metallfragments (Gleichung 45). Es handelt sich somit um eine neuartige Reaktion *N*-heterocyclischer Carbenkomplexe, die sich in die bereits bekannte Reihe von Abspaltungsreaktionen einreicht (vgl. 5.2.2). Der Mechanismus der Reaktion ist, ebenso wie die Rolle des Heterocyclus als Vermittler zwischen den beiden metallischen Zentren, offen und bedarf der weiteren Untersuchung. Die unterschiedlichen Peak-Potentiale für das Ferrocenyl-System in **62** gegenüber **58** und **59**, deuten darauf hin, daß sich der carbenoide Heterocyclus elektronisch neutral, das Imidazolsystem in **62** hingegen als elektronenziehender  $-I$ -Substituent verhält.



Schon früher wurde über oxidative, intramolekulare Folgereaktionen an Seitenketten substituierter Ferrocene berichtet [236]. In einer vorangegangenen Studie wurde gezeigt, daß die durch Zweielektronen-Oxidation in Acetonitril aus  $[\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]^-$ -Salzen elektrochemisch erzeugten  $[\text{Cr}(\text{CN})(\text{NCCH}_3)(\text{CO})_4]^+$ -Komplexe instabil sind und sich unter Verlust von CO-Liganden und Dunkelfärbung zersetzen [235]. Ein ähnliches Verhalten ist für die carbenoid koordinierten  $M(\text{CO})_5$ -Einheiten zu erwarten, zumal die Elektrolysen hier in dem nicht koordinierenden Lösungsmittel  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durchgeführt

wurden und als Folge daraus die erzeugten kationischen Zwischenstufen eventuell noch instabiler sind.

#### 5.5.4 Conclusio aus den elektrochemischen Untersuchungen

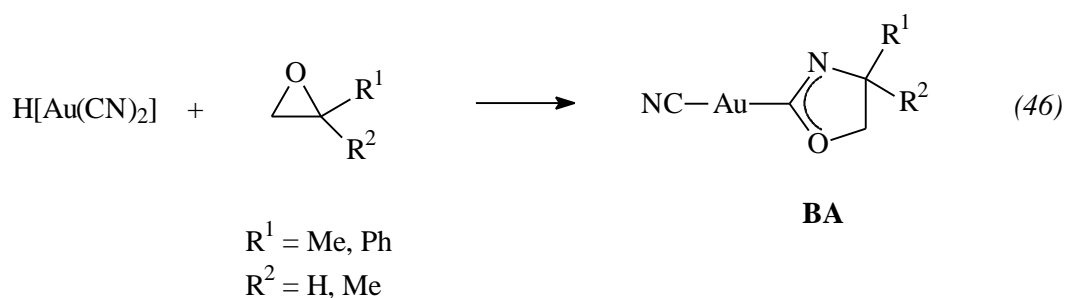
Die Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen lassen in Bezug auf die Entstehung des von Mühl isolierten und strukturell aufgeklärten, nichtcyclischen Produkts **AZ** den Schluß zu, daß dessen Bildung durch Oxidation des bereits gebildeten 4CC-Produkts mit großer Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden kann (Variante (b) vgl. 5.5.1). Weder die cyclovoltametrischen noch die massenspektroskopischen Untersuchungen der Produkte der elektrochemischen Oxidation zeigen weder einen Anhaltspunkt für das Auftreten von Ringöffnungsprodukten noch für das Vorhandensein eines Metallcarbonylfragments. Vielmehr liegt es nahe, daß **AZ** während der 4CC-Reaktion unter nicht sauerstofffreien Bedingungen und Beteiligung des Ferrocenyl-Restes entsteht (Variante (a) vgl. 5.5.1), was mit den experimentellen Voraussetzungen zur erfolgreichen Darstellung von **58-61** in Einklang steht (vgl. 5.5.2).

#### 5.6 4CC-Reaktionen an in-situ erzeugter Dicyanogold(I)säure $H[Au(CN)_2]$

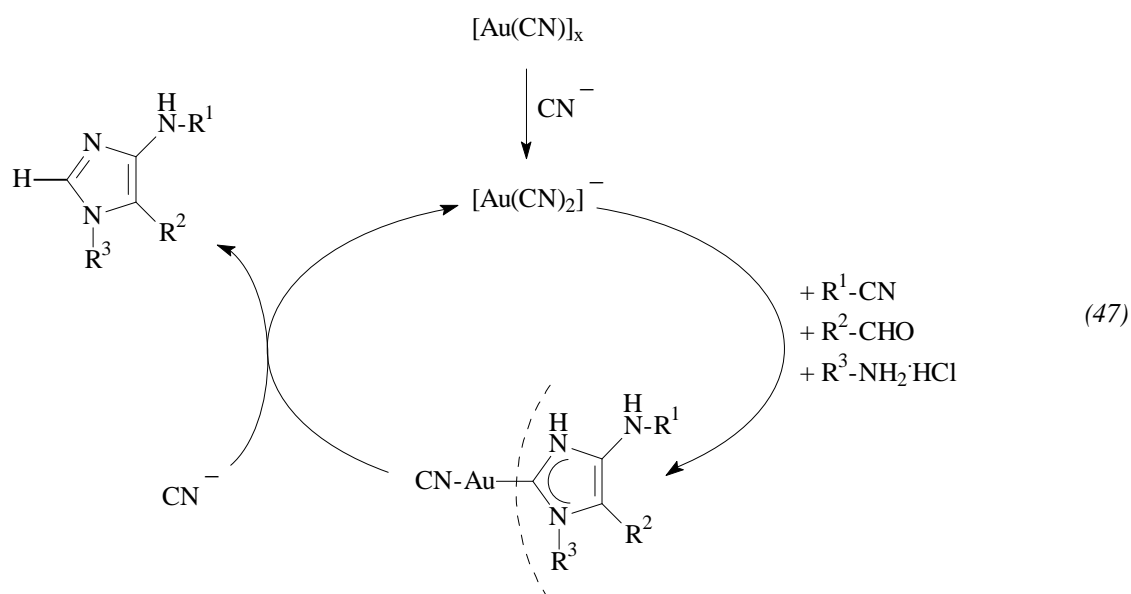
##### 5.6.1 Versuche zur Entwicklung einer katalytisch geführten 4CC-Reaktion

Nach wie vor stellt die Entwicklung einer *quasi*-katalytisch geführten 4CC-Reaktion, die einerseits direkt die primär angestrebten 4-Amino-imidazole und andererseits die Cyanometall-Komponente nach Abspaltung vom Heterocyclus in einer für den Katalysekreislauf wiederverwertbaren Form liefert, eine wichtige Herausforderung dar. Erste Versuche hierzu wurden von Lotz mit  $CuCN$  [226] und Kernbach mit  $H[Co(CN)_2(dmgH)_2]$  ( $dmgH$  = Dimethylglyoximato) [229] als potentiell katalytisch geeignete Cyanometall-Komponenten bislang erfolglos unternommen.

Sowohl die vergleichsweise einfache Darstellbarkeit stabiler, in hohen Ausbeuten zugänglicher *N*-heterocyclischer Carben-Goldkomplexe im Rahmen dieser Arbeit (vgl. 3.3), als auch frühere Untersuchungen von Beck et al., zur Reaktion von Epoxiden mit der komplexgebundenen Isoblausäure in  $H[Au(CN)_2]$ , die stabile mono-Oxazolidin-2-yliden-Komplexe vom Typ **BA** ergab (Gleichung 46) [237], sprachen dafür, diesen Cyano-Komplex in 4CC-Reaktionen zu testen.



$\text{H[Au(CN)}_2]$  als die eigentliche, reaktive, komplexgebundene Isoblausäure-Komponente der 4CC-Reaktion sollte dabei nicht in Substanz, sondern durch in situ-Protonierung von  $\text{K[Au(CN)}_2]$  mit Anilinhydrochlorid als Amin-Komponente, analog zu den obigen Synthesen (vgl. 5.2), erzeugt werden.  $\text{K[Au(CN)}_2]$  wiederum sollte durch Lösen von polymerem, unlöslichem  $[\text{AuCN}]_x$  in einer methanolischen KCN-Lösung ebenfalls in situ erhalten werden. Durch Einsatz eines Überschusses an Cyanid könnte eventuell unter Ausnutzung der Cyanophilie von Au(I) eine Abspaltung des Heterocyclus unter Regenerierung des  $[\text{Au(CN)}_2]^-$ -Ausgangskomplexes gelingen (Gleichung 47).

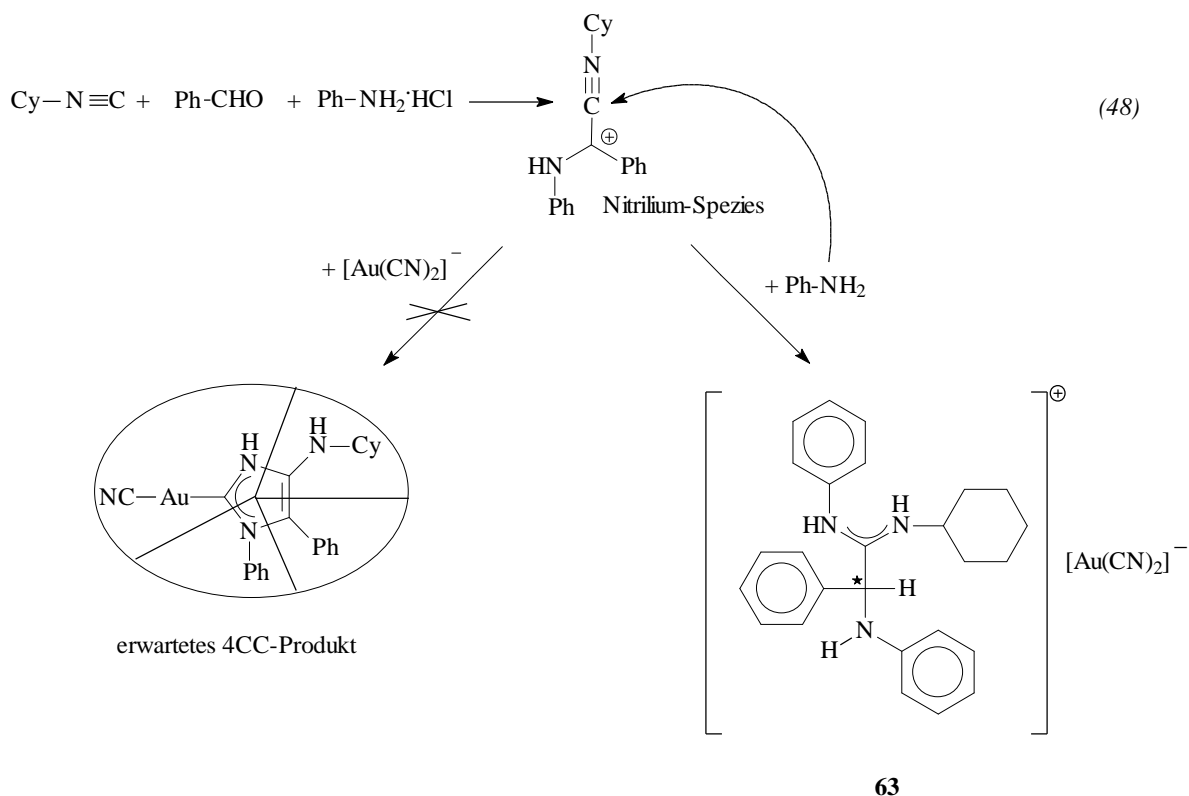


### 5.6.2 Durchführung der 4CC-Reaktion

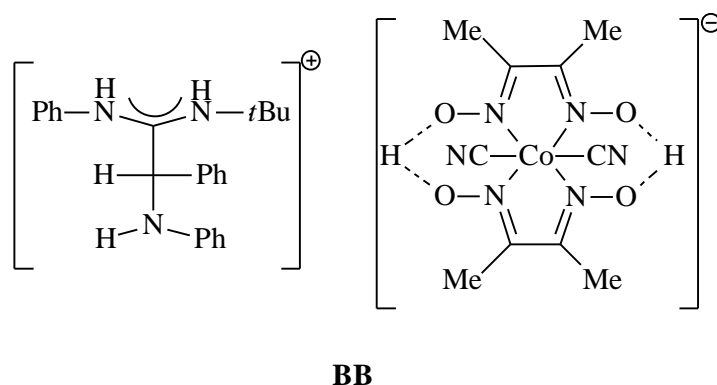
Zunächst wurde versucht, durch den Einsatz von je zwei Äquivalenten Cyclohexylisocyanid, Benzaldehyd und Anilinhydrochlorid pro Äquivalent in situ erzeugtem  $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$  beide Cyanofunktionen zur Reaktion zu bringen. Unabhängig von der verwendeten Stöchiometrie der Komponenten wurden jedoch stets dieselben Reaktionsprodukte charakterisiert.

Suspendiert man orangegelbes  $[\text{AuCN}]_x$  in Methanol und versetzt tropfenweise mit einer gesättigten methanolischen Lösung von KCN, so kann man das vollständige Auflösen des Festkörpers beobachten und erhält eine klare Lösung von  $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ . Die Zugabe von weiterer KCN-Lösung soll zu einem Überschuß an Cyanid-Ionen führen. Nach Zugabe der einzelnen Komponenten färbt sich die Lösung sofort gelb bis bräunlich und nach 12h Reaktionszeit wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Es verbleibt ein bräunlicher öliger Rückstand, der zur Abtrennung salzartiger Anteile ( $\text{KCN}$ ,  $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ ) mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert wird und nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels ein nunmehr gelbes Öl hinterläßt. Dieses wird zunächst mehrmals mit *n*-Hexan und Diethylether sowie abschließend mit einigen Tropfen Wasser gewaschen und führt zu einem farblosen, luftstabilen, mikrokristallinen Pulver (a). Die vereinten organischen Waschlösungen liefern nach dem Entfernen des Lösungsmittels wiederum ein gelbes Öl (b). Beide Stoffe wurden getrennt von einander untersucht:

(a) Die Auswertung der spektroskopischen Daten des mit über 60% Ausbeute - bezogen auf das eingesetzte  $[\text{AuCN}]_x$  - als Hauptprodukt erhaltenen Pulvers (vgl. Tabelle 18, Tabelle 19) zeigt ebenso wie die elementaranalytische Untersuchung, daß es sich hierbei nicht um das erwartete 4CC-Produkt, sondern um ein komplexes Salz **63**, bestehend aus einem rein organischen, chiralen Amidinium-Kation und einem Dicyanoaurat(I)-Anion, handelt (Gleichung 48).



Die gleiche Beobachtung konnte schon Kernbach bei seinen Versuchen mit  $\text{H}[\text{Co}(\text{CN})_2(\text{dmgH})_2]$  machen und dort ein analog gebautes Komplexsalz **BB** isolieren und strukturell charakterisieren [229]. Die Bildung von **BB** wie von **63** läßt Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus zu. Offensichtlich kommt es zu einer Konkurrenz zwischen zwei Nucleophilen, der Amin-Komponente und dem Cyano-Metallkomplex um die Nitrilium-Spezies, die in beiden Fällen zu Ungunsten des letzteren verläuft. Kernbach führte die niedrigere Reaktivität der Cyanoliganden auf die spezielle strukturelle Natur der Säure  $\text{H}[\text{Co}(\text{CN})_2(\text{dmgH})_2]$  zurück.



Da diese Erklärung sicher nicht auf  $\text{H}[\text{Au}(\text{CN})_2]$  übertragbar ist, bleibt offen warum die Reaktion auf dieser Stufe stehen bleibt. Tatsache ist, daß ein vergleichbares

Nebenprodukt mit in situ erzeugtem  $\text{H}[\text{M}(\text{CN})(\text{CO})_5]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}, \text{Mo}$ ) trotz der großen Zahl an durchgeführten 4CC-Reaktionen mit dieser Cyano-Komponente nicht beobachtet wurde. Durch Übersichten einer  $\text{CHCl}_3$ -Lösung von **63** mit Diethylether erhaltene farblose, hexagonale Prismen lieferten einen nicht löslichen Datensatz, so daß die Struktur von **63** im Festkörper ungeklärt bleibt.

Das IR-Spektrum von **63** zeigt mehrere verbreiterte, intensive  $\nu(\text{NH})$ -Banden zwischen  $3409$  und  $3256 \text{ cm}^{-1}$ , gefolgt von ebenfalls intensiven  $\nu(\text{CH})$ -Banden mit einem Schwerpunkt bei  $2937 \text{ cm}^{-1}$ . Auffallend ist die mitten in dem ansonsten bandenfreien Bereich von  $2864$ - $1651 \text{ cm}^{-1}$  liegende, sehr scharfe  $\nu(\text{CN})$ -Schwingung des  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -Anions bei  $2144 \text{ cm}^{-1}$  [238]. Die intensiven Banden bei  $1651$  und  $1601 \text{ cm}^{-1}$  sind wahrscheinlich auf die Überlagerungen von  $\nu(\text{C}=\text{C})$ -,  $\nu(\text{C}=\text{N})$ - und  $\nu(\text{NH})$ -Deformationsschwingungen zurückzuführen. Die scharfe Bande bei  $1497 \text{ cm}^{-1}$  ist charakteristisch für die Amidinium-Gruppierung und wurde auch von Kernbach beobachtet.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind drei verbreiterte Signale bei  $\delta$  6.12,  $\delta$  9.44 und  $\delta$  11.04 herrührend von den drei NH-Gruppierungen in **63** zu erkennen, deren Zuordnung durch Zugabe von  $d_4$ -Methanol verifiziert wurde. Das *ipso*-H-Atom des Cyclohexylrestes erscheint ebenfalls stark verbreitert bei  $\delta$  3.87. Die CH-Funktion des asymmetrischen C-Atoms weist wohl wegen der Substituenten eine auffällig hohe Verschiebung -  $\delta$  5.11 - auf. Alle diese Werte stehen in voller Übereinstimmung mit den von Kernbach für **BB** beschriebenen Meßergebnissen. Die Chiralität der Verbindung führt zudem zu einer komplexen Überlagerung von Multipletts der diastereotopen H-Atome des Cyclohexyl-Rests unterhalb  $\delta$  2. Auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum führt die Chiralität des Kations **63** zu einer Verdopplung der Resonanzen der Methylen-C-Atome des Cyclohexyl-Substituenten. Das *ipso*-C-Atom ist tieffeldverschoben und erscheint bei  $\delta$  52.6, das asymmetrische Kohlenstoffatom bei  $\delta$  59.7. Oberhalb des breiten Bereichs der aromatischen Resonanzen ( $\delta$  113-144) erkennt man bei  $\delta$  151.9 das C-Atom der Amidinium-Gruppierung und bei noch tieferem Feld ( $\delta$  163.7) die Cyano-C-Atome des  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -Ions.

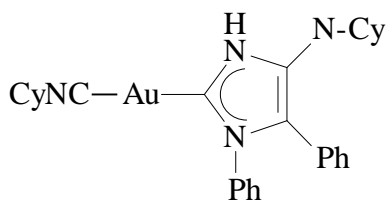
Der salzartige Aufbau von **63** spiegelt sich in der Tatsache wider, daß nur mit Hilfe der FAB-Technik interpretierbare Massenspektren erhalten werden konnten. Es wurden sowohl negativ- als auch positiv-FAB-Spektren aufgenommen, die die Zusammensetzung von **63** weiter untermauern (Tabelle 17). Für das organische Kation werden neben dem Molekülpeak mit der höchsten Intensität typische Fragmente in Folge von  $\alpha$ -Spaltungen

registriert. Größere Massen wurden nicht gefunden. Für das  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -Anion wird ebenfalls ein intensiver Molekülpeak erhalten. Die im negativ-FAB erkennbaren schwachen Signale bei 499 amu bzw. 751 amu (entsprechend  $2 \times [\text{M}]^-$  bzw.  $3 \times [\text{M}]^-$ ), weisen auf das Vorhandensein polymerer, kettenförmig gebauter Polyanionen hin. Ob diese bereits zu kleinen Teilen in **63** vorliegen oder sich erst unter den Meßbedingungen bilden, bleibt offen.

Tabelle 17. Ausgewählte massenspektroskopische Daten von **63** (FAB,  $\text{Cs}^+$  (20 kV), *m*-NBA, (*m/z* (rel. Intensität))

Verbindung	
<b>63 (FAB+)</b>	384 (100) $[\text{M}]^+$ , 327 (4) $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$ , 291 (4) $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_7\text{N}]^+$ , 209 (8) $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}]^+$ , 203 (15) $[\text{M}-\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}]^+$ , 182 (56) $[\text{M}-\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2]^+$
<b>63 (FAB-)</b>	751 (1) $[3\text{M}]^-$ , 499 (10) $[2\text{M}]^-$ , 249 (100) $[\text{M}]^-$

(b) Die Untersuchung und Aufarbeitung des durch Diethylether-Extraktion gewonnenen, stechend nach Isonitril riechenden, gelben Öls lieferte weitgehend die gleichen Ergebnisse wie für **63**, was den Schluß zuläßt, daß **63** in nicht unerheblichen Maße in Diethylether löslich ist. Interessant erscheint vor allem eine zusätzliche scharfe Bande im Nitril-/Isonitril-Bereich des IR-Spektrums bei  $2253 \text{ cm}^{-1}$ , die keinem der Edukte zugeordnet werden kann. Die eingehende massenspektroskopische Untersuchung (EI,  $\text{CHCl}_3$ , 70eV) zeigt neben Fragmenten, die **63** zugeordnet werden können, intensitätsschwache Signale bei Massen von 623, 540, 514 und 318 amu. Diese Ergebnisse könnten eventuell ein Hinweis auf die Bildung von geringen Mengen einer Carben(isonitril)gold(I)-Spezies **BC** sein und durch den sukzessiven Verlust von Cy-, NC- und Au- Fragmenten erklärt werden.



**BC**  
*m/z* = 623

Für Isonitrilkomplexe von Au(I) werden zudem vergleichbare  $\nu(\text{NC})$ -Schwingungsbanden von 2210-2280  $\text{cm}^{-1}$  angegeben [237, 181b]. Die Isolierung und Abtrennung der Verbindung gelang bislang nicht.

### 5.6.3 Conclusio

Die Ergebnisse der Versuche, mit in situ erzeugtem  $\text{H}[\text{Au}(\text{CN})_2]$  auf präparativ einfachem Weg 4CC-Reaktionen bzw. darüberhinaus unter Ausnutzung der Cyanophilie von Au(I) Abspaltungsreaktionen durchzuführen, müssen vor allem im Zusammenhang mit den Ergebnissen von Kernbach an  $\text{H}[\text{Co}(\text{CN})_2(\text{dmgH})_2]$  und theoretischen Überlegungen zum Mechanismus betrachtet werden. So scheinen für den gewünschten Reaktionsverlauf zum cyclischen 4CC-Produkt neben der Möglichkeit zur Ausbildung einer reaktiven, metallstabilisierten Isoblausäure-Zwischenstufe und der Verwendung von „carbenbildenden“ Übergangsmetallen noch andere, bislang unberücksichtigt gebliebene Aspekte entscheidend.

Ob in Substanz eingesetzte  $\text{H}[\text{Au}(\text{CN})_2]$  im Gegensatz zu der postulierten, in situ erzeugten Spezies zur Ausbildung des 4CC-Produkts führt, müßten weitere Experimente zeigen.



## 5.7 Spektroskopische Untersuchungen der 4CC- und Abspaltungsprodukte

Die Ergebnisse der IR- und NMR-spektroskopischen Untersuchungen von **41-63** sind in Tabelle 18 und Tabelle 19 zusammengestellt. Schon die IR-spektroskopische Untersuchung der durch Diethylether-Extraktion aus dem Reaktionsrückstand gewonnenen Rohprodukte lassen erste Rückschlüsse auf eine erfolgreiche Umsetzung zum 4CC-Produkt zu. Neben der charakteristischen, scharfen Nitrilbande  $\nu(\text{CN})$  um  $2100\text{ cm}^{-1}$  der  $[\text{NEt}_4][\text{M}(\text{CN})(\text{CO})_5]$ -Ausgangsverbindungen ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$ ) sollte auch die Isonitrilbande  $\nu(\text{NC})$  um  $2130\text{-}2170\text{ cm}^{-1}$  verschwunden sein. Vielmehr finden sich in den Spektren der Produkte mittel bis starke, scharfe  $\nu(\text{NH})$ -Banden zwischen  $3340$  und  $3450\text{ cm}^{-1}$  sowie ein typisches  $\nu(\text{CO})$ -Bandenmuster, bestehend aus einer scharfen  $\nu(\text{CO})_e\text{-}[A_1]$ -Bande um  $2050\text{-}2060\text{ cm}^{-1}$  und einer breiten, strukturierten sehr intensiven  $\nu(\text{CO})_e\text{-}[E]$ -Bande bei sehr tiefen Wellenzahlen ( $\approx 1900\text{ cm}^{-1}$ ). Die  $\nu(\text{CO})_e\text{-}[E]$ -Bande widerspiegelt IR-spektroskopisch sehr anschaulich die ungewöhnlich starken Donatoreigenschaften eines einzelnen *N*-heterocyclischen Carbenliganden. In den Komplexen **51-54** ist darüber hinaus die antisymmetrische  $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$ -Streckschwingung des Glycinester-Rests um  $1730\text{ cm}^{-1}$  deutlich zu erkennen. Die stets vorhandenen, mittleren bis starken Absorptionen um  $1600$  und  $1650\text{ cm}^{-1}$  könnten sowohl von  $\nu(\text{C}=\text{C})$  als auch von  $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Schwingungen des Heterocyclus herrühren. Auch die  $\nu(\text{N-H})$ -Deformationsschwingungen liegen in diesem Bereich, so daß es zu Überlagerungen kommt. Die typische Carben-Bande  $\nu_{\text{as}}(\text{N}\approx\text{C}\approx\text{N})$  [206], die um  $1500\text{ cm}^{-1}$  zu erwarten ist, kann in der Regel nur schwer zugeordnet werden, da sie in aromatischen Systemen mit anderen Schwingungen koppelt.

In den IR-Spektren der Abspaltungsprodukte **56** und **57** fallen neben breiten, starken  $\nu(\text{NH})$ -Banden um  $3400\text{ cm}^{-1}$  vor allem starke aliphatische  $\nu(\text{CH})$ -Valenzschwingungen im Bereich von  $3100\text{-}2960\text{ cm}^{-1}$  auf. Charakteristisch sind weiterhin die sehr scharfen und starken  $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$ -Schwingungen um  $1740\text{ cm}^{-1}$ , sowie die für die acetalische Schutzgruppe in **56** typische Bande um  $1244\text{ cm}^{-1}$ . Wie bereits erwähnt, ist der Bereich von  $1740\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$  frei von Absorptionen, was für eine vollständige Abspaltung spricht.

Tabelle 18. Ausgewählte IR-Daten der Verbindungen **41-61** und **63** ( $\text{cm}^{-1}$ ) (KBr)

Verbindung	n(NH)	n(CO)	andere
<b>41</b>	3406s	2052s, 1916vs	1641s, 1607m
<b>42</b>	3381s	2057s, 1965s, 1913vs	1643s, 1615s, 1599s
<b>43</b>	3438s, 3361s	2055s, 1966s, 1915vs	1640s, 1596s,
<b>44</b>	3383s	2061s, 1966s, 1911vs	1658s, 1608s
<b>45</b>	3374s	2064s, 1960s, 1907vs	1638s, 1598s, 1570s, 1530s
<b>46</b>	3435s, 3363s	2061s, 1963vs	1637s, 1597s
<b>47</b>	3421m	2055s, 1970s, 1913vs	1655s, 1601s
<b>48</b>	3434s, 3322s	2057s, 1973s, 1924vs	1661s, 1645s, 1600s
<b>49</b>	3448vs,br	2062s, 1917vs,br	1645m, 1534m
<b>50</b>	3429m, 3402m	2062s, 1916vs,br	1642m, 1600m, 1525m
<b>51</b>	3435vs,br	2061s, 1917vs,br	1729m $\nu(\text{CO}_2\text{Et})$ , 1535s
<b>52</b>	3442s, 3415s	2062s, 1916vs,br	1730 m $\nu(\text{CO}_2\text{Et})$ 1660 m, br, 1517m
<b>53</b>	3405s, 3367s	2058s, 1909vs,br	1718vs $\nu(\text{CO}_2\text{Et})$ , 1643s, 1507vs
<b>54</b>	3442vs,br	2061s, 1915vs	1723s $\nu(\text{CO}_2\text{Et})$ , 1636m
<b>55</b>	3346s	2054s, 1932vs,br	1658s, 1594s
<b>56</b>	3429vs, br $\nu(\text{NH})$ 3110m, 2984m $\nu(\text{CH})$	--	1741s $\nu(\text{CO}_2\text{Et})$ , 1244s (acetal)
<b>57</b>	3395vs, br $\nu(\text{NH})$ 3116s, 2964s $\nu(\text{CH})$	--	1739vs $\nu(\text{CO}_2\text{Et})$ , 1515vs, 1205vs,br
<b>58</b>	3467s, 3407m	2055s, 1914vs,br	1642m, 1499s
<b>59</b>	3455s, 3422m	2066s, 1921vs,br	1641s, 1501s
<b>60</b>	3486s, 3346 m	2053s, 1905vs,br	1647m, 1501s
<b>61</b>	3453s, 3340m	2060s, 1902vs,br	1631m, 1499s
<b>63</b>	3409s,br, 3256s,br $\nu(\text{NH})$ 2937vs, 2864s $\nu(\text{CH})$	--	2144s $\nu(\text{CN})$ , 1661vs, 1601s, 1497s

In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren findet sich zwischen  $\delta$  3.0 und  $\delta$  3.8 bzw. zwischen  $\delta$  8.9 und  $\delta$  10.0 jeweils ein verbreitertes Singulett, welches den N-gebundenen Protonen zugeordnet werden kann [239]. Diese Zuordnung ist durch Verschwinden der Signale nach Zugabe von MeOD (H/D-Austausch) zu einigen Proben verifiziert worden. Die Signalverbreiterung rührt dabei neben Protonen-Austauschprozessen in erster Linie vom Kernquadrupolmoment des  $^{14}\text{N}$ -Kerns ( $I=1$ ) her, das auch die Beobachtung vicinaler  $^3J(\text{CH-NH})$ -Kopplungen mit benachbarten  $\text{CH}_2$ -Gruppen bei Spektren, die bei RT aufgenommen werden, verhindert.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der Abspaltungsprodukte **56** und **57** bestätigen das Vorliegen von Imidazol-Derivaten. Das Ring-H-Atom des Imidazols findet sich als Singulett um  $\delta$  7.5 und verschwindet nicht bei Zugabe von MeOD. Um  $\delta$  4.10 fallen die Signale der Methylengruppe des Esters und die der  $(\text{NH-CH}_2)$ -Gruppierung nahezu zusammen. Für **56** erkennt man das typische AA'A"-Peakmuster des acetalgeschützten, aromatischen Diols zwischen  $\delta$  6.56 und  $\delta$  6.75 und das Signal der Schutzgruppe bei  $\delta$  5.92. Die restlichen aromatischen Resonanzen liegen zwischen  $\delta$  6.9 und  $\delta$  7.4. Interessanterweise zeigen die chemischen Verschiebungen des Ring-H-Atoms ( $\delta$  7.5) und die der exocyclischen 4-Amino-Gruppierung ( $\delta$  4.1) signifikante, konzentrationsabhängige Unterschiede von bis zu  $\Delta\delta = \pm 0.5$ , was darauf schließen läßt, daß diese eventuell an intramolekularen H-Brücken beteiligt sind. Die durch Spuren von paramagnetischen Verunreinigungen leicht verbreiterten Resonanzen der Ferrocen-Cyclopentadienyl-Reste in **58-61** sind mit  $\delta \gg 4.0$  im Vergleich zum freien Ferrocen aldehyd deutlich hochfeldverschoben und liegen damit im Bereich von freiem Ferrocen ( $\delta$  4.14) und stehen in voller Übereinstimmung mit den Ergebnissen der elektrochemischen Untersuchungen (vgl. 5.5.3).

In den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der 4CC-Produkte ist vor allem die Verschiebung des C2-Carben-Atoms interessant, da diese in einem großen Bereich variiert [240]. Rieger zeigte durch Experimente mit  $^{13}\text{C}$ -angereicherten Cyanokomplexen, daß den "4CC"-Cr-Komplexen Resonanzen um  $\delta$  188 und den W-Analogen um  $\delta$  174 ppm zugeordnet werden müssen [225]. Anders als bei einfachen Pentacarbonyl(aminocarben)chrom(0)-Komplexen [241] liegen bei **41-55** die Carben-C-Signale bei höherem Feld, woraus eventuell auf einen „aromatischen Charakter“ des heterocyclischen Ringes geschlossen werden kann [242]. Für die Verbindung  $[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{CN}(\text{Me})\text{CHCHN}(\text{Me})\}]$  wurden vergleichbare Carben-C-Verschiebungen von  $\delta \gg 180$  ppm beschrieben [243]. Die Resonanzen der beiden anderen C-Ringatome C4 und C5 fallen in den dicht besiedelten Bereich der aromatischen Signale

der Substituenten (C5), wobei die Resonanzen von C4 (**d** 147-164) in der Regel die obere Grenze dieses Bereichs markieren.

Tabelle 19.  $^1\text{H}$ - ,  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Verbindungen **41-61** und **63**<sup>a</sup>

Verbindung	Solvens	$^1\text{H}$ -NMR	$^{13}\text{C}$ -NMR
<b>41</b>	$\text{CDCl}_3$	1.06-2.17 (m, 10H, Cy), 2.90 (m, 1H, <i>ipso</i> -H(Cy)), 3.00 (m, 1H, NHCy), 7.08-7.84 (m, 9H, Phenyl), 8.93 (s, 1H, Ring-NH)	24.8, 25.5, 34.0, 55.7 (Cy), 116.2-138.7 (aromatische C + C5), 149.4 (C4), 188.5 (C2), 217.6 ( $\text{CO}_{\text{eq}}$ ), 221.6 ( $\text{CO}_{\text{ax}}$ )
<b>42</b>	$\text{CDCl}_3$	1.11-2.19 (m, 10H, Cy), 3.05 (m, 1H, <i>ipso</i> -H(Cy)), 3.35 (m, 1H, NHCy), 7.23-8.02 (m, 9H, Phenyl), 9.02 (s, 1H, Ring-NH)	24.2, 24.9, 33.7, 55.3 (Cy), 117.3-138.6 (aromatische C + C5), 147.8 (C4), 188.5 (C2), 217.8 ( $\text{CO}_{\text{eq}}$ ), 221.1 ( $\text{CO}_{\text{ax}}$ )
<b>43</b>	$\text{CDCl}_3$	1.13-2.17 (m, 10H, Cy), 3.11 (m, 1H, <i>ipso</i> -H(Cy)), 3.53 (m, 1H, NHCy), 7.40-8.06 (m, 9H, Phenyl), 9.00 (s, 1H, Ring-NH)	23.9, 24.6, 33.4, 54.4 (Cy), 123.3-128.8 (aromatische C + C5), n.b. (C4), 188.5 (C2), 202.2 ( $\text{CO}_{\text{eq}}$ ), 216.7 ( $\text{CO}_{\text{ax}}$ )
<b>44</b>	$\text{CDCl}_3$	1.10-1.95 (m, 10H, Cy), 2.94 (m, 1H, <i>ipso</i> -H(Cy)), 3.09 (m, 1H, NHCy), 7.11-7.89 (m, 9H, Phenyl), 9.01 (s, 1H, Ring-NH)	24.7, 25.5, 34.0, 55.7 (Cy), 114.7-139.1 (aromatische C + C5), 149.4 (C4), 174.4 (C2), 197.9 ( $\text{CO}_{\text{eq}}$ ), 201.6 ( $\text{CO}_{\text{ax}}$ )
<b>45</b>	$\text{CDCl}_3$	1.12-2.43 (m, 10H, Cy), 3.06 (m, 1H, <i>ipso</i> -H(Cy)), 3.40 (m, 1H, NHCy), 7.30-8.03 (m, 9H, Phenyl), 9.08 (s, 1H, Ring-NH)	24.7, 25.5, 34.1, 55.6 (Cy), 116.2-139.5 (aromatische C + C5), 148.3 (C4), 175.0 (C2), 197.3 ( $\text{CO}_{\text{eq}}$ ), 201.5 ( $\text{CO}_{\text{ax}}$ )
<b>46</b>	$\text{CDCl}_3$	1.14-2.02 (m, 10H, Cy), 3.12 (m, 1H, <i>ipso</i> -H(Cy)), 3.55 (m, 1H, NHCy), 7.08-8.08 (m, 9H, Phenyl), 8.91 (s, 1H, Ring-NH)	24.7, 25.4, 34.1, 55.3 (Cy), 115.5-139.6 (aromatische C + C5), 146.2 (C4), 176.0 (C2), 197.9 ( $\text{CO}_{\text{eq}}$ ), 201.3 ( $\text{CO}_{\text{ax}}$ )
<b>47</b>	$\text{CDCl}_3$	1.08-1.98 (m, 10H, Cy), 2.99 (m, 1H, <i>ipso</i> -H(Cy)), 3.26 (m, 1H, NHCy), 6.98-8.26 (m, 9H, Phenyl), 9.06 (s, 1H, Ring-NH)	24.8, 25.5, 34.1, 56.0 (Cy), 120.5-140.6 (aromatische C + C5), 148.3 (C4), 188.1 (C2), 217.5 ( $\text{CO}_{\text{eq}}$ ), 221.1 ( $\text{CO}_{\text{ax}}$ )
<b>48</b>	$\text{CDCl}_3$	1.08-1.95 (m, 10H, Cy), 3.01 (m, 1H, <i>ipso</i> -H(Cy)), 3.28 (m, 1H, NHCy), 6.95-8.23 (m, 9H, Phenyl), 9.04 (s, 1H, Ring-NH)	24.8, 25.5, 34.1, 55.9 (Cy), 120.2-144.9 (aromatische C + C5), 147.7 (C4), 188.1 (C2), 217.6 ( $\text{CO}_{\text{eq}}$ ), n.b. ( $\text{CO}_{\text{ax}}$ )
<b>49</b>	$\text{CDCl}_3$	1.08-1.98 (m, 10H, Cy), 3.02 (m, 1H, <i>ipso</i> -H(Cy)), 3.34 (s, 1H, NHCy), 6.99-8.26 (m, 9H, Phenyl), 10.04 (s, 1H, Ring-NH)	24.7, 25.5, 34.1, 55.9 (Cy), 118.9-141.3 (aromatische C + C5), 148.3 (C4), 174.1 (C2), 197.9 ( $\text{CO}_{\text{eq}}$ ), 200.9 ( $\text{CO}_{\text{ax}}$ )
<b>50</b>	$\text{CDCl}_3$	1.16-1.98 (m, 10H, Cy), 3.02 (m, 1H, <i>ipso</i> -H(Cy)), 3.30 (s, 1H, NHCy), 6.99-8.25 (m, 9H, Phenyl), 8.99 (s, 1H, Ring-NH)	b
<b>51</b>	$\text{CDCl}_3$	1.31(t, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 3.79(s, 1H, $\text{NH-CH}_2$ ), 3.80 (s, 2H, $\text{NH-CH}_2$ ), 4.27 (q, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 7.03-8.25 (m, 9H, Phenyl), 10.18 (s, 1H, Ring-NH)	b
<b>52</b>	$\text{CDCl}_3$	1.30 (t, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 3.69 (s, 1H, $\text{NH-CH}_2$ ), 3.76 (s, 2H, $\text{NH-CH}_2$ ), 4.26 (q, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 6.89-7.36 (m, 9H, Phenyl), 9.88 (s, 1H, Ring-NH)	14.2 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 49.4 ( $\text{NH-CH}_2$ ), 62.2 ( $\text{O-CH}_2$ ) 115.6 (aromatische C + C5), 164.2 (C4), 172.5 ( $\text{CO}_2\text{Et}$ ), 174.1 (C2), 197.9 ( $\text{CO}_{\text{eq}}$ ), 201.7 ( $\text{CO}_{\text{ax}}$ )

Fortsetzung von Tabelle 19

<b>53</b>	CDCl <sub>3</sub>	1.30 (t, 3H, CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ), 3.77 (br, 3H, NH-CH <sub>2</sub> + NH-CH <sub>2</sub> ), 4.26 (q, 2H, CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ), 5.90 (s, 2H, O-CH <sub>2</sub> -O), 6.47-7.37 (m, 8H, Phenyl), 9.91 (s, 1H, Ring-NH)	14.2 (CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ), 49.4 (NH-CH <sub>2</sub> ), 62.2 (O-CH <sub>2</sub> ), 101.4 (O-CH <sub>2</sub> -O), 108.4-147.7 (aromatische C + C5), 172.4 (C4), 173.4 (C2), 198.0 (CO <sub>eq</sub> ), 201.7 (CO <sub>ax</sub> )
<b>54</b>	CDCl <sub>3</sub>	1.29 (t, 3H, CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ), 3.49 (s, 1H, NH-CH <sub>2</sub> ), 3.74 (s, 2H, NH-CH <sub>2</sub> ), 3.60 (s, 3H, O-CH <sub>3</sub> ), 3.82 (s, 3H, O-CH <sub>3</sub> ), 3.90 (s, 3H, O-CH <sub>3</sub> ), 4.26 (q, 2H, CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ), 7.07-7.77 (m, 7H, Phenyl), 10.06 (s, 1H, Ring-NH)	14.2 (CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ), 49.5 (NH-CH <sub>2</sub> ), 52.4 (O-CH <sub>3</sub> ), 56.4 (O-CH <sub>3</sub> ), 60.7 (CO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ), 62.2 (CO <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ), 114.9-149.6 (aromatische C + C5), 152.8 (C4), 165.9 (CO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ), 172.5 (CO <sub>2</sub> Et), 174.8 (C2), 197.9 (CO <sub>eq</sub> ), 201.6 (CO <sub>ax</sub> )
<b>55</b>	CDCl <sub>3</sub>	1.18-2.27 (m, 10H, Cy), 2.82 (m, 1H, <i>ipso</i> -H(Cy)), 3.26 (s, 1H, NHCy), 7.38-7.81 (m, 10H, Phenyl + Indolyl), 8.40 (s, 1H, indolyl-NH), 9.20 (s, 1H, Ring-NH)	24.2, 26.4, 33.2, 53.7 (Cy), 102.6-138.2 (aromatische C + Indolyl + C5), 142.7 (C4), 186.2 (C2), 217.8 (CO <sub>eq</sub> ), 221.3 (CO <sub>ax</sub> )
<b>56</b>	CDCl <sub>3</sub>	1.25 (t, 3H, CH <sub>3</sub> ), 4.13 (s, 3H, CH <sub>2</sub> -NH), 4.15 (q, 2H, CH <sub>2</sub> ), 5.92 (s, 2H, O-CH <sub>2</sub> -O), 6.56-6.75 (m, 3H, Piperonal-Ph), 7.10-7.35 (m, 5H, Anilin-Ph), 7.50 (s, 1H, CH)	<sup>b</sup>
<b>57</b>	CDCl <sub>3</sub>	1.28 (t, 3H, CH <sub>3</sub> ), 4.13 (s, 3H, CH <sub>2</sub> -NH), 4.20 (q, 2H, CH <sub>2</sub> ), 6.95-7.36 (m, 9H, Ph + Ring), 7.44 (s, 1H, CH)	<sup>b</sup>
<b>58<sup>c</sup></b>	d <sub>6</sub> -DMSO	2.13 (br, 6H, CH <sub>3</sub> ), 3.62 (br, 1H, NH), 3.92-4.02 (d, br, 9H, Cp), 6.67-7.63 (m, br, 8H, Ph), 12.52 (br, 1H, NH)	19.5 (CH <sub>3</sub> ), 65.9, 68.1, 69.5, 69.8, 74.9 (Cp), 110.3-140.5 (aromatische C + C5), 142.0 (C4), 182.7 (C2), 218.1 (CO <sub>eq</sub> ), 222.9 (CO <sub>ax</sub> )
<b>59<sup>c</sup></b>	CDCl <sub>3</sub>	2.32 (s, 6H, CH <sub>3</sub> ), 3.89 (s, 1H, NH), 4.07-4.09 (d, 9H, Cp), 7.04-7.51 (m, 8H, Ph), 8.79 (s, br, 1H, NH)	18.7 (CH <sub>3</sub> ), 66.0, 68.2, 68.9, 74.2 (Cp), 114.9-137.1 (aromatische C + C5), 140.5 (C4), 171.7 (C2), 197.9 (CO <sub>eq</sub> ), 201.9 (CO <sub>ax</sub> )
<b>60<sup>c</sup></b>	CDCl <sub>3</sub>	1.42 (s, br, 9H, <i>t</i> -Bu), 3.62 (s, br, 1H, NH), 3.85-4.10 (s, d, br, 9H, Cp), 7.45 (s, br, 4H, Ph), 8.74 (s, br, 1H, NH)	30.8 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 53.4 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 66.9, 68.0, 68.8, 74.0 (Cp), 119.2-133.3 (aromatische C + C5), 140.1 (C4), 186.2 (C2), 217.8 (CO <sub>eq</sub> ), 221.9 (CO <sub>ax</sub> )
<b>61</b>	CDCl <sub>3</sub>	1.46 (s, 9H, <i>t</i> -Bu), 3.71 (s, br, 1H, NH), 3.90-4.13 (m, 9H, Cp), 7.26, 7.46 (m, 4H, Ph), 8.79 (s, br, 1H, NH)	<sup>b</sup>
<b>63</b>	CDCl <sub>3</sub>	0.88-2.01 (m, 10H, Cy), 3.87 (m, 1H, <i>ipso</i> -H(Cy)), 5.11 (s, 1H, CH), 6.12 (s, 1H, NH), 6.68-7.72 (m, 15H, Ph), 9.44 (s, 1H, NH), 11.04 (s, 1H, NH)	24.3, 24.3, 24.9, 31.4, 31.7, 52.7 (Cy), 59.7 (C-H), 113.7, 120.7, 127.6, 127.7, 129.4, 129.6, 129.8, 130.0, 133.3, 134.3, 144.8 (aromatische C), 151.9 (Amidinium), 163.7 ([Au(CN) <sub>2</sub> ])

<sup>a</sup>Chemische Verschiebungen, **d**, in ppm (Tiefeld) gegenüber dem Solvens als internen Standard für <sup>1</sup>H (399.8 MHz)- und <sup>13</sup>C (100.5 MHz)-NMR. <sup>b</sup>nicht gemessen. <sup>c</sup>Signale durch paramagnetische Verunreinigungen leicht verbreitert.

## C Experimenteller Teil

### 1. Allgemeines

#### 1.1 Arbeitsmethodik

Alle beschriebenen Reaktionen wurden in ausgeheizten Schlenkrohren unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in einer Argonatmosphäre (Firma Linde, Spezifikation 5.0) durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden [244] getrocknet, gereinigt und unter Argon über Molsieb aufbewahrt. Die Trennung von Festflüssig-Gemischen erfolgte mit Hilfe einer Laborzentrifuge der Firma Heraeus Christ (Kryofuge 6000i). Für chromatographische Trennungen wurde Kieselgel der Firma Merck (0.063-0.200 mm) verwendet. Das Entfernen der Lösungsmittel und das Trocknen der Produkte erfolgte im Hochvakuum bei ca. 50 °C.

Die Ausbeuten wurden nicht optimiert und beziehen sich auf die im molaren Unterschuß eingesetzte Komponente. Die Angaben zur Ausbeute können nur als Richtwert betrachtet werden, da während der Aufarbeitung der Produkte zahlreiche Proben für spektroskopische Untersuchungen, sowie Belegsubstanzen entnommen wurden.

#### 1.2 Physikalische Messungen und Analytik

Elementaranalysen (CHN)	Mikroanalytisches Labor des Departments Chemie der Universität München Heraeus VT, CHN-O-Rapid
IR-Spektroskopie	Perkin Elmer 841 Nicolet 520 FT-IR-Spektrometer
NMR-Spektroskopie	Jeol GSX 270 ( $^1\text{H}$ : 270.17 MHz; $^{13}\text{C}$ : 67.94 MHz, $^{11}\text{B}$ : 86.7 MHz, $^{31}\text{P}$ : 161.8 MHz) Jeol EX 400 ( $^1\text{H}$ : 399.78 MHz; $^{13}\text{C}$ : 100.53 MHz)
Massenspektroskopie	Finnigan MAT 90
Röntgenstrukturanalyse	Enraf Nonius CAD4 Siemens SMART Area-detector
Schmelzpunkte	Labatory-Devices Mel-Temp, unkorrigiert

### 1.3 Elektrochemische Untersuchungen

#### 1.3.1 Cyclovoltametrie und Voltametrie an einer rotierenden Elektrode

Die elektrochemischen Messungen wurden im Rahmen eines Forschungsaufenthaltes in Zusammenarbeit mit Prof. C. Moinet an der Universität Rennes (Frankreich) durchgeführt. Alle cyclovoltametrischen Messungen wurden bei Raumtemperatur (25 °C) auf einem EGG PAR „Model 362 scanning potentiostat“ und einem XY-Recorder durchgeführt. Die Lösungen der untersuchten Verbindungen wurden entgast und mit Stickstoff gesättigt. Die verwendeten Lösungsmittel (puriss.) wurden von der Firma SDS bezogen.  $\text{NBu}^n_4[\text{BF}_4]$  (purum) der Firma Fluka wurde vor der Verwendung zweimal aus Ethanol/Wasser (1:1) umkristallisiert um restliche Spuren von Iodid vollständig zu entfernen. Vor jeder Messung wurde sowohl für die Cyclovoltametrie als auch für die Voltametrie an einer rotierenden Elektrode (Vorschubgeschwindigkeit  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$ , 2000 U/min) die Arbeitselektrode (Pt  $\varnothing$  2mm; Aktivkohle  $\varnothing$  3mm) frisch poliert. Alle Potentiale sind relativ zu einer gesättigten Kalomel-Referenzelektrode ( $V_{SCE}$ ) angegeben und wurden nicht bezüglich des „Ohmic drop“ korrigiert. Als Gegenelektrode wurde ein Pt-Draht ( $\varnothing$  1 mm) verwendet. Die Konzentration des Basis-Elektrolyten ( $\text{NBu}^n_4[\text{BF}_4]$ ) betrug stets 0.1 M.

#### 1.3.2 Elektrolysen bei einem definierten Potential

Elektrolysen bei einem definierten Potential (CPC) wurden in einer Glasszelle [245] an einer Platin-Elektrode ( $\varnothing$  2.2 cm) (**32**) bzw. Aktivkohle-Elektrode ( $\varnothing$  4.0 cm) (**33**, **58**, **59**) durchgeführt und über Cyclovoltametrie (Vorschubgeschwindigkeit  $0.2 \text{ Vs}^{-1}$ ) als auch über Voltametrie an einer rotierenden Elektrode (Vorschubgeschwindigkeit  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$ , 2000 U/min) verfolgt. Die Lösungen (20 ml) der Edukte wurden in Konzentrationen von  $3 \times 10^{-3} \text{ M}$  (**32**, **33**),  $7.2 \times 10^{-3} \text{ M}$  (**58**) und  $3.7 \times 10^{-3} \text{ M}$  (**59**) in Acetonitril bzw.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  unter Stickstoff hergestellt. Die Konzentration des Basis-Elektrolyten ( $\text{NBu}^n_4[\text{BF}_4]$ ) betrug stets 0.1 M.

## 1.4 Ausgangsverbindungen

Trialkyloxonium-tetrafluoroborate, Methyl-, Ethyl-, Cyclohexyl- und *i*-Propyliodid,  $\text{KBH}_4$ , Imidazol, Natrium-tetrakis(imidazol-1-yl)borat, Ferrocenylaldehyd, 3-Indolcarbaldehyd, Benzaldehyd, o-, m-, p-Nitro-benzaldehyd, Anillinhydrochlorid, o-, m-, p-Nitro-anillinhydrochlorid, Cyclohexyl- und *t*-Butylisocyanid, Isocyanessigester, *n*-BuLi, LiI, KI,  $\text{Re}_2\text{O}_7$ ,  $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ , AuCN,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$  und CuCl wurden über den Handel (Firma Aldrich, Flucka und Merck) bezogen. Imidazol wurde vor dem Gebrauch durch Sublimation (100 °C, 3 Torr) gereinigt und unter Lichtausschluß in einer Argonatmosphäre gelagert. Benzaldehyd wurde vor der Verwendung destillativ gereinigt und bei -30 °C in einer Argonatmosphäre gelagert.

Die metallorganischen Ausgangsverbindungen  $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(\text{PEt}_3)]_2$ ,  $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(\text{PPh}_3)]_2$ ,  $[\text{Pt}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(\text{PEt}_3)]_2$  [246],  $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$  [247] und  $[\text{NEt}_4][\text{M}(\text{CN})(\text{CO})_5]$  (M = Cr, W) [248] wurden nach Literaturvorschriften hergestellt und nach geeigneten Methoden gereinigt.

Für die Überlassung von Piperonalaldehyd möchte ich mich bei Herrn Dipl.-Chem. M. Lang (AK Prof. Dr. W. Steglich) bedanken. Für die Überlassung von p-Fluorbenzaldehyd möchte ich mich bei Herrn Dr. K. Lamottke (AK Prof. Dr. W. Steglich) bedanken. Für die Überlassung von 3-Amino-4,5-dimethoxy-benzoesäuremethylester möchte ich mich bei Herrn Dr. F. von Nussbaum (AK Prof. Dr. W. Steglich) bedanken.



## 2. Arbeitsvorschriften

### 2.1 Darstellung von Hydrido(3-alkyl-imidazolin-2-yliden-1-yl)borat-Liganden

*GRÖSSTE VORSICHT: Bei der Darstellung der Kalium-hydrido(imidazol-1-yl)borate werden große Mengen an Wasserstoff freigesetzt und in einer Gasfalle gesammelt. Die einwandfreie Leistung der Abzugsanlage ist ebenso wie die Vermeidung von offenen Flammen, elektrostatischen Aufladungen und die Abwesenheit von Ni-, Pd- und Pt-Verbindungen unbedingt zu gewährleisten. Die Syntheseapparatur und alle verwendeten Schläuche sind vor dem Starten der Reaktion mit Schutzgas ausgiebig zu spülen um die Entstehung von Knallgasgemischen zu vermeiden. Geeignete Schutzmaßnahmen (Splitterfänger) und Schutzkleidung (Ledermantel und -handschuhe, Gehörschutz) sind dringend anzuraten.*

#### 2.1.1 Herstellung von Kalium-hydridotris(imidazol-1-yl)borat (1)

*Vorsicht!* In einem langen Schlenkrohr (25 x 3 cm) vermischt man unter Argonatmosphäre 4.18 g (0.078 mol) fein verriebenes *trockenes*  $\text{KBH}_4$  und 15.05 g (0.220 mol) frisch sublimiertes Imidazol (ebenfalls fein vermörsert) mit einem *großen* Rührfisch. Man erwärmt auf zunächst maximal 100 °C. Bei 85- 90 °C beginnt das Gemisch zu schmelzen und es setzt eine heftige Wasserstoffentwicklung ein. Durch Auffangen des Wasserstoffes (4.93 l, 0.220 mol) in einer Gasfalle ist ein gute Kontrolle des Reaktionsverlaufs möglich. Bis zum Ende der Reaktion wird die Reaktionstemperatur sukzessive bis maximal 180 °C gesteigert, so daß jederzeit eine kontinuierliche Wasserstoffentwicklung zu beobachten ist. Am Ende der Reaktion (4- 6 h) wird die bis dahin dünnflüssige Schmelze schlagartig viskos. Nach dem Abkühlen im Vakuum löst man den porösen, weißen Festkörper mit wenig (5- 10 ml), *kaltem* THF an und erhält eine weiße Suspension. Man frittet den Festkörper ab (D3), wäscht mit wenig, *kaltem* THF (2 x 5 ml) und Diethylether (2 x 30 ml) nach und trocknet 4- 5 h bei im Hochvakuum. Man erhält analysenreines **1** als feines weißes, leicht hygroskopisches Pulver.

### 2.1.2 Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Hydridotris(3-alkyl-imidazolium-1-yl)borat- und Tetrakis(3-alkyl-imidazolium-1-yl)borat-tetrafluoroborate (2, 3, 10)

In einem breiten Schlenkrohr ( $\geq \varnothing$  3 cm) mit *großem* Rührfisch werden 9.60 mmol (20 %-iger Überschuß!) Trimethyloxonium- bzw. Triethyloxonium-tetrafluoroborat gelöst in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Portionsweise werden 672 mg (2.66 mmol) von **1** bzw. 604 mg (2.00 mmol) von Natrium-tetrakis(imidazol-1-yl)borat unter ständigem Rühren zugegeben (*Achtung: schäumt stark!*), und man erhält eine viskose Masse, die 12 h unter kräftigem Rühren so gut wie möglich durchmischt wird. Das Reaktionslösungsmittel wird abdekantiert und die zähe Masse mit 10 ml Ethanol gerührt, auf einen Glasfildertiegel (D3) überführt und mit wenig Ethanol (insgesamt 20 ml) portionsweise solange gewaschen und gerührt, bis ein homogenes mikrokristallines Pulver entstanden ist. Abschließendes Waschen mit 100 ml Diethylether und Trocknen im Hochvakuum liefert **2**, **3** und **10** als wenig hygroskopische 1:1 Mischungen mit  $\text{KBF}_4$  bzw.  $\text{NaBF}_4$ , die direkt weiter umgesetzt werden können. Analysenreine Produkte erhält man durch Umkristallisieren aus siedendem Methanol mit 5 Vol.-% Wasser als prächtige, farblose Prismen.

### 2.1.3 Herstellung von Kalium-dihydridobis(imidazol-1-yl)borat (4)

*Vorsicht!* In einem langen Schlenkrohr (25 x 3 cm) vermischt man unter Argonatmosphäre 4.90 g (0.091 mol) fein vermörsertes *trockenes*  $\text{KBH}_4$  und 10.00 g (0.147 mol) frisch sublimiertes Imidazol (ebenfalls fein vermörsert) mit einem *großen* Rührfisch. Man erwärmt auf zunächst maximal 110 °C. Bei 85- 90 °C beginnt das Gemisch zu schmelzen, und es setzt eine heftige Wasserstoffentwicklung ein. Durch Auffangen des Wasserstoffes (3.30 l, 0.147 mol) in einer Gasfalle ist ein gute Kontrolle des Reaktionsverlaufs möglich. Bis zum Ende der Reaktion wird die Reaktionstemperatur sukzessive auf maximal 140 °C gesteigert, so daß jederzeit eine kontinuierliche Wasserstoffentwicklung zu beobachten ist. Am Ende der Reaktion (4- 6 h) läßt man die dünnflüssige Schmelze im Vakuum abkühlen und suspendiert den porösen, glasartigen Festkörper in 50 ml absolutem Aceton (*Achtung: Geringfügige Wasserstoffentwicklung durch Reaktion mit dem überschüssigen  $\text{KBH}_4$  !*). Man trennt die unlöslichen Bestandteile ab und extrahiert diese erneut mit 50 ml Aceton. Die vereinigten organischen Phasen

werden langsam *ohne* Wasserbad bis auf 20 % des ursprünglichen Volumens eingengt, bis die Abscheidung eines fast farblosen, mikrokristallinen Feststoffs zu beobachten ist. Nach dem Kühlen der Suspension auf  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  über Nacht frittet man den Feststoff *kalt* ab (D4) und wäscht mit 3 x 30 ml Aceton/Diethylether (1: 8) nach, trocknet im Hochvakuum bei maximal  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$  (bei höheren Temperaturen verklumpt das Produkt!) und erhält analysenreines **4** als stark hygroskopisches 1:1-Addukt mit Aceton, das direkt weiter umgesetzt werden kann. Ein acetonfreies Produkt ist durch langsame Diffusion von Diethylether in eine THF-Lösung von **4** in Form feiner Nadelchen zu erhalten.

#### 2.1.4 Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Dihydridobis(3-alkyl-imidazolium-1-yl)borat-iodide (**5-8**)

Eine Lösung von 1.00 g (5.38 mmol) von **4** in 40 ml THF wird in einem Schlenkrohr unter Lichtausschluß mit einem 20 %-igen Überschuß (12.91 mmol) an Methyl-, Ethyl-, Allyl- bzw. *i*-Propyliodid versetzt. Nach 1 h (Methyl- und Ethyliodid) bzw. 3- 4 h (Allyl- und *i*-Propyliodid) bildet sich eine milchige Suspension in Form eines Dreiphasensystems (farbloses Öl, Lösungsmittel, weißer Feststoff). Nach 12 h Reaktionszeit unter Lichtausschluß entfernt man das Lösungsmittel und das überschüssige Alkyliodid im Vakuum und extrahiert den verbleibenden blaßgelben Rückstand mit 2 x 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Die vereinigten organischen Phasen werden eingengt, und die verbleibenden blaßgelben Öle werden mit Diethylether (3 x 10 ml) gewaschen. Man erhält **5** und **7** nach dem Trocknen im Hochvakuum als weiße mikrokristalline, hygroskopische Feststoffe, **6** und **8** hingegen als farblose, hygroskopische und hochviskose Öle.

#### 2.1.5 Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Hydrido(3-alkyl-imidazolin-1-yl)-borat-lithium-Salze (**2a, 3a, 5a-7a, 10a**)

Eine Suspension von 1.00 mmol des entsprechenden Hydrido(imidazolium-1-yl)boratsalzes in 5.0 ml Diethylether (für **7** Pentan/Diethylether 1:1) wird bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit 2.00 mmol (**5-7**), 3.00 mmol (**2, 3**) bzw. 4.00 mmol (**10**) an *n*-BuLi (in Form einer 1.6 M Lösung in Hexan) versetzt. Man läßt die Reaktionsmischung 12 h rühren und dabei langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Der fast farblose Feststoff wird auf einer Fritte (D4) gesammelt und besteht aus einer Mischung des entsprechenden Li-Carben-Salzes und

LiBF<sub>4</sub> (**2a**, **3a**, **10a**) bzw. LiI (**5a-7a**). Durch Lösen des Feststoffes in absolutem THF erhält man die Li-Carben-Lösungen, die gekühlt bei 0 °C mehrerer Tage gelagert und dann direkt weiter umgesetzt werden können. Von **3a**, **5a** und **6a** erhält man Einkristalle in Form kleiner farbloser Prismen durch Extraktion des gesammelten Feststoffes mit 30 ml Diethylether, Einengen des Lösungsmittelvolumens auf 50 %, Filtration und Kühlen der Lösungen auf -35 °C.

## 2.2 Herstellung von Dihydridobis(3-alkyl-imidazolin-2-yliden-1-yl)borat-Übergangsmetall-Komplexen

### 2.2.1 Herstellung der Bis[dihydridobis(3-alkyl-imidazolin-2-yliden-1-yl)borat]-palladium-Komplexe (**11-13**)

Zu einer Lösung von 1.00 mmol **5a**, **6a** bzw. **7a** (vgl. 2.1.5) in 30 ml THF wird bei -78 °C 180 mg (0.50 mmol) PdI<sub>2</sub> unter Rühren zugegeben, und man erhält eine schwarze Suspension, die sich über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen soll. Nach 12 h Reaktionszeit ist die überwiegende Menge des PdI<sub>2</sub> in Lösung gegangen (blaßgelbe Lösung, wenig schwarzer Bodenkörper). Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der schwarze Rückstand mit 2 x 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert, und die gelbe Lösung wird im Vakuum auf wenige Milliliter *ohne* Wasserbad eingengt, bis die Abscheidung eines farblosen Niederschlags (**11**, **12**) beobachtet werden kann, der auf einer Fritte (D4) gesammelt und mit 2 x 2 ml *kalt*em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 2 x 10 ml Diethylether gewaschen wird. Man erhält **11** und **12** als wenig hygroskopische farblose Pulver. Eine weitere Reinigung kann durch Umkristallisation aus CHCl<sub>3</sub>/Diethylether erfolgen. Im Falle von **13** wird das Lösungsmittel bis zur Trockene entfernt, und der Rückstand mit Diethylether (5 x 15 ml) extrahiert. Einengen des Lösungsmittelvolumens auf 10 %, Filtration und langsames Verdunsten des verbleibenden Diethylethers liefert **13** als farblose Quader.

### 2.2.2 Herstellung der Bis[dihydridobis(3-alkyl-imidazolin-2-yliden-1-yl)borat]platin-Komplexe (**14, 15**)

Zu einer Lösung von 1.00 mmol **5a** bzw. **6a** (vgl. 2.1.5) in 30 ml THF wird unter Rühren bei -78 °C 132 mg (0.50 mmol) PtCl<sub>2</sub> zugegeben, und man erhält eine braune

Suspension, die sich über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen soll. Nach 12 h Reaktionszeit ist die blaßgelbe Lösung fast klar geworden, und das  $\text{PtCl}_2$  vollständig in Lösung gegangen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der ölige bräunlich-beige Rückstand mit 2 x 15 ml *n*-Pentan jeweils 30 min. gerührt, bis ein beiges Pulver entsteht – die organische Fraktion wird verworfen. Der feste Rückstand wird mit 2 x 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert, und die filtrierte gelbe Lösung wird im Vakuum auf wenige Milliliter *ohne* Wasserbad langsam eingeengt, bis die Abscheidung eines farblosen Niederschlags (**14**, **15**) beobachtet werden kann, der auf einer Fritte (D4) gesammelt und mit 2 x 2 ml *kalt*  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und 2 x 10 ml Diethylether gewaschen wird. Man erhält **14** und **15** als wenig hygroskopische farblose Pulver. Eine weitere Reinigung kann durch Umkristallisation aus gesättigten Diethylether-Lösungen erfolgen und führt zu kleinen, farblosen, überwiegend nadelförmigen Kristallen.

### 2.2.3 Herstellung der $[\text{PdI}(\text{BIS}^{\text{R}})\text{PEt}_3]$ -Komplexe (**16-18**)

Zu einer Lösung von 1.00 mmol **5a**, **6a** bzw. **7a** (vgl. 2.1.5) in 30 ml THF wird unter Rühren bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  265 mg (0.50 mmol)  $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(\text{PEt}_3)]_2$  unter Rühren zugegeben und man erhält eine klare orange Lösung, die sich beim Auftauen auf Raumtemperatur langsam zu einer blaßgelben Lösung entfärbt. Nach 12 h Reaktionszeit wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der gelbliche ölige Rückstand mit 20 ml (**16**, **17**) bzw. 3 ml (**18**) *n*-Pentan gewaschen, bis sich ein blaßgelbes Pulver gebildet hat. Die organische Fraktion wird verworfen, das Rohprodukt in 30 ml absolutem Aceton vollständig gelöst, und ein großer Überschuß (1.00 g, 6.00 mmol) von wasserfreiem, fein vermörsertem KI zugegeben. Man läßt die Suspension 5 h rühren, trennt die unlöslichen Bestandteile ab, entfernt das Lösungsmittel im Hochvakuum und extrahiert den blaßgelben Rückstand mit 2 x 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Die vereinten organischen Phasen werden filtriert und langsam eingeengt, bis die Abscheidung eines farblosen, mikrokristallinen Feststoffes beobachtet werden kann (**16**, **17**), der auf einer Fritte (D4) gesammelt wird und mit 2 x 1 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und 2 x 5 ml Diethylether gewaschen wird. Man erhält nach dem Trocknen analysenreines **16** und **17** als weiße Pulver. Im Falle von **18** entfernt man das Lösungsmittel ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) vollständig und extrahiert den Rückstand in 3 x 30 ml Diethylether, filtriert die vereinten organischen Phasen und erhält **18** nach dem Konzentrieren auf 20 % des ursprünglichen Volumens durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels als farblose, prismatische Kristalle.

#### 2.2.4 Herstellung der [PtI(BIS<sup>R</sup>)PEt<sub>3</sub>]-Komplexe (19-21)

Zu einer Lösung von 1.00 mmol **5a**, **6a** bzw. **7a** (vgl. 2.1.5) in 30 ml THF wird unter Rühren bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  384 mg (0.50 mmol)  $[\text{Pt}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(\text{PEt}_3)_2]$  unter Rühren zugegeben, und man erhält eine klare tiefgelbe Lösung, die sich beim Auftauen auf Raumtemperatur langsam zu einer blaßgelben Lösung entfärbt. Man fügt zur Reaktionslösung einen großen Überschuß (0.25 g, 1.87 mmol) LiI zu und nach weiteren 5 h Rühren entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum solange, bis die Abscheidung eines farblosen, mikrokristallinen Feststoffes beobachtet werden kann (**19**, **20**), der auf einer Fritte (D4) gesammelt wird und mit 2 x 2 ml *kalt*em THF und 2 x 5 ml Diethylether gewaschen wird. Man erhält nach dem Trocknen analysenreines **19** und **20** als weiße Pulver. Im Falle von **21** entfernt man das Lösungsmittel (THF) vollständig und extrahiert den Rückstand in 3 x 30 ml Diethylether, filtriert die Lösung und erhält **21** nach dem Konzentrieren der vereinten organischen Phasen auf 20 % des ursprünglichen Volumens durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels als farblose, nadelförmige Kristalle.

#### 2.2.5 Herstellung der Komplexe 22-25

Man verfährt analog zu 2.2.3, doch setzt man 879 mg (1.00 mmol)  $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$  zu und erhält eine orange Suspension. Beim Auftauen auf Raumtemperatur geht der Feststoff vollständig in Lösung, und man erhält eine orangerote Lösung. Nach 12 h Reaktionszeit wird das Lösungsmittel im Vakuum vollständig entfernt, und der verbleibende schmutzige Rückstand (Rohprodukt) mit 2 x 10 ml *n*-Pentan gewaschen. Die organische Fraktion wird verworfen.

Der pulvrige Rückstand wird nach dem Trocknen zunächst mit 3 x 10 ml Diethylether und dann mit 2 x 20 ml  $\text{CHCl}_3$  extrahiert. Durch Einengen der jeweils vereinten organischen Phasen auf die Hälfte, erhält man durch Kühlen auf  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  aus der roten  $\text{CHCl}_3$ -Lösung kleine orangerote Prismen von **22** und aus der Diethylether-Lösung blaßgelbe Prismen von **23** und farblose Prismen von **24**.

Zur Darstellung von **25** verfährt man unter Verwendung von **5** völlig analog und kann **25** aus der Diethylether-Extraktion des Reaktionsrückstandes als kleine, blaßgelbe Prismen isolieren.

### 2.2.6 Herstellung der $[\text{Au}(\mu\text{-BIS}^{\text{R}})]_2$ -Komplexe (26-28)

Zu einer Lösung von 1.00 mmol **5a**, **6a** bzw. **7a** (vgl. 2.1.5) in 30 ml THF wird unter Rühren bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  495 mg (1.00 mmol)  $\text{AuClPPh}_3$  zugegeben, und man erhält eine weiße Suspension, die man langsam auf Raumtemperatur erwärmen läßt. Nach 12 h Reaktionszeit sammelt man die unlöslichen Bestandteile auf einer Fritte (D4) und wäscht den blaßbeigen, fast farblosen Festkörper mit 3 x 5 ml THF, 2 x 10 ml Methanol, 2 x 10 ml *n*-Pentan und abschließend mit 3 x 10 ml Diethylether und erhält nach dem Trocknen die analysenreinen Produkte **26-28**. Einkristalle der Produkte erhält man durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in gesättigte  $\text{CHCl}_3$ -Lösungen (**26**, **28**) oder *n*-Pentan in eine gesättigte THF-Lösung (**27**).

### 2.2.7 Herstellung der Cu(I)-Poly(3-methyl-imidazolin-2-yliden-1-yl)borat-Komplexe (29, 30)

Zu einer Lösung von 2.00 mmol **5a** (vgl. 2.1.5) in 30 ml THF wird unter Rühren bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  ein kleiner Unterschuß von 190 mg (1.92 mmol) wasserfreiem  $\text{CuCl}$  zugegeben und man erhält eine gräulich-grüne Suspension. Beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur unter Lichtausschluß wird die zuvor blaßgelbe Lösung schmutzig grün, und man erkennt deutlich neben dem zugegebenen  $\text{CuCl}$  die Abscheidung eines weiteren nunmehr farblosen Feststoffs. Nach 12 h Reaktionszeit ist eine Suspension eines feinen grünlich-grauen Feststoffs in einer blaßgrünen THF-Lösung entstanden, den man möglichst unter Lichtausschluß auf einer Fritte (D4) sammelt und mit 3 x 20 ml THF und 3 x 20 ml Diethylether wäscht und mit unlöslich Cu-Salzen verunreinigtes, ebenfalls schwerlösliches **29** liefert.

Die Reaktionslösung (THF) wird filtriert und auf  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Nach einigen Tagen kann, neben der Abscheidung eines grünlichen Niederschlags, die Entstehung von kleinen, farblosen würfelförmigen Kristallen (**30**) beobachten.

### 2.2.8 Herstellung von $[\{\text{Rh}(\text{COD})\}_2(\text{BIS}^{\text{Me}})\text{I}]$ (**31**)

Zu einer Lösung von 3.00 mmol **5a** (vgl. 2.1.5) in 30 ml THF wird unter Rühren bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  1.48 g (3.00 mmol)  $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$  als Pulver in einem Zug zugegeben, und man erhält eine klare, zunächst gelborange Lösung, die sich beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur über orange nach tiefrot verfärbt. Nach 12 h Reaktionszeit wird die klare Lösung, in der sich am Lösungsmittelrand kleine, orange, kubische Kristalle von **31** abgeschieden haben, langsam *ohne* Wasserbad auf ein Zehntel des ursprünglichen Volumens eingengt, und die Abscheidung eines zitronengelben, mikrokristallinen Feststoffs kann beobachtet werden. Man engt die Lösung weiter bis auf wenige Milliliter ein, läßt den Niederschlag 30 min. altern und überführt die Suspension mit einer Pasteurpipette im Argonstrom auf eine Fritte (D4), auf der der Niederschlag gesammelt wird. Waschen mit 3 x 2 ml kaltem THF und 3 x 10 ml Diethylether liefert analysenreines **31** als stabiles, luftunempfindliches, kräftig gelbes Pulver.

## 2.3 Herstellung von Hydridotris(3-alkyl-imidazolin-2-yliden-1-yl)borat-Übergangsmetall-Komplexen

### 2.3.1 Herstellung der Bis[hydridotris(3-alkyl-imidazolin-2-yliden-1-yl)borat]eisen(III)-tetrafluoroborate (**32**, **33**)

Zu einer Lösung von 1.60 mmol von **2a** bzw. **3a** (vgl. 2.1.5) in 40 ml THF wird bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  101 mg (0.80 mmol) wasserfreies  $\text{FeCl}_2$  gegeben, und die zunächst gelbliche Suspension während des langsamen Auftauens auf Raumtemperatur ständig gerührt. Nach 12h erhält man eine tiefrote Suspension, aus der man das Lösungsmittel im Hochvakuum langsam entfernt und den verbleibenden Rückstand mit 2 x 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die vereinten, tiefroten organischen Phasen werden filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum bis auf 10 % des ursprünglichen Volumens entfernt. Nach der Zugabe von 30 ml Diethylether kann man die Abscheidung der mikrokristallinen, tiefroten Rohprodukte beobachten, die abgetrennt werden. Waschen mit 3 x 1 ml Methanol führt zu analysenreinem **32** bzw. **33** als tiefrote, leicht hygroscopische Pulver. Einkristalle erhält man durch Übersichten einer  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung mit Diethylether oder durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels aus einer gesättigten methanolischen Lösung.



### 2.3.2 Herstellung der Bis[hydridotris(3-alkyl-imidazolin-2-yliden-1-yl)borat]cobalt(III)-tetrafluoroborate (**34**, **35**)

Man verfährt analog zu 2.3.1, fügt 104 mg (0.80 mmol)  $\text{CoCl}_2$  zu und rührt die zunächst bläuliche Suspension, während sich diese langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 12 h erhält man nahezu klare, tiefgefärbte blaugrüne Lösung durch die man für 30 min. unter ständigem Ersatz des verdunstenden Lösungsmittels trockenen Sauerstoff im leichten Strom leitet. Man beobachtet schon nach wenigen Sekunden die Abscheidung eines voluminösen, gelbgrünen Niederschlags. Das Lösungsmittel wird im Vakuum vollständig entfernt, und der verbleibenden Rückstand mit 2 x 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die vereinten, gelbgrünen organischen Phasen werden filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum bis auf ein Zehntel des ursprünglichen Volumens entfernt. Nach der Zugabe von 30 ml Diethylether kann man die Abscheidung der mikrokristallinen, gelbgrünen Rohprodukte beobachten, die abgetrennt werden. Waschen mit 3 x 1 ml Methanol führt zu analysenreinem **34** bzw. **35** als hellgrüne, leicht hygroskopische Pulver. Einkristalle erhält man durch Überschichten einer  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung mit Diethylether oder durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels aus einer gesättigten methanolischen Lösung.

### 2.3.3 Herstellung von Bis[hydridotris(3-ethyl-imidazolin-2-yliden-1-yl)borat]chrom(III)-tetrafluoroborat (**36**)

Man verfährt analog zu 2.3.1, fügt 300 mg (0.80 mmol)  $[\text{CrCl}_3(\text{THF})_3]$  zu und rührt die zunächst fast klare, violette Lösung unter langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur über einen Zeitraum von 12 h. Nach Abschluß der Reaktion ist die klare Lösung tiefgrün gefärbt. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum vollständig, wäscht den verbleibenden öligen Rückstand mit 3 x 10 ml Pentan, bis dieser pulverisiert und trocknet im Vakuum. Der erhaltene gräulich-grüne Feststoff wird mit 2 x 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert, und die vereinten organischen Phasen bis auf ein Zehntel ihres ursprünglichen Volumens eingengt. Die Zugabe von 30 ml Diethylether führt zur Abscheidung von mit salzartigen Rückständen verunreinigtem **36** als hellgrünes, luftstabiles Pulver. Wenige nadelförmige Kristalle konnten durch Überschichten einer  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung mit Benzol erhalten werden.

### 2.3.4 Herstellung der $[\text{Au}_3(\mu\text{-TRIS}^{\text{R}})_2]$ -Komplexe (37, 38)

Zu einer Lösung von 1.00 mmol **2a** bzw. **3a** (vgl. 2.1.5) in 50 ml THF wird unter Rühren bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  495 mg (1.00 mmol)  $\text{AuClPPh}_3$  zugegeben, und man erhält eine weiße Suspension, die man langsam auf Raumtemperatur erwärmen läßt. Nach 12 h Reaktionszeit sammelt man die unlöslichen Bestandteile auf einer Fritte (D4) und wäscht den blaßbeigen, fast farblosen Festkörper mit 3 x 20 ml THF, 3 x 20 ml Methanol, 2 x 20 ml *n*-Pentan und abschließend mit 3 x 20 ml Diethylether und erhält nach dem Trocknen **37** und **38** als extrem schwerlösliche, luftunempfindliche fast farblose Pulver.

Durch Kühlen der filtrierten und auf wenige Milliliter konzentrierten Reaktionslösungen erhält man farblose, prismatische Kristalle, die als  $[\text{Li}(\text{OPPh}_3)_4]\text{BF}_4$  charakterisiert wurden.

### 2.3.5 Herstellung von Hydridotris(3-alkyl-imidazolin-2-yliden-1-yl)borat-rhenium(VII)trioxid (39, 40)

Zu einer Lösung von 1.00 mmol **2a** bzw. **3a** (vgl. 2.1.5) in 30 ml THF wird unter Rühren bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  484 mg (1.00 mmol)  $\text{Re}_2\text{O}_7$  zugegeben, und man erhält zunächst eine schmutzig-graue Suspension. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur und Rühren über einen Zeitraum von 12 h erhält man eine kräftig grün bis violett gefärbte Lösung mit einem pulverigen, beigen Bodenkörper. Man trennt die unlöslichen Bestandteile ab und engt die Reaktionslösung solange ein, bis die Abscheidung eines fast farblosen feinen Niederschlags beobachtet werden kann, den man auf einer Fritte (D4) sammelt.

Der unlösliche Bodenkörper aus der Reaktionsmischung wird mit 3 x 30 ml siedendem THF für jeweils 5 min. extrahiert und die vereinten organischen Phasen wiederum solange im Vakuum eingengt, bis man die Abscheidung eines fast farblosen Feststoffes beobachtet, der auf der selben Fritte gesammelt wird. Die vereinten Niederschläge werden mit 3 x 5 ml THF, 3 x 5 ml Wasser und abschließend mit 3 x 5 ml Diethylether gewaschen. Man erhält **39** und **40** als blaßbeige, luftstabile und analysenreine Pulver, die aus  $\text{CHCl}_3$ /Diethylether umkristallisiert werden können.

## 2.4 Herstellung von 4-Amino-imidazolin-2-yliden-Metallkomplexen über Mehrkomponenten-Reaktionen

### 2.4.1 Allgemeines Verfahren zur Durchführung von metallorganischen Mehrkomponenten-Reaktionen insbesondere zur Herstellung der Komplexe 41-55 und 58-61

Zu einer eisgekühlten Lösung von 480 mg (1.00 mmol)  $[\text{NEt}_4][\text{W}(\text{CN})(\text{CO})_5]$  bzw. 348 mg (1.00 mmol)  $[\text{NEt}_4][\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]$  in 5 ml Methanol gibt man (für **58-61** *unbedingt* unter Schutzgas!) nacheinander 1.00 mmol der Aldehyd-, 1.00 mmol der Isocyanid- und abschließend 1.00 mmol der in 2 ml Methanol gelösten oder suspendierten Aminhydrochlorid-Komponente. Nach Zugabe der letzten Komponente kann meist schon nach 30 min. ein deutlicher Farbwechsel von anfangs gelblich nach rotbraun beobachtet werden. Die Reaktionslösung soll sich langsam unter ständigem Rühren auf Raumtemperatur erwärmen und nach 12 h wird das Lösungsmittel vollständig entfernt und der verbleibende ölige Rückstand in 10 ml  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen. Man wäscht die organische Phase dreimal mit Wasser, trocknet über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtriert und entfernt das Lösungsmittel. Der verbleibende ölige Rückstand wird mit 30 ml Petrolether gerührt, wobei langsam Pulverisierung zu beobachten ist. Die organische Phase wird verworfen, und man erhält die farblos bis bräunlich gefärbten Verbindungen als luftunempfindliche Pulver. Weitere Reinigung erfolgt am zweckmäßigsten über Säulenchromatographie an  $\text{SiO}_2$  (2 x 25 cm) mit Diethylether/*n*-Pentan 1:1 bis 2:1.

Die Verbindungen **43**, **46**, **54** und **58-61** fallen als feinpulvrige Niederschläge aus der Reaktionslösung aus und werden auf einer Fritte gesammelt (D4) und mit 3 x 1 ml Methanol gewaschen. Nach dem Trocknen erhält man **43**, **46** und **54** als analysenreine, luftunempfindliche, bräunliche Pulver, **58-61** hingegen als oxidationsempfindliche gelborange Pulver.

### 2.4.2 Herstellung der 4-Amino-Imidazole 56 und 57

Zu einer Suspension von 0.50 mmol **52** bzw. **53** in 20 ml absolutem Toluol gibt man 10 ml tockenes Pyridin und kann das sofortige Auflösen der Edukte beobachten. Beim Erhitzen auf ca. 100 °C verfärben sich die zunächst klaren bräunlichen Lösungen etwas

dunkler, und nach einigen Stunden Reaktionszeit kann die Abscheidung eines orangefarbenen Feststoffs beobachtet werden. Nach dem Ende der Reaktion (bis zu 3 d), deren Verlauf man dünnschichtchromatographisch verfolgen kann, filtriert man das orange Nebenprodukt ab und entfernt das Lösungsmittelgemisch in einem großen Rundkolben (*schäumt stark!*) destillativ. Es bleibt ein bräunliches Öl zurück, das man über Nacht mit 100 ml Hexan rührt und schließlich 1 h siedend extrahiert. Man filtriert ab, kühlt zunächst auf Raumtemperatur und anschließend auf  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  ab, wobei die Produkte in Form kleiner Kristallite ausfallen. Wiederholte siedende Extraktionen des Filterkuchens mit Hexan erhöht die Ausbeute beträchtlich. Weiter Reinigung erfolgt durch wiederholtes Umkristallisieren aus Hexan. Trocknen bei Raumtemperatur (*nicht erhitzen!*) liefert **56** und **57** als wenig luftempfindliche, mikrokristalline, blaßgelbe Pulver.

### 2.4.3 Darstellung von 62

Man führt die Elektrolyse mit **58** bzw. **59** wie in 1.3.2 beschrieben durch. Nach Abschluß der Reaktion, was anhand des fast vollständigen Erliegens des Stromflusses in der Zelle bei dem anliegenden Potential leicht zu erkennen ist, wird das Lösungsmittel im Vakuum restlos entfernt, und der schwarz-braune, ölige Reaktionsrückstand mit 100 ml *trockenem* Diethylether extrahiert. Das Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum liefert das Rohprodukt, daß man am zweckmäßigsten säulenchromatographisch an  $\text{SiO}_2$  (2 x 25 cm) mit Diethylether/*n*-Pentan (1:1) weiter reinigt.

### 2.4.4 Darstellung von 63

200 mg (0.90 mmol) vorgelegtes AuCN werden bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit einer gesättigten Lösung von KCN in Methanol tropfenweise solange versetzt, bis eine klare, farblose Lösung entstanden ist. Nacheinander werden nun 95 mg (0.10 ml, 0.90 mmol) frisch destillierter Benzaldehyd, 97.7 mg (0.11 ml, 0.90 mmol) Cyclohexylisonitril und 116 mg (0.90 mmol) Anilinhydrochlorid gelöst in 1 ml Methanol zugegeben. Läßt man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen und für 12 h rühren, so erhält man wenig weißen Niederschlag und eine klare gelbe Lösung. Die Lösung wird abgetrennt, und der Niederschlag ( $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ ) verworfen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der ölige Rückstand mit 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Der zurückbleibenden, weiße

Bodenkörper ( $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ ) wird ebenfalls verworfen, und die gelbe Lösung eingengt. Das so erhaltene gelbe Öl wird zunächst mit 1 x 20 ml Hexan und anschließend mit 4 x 10 ml Diethylether gewaschen, und man erhält nach dem Trocknen im Hochvakuum **63** als mikrokristallines, analysenreines Pulver. Prächtige Einkristalle in Form hexagonaler Prismen können durch Überschichten einer gesättigten  $\text{CHCl}_3$ -Lösung von **63** mit Diethylether erhalten werden.

Tabelle 20: Elementaranalytische und physikalischen Daten der Verbindungen 1- 63.

Verbindung	Molekülgewicht (g/mol)	Schmelzpunkt (dec.) (°C)	Ausbeute (%)	Analysen (%)	C	H	N
<b>1</b>	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> BKN <sub>6</sub>	>250	63	(ber.)	42.87	4.00	33.33
	252.12			(gef.)	42.47	4.12	32.89
<b>2</b>	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> B <sub>3</sub> F <sub>8</sub> N <sub>6</sub>	133	72	(ber.)	33.38	4.44	19.47
	431.74			(gef.)	33.02	3.94	19.26
<b>3</b>	C <sub>15</sub> H <sub>25</sub> B <sub>3</sub> F <sub>8</sub> N <sub>6</sub>	125	75	(ber.)	38.02	5.32	17.74
	473.82			(gef.)	37.75	5.40	17.64
<b>4</b>	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> BKN <sub>4</sub> O	91	74	(ber.)	44.28	5.78	22.95
	252.12			(gef.)	43.07	5.42	23.23
<b>5</b>	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> BIN <sub>4</sub>	84	92	(ber.)	31.61	4.64	18.43
	303.94			(gef.)	31.05	4.63	18.30
<b>6<sup>a</sup></b>	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> BIN <sub>4</sub>	(Öl)	89	(ber.)	36.18	5.46	16.88
	331.99			(gef.)	--	--	--
<b>7<sup>a</sup></b>	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> BIN <sub>4</sub>	107	85	(ber.)	40.03	6.16	15.56
	360.04			(gef.)	39.42	6.21	15.73
<b>8<sup>a</sup></b>	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> BIN <sub>4</sub>	(Öl)	87	(ber.)	40.48	5.10	15.74
	356.01			(gef.)	--	--	--
<b>9</b>	unbekannt	122	74	(ber.)	--	--	--
				(gef.)	24.95	3.02	18.96
<b>10</b>	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> B <sub>4</sub> F <sub>12</sub> N <sub>8</sub>	141	82	(ber.)	36.63	4.92	17.09
	655.58			(gef.)	36.22	4.95	16.97
<b>11</b>	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> B <sub>2</sub> N <sub>8</sub> Pd	175 (dec.)	35	(ber.)	42.10	5.30	24.55
	456.46			(gef.)	41.22	4.87	23.84
<b>12<sup>a</sup></b>	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> B <sub>2</sub> N <sub>8</sub> Pd*1.5LiI	188 (dec.)	40	(ber.)	33.68	4.52	15.71
	512.56			(gef.)	33.61	4.69	15.23
<b>13<sup>a</sup></b>	C <sub>24</sub> H <sub>40</sub> B <sub>2</sub> N <sub>8</sub> Pd*½LiI	191 (dec.)	40	(ber.)	45.35	6.34	17.63
	568.67			(gef.)	45.47	6.70	16.99

<b>14<sup>a</sup></b>	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> B <sub>2</sub> N <sub>8</sub> Pt* ½CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	168	25	(ber.)	33.73	4.29	19.07
	545.12			(gef.)	33.11	4.24	18.84
<b>15<sup>a</sup></b>	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> B <sub>2</sub> N <sub>8</sub> Pt*LiI	192	25	(ber.)	32.68	4.39	15.24
	601.22			(gef.)	31.06	4.36	13.10
<b>16</b>	C <sub>14</sub> H <sub>27</sub> BIN <sub>4</sub> PPd	141 (dec.)	70	(ber.)	31.94	5.17	10.64
	526.50			(gef.)	31.85	4.95	10.43
<b>17</b>	C <sub>16</sub> H <sub>31</sub> BIN <sub>4</sub> PPd	142 (dec.)	70	(ber.)	34.65	5.63	10.10
	554.55			(gef.)	33.08	5.49	9.50
<b>18</b>	C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> BIN <sub>4</sub> PPd*0.3LiI	154 (dec.)	70	(ber.)	34.47	5.62	8.93
	582.61			(gef.)	34.86	5.87	9.17
<b>19</b>	C <sub>14</sub> H <sub>27</sub> BIN <sub>4</sub> Ppt	158	60	(ber.)	27.33	4.42	9.11
	615.16			(gef.)	26.85	4.24	7.91
<b>20</b>	C <sub>16</sub> H <sub>31</sub> BIN <sub>4</sub> Ppt	157	60	(ber.)	29.88	4.86	8.71
	643.21			(gef.)	30.15	4.88	9.51
<b>21</b>	C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> BIN <sub>4</sub> Ppt*0.5Et <sub>2</sub> O	155	65	(ber.)	33.91	5.69	7.91
	671.27			(gef.)	34.02	5.52	7.51
<b>26</b>	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> Au <sub>2</sub> B <sub>2</sub> N <sub>8</sub>	227 (dec.)	86	(ber.)	25.83	3.25	15.06
	743.97			(gef.)	25.21	3.02	14.16
<b>27</b>	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> Au <sub>2</sub> B <sub>2</sub> N <sub>8</sub>	180 (dec.)	83	(ber.)	30.02	4.03	14.01
	800.08			(gef.)	30.09	4.17	13.94
<b>28</b>	C <sub>24</sub> H <sub>40</sub> Au <sub>2</sub> B <sub>2</sub> N <sub>8</sub>	198 (dec.)	82	(ber.)	33.67	4.71	13.09
	856.18			(gef.)	33.75	4.82	12.41
<b>29</b>	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> Cu <sub>2</sub> B <sub>2</sub> N <sub>8</sub> *CuCl	112 (dec.)	65	(ber.)	33.36	4.20	19.45
	477.13 (576.13)			(gef.)	30.75	4.22	17.11
<b>31</b>	C <sub>24</sub> H <sub>36</sub> BIN <sub>4</sub> Rh	177 (dec.)	65	(ber.)	39.81	5.12	7.80
	724.10			(gef.)	40.16	5.01	7.74
<b>32</b>	C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> B <sub>3</sub> F <sub>4</sub> FeN <sub>12</sub>	>250	68	(ber.)	44.15	4.94	25.74
	652.86			(gef.)	43.37	4.43	25.00
<b>33</b>	C <sub>30</sub> H <sub>44</sub> B <sub>3</sub> F <sub>4</sub> FeN <sub>12</sub> * CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	>250	57	(ber.)	45.30	5.64	20.45
	737.03			(gef.)	44.59	5.81	19.66

<b>34</b>	C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> B <sub>3</sub> CoF <sub>4</sub> N <sub>12</sub> * CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 740.88	230 (dec.)	72	(ber.)	40.53	4.63	22.69
				(gef.)	39.16	4.42	22.40
<b>35</b>	C <sub>30</sub> H <sub>44</sub> B <sub>3</sub> CoF <sub>4</sub> N <sub>12</sub> * CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 825.04	232 (dec.)	62	(ber.)	45.13	5.62	20.37
				(gef.)	45.11	5.76	20.56
<b>37</b>	C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> Au <sub>3</sub> B <sub>3</sub> F <sub>4</sub> N <sub>12</sub> 1187.92	>250	82	(ber.)	14.15	24.27	2.72
				(gef.)	9.95	20.17	2.78
<b>38<sup>a</sup></b>	C <sub>30</sub> H <sub>44</sub> Au <sub>3</sub> B <sub>3</sub> F <sub>4</sub> N <sub>12</sub> 1272.08	>250	81	(ber.)	28.33	3.49	13.21
				(gef.)	27.64	3.34	10.37
<b>39</b>	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> BN <sub>6</sub> O <sub>3</sub> Re 489.31	200 (dec.)	39	(ber.)	29.46	3.30	17.18
				(gef.)	28.88	2.96	16.45
<b>40</b>	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> BN <sub>6</sub> O <sub>3</sub> Re 531.39	248 (dec.)	45	(ber.)	33.90	4.17	15.82
				(gef.)	33.35	4.25	15.12
<b>41</b>	C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> CrO <sub>7</sub> 554.47	152	82	(ber.)	56.32	4.00	10.10
				(gef.)	54.93	3.97	9.73
<b>42</b>	C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> CrO <sub>7</sub> 554.47	157	69	(ber.)	56.32	4.00	10.10
				(gef.)	56.07	4.01	10.06
<b>43</b>	C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> CrO <sub>7</sub> 554.47	161	57	(ber.)	56.32	4.00	10.10
				(gef.)	55.81	4.18	10.00
<b>44</b>	C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub> W 686.33	171	80	(ber.)	45.50	3.23	8.16
				(gef.)	45.69	3.92	7.91
<b>45</b>	C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub> W 686.33	169	66	(ber.)	45.50	3.23	8.16
				(gef.)	45.96	3.77	8.34
<b>46</b>	C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub> W 686.33	173	62	(ber.)	45.50	3.23	8.16
				(gef.)	45.08	3.21	8.09
<b>47</b>	C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> CrO <sub>7</sub> 554.47	154	70	(ber.)	56.32	4.00	10.10
				(gef.)	57.83	4.67	9.62
<b>48</b>	C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> CrO <sub>7</sub> 554.47	149	75	(ber.)	56.32	4.00	10.10
				(gef.)	55.81	4.29	9.90
<b>49</b>	C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub> W 686.33	166	48	(ber.)	45.50	3.23	8.16
				(gef.)	45.80	3.70	8.23



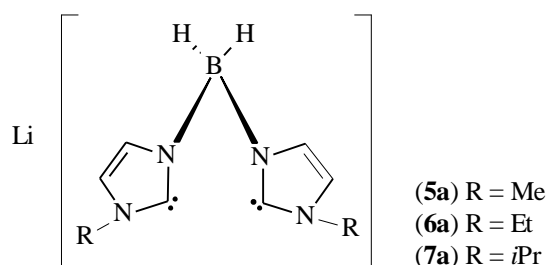
<b>50</b>	$C_{26}H_{22}N_4O_7W$	179	61	(ber.)	8.16	45.50	3.23
	686.33			(gef.)	8.23	45.89	3.63
<b>51</b>	$C_{24}H_{18}N_4O_9W$	137	32	(ber.)	8.12	41.76	2.63
	690.27			(gef.)	7.70	40.54	3.03
<b>52</b>	$C_{24}H_{18}FN_3O_7W$	125	60	(ber.)	43.46	2.74	6.34
	663.27			(gef.)	42.96	2.48	6.33
<b>53</b>	$C_{25}H_{19}N_3O_9W$	153	69	(ber.)	43.56	2.78	6.10
	689.29			(gef.)	43.71	2.64	5.96
<b>54</b>	$C_{28}H_{25}N_3O_{11}W$	156	90	(ber.)	44.06	3.30	5.50
	763.37			(gef.)	43.69	3.43	5.36
<b>55</b>	$C_{28}H_{24}CrN_4O_5$	145	70	(ber.)	61.31	4.40	10.21
	548.42			(gef.)	60.28	4.38	9.33
<b>56</b>	$C_{20}H_{19}N_3O_4$	52	10	(ber.)	65.74	5.24	11.50
	365.38			(gef.)	65.14	5.65	10.93
<b>57</b>	$C_{19}H_{18}FN_3O_2$	81	35	(ber.)	67.25	5.35	12.38
	339.36			(gef.)	67.06	5.59	12.44
<b>58</b>	$C_{32}H_{25}CrFeN_3O_5 * MeOH$	181 (dec.)	66	(ber.)	59.03	4.35	6.26
	671.45			(gef.)	58.77	4.18	6.39
<b>59</b>	$C_{32}H_{25}FeN_3O_5W$	144 (dec.)	68	(ber.)	49.83	3.27	5.45
	771.26			(gef.)	48.81	3.30	5.37
<b>60</b>	$C_{28}H_{25}CrFeN_3O_5$	161 (dec.)	71	(ber.)	56.87	4.26	7.11
	591.36			(gef.)	56.72	4.21	7.04
<b>61</b>	$C_{28}H_{25}FeN_3O_5W$	172 (dec.)	57	(ber.)	46.50	3.48	5.81
	723.22			(gef.)	46.21	3.33	5.65
<b>63</b>	$C_{28}H_{30}AuN_5$	132 (dec.)	61	(ber.)	53.08	11.05	4.77
	633.54			(gef.)	52.91	10.95	4.77

<sup>a</sup> vgl. massenspektroskopische Untersuchungen für HR-MS Daten.

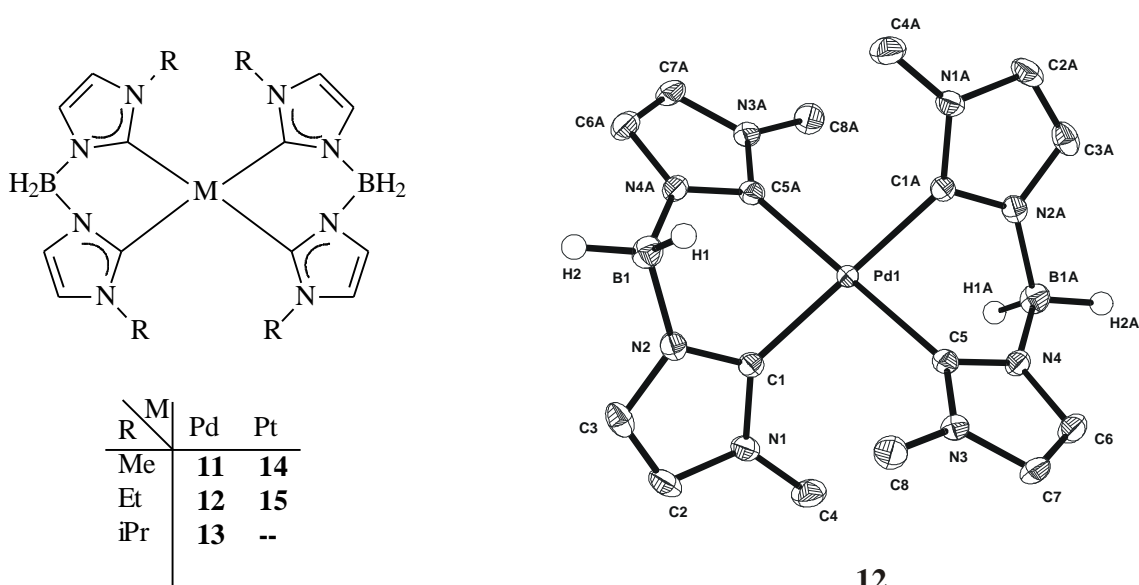
## D Zusammenfassung

### 1. Koordinationschemie monoanionischer Dicarbenliganden

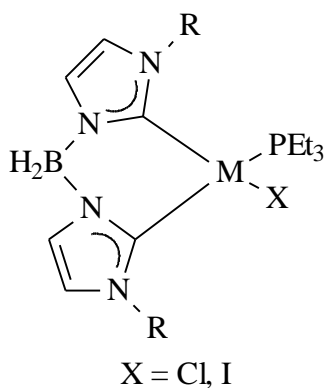
Durch Umsetzung von Imidazol mit  $\text{KBH}_4$ , anschließende *N*-Alkylierung und Deprotonierung in C2-Position wird eine neue Klasse monoanionischer, *N*-heterocyclischer *C,C'*-Dicarbenliganden **5a-7a** ( $\text{BIS}^{\text{R}}$ ) mit größtmöglicher topologischer Ähnlichkeit zu den bekannten Trofimenkoschen *N,N'*-Bispyrazolyl-Liganden (Bp) synthetisiert.



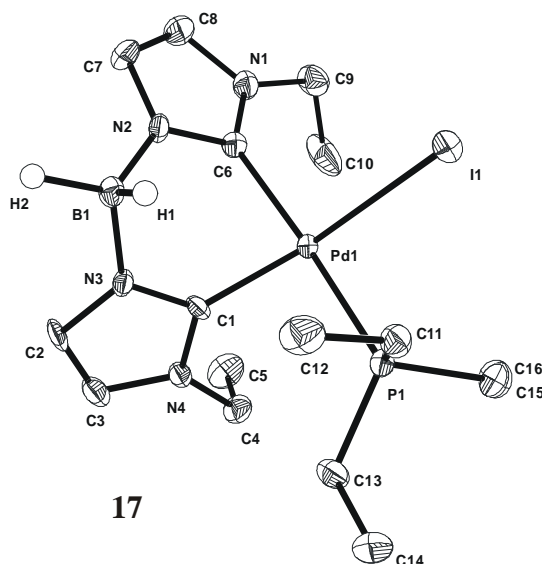
Die Umsetzung mit  $\text{PdI}_2$  und  $\text{PtCl}_2$  liefert die neutralen, homoleptischen Tetracarben-Komplexe **11-15**, die sich durch ihre hohe Stabilität und ihre hervorragenden Lösungseigenschaften in einer Vielzahl organischer Solventien auszeichnen. Die Verbindungsklasse wird röntgenstrukturanalytisch untersucht.



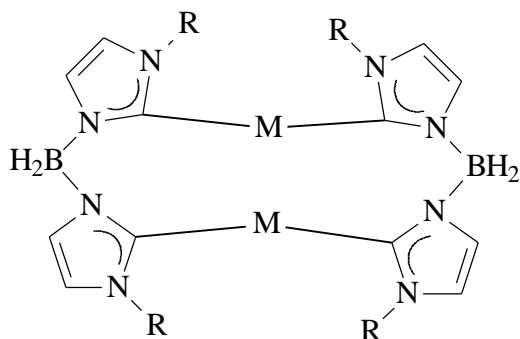
Neutrale heteroleptische Dicarben-Phosphan-Komplexe (**16-21**) von Pd(II) und Pt(II) erhält man durch die Reaktion von **5-7** mit den Komplexen  $[M(\mu\text{-Cl})Cl(\text{PEt}_3)_2]$ . Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen zeigen zwei deutlich unterschiedlich lange Metall-C-Abstände, die durch die verschiedenen starken *trans*-Einflüsse des  $\text{PEt}_3$ - bzw. Iodo-Liganden hervorgerufen werden. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen spiegeln die Chiralität der Moleküle wider.



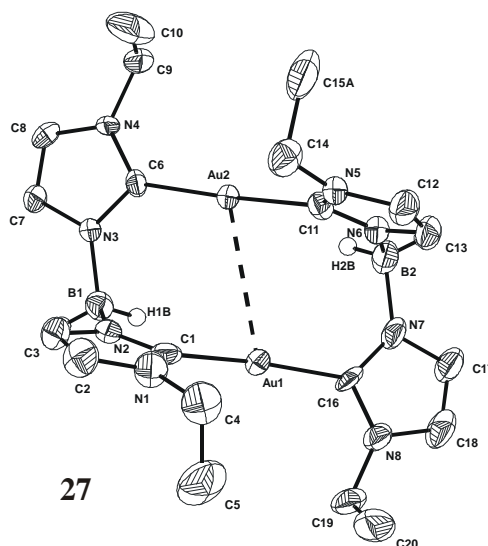
R \ M	Pd	Pt
Me	<b>16</b>	<b>19</b>
Et	<b>17</b>	<b>20</b>
iPr	<b>18</b>	<b>21</b>



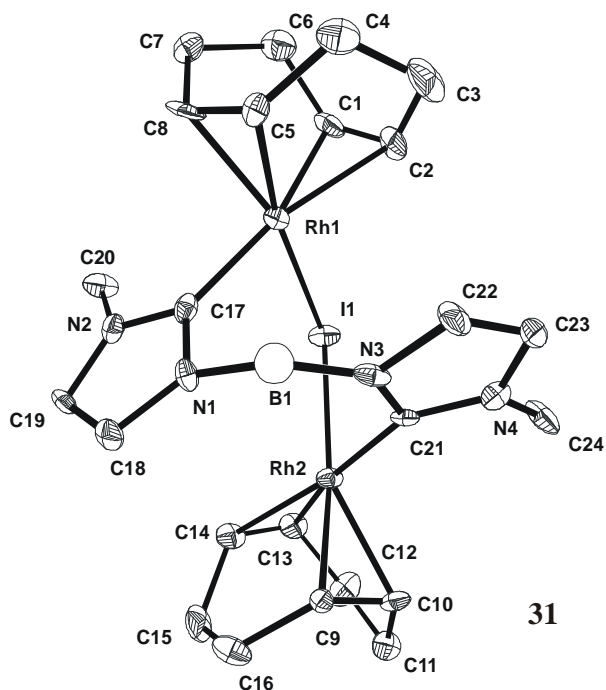
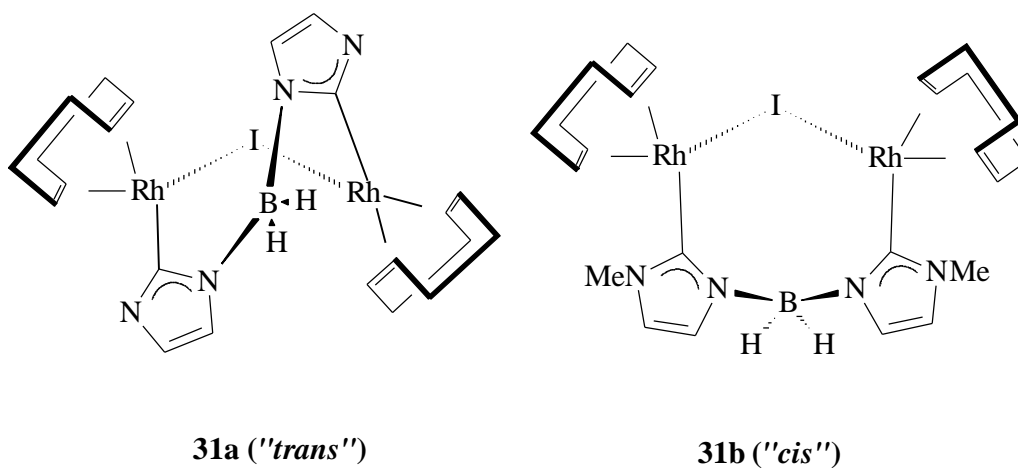
Die Umsetzung von **5-7** mit den einwertigen Münzmetallen in Form der Ausgangsverbindungen  $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$  und  $\text{CuCl}$  führt zu den zweikernigen Komplexen **26-29**, in denen der zweizählige Ligand als  $\mu_2\text{-}\eta^1:\eta^1$ -Brücke fungiert. Die röntgenographische Untersuchung bestätigt diese Auffassung und legt die verdrillte *boat*-Konformation des zwölfgliedrigen Dimetallacyclus offen.



R \ M	Au	Cu
Me	<b>26</b>	<b>29</b>
Et	<b>27</b>	--
iPr	<b>28</b>	--



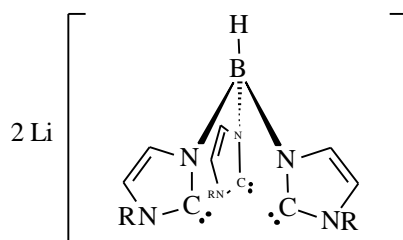
Ebenfalls als  $\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$ -Brücke fungiert  $\text{BIS}^{\text{Me}}$  in dem asymmetrischen, dinuclearen Rh(I)-Komplex **31**, der aus  $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$  mit **5** synthetisiert wurde. Eine Röntgenstrukturanalyse liegt vor. Durch Messungen von temperaturabhängigen NMR-Spektren wird ein Gleichgewicht zwischen den zwei denkbaren *pseudo-trans* (**31a**) und *pseudo-cis*-Koordinationsisomeren (**31b**) wahrscheinlich gemacht.



Die Eignung der Komplexe **16-21** als Homogenkatalysatoren wird in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl von Prof. Dr. W. A. Herrmann (TU München, Garching) untersucht.

## 2. Koordinationschemie monoanionischer Tricarbenliganden

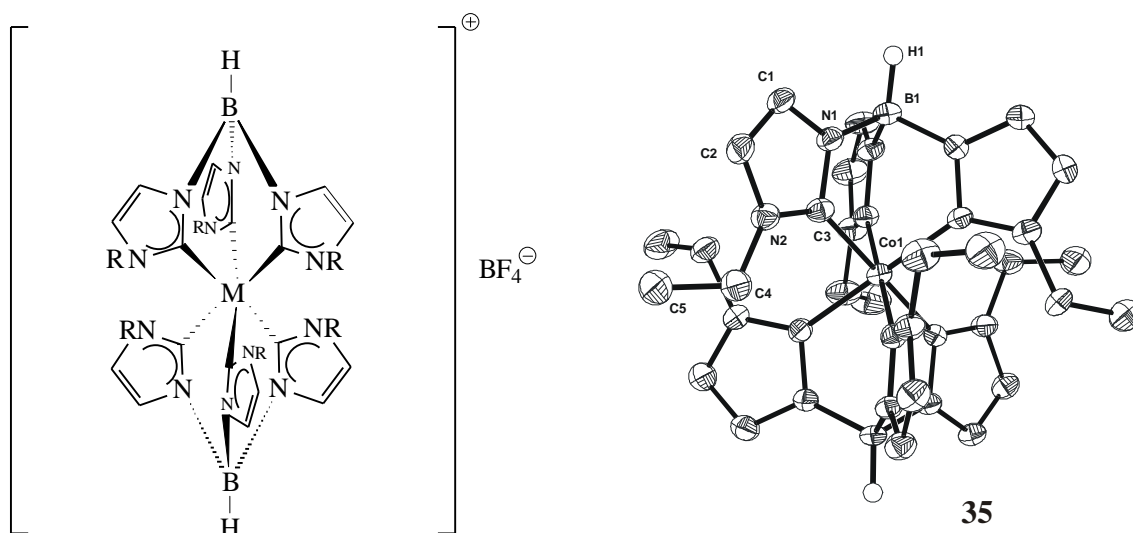
Die Modifikation und Weiterentwicklung eines bekannten Verfahrens haben die zum Trofimenkoschen Tris(pyrazolyl)borat analogen dreizähligen  $C, C', C''$ -Tricarbenliganden **2a**, **3a** (TRIS<sup>R</sup>) in hohen Ausbeuten zugänglich gemacht.



(**2a**) R = Me

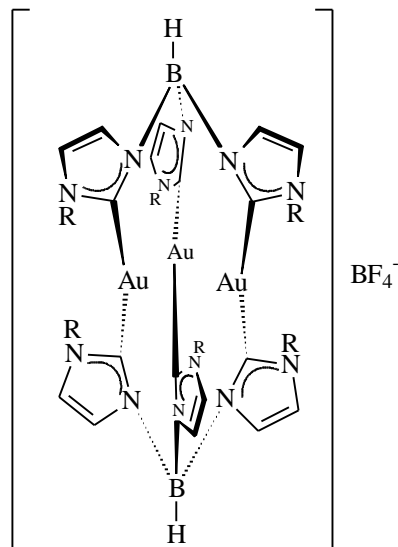
(**3a**) R = Et

Durch Umsetzung mit den wasserfreien Halogeniden von Fe(II), Co(II) und Cr(III) erhält man die monokationischen Hexacarbon-Komplexe **32-36** in guten Ausbeuten. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **35** bestätigt das Vorliegen einer quasi- $C_6$ -Käfigstruktur mit *pseudo-S<sub>6</sub>*-Geometrie. Elektrochemische Untersuchungen an **32** und **33**, die in Zusammenarbeit mit Prof. C. Moinet (Universität Rennes, Frankreich) durchgeführt werden, zeigen, daß sowohl die neutralen, reduzierten Fe(II)- als auch die dikationischen, oxidierten Fe(IV)-Komplexe zugänglich und unter Inertbedingungen hinreichend stabil sind.



M \ R	Fe	Co	Cr
Me	<b>32</b>	<b>34</b>	--
Et	<b>33</b>	<b>35</b>	<b>36</b>

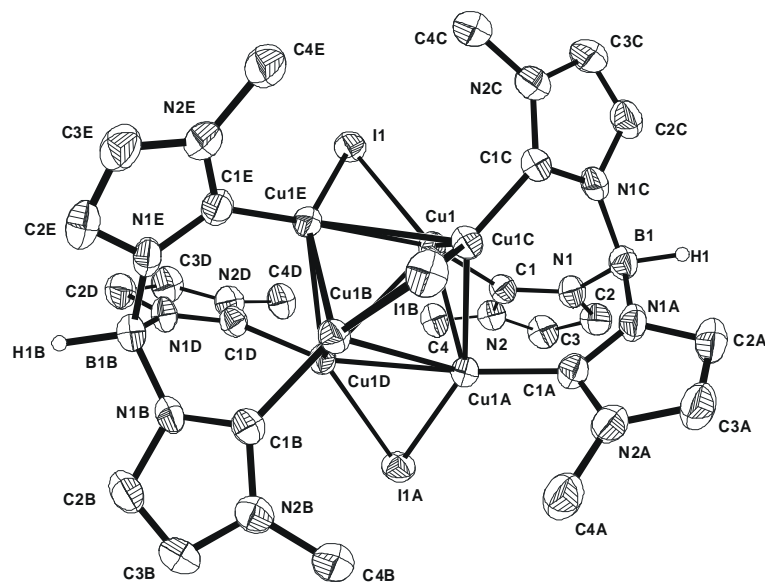
Die Reaktionen von **2a** bzw. **3a** mit  $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$  liefern die extrem schwerlöslichen, monokationischen, trinuklearen Au(I)-Komplexe **37** und **38**, die massenspektroskopisch charakterisiert werden.



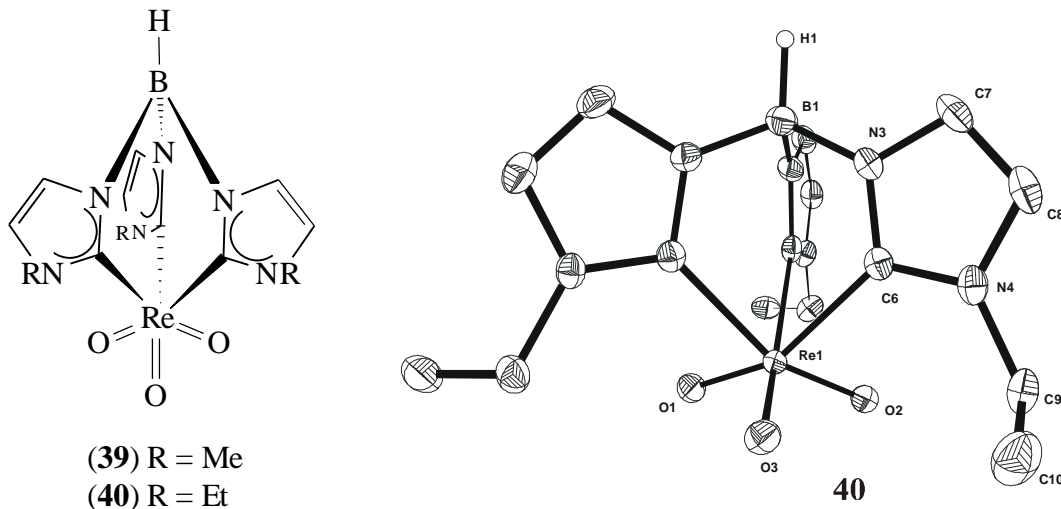
(**37**) R = Me

(**38**) R = Et

Aus der Reaktion von  $\text{BIS}^{\text{Me}}$  mit  $\text{CuCl}$  können als Nebenprodukt Kristalle eines hochsymmetrischen, erschöpfend von zwei  $\text{TRIS}^{\text{Me}}$ -Liganden chelatartig koordinierten,  $[\text{Cu}_6\text{I}_3]^{2+}$ -Clusters isoliert werden. Die Verbindung wird röntgenstrukturanalytisch und massenspektroskopisch charakterisiert.

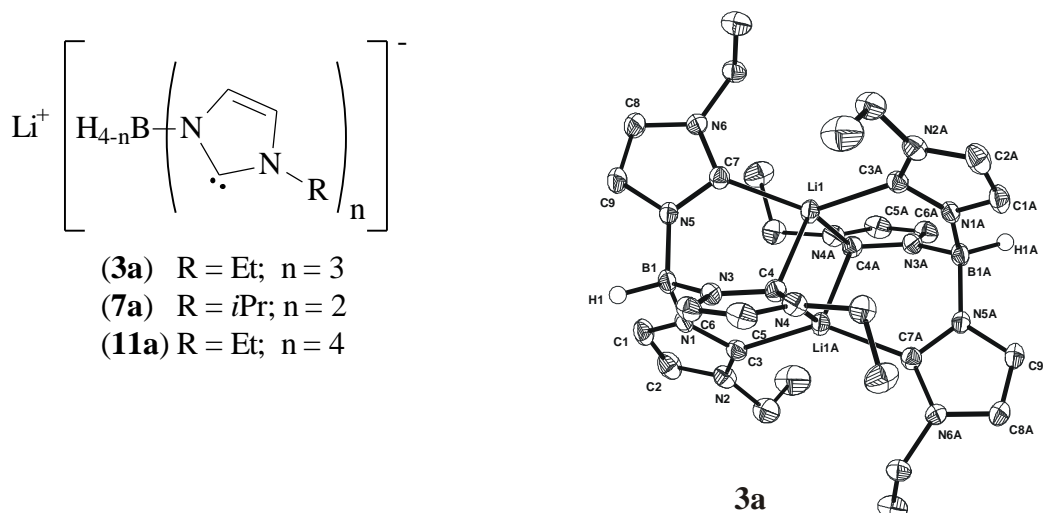


Durch die Weiterentwicklung einer bekannten Synthesestrategie sind durch Umsetzung von TRIS<sup>R</sup> mit Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> die chelatartigen Tricarbon-Komplexe des hochoxidierten [ReO<sub>3</sub>]<sup>+</sup>-Fragments **39** und **40** in guten Ausbeuten und hoher Reinheit zugänglich.



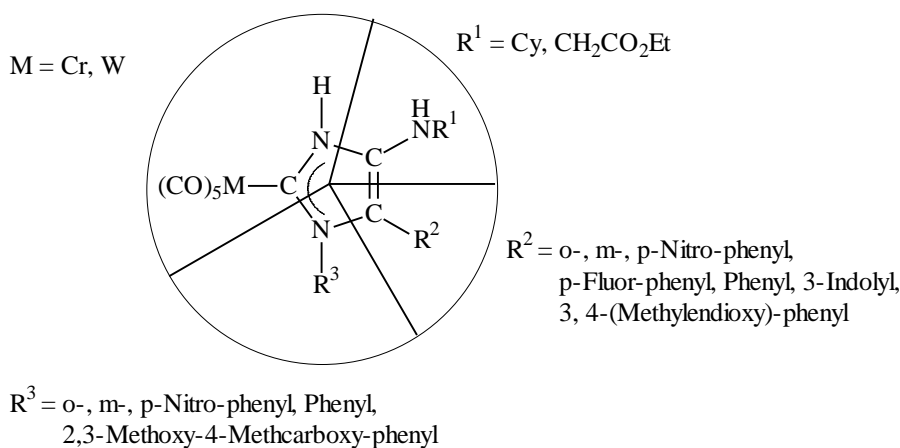
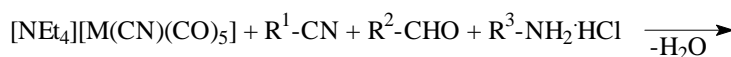
### 3. Untersuchungen von salzartigen Lithium-Polycarben-Komplexen

Die Untersuchung alternativer Deprotonierungsmethoden zur Generierung der reaktiven, monoanionischen, borverbrückten Polycarbene aus den entsprechenden Imidazoliumborat-Salzen führt zu dem Ergebnis, daß die metallorganische Base *n*-BuLi das Reagenz der Wahl ist. Für die durch diese Methode zugänglichen salzartigen Lithium-Intermediate wird exemplarisch je ein Vertreter aus der Gruppe der hochreaktiven Di-, Tri- und Tetracarbenborate untersucht und charakterisiert. Die röntgenstrukturanalytische Untersuchung von **3a** zeigt, daß es sich hierbei um eine binäre Carben-Lithium-Verbindung [Li(TRIS<sup>Et</sup>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> handelt.

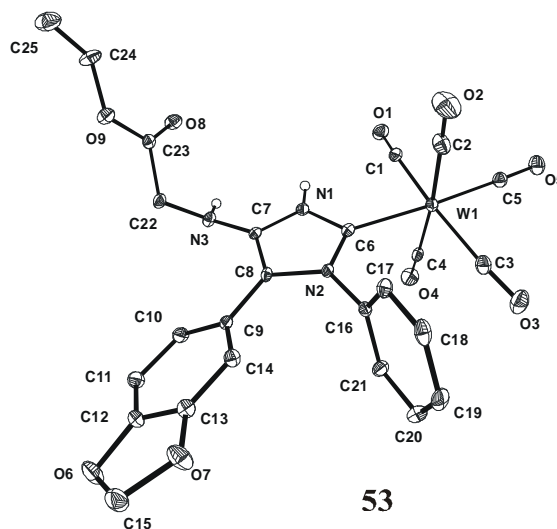


#### 4. Metallorganische Vierkomponentenreaktionen (4CC)

In einer kleinen kombinatorischen Reihe wird  $[\text{NEt}_4][\text{M}(\text{CN})(\text{CO})_5]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$ ) mit stöchiometrischen Mengen funktionalisierter Isocyanide, überwiegend aromatischer Nitro-Aldehyde und aromatischer Nitro-Amine in einer Vierkomponentenkondensation (4CC) zu insgesamt 15 neuartigen Carben-Komplexen (**41-55**) umgesetzt. Durch die Eintopfsynthese können potentiell pharmakologisch interessante 4-Amino-imidazole aufgebaut werden. Als problematisch erweist sich die Kombination von Isocyanessigester als Isocyanid-Komponente in Verbindung mit nitrosubstituierten aromatischen Aminen und Aldehyden. Von zwei 4CC-Produkten werden Röntgenstrukturanalysen angefertigt.

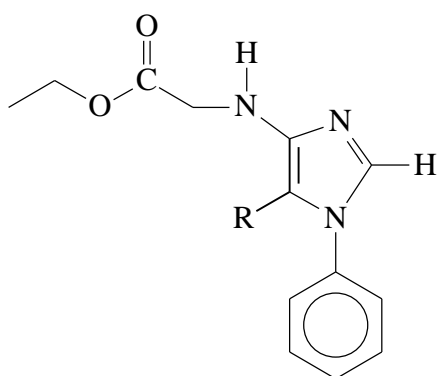


**41-55**



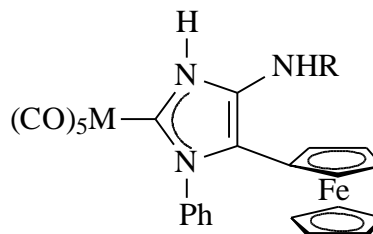


Nur zwei der pharmakologisch interessanten Heterocyclen (**56**, **57**) können in vertretbaren Ausbeuten und der erforderlichen Reinheit durch eine Abspaltungsreaktion aus dem Komplex mit Pyridin unter 1,2-H-Wanderung isoliert werden. Bei allen untersuchten Nitro-Derivaten tritt dagegen Zersetzung ein.



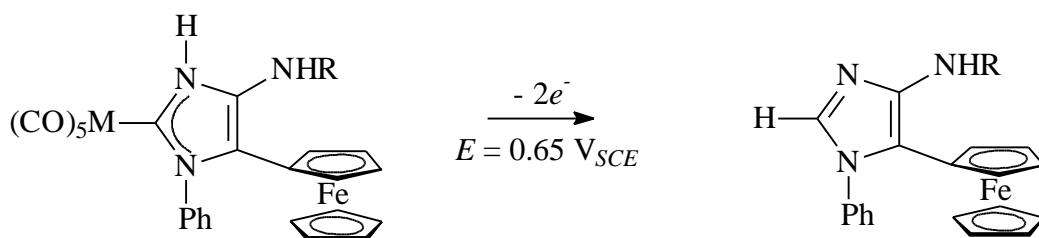
(**56**) R = 4-Fluor-phenyl

(**57**) R = 3, 4-(Methylenedioxy)-phenyl



R \ M	Cr	W
2,6-Dimethyl phenyl	<b>58</b>	<b>59</b>
<i>t</i> -Butyl	<b>60</b>	<b>61</b>

Durch Verwendung der metallorganischen Aldehyd-Komponente Ferrocenylaldehyd gelingt die Einführung eines redoxchemisch aktiven Substituenten in 5-Position des carbenoid koordinierten 4-Amino-imidazolin-2-ylidens und es werden die Verbindungen **58-61** erhalten. Elektrochemische Untersuchungen zeigen, daß durch die gezielte Oxidation des Ferrocenyl-Liganden die Abspaltung des Liganden vom Metall erreicht werden kann und sowohl **58** wie auch **59** das gleiche Produkt **62** liefern.



$$E_{p_{a(1)}} = 0.62 \text{ V}_{SCE}$$

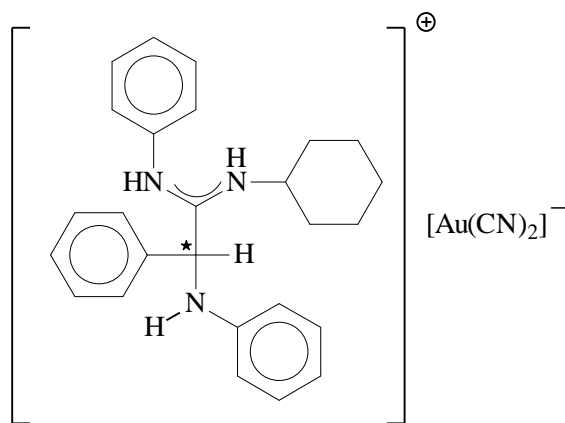
(**58**) M = Cr

(**59**) M = W

$$E_{p_{a(1a)}} = 0.85 \text{ V}_{SCE}$$

**62**

Versuche, metallorganische 4CC-Reaktionen an der in situ erzeugten Säure  $\text{H}[\text{Au}(\text{CN})_2]$  durchzuführen, liefern als Hauptprodukt nicht die erwarteten Carben-Komplexe, sondern das komplexe Amidiniumsalz **63**. Dieses Ergebnis läßt Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus der metallorganischen Mehrkomponentenreaktion zu.



**Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen**

Bp	Dihydridobis(pyrazol-1-yl)borat
<i>n</i> -BuLi	Butyllithium
Bu <sup>n</sup>	<i>n</i> -Butyl
Bu <sup>t</sup>	<i>t</i> -Butyl
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethyl-cyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
DMSO	Dimethylsulfoxid
<i>ee</i>	Enantiomerenüberschuß
EI	Elektronische Ionisation
Et	Ethyl
FAB	Fast Atom Bombardement
Fc	Ferrocenyl
IMCR	Mehrkomponentenreaktion mit Isocyanidverbindungen
Int.	Intensität
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
iz	Imidazolyl
L	Ligand
<i>m</i>	Masse
M	Metall
m	meta
MAS	Magic Angle Spinning
MCR	Mehrkomponentenreaktion
Me	Methyl
<i>m</i> -NBA	<i>m</i> -Nitrobenzaldehyd
MS	Massenspektrum
o	ortho
p	para
Ph	Phenyl
py	Pyridin
pz	Pyrazolyl
rel.	relativ
Schmp.	Schmelzpunkt
tacn	1,4,7-triazacyclo nonan
TBME	<i>tert</i> -Butylmethylether
THF	Tetrahydrofuran
Tp	Hydridotris(pyrazol-1-yl)borat
Tp <sup>Me2</sup>	Hydridotris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)borat
<i>z</i>	Ladung
Zers.	Zersetzung
BIS <sup>R</sup>	Dihydridobis(3-alkyl-imidazolin-2-yliden-1-yl)borat
TRIS <sup>R</sup>	Hydridotris(3-alkyl-imidazolin-2-yliden-1-yl)borat
TETRAKIS <sup>R</sup>	Tetrakis(3-alkyl-imidazolin-2-yliden-1-yl)borat
COD	Cyclooctadien
4CC	Four Component Condensation
∅	Durchschnitt

**NMR-Spektroskopie**

br	breit
CO <sub>ax</sub>	axiale CO-Liganden
CO <sub>eq</sub>	äquatoriale CO-Liganden
d	Dublett
<i>J</i>	Kopplungskonstante
m	Multipllett
q	Quartett
s	Singulett
t	Triplett
<i>d</i>	chemische Verschiebung in ppm

**IR-Spektroskopie**

br	breit
m	mittel
sh	Schulter
s	stark
vs	sehr stark
w	schwach
v	Valenzschwingung
v <sub>as</sub>	antisymmetrische Valenzschwingung
v <sub>s</sub>	symmetrische Valenzschwingung

**E Literaturverzeichnis**

- [1] *Übersicht in:* D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39.
- [2] M. Regitz, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 691; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 674.
- [3] W. v. E. Doering, A. K. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 6162.
- [4] P. S. Skell, S. R. Sander, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2024.
- [5] a) E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.*, **1964**, *76*, 645; E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1964**, *3*, 580; b) E. O. Fischer, *ibid.* **1974**, *86*, 651 (Nobel Vortrag).
- [6] a) E. M. Badeley, J. Chatt, R. L. Richards, G. A. Sim, *Engl. J. Chem. Soc. D*, **1969**, *22*, 1322-1323; b) R. L. Richards, E. M. Badeley, J. Chatt, *Engl. J. Chem. Soc. A*, **1971**, *1*, 21-25.
- [7] *Übersichten in:* a) M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.*, **1975**, *100*, 139; b) M. F. Lappert, *ibid.* **1988**, *358*, 185; c) B. Çetinkaya, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, D. B. Shaw, K. Spyropoulos, N. J. W. Warhust, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 459, 311.
- [8] a) H. W. Wanzlick, H.-J. Schönherr, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 154; b) H. J. Schönherr, H. W. Wanzlick, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1037.
- [9] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P42.
- [10] L. Tschugajeff, M. Skanawy-Grigorjewa, A. Posnjak, *Z. Anorg. Chem.* **1925**, *148*, 37.
- [11] A. Burke, A. L. Balch und J. H. Enemark, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2555.
- [12] H. P. Latscha, H. A. Klein, *Organische Chemie*, **1993** Springer Verlag: Berlin, Heidelberg, New York.
- [13] M. Jones, R. A. Moss, *Carbenes*, **1973**, John Wiley & Sons: New York.
- [14] W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2256; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2162.
- [15] M. Regitz, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 791; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 725.
- [16] W. A. Herrmann, B. E. Cornils, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, **1996**, VCH: Weinheim, Vol. 2.
- [17] D. M. Lemal, R. A. Lovald, K. I. Kawano, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2518.

- [18] a) A. J. Arduengo III, R. Krafczyk, *Chem. Unserer Zeit* **1998**, 32, 6; b) A. J. Arduengo III, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 913.
- [19] H. W. Wanzlick, *Angew. Chem.* **1962**, 74, 129; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1962**, 1, 75.
- [20] M. K. Denk, K. Hatano, M. Ma, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 2057.
- [21] F. E. Hahn, L. Wittenbecher, D. Le Van, R. Fröhlich, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 551; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2000**, 39, 541.
- [22] L. Nyulászi, T. Veszprémi, A. Forró, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 3127.
- [23] A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361.
- [24] A. J. Arduengo III, R. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361.
- [25] a) M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2691; b) B. Gehrhus, M. F. Lappert, J. Heinicke, R. Boese, D. Bläser, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1931.
- [26] W. A. Herrman, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F. R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1489; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1485.
- [27] A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, R. Krafczyk, W. J. Marshall, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2062; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1963.
- [28] H. J. Schönherr, H. W. Wanzlick, *Liebigs Ann. Chem.* **1970**, 731, 176.
- [29] A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11027.
- [30] R. W. Alder, P. R. Allen, M. Murray, A. G. Orpen, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1211; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1121.
- [31] A. J. Arduengo III, F. Davidson H. V. Dias, J. R. Goerlich D. Khasnis, W. J. Marshall, T. K. Prakasha, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12742.
- [32] A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *Liebigs Ann.* **1997**, 365.
- [33] H.- W. Wanzlick, H.- J. Schönherr, *Angew. Chem.* **1960**, 72, 494.
- [34] M. K. Denk, A. Thadani, K. Hatano, A. J. Lough, *Angew. Chem.* **1997**, ; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2607.
- [35] D. A. Dixon, A. J. Arduengo III, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 4180.
- [36] J. Cioslowski, *Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp.* **1993**, 27, 309.

- [37] A. J. Arduengo, H. V. Rasiaka Dias, D. A. Dixon, R. L. Harlow, W. T. Klooster, T. F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6812.
- [38] C. Heinemann, T. Müller, Y. Apeloig, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2023.
- [39] C. Boehme, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2039.
- [40] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, **1998**, 3. Aufl. B. G. Teubner: Stuttgart.
- [41] a) N. Froehlich, U. Pidun, M. Stahl, M. Frenking, *Organometallics* **1997**, *16*, 442;  
b) J. Huang, H. J. Schanz, E. D. Stevens S. P. Nolan, *Organometallics* **1999**, *18*, 2370.
- [42] K. Öfele, C. G. Kreiter, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 529.
- [43] C. Köcher, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *532*, 261.
- [44] K. Ellison, *Dissertation* **1995**, Technische Universität München.
- [45] K. Öfele, M. Herberhold, *Z. Naturforsch.* **1973**, *28b*, 306.
- [46] H. Jacobsen, T. Ziegler, *Organometallics* **1994**, *14*, 224-230.
- [47] C. J. Green, R. G. Scurr, P. L. Arnold, F. G. N. Cloke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1997**, 1963.
- [48] T. Weskamp, F. J. Kohl, W. Hieringer, D. Gleich, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2573; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 2416.
- [49] R. Schmidt, *Dissertation*, Technische Universität München, **1997**.
- [50] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, Ch. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.* **1995**, *121*, 2602; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2371.
- [51] *Eine Übersicht über die wichtigsten Methoden findet sich in:* T. Weskamp, V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 12.
- [52] a) K. Öfele, W. A. Herrmann, D. Mihalios, M. Elison, E. Herdtweck, W. Scherer, J. Mink, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 177; b) K. Öfele, W. A. Herrmann, M. Elison, F. E. Kühn, P. W. Roesky, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *480*, C7.
- [53] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, *Chem. Eur. J.*, **1996**, *2*, 772.
- [54] W. A. Herrmann, C. Köcher, L. J. Gooßen, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, 1627.
- [55] R. E. Douthwaite, D. Hauessinger, M. L. H.Green, P. J. Silcock, P. T. Gomes, A. M. Martins, A. A. Danopoulos, *Organometallics*, **1999**, *18*, 4584.
- [56] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561.

- [57] F. E. Hahn, L. Wittenbecher, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Eur. J.* **1999**, 1931.
- [58] a) K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P42; b) K. Öfele, C. G. Kreiter, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 529.
- [59] C. Köcher, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *532*, 261.
- [60] W. A. Herrmann, C.-P. Reisinger, M. J. Spiegler, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, *557*, 93.
- [61] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus *Chem. Eur. J.*, **1996**, *2*, 772.
- [62] a) W. A. Herrmann, J. Schwarz, M. G. Gardiner, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *575*, 80; b) W. A. Herrmann, J. Schwarz, M. G. Gardiner *Organometallics*, **1999**, *18*, 4082; c) M. G. Gardiner, W. A. Herrmann, C.-P. Reisinger, J. Schwarz, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *572*, 239.
- [63] G. Bertrand, E. Diez-Barra, J. Frenández-Baeza, H. Gornitzka, A. Moreno, A. Otero, R. I. Rodriguez-Curiel, J. Tejada, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 1965.
- [64] K. Öfele, W. A. Herrmann, D. Mihaios, M. Elison, E. Herdtweck, T. Priermeier, P. Kiprof, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *498*, 1.
- [65] a) B. Bildstein, M. Malaun, H. Kopacka, K. Wurst, M. Mitterbock, K.-H. Onagania, G. Opromolla, P. Zanello, *Organometallics* **1999**, *18*, 4325; b) H. M. J. Wang, I. J. B. Lin, *Organometallics* **1998**, *17*, 972.
- [66] H.-W. Wanzlick, H.-J. Klemer, *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 493.
- [67] a) K. Bartel, W. P. Fehlhammer, *Angew. Chem.*, **1974**, *86*, 588; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1974**, *13*, 599; b) U. Plaia, H. Stolzenberg, W. P. Fehlhammer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 2171; c) U. Plaia, W. P. Fehlhammer, *Z. Naturforsch.*, **1986**, *41b*, 1005; d) W. P. Fehlhammer, K. Bartel, U. Plaia, A. Völkl, A. T. Liu, *Chem. Ber.*, **1985**, *118*, 2235; e) W. P. Fehlhammer, K. Bartel, B. Weinberger, U. Plaia, *Chem. Ber.*, **1985**, *118*, 2200; f) W. P. Fehlhammer, D. Achatz, U. Plaia, A. Völkl, *Z. Naturforsch.*, **1987**, *42b*, 720.
- [68] W. P. Fehlhammer, T. Bliss, J. Fuchs, G. Holzmann, *Z. Naturforsch.* **1992**, *47b*, 79.
- [69] W. P. Fehlhammer, G. Beck, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *369*, 105.
- [70] C.-Y. Liu, D.-Y. Chen, G.-H. Lee, S.-M. Peng, S.-T. Liu, *Organometallics* **1996**, *15*, 1055-1061.
- [71] a) D. Rieger, S. D. Lotz, U. Kernbach, S. Schröder, C. André and W. P. Fehlhammer, *Inorg. Chim. Acta*, *222* (1994) 275; b) S. D. Lotz, D. Rieger, U.



- Kernbach, J. Bertran Nadal, C. André and W. P. Fehlhammer, *J. Organomet. Chem.*, **491** (1995) 135.
- [72] R.-Z. Ku, J.-C. Huang, J.-Y. Cho, F.-M. Kiang, K. R. Reddy, Y.-C. Chen, K.-J. Lee, J.-H. Lee, G.-H. Lee, S.-M. Peng, S.-T. Liu, *Organometallics* **1999**, *18*, 2145.
- [73] D. S. McGuinness, K. J. Cavell, *Organometallics*, **2000**, *19*, 741.
- [74] A. J. Arduengo III, S. F. Gamper, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4391.
- [75] P. L. Arnold, G. N. Cloke, T. Geldbach, P. B. Hitchcock, *Organometallics* **1999**, *18*, 3228.
- [76] a) T. Weskamp, V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 585, 348; b) J. Schwarz, V. P. Böhm, M. G. Gardiner, M. Grosche, W. A. Herrmann, W. Hieringer G. Raudaschl-Sieber, *Chem. Eur. J.*, **2000**, *6*, 1773.
- [77] a) P. E. Garrou, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 171; b) W. A. Herrmann, C. W. Kohlpainter, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1588; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1524.
- [78] A. J. Arduengo III, R. T. Baker, S. S. Kristjansdottir (Du Pont), *U. S. Patent angemeldet*, **1997**.
- [79] W. A. Herrmann, L. J. Goosen, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2980; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2805.
- [80] C. Chen, L. Ren, A. Decken, C. M. Crudden, *Organometallics* **2000**, *19*, 3459.
- [81] a) H. Kücükbay, B. Çetinkaya, G. Salaheddine, P.H. Dixneuf, *Organometallics* **1996**, *15*, 2434; b) B. Çetinkaya, I. Özdemir, C. Bruneau, P.H. Dixneuf, *J. Mol. Catal. A*, **1997**, *118*, L1-L4
- [82] S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974.
- [83] *Übersichten in:* a) M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2124-2144; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2036 ; b) A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3140; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 3012.
- [84] a) R. F. Heck, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 146; b) A. de Meijere, F. E. Meyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2473; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2379; c) W. Cabri, I. Candiani, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 2.
- [85] W. A. Herrman, C. Broßmer, K. Öfele, C.-P. Reisinger, T. Priermeier, M. Beller, H. Fischer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1989; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1844.

- [86] a) G. T. Crisp, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 427; b) G. Dyker, A. Kellner, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 555, 141; c) B. L. Shaw, *New J. Chem.* **1998**, 77.
- [87] W. A. Herrmann, C. Brossmer, K. Öfele, M. Beller, H. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 491, C1.
- [88] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457.
- [89] J. K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 504; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 508.
- [90] D. S. McGuinness, K. J. Cavell, *Organometallics* **2000**, 19, 741.
- [91] D. S. McGuinness, K. J. Cavell, B. W. Skeleton, A. H. White, *Organometallics*, **1999**, 18, 1596.
- [92] K. Albert, P. Gisdakis, N. Rösch, *Organometallics* **1998**, 17, 1608.
- [93] D. Enders, H. Gielen, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, *Chem. Ber.*, **1996**, 129, 1483.
- [94] D. S. Clyne, J. Jin, E. Genest, J. C. Gallucci, T. V. RajanBabu, *Org. Lett.* **2000**, 2, 1125.
- [95] W. L. Truett, D. R. Johnson, I. M. Robinson, B. A. Montague, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 2337.
- [96] R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 98.
- [97] J.-L. Hérisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* **1970**, 141, 161.
- [98] R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M. O'Reagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3875.
- [99] E. L. Dias, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3887.
- [100] W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2631; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 2490.
- [101] a) J. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, J. L. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2674; b) M. Scholl, T. M. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 2247; c) T. Weskamp, F. J. Kohl, W. Hieringer, D. Gleich, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2573; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 2416.
- [102] *beispielsweise*: L. Ackermann, D. El Tom, A. Fürstner, *Tetrahedron* **2000**, 56, 2195.
- [103] J. E. Hill, T. A. Nile, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 137, 293.

- [104] W. A. Herrmann, L. J. Gooßen, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2980; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2805.
- [105] C. Köcher, *Dissertation* **1997**, Technische Universität München.
- [106] H. V. R. Dias, W. Jin, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1365.
- [107] U. Kernbach, M. Ramm, P. Luger, W. P. Fehlhammer, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 333; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1996**, *35*, 310.
- [108] W. P. Fehlhammer, T. Bliss, U. Kernbach, I. Bruedgam, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *490*, 149.
- [109] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie* **1991**, B. G. Teubner: Stuttgart.
- [110] R. H. Abeles, D. Dolphin, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 114.
- [111] P. R. Ortiz de Montellano, *Ed.* **1986**, Plenum Press: New York.
- [112] H. R. Pfaendler, R. Knorr, *Organische Chemie 2* **1993**, Uni-Druck Verlag: München.
- [113] H. Eckert, C. Seidel, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 168.
- [114] T. Bliß, *Dissertation* **1991**, Freie Universität Berlin.
- [115] a) K. Rück-Braun, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1998**, *46*, 646 und zitierte Literatur; b) C. Moberg, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 260; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 248.
- [116] a) S. Trofimenko, *Scorpionates – The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborat Ligands* **1999**, Imperial College Press: London; b) S. Trofimenko, *Chem. Rev.*, **1993**, *93*, 943; c) S. Trofimenko, *Prog. Inorg. Chem.* **1986**, *34*, 115; d) S. Trofimenko, *Chem. Rev.*, **1972**, *72*, 497.
- [117] a) W. D. Jones, E. T. Hessell, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 778; b) A. J. Canty, N. J. Minchin, L. M. Engelhardt, B. W. Skeleton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 645.
- [118] D. D. Wick, K. A. Reynolds, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3974.
- [119] a) S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, *89*, 3170; b) S. Trofimenko, *Inorg. Syn.*, **1970**, *12*, 99.
- [120] C. Birg, *Dissertation* **2000**, LMU München.
- [121] J. H. Cooper, R. E. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1590.
- [122] a) M. M. Diaz-Requejo, M. C. Nicasio, T. R. Belderrain, P. J. Pérez, M. C. Puerta, Pedro, Valerga, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 1359; b) E. Gutiérrez, S. A. Hudson, A.

- Monge, M. C. Nicasio, M. Paneque, C. Ruiz, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 551, 215; c) E. Gutiérrez, M. C. Nicasio, M. Paneque, C. Ruiz, Verónica Salazar, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 549, 167; d) P. K. Byers, A. J. Canty, R. T. Honeyman, *Adv. Organomet. Chem.*, **1992**, 34, 1; e) J. P. Jesson, S. Trofimenko, D. R. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 3148.
- [123] R. A. Kresinski, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 401.
- [124] a) A. J. Arduengo III, H. V. Rasika, F. Davidson, R. L. Harlow, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 46, 13. b) A. J. Arduengo III, F. Davidson, R. Krafczyk, W. J. Marshall, M. Tamm, *Organometallics* **1998**, 17, 3375.
- [125] a) G. Boche, C. Hilf, K. Harms, M. Marsch, J. C. W. Lohrenz, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 509; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 487; b) C. Hilf, F. Bosold, K. Harms, J. C. W. Lohrenz, M. Marsch, M. Schimeczek, G. Boche, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 1201; c) C. Hilf, F. Bosold, K. Harms, M. Marsch, G. Boche, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 1213.
- [126] A. J. Arduengo, M. Tamm, J. C. Calabrese, F. Davidson, W. J. Marshall, *Chem. Lett.* **1999**, 10, 1021.
- [127] a) R. W. Alder, M. E. Blake, C. Bortolotti, S. Bufali, C. P. Butts, E. Linehan, J. M. Oliva, A. G. Orpen, M. J. Quayle, *Chem. Commun.* **1999**, 3, 241; b) Erratum: R. W. Alder, M. E. Blake, C. Bortolotti, S. Bufali, C. P. Butts, E. Linehan, J. M. Oliva, A. G. Orpen, M. J. Quayle, *Chem. Commun.* **1999**, 11, 1049.
- [128] A. Wacker, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 843.
- [129] A. J. Arduengo III, S. F. Gamper, M. J. Thamm, C. Calabrese, F. Davidson, H. A. Craig, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 572.
- [130] A. J. Arduengo III, J. C. Calabrese, F. Davidson, H. V. Raskia Dias, J. R. Goerlich, R. Krafczyk, W. J. Marshall, M. Tamm, R. Schmutzler, *Helv. Chim. Acta* **1999**, 82, 2348.
- [131] Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [132] D. Thoennes, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1978**, 111, 3157.
- [133] *Übersichten über die Strukturchemie von Organolithiumverbindungen in:* a) J. P. Oliver, *Adv. Organomet. Chem.* **1977**, 15, 235; b) W. N. Setzer, P. von Ragué Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, 24, 353; c) C. E. Housecroft,

- Comprehensive Organometallic Chemistry*, 2<sup>nd</sup> ed., Vol. 1, (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon: Oxford, **1995**, S. 18.
- [134] a) B. Schiemenz, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2288; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2150; b) K. Ruhlandt-Senge, J. J. Ellison, R. J. Wehmschulte, F. Pauer, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11353.
- [135] In dem von Boche beschriebenen dimeren Imidazolanion-Lithium-Komplex findet sich hingegen eine Präferenz für kurze Li-N Wechselwirkungen und deutlich längere Li-C-Kontakte von über 2.5 Å [125a].
- [136] A. J. Gordon, R. A. Ford, *The Chemists' Companion*, Wiley, New York **1972**, S. 82.
- [137] H. Dietrich, *Acta Cryst.* **1963**, *16*, 681.
- [138] R. P. Zerger, W. Rhine, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *68*, 6048.
- [139] A. J. Arduengo, M. Tamm, *unveröffentlichte Ergebnisse* **1994**, vgl. hierzu Referenz 22 in [125b]
- [140] A. J. Arduengo III, H. V. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530
- [141] Die vollständigen kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) wurden als „supplementary publication CCDC-151146“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt [131].
- [142] a) V. Langer, K. Huml, *Acta Cryst.* **1982**, *B38*, 298; b) A. K. Abdul-Sada, A. M. Greenway, P. B. Hitchcock, T. J. Mohammed, K. R. Seddon, J. A. Zora, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1753; c) G. Bruno, F. Nicolo, *Acta Cryst.* **1994**, *C50*, 428.
- [143] D. A. Dixon, A. J. Arduengo III. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4180.
- [144] a) J. L. Kisko, T. Hascall, C. Kimblin, G. Parkin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1929; b) D. L. Reger, J. E. Collins, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6266.
- [145] a) V. Rodriguez, I. Atheaux, B. Donnadieu, S. Sabo-Etienne, B. Chodret, *Organometallics* **2000**, *19*, 2916; b) J. S. Yeston, R. G. Bergmann, *Organometallics* **2000**, *19*, 2947.
- [146] M. M. Diaz-Requejo, T. R. Belderrain, M. C. Nicasio, P. J. Pérez, *Organometallics* **2000**, *19*, 285.
- [147] T. A. Albright, R. Hoffmann, J. C. Thibeault, D. L. Thorn, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3801.

- [148] W. P. Fehlhammer, T. Bliß, W. Sperber, J. Fuchs, *Z. Naturforsch.*, **1994**, 49b, 494.
- [149] D. Rieger, S. D. Lotz, U. Kernbach, J. Fuchs and W. P. Fehlhammer, *Chem. Ber.*, **126** (1993) 2243.
- [150] a) E. M. Badeley, J. Chatt, R. L. Richards, G. A. Sim, *Engl. J. Chem. Soc. D* **1969**, 22, 1322; b) R. L. Richards, E. M. Badeley, J. Chatt, *Engl. J. Chem. Soc. A* **1971**, 1, 21.
- [151] a) W. P. Fehlhammer, K. Bartel, A. Völkl, D. Achatz, *Z. Naturforsch.* **1982**, 37b, 1044; b) L. Manojlovic, K. W. Muir, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 2427; c) B. Cetinkaya, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 906; d) D. J. Cardin, B. Cetinkaya, E. Cetinkaya, M. F. Lappert, L. J. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 44, C59.
- [152] M. Prinz, *Dissertation* **2001**, Technische Universität München.
- [153] a) G. W. V. Cave, W. Errington, J. P. Rourke, *Acta Cryst.*, **1999**, C55, 320. b) M. Kubota, S. Ohba, Y. Saito, *Acta Cryst.*, **1991**, C47, 1727.
- [154] a) G. Minghetti, F. Bonati, *Gazz. Chim. Ital.* **1972**, 102, 205; b) G. Minghetti, L. Baratto, F. Bonati, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 102, 397; c) J. A. McCleverty, M. M. da Mota, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2571.
- [155] B. Cetinkaya, P. Dixneuf, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1827.
- [156] R. Aumann, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 1583.
- [157] a) F. Bonatti, A. Burini, B. R. Pietroni, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 375, 147; b) F. Bonatti, A. Burini, B. R. Pietroni, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 408, 271.
- [158] a) H. G. Raubenheimer, L. Lindeque, S. Cronje, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 511, 177; b) H. G. Raubenheimer, P. J. Olivier, L. Lindeque, M. Desmet, J. Hrusak, G. J. Kruger, *Organomet. Chem.*, **1997**, 544, 91.
- [159] A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson, *Organometallics* **1993**, 12, 3405.
- [160] a) H. G. Raubenheimer, S. Cronje, P. H. van Rooyen, P. J. Olivier, J. G. Troerien, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 687; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 672; b) H. G. Raubenheimer, S. Cronje, P. J. Olivier, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 313; c) H. G. Raubenheimer, M. Desmet, L. Lindeque, *J. Chem. Res.* **1995**, 5, 184.
- [161] C. Boehme, G. Frenking, *Organometallics*, **1998**, 107, 5801.

- [162] a) A. Grohmann, H. Schmidbaur, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, eds. E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, **1995**, Pergamon, Oxford, 2<sup>nd</sup> edn., Vol. 3, S. 1-56; b) P. Pyykkö, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 567.
- [163] H. Schmidbaur, *Gold Bull.*, **1990**, 23, 11.
- [164] H. Schmidbaur, G. Mueller, K. Dash, B. Milewski-Mahrle, *Chem. Ber.*, **1981**, 114, 441.
- [165] J. M. Meyer, A. L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1968**, 30, 1328.
- [166] G.A. Bowmaker, J. C. Dyason, P. C. Healy, L. M. Engelhardt, C. Pakawatchai, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1089.
- [167] a) M. M. Diaz-Requejo, T. R. Belderrain, M. C. Nicasio, F. Prieto, P. J. Pérez, *Organometallics* **1999**, 18, 2601; b) M. M. Diaz-Requejo, M. C. Nicasio, P. J. Pérez, *Organometallics* **1998**, 17, 3051.
- [168] J. L. Wardell, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, 2<sup>nd</sup> ed., Vol. 3, (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon: Oxford, **1995**, S. 75.
- [169] M. R. Churchill, S. A. Bezman, J. A. Osborn, J. Wormald, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 1818.
- [170] a) H. Hartl, I. Bruedgam, *Z. Naturforsch.* **1989**, 44, 936; b) F. Mahdjour-Hassan-Abadi, H. Hartl, J. Fuchs, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 497.
- [171] a) R. Osterberg, *Coord. Chem. Rev.* **1974**, 12, 309; b) *The Biochemistry of Copper*, ed. J. Peisach and P. Aisen, W. E. Blumberg, Academic Press, New York, 1966; c) J. O. Allen, L. Yen and N. J. Farrier, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 4475; d) M. I. Bruce and A. P. P. Ostaszewski, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2433; e) M. I. Bruce, *J. Organomet. Chem.*, **1972**, 44, 209; f) C. S. Arcus, J. L. Wilkinson, C. Mealli, T. J. Marks and J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 7564; g) C. S. Arcus, J. L. Wilkinson, C. Mealli, T. J. Marks, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 711.
- [172] a) M. P. Doyle, *Chem. Rev.* **1986**, 86, 919; G. Maas, *Top. Curr. Chem.* **1987**, 137, 75; b) D. A. Evans, K. A. Woerpel, M. M. Hinman, M. M. Faul, *J. Am. Chem. Soc.* **1911**, 113, 728; c) C. J. Tokar, P. B. Kettler, W. B. Tolmar, *Organometallics* **1992**, 11, 2737; d) U. Leutenegger, G. Umbricht, C. Fahrni, P. V. Matt, A. Pfaltz, *Tetrahedron*, **1992**, 48, 2143; J. P. Pedro, M. Brookhart, J. L. Templeton, *Organometallics* **1993**, 12, 261.
- [173] J. S. Thompson, R. L. Harlow, J. F. Whitney, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3522.

- [174] M. H. W. Lam, Y. T. Tang, K. M. Kung, X. Z. You, W. T. Wong, *Chem. Commun.* **1997**, 10, 957.
- [175] a) T. Otieno, L. M. Mokry, M. R. Bond, C. J. Carrano, N. S. Dean, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 850; b) S. Minhas, A. Devlin, D. T. Richens, A. C. Benyei, P. Lightfoot, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 953; c) A. Patel, D. T. Richens, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 3789.
- [176] a) J. M. Guss, R. Mason, K. M. Thomas, G. van Koten, J. G. Noltens, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 40, C79; b) G. van Koten, J. G. Noltens, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 102, 551.
- [177] E. Wehman, G. van Koten, J. T. B. H. Jastrzebski, M. A. Rotteveel, C. H. Stam, *Organometallics* **1988**, 7, 1477; b) E. Wehman, G. van Koten, J. T. B. H. Jastrzebski, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 302, C35.
- [178] G. Nardin, L. Randaccio, E. Zangrando, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 74, C23.
- [179] H. Hope, M.M. Olmstead, P. P. Power, J. Sandell, X. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 4337.
- [180] B. Krebs, *Unkonventionelle Wechselwirkungen in der Chemie metallischer Elemente* **1992**, Forschungsbericht der DFG, VCH: Weinheim, S.373.
- [181] a) H. Ecken, M. M. Olmstead, B. C. Noll, S. Attar, B. Schlyer, A. L. Balch, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1998**, 3715; b) W. Schneider, K. Angermaier, A. Sladek, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.*, **1996**, 51B, 790.
- [182] J. F. Britten, C. J. L. Lock, Z. Wang, *Acta Crystallogr.*, **1992**, C48, 1600.
- [183] G. J. Kruger, P. J. Olivier, L. Lindeque, H. G. Raubenheimer, **1996**, *Acta Crystallogr.*, C52, 624.
- [184] L. Hao, R. J. Lachicotte, H. J. Gysling, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 4616.
- [185] G. J. Kruger, P. J. Olivier, L. Lindeque, H. G. Raubenheimer, *Acta Crystallogr.*, **1995**, C51, 1814.
- [186] a) M. J. Alcon, M. Iglesias, F. Sanchez, I. Viani, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 601, 284; b) S. Elgafi, L. D. Field, B. A. Messerle, P. Turner, T. W. Hambley, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 588, 69.
- [187] P. Mastrorilli, A. Rizzuti, G. P. Suranna, C. F. Nobile, *Inorg. Chim. Acta.* **2000**, 304, 17.
- [188] W. A. Herrmann, L. J. Gooßen, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 547, 357.
- [189] D. Stephenson, *persönliche Mitteilung* **1998**.



- [190] R. Fränkel, *Diplomarbeit* **1998**, LMU München.
- [191] M. R. Churchill, K. Gold, C. E. Maw, *Inorg. Chem.*, **1970**, *9*, 1587.
- [192] A. Hayashi, K. Nakajima, M. Nonoyama, *Polyhedron*, **1997**, *16*, 4087.
- [193] a) A. W. Coleman, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. K. Maskell, J. H. Muller, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, C9; b) A. W. Coleman, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. K. Maskell, J. H. Muller, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *296*, 173; c) W. David, R. D. Rogers, *Organometallics* **1985**, *4*, 1485.
- [194] Atomradien:  $r(\text{C}_{\text{sp}^2}) = 0.667 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{N}_{\text{sp}^2}) = 0.620 \text{ \AA}$  in L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, VCH, Weinheim, **1962**.
- [195] a) Effendy, G. G. Lobbia, C. Pettinari, C. Santini, B. W. Skeleto A. H. White, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *298*, 146; b) C. Santini, C. Pettinari, G. G. Lobbia, D. Leonsi, G. Valle, S. Calogero, *Polyhedron* **1998**, *17*, 3201; c) H. V. R. Dias, W. Jin, H. -J. Kim. H.- L. Lu, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2317; d) S. M. Carrier, C. E. Ruggiero, R. P. Houser, W. B. Tolman, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4889; e) C. E. Ruggiero, S. M. Carrier, W. E. Antholine, J. W. Whittaker, C. J. Cramer, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11285; f) N. Kitajima, K. Fujisawa, C. Fujimoto, Y. Moro-oka, S. Hashimoto, T. Kitagawa, K. Toriumi, K. Tatsumi, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1277.
- [196] E. R. Humphrey, N. C. Harden, L. H. Rees, J. C. Jeffrey, J. A. McCleverty, M. D. Ward, *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* **1998**, 3353.
- [197] I. R. Beattie, P. J. Jones, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2318.
- [198] a) R. H. A. Bosma, J. C. v. d. Aardweg, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *255*, 159; b) X. Xiaoding, J. C. Mol, *J. Chem. Soc., Chem. Commu.* **1985**, 631.
- [199] Carlos C. Romão, F. E. Kühn, W. A. Herrmann, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 3197.
- [200] W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *382*, 1.
- [201] W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 149.
- [202] I. A. Degnan, W. A. Herrmann, E. Herdtweck, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1347.
- [203] K. Wieghardt, C. Pomp, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1659.
- [204] a) J. A. McCleverty, I. Wolochowicz, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *169*, 289; b) J. E. Joachim, C. Apostolidis, B. Kanellakopulos, R. Maier, N. Marques, D. Meyer, J. Müller, A. Pires de Matos, B. Nuber, J. Rebizant, M. L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *448*, 119; c) T. B. Gunnoe, M. Sabat, W. Dean Harman, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8747.

- [205] H. J. Küppers, B. Nuber, J. Weiss, S. R. Cooper, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 979.
- [206] M. F. Lappert Peter, P. L. Pye, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1977**, 2172.
- [207] D. M. Tellers, S. J. Skoog, R. G. Bergmann, T. B. Gunnoe, W. D. Harman, *Organometallics* **2000**, *19*, 2428 und zitierte Literatur.
- [208] N. Kitajima, B. W. Tolman, *Prog. Inorg. Chem.* **1995**, *43*, 419.
- [209] D. M. Tellers, R. G. Bergmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 954.
- [210] P. R. Sharp, A. J. Bard, *Inorg. Chem.*, **1983**, *22*, 2689.
- [211] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, *89*, 3904.
- [212] A. Dömling, I. Ugi, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3300; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 3168.
- [213] I. Ugi, C. Steinbrückner, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 734.
- [214] A. Hantzsch, *Liebigs Ann. Chem.* **1882**, *215*, 1.
- [215] F. Bossert, H. Meyer, R. Wehinger, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 755; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 762.
- [216] a) M. Passerini, *Gazz. Chim. Ital.* **1921**, *51*, 126; b) M. Passerini, *Gazz. Chim. Ital.* **1921**, *51*, 181.
- [217] a) I. Ugi, R. Meyr, *Angew. Chem.* **1961**, *74*, 9; b) *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1961**, *1*, 8.
- [218] a) I. Ugi, R. Meyr, U. Fetzer, C. Steinbrückner, *Angew. Chem.* **1959**, *71*, 386; b) I. Ugi, C. Steinbrückner, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 267.
- [219] I. Ugi, *Isonitrile Chemistry*, **1971**, Academic Press: New York, S. 145.
- [220] R. Kaufhold, I. Ugi, *Liebigs. Ann. Chem.* **1967**, *709*, 11.
- [221] a) Y. Ohshino, K. Kinugase, T. Minami and T. Agawa, *J. Org. Chem.* **1975**, *35*, 2136; b) R. Aumann and E. Kuckert, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 156.
- [222] I. Ugi, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 9; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1962**, *2*, 154.
- [223] T. Fukujama, B. D. Robins, A. Sachleben, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 4155.
- [224] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 725; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 711.
- [225] D. Rieger, *Dissertation* **1991**, Freie Universität Berlin.
- [226] S. D. Lotz, *Dissertation* **1995**, Freie Universität Berlin.
- [227] M. Mühl, *Dissertation* **1998**, LMU München.

- [228] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., F. Enke Verlag, Stuttgart **1981**.
- [229] U. Kernbach, *Dissertation* **1995**, Freie Universität Berlin.
- [230] C. Baldoli, P. D. Buttero, E. Licarndro, S. Maiorana, A. Papagni, A. Zanott-Gerosa, *Syntlett* **1994**, 677.
- [231] J. A. Conor, P. D. Rose, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 46, 329.
- [232] R. Aumann, E. Kuckert, *Chem. Ber.* **1986**, 119, 156.
- [233] F. H. Allen, O. Kennard, R. Taylor, *Acc. Chem. Res.* **1983**, 16, 146.
- [234] a) W. Hieber, F. Mühlbauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1935**, 221, 337. b) E. T. Dorsett, R. A. Walton, A. Richard, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 114, 127.
- [235] W. P. Fehlhammer, M. Fritz, D. Floner, C. Moinet, *Electrochim. Acta* **1997**, 42, 1549.
- [236] a) T. Kondo, K. Yamamoto, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 61, 355; b) P. Jego-Evanno, J. P. Hurvois, C. Moinet, *J. Electroanal. Chem.* **2000**, im Druck.
- [237] W. Weigand, U. Nagel, W. Beck, *Z. Naturforsch.* **1988**, 43b, 328.
- [238] L. H. Jones, *J. Chem. Phys.* **1957**, 26, 1578.
- [239] C. G. Reiter, K. Öfele, G. W. Wieser, *Chem. Ber.* **1976**, 109, 1479.
- [240] D. J. Ciapenelli, F. A. Cotton, L. Kruczynski, *Organomet. Chem.* **1973**, 50, 171.
- [241] B. E. Mann, B. F. Taylor, *<sup>13</sup>C-NMR Data for Organometallic Compounds*, Academic Press, London **1981**, 133.
- [242] C. G. Kreiter, K. Öfele, G. W. Wieser, *Chem. Ber.* **1976**, 109, 1749.
- [243] F. H. Köhler, H. J. Kalder, E. O. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 113, 11.
- [244] a) Autorenkollektiv, *Organikum*, 2. Auflage, VEB, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1981**, Abschnitt F; b) D. D. Perrin, W. Armarego, D. R. Perrin, *Purification Of Laboratory Chemicals*, Pergamon, New York, **1985**.
- [245] G. Jacob, C. Moinet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1983**, I-291.
- [246] a) Pregosin, Baratta, *Inorg. Chim. Acta.* **1993**, 209, 85. b) F. R. Hartley, *Organomet. Chem. Rev.* **1970**, A6, 119.
- [247] G. Giordano, R. H. Crabtree, R. M. Heintz, D. Forster, D. E. Morris, *Inorg. Synth.* **1990**, 28, 88.
- [248] a) G. Brauer G., *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1981** b) R. B. King, *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 25; c) J. F. Guttenberger, *Chem. Ber.* **1968**, 101, 403.

## F Anhang

### 1. Daten zur Kristallstrukturanalyse von 3a (CCDC-151147)

**Table 1: Crystal data and data collection**

Operator	T. Haberer	
Empirical formula	$C_{15} H_{22} B Li N_6$	
Formula weight	304.14	
Crystal size	0.30 x 0.20 x 0.20 mm	
Crystal color and habit	colorless prism	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	$a = 9.7923(7) \text{ \AA}$	$\alpha = 90.00^\circ$
	$b = 11.7392(9) \text{ \AA}$	$\beta = 100.406(2)^\circ$
	$c = 15.4036(12) \text{ \AA}$	$\gamma = 90.00^\circ$
Volume	$1741.6(2) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Density (calculated)	$1.160 \text{ Mg/m}^3$	
Absorption coefficient	$0.072 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	648	
Diffractometer used	Siemens SMART Area-detector	
Radiation and wavelength	MoK $\alpha$ with $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$	
Scan type	Hemisphere	
Temperature	193(2) K	
2 $\theta$ range for data collection	4.38 to 57.64 $^\circ$	
Index ranges	$-11 \leq h \leq 11$ $-14 \leq k \leq 15$ $-19 \leq l \leq 19$	
Reflections collected	9396	
Independent reflections	3039 ( $R_{\text{int}} = 0.0874$ )	
Observed reflections	2230 ( $F > 4\sigma(F)$ )	
Absorption correction	SADABS	
Max. and min. transmission	1.000 and 0.412	
Experimental details	1200 frames measured in phi (0-360) with chi=0 and om=2th=25; 65 frames measured in om (15-35) with chi=280, 2th=29 and phi=0; Crystal mounted in perfluoropolyetheroil	

**Table 2: Solution and refinement**

Structure solution program	'SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)'
Solution	direct methods
Refinement method	Full-matrix Least-Squares on F <sup>2</sup>
Hydrogen atoms	mixed
Weighting scheme	$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (P)^2 + P$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
Data / restraints / parameters	3039 / 0 / 212
Data-to-parameter-ratio	14.3 : 1 (10.5 : 1 [F > 4σ(F)])
Final R indices [F > 4σ(F)]	R1 = 0.0610 , wR2 = 0.1584
R indices (all data)	R1 = 0.0873 , wR2 = 0.1778
Goodness-of-Fit on F <sup>2</sup>	1.035
Largest and mean Δ/σ	0.026 0.003
Largest difference peak	0.367 eÅ <sup>-3</sup>
Largest difference hole	-0.330 eÅ <sup>-3</sup>
Refinement details	Program used 'SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)' CifRtf version used 2.0

## 2. Daten zur Kristallstrukturanalyse von 11 (CCDC-147020)

**Table 1: Crystal data and data collection**

Operator	W. Ponikwar		
Empirical formula	$C_{16}H_{24}B_2N_8Pd$		
Formula weight	456.45		
Crystal size	0.2 x 0.2 x 0.1 mm		
Crystal color and habit	colorless prism		
Crystal system	Monoclinic		
Space group	P2(1)/n		
Unit cell dimensions	$a = 11.275(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 90.00^\circ$	
	$b = 7.3622(19) \text{ \AA}$	$\beta = 98.135(10)^\circ$	
	$c = 11.695(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 90.00^\circ$	
Volume	$961.0(5) \text{ \AA}^3$		
Z	2		
Density (calculated)	$1.577 \text{ Mg/m}^3$		
Absorption coefficient	$0.984 \text{ mm}^{-1}$		
F(000)	464		
Diffractometer used	Siemens SMART Area-detector		
Radiation and wavelength	MoK $\alpha$ with $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$		
Scan type	Hemisphere		
Temperature	183(2) K		
2 $\theta$ range for data collection	4.70 to 58.44 $^\circ$		
Index ranges	$-14 \leq h \leq 14$ $-6 \leq k \leq 10$ $-14 \leq l \leq 14$		
Reflections collected	5329		
Independent reflections	1838 ( $R_{\text{int}} = 0.0201$ )		
Observed reflections	1599 ( $F > 4\sigma(F)$ )		
Absorption correction	SADABS		
Max. and min. transmission	0.773 and 0.708		
Experimental details	1200 frames measured in phi (0-360) with chi=0 and om=2th=25; 65 frames measured in om (15-35) with chi=280, 2th=29 and phi=0 Crystal mounted in perfluoropolyetheroil		

**Table 2: Solution and refinement**

Structure solution program	'SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)'
Solution	direct methods
Refinement method	Full-matrix Least-Squares on F <sup>2</sup>
Hydrogen atoms	mixed
Weighting scheme	$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (P)^2 + P$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Data / restraints / parameters	1838 / 0 / 132
Data-to-parameter-ratio	13.9 : 1 (12.1 : 1 [F > 4σ(F)])
Final R indices [F > 4σ(F)]	R1 = 0.0220 , wR2 = 0.0550
R indices (all data)	R1 = 0.0269 , wR2 = 0.0575
Goodness-of-Fit on F <sup>2</sup>	1.075
Largest and mean Δ/σ	0.000 0.000
Largest difference peak	0.365 eÅ <sup>-3</sup>
Largest difference hole	-0.446 eÅ <sup>-3</sup>
Refinement details	Program used 'SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)' H1 and H2 found by Diff-map and refined with fixed isotropic displacement parameters CifRtf version used 2.0

### 3. Daten zur Kristallstrukturanalyse von 12 (CCDC-147021)

**Table 1: Crystal data and data collection**

Operator	We. Ponikwar	
Empirical formula	$C_{20}H_{32}B_2N_8Pd$	
Formula weight	512.56	
Crystal size	0.3 x 0.2 x 0.2 mm	
Crystal color and habit	colourless prism	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	$a = 8.2175(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 87.831(1)^\circ$
	$b = 9.3278(2) \text{ \AA}$	$\beta = 82.831(1)^\circ$
	$c = 15.9774(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 78.416(1)^\circ$
Volume	$1190.26(4) \text{ \AA}^3$	
Z	2	
Density (calculated)	1.430 $\text{Mg/m}^3$	
Absorption coefficient	0.803 $\text{mm}^{-1}$	
F(000)	528	
Diffractometer used	Siemens SMART Area-detector	
Radiation and wavelength	MoK $\alpha$ with $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$	
Scan type	Hemisphere	
Temperature	183(2) K	
2 $\theta$ range for data collection	2.56 to 57.60°	
Index ranges	$-10 \leq h \leq 10$ $-11 \leq k \leq 12$ $-20 \leq l \leq 20$	
Reflections collected	6652	
Independent reflections	3641 ( $R_{\text{int}} = 0.0241$ )	
Observed reflections	2642 ( $F > 4\sigma(F)$ )	
Absorption correction	SADABS	
Max. and min. transmission	1.000 and 0.924	
Experimental details	1200 frames measured in phi (0-360) with chi=0 and om=2th=25; 65 frames measured in om (15-35) with chi=280, 2th=29 and phi=0 Crystal mounted in perfluoropolyetheroil	



**Table 2: Solution and refinement**

Structure solution program	'SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)'
Solution	direct methods
Refinement method	Full-matrix Least-Squares on F <sup>2</sup>
Hydrogen atoms	mixed
Weighting scheme	$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (0.0579P)^2 + 1.9395P$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Data / restraints / parameters	3641 / 0 / 291
Data-to-parameter-ratio	12.5 : 1 (9.1 : 1 [F > 4σ(F)])
Final R indices [F > 4σ(F)]	R1 = 0.0414 , wR2 = 0.1037
R indices (all data)	R1 = 0.0650 , wR2 = 0.1155
Goodness-of-Fit on F <sup>2</sup>	1.027
Largest and mean Δ/σ	0.017 0.001
Largest difference peak	1.696 eÅ <sup>-3</sup>
Largest difference hole	-0.472 eÅ <sup>-3</sup>
Refinement details	Program used 'SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)' the asymmetric cell-unit contains two independent molecules CifRtf version used 2.0

#### 4. Daten zur Kristallstrukturanalyse von 15 (CCDC-147022)

**Table 1: Crystal data and data collection**

Identification code	d:	
Operator	T. Haberer	
Empirical formula	$C_{20}H_{32}B_2N_8Pt$	
Formula weight	601.25	
Crystal size	0.10 x 0.05 x 0.05 mm	
Crystal color and habit	colorless little prism	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 8.1920(5) Å	$\alpha = 87.982(1)^\circ$
	b = 9.3371(6) Å	$\beta = 82.741(2)^\circ$
	c = 16.0121(11) Å	$\gamma = 78.421(1)^\circ$
Volume	1190.16(13) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.678 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	5.919 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	592	
Diffractometer used	Siemens SMART Area-detector	
Radiation and wavelength	MoK $\alpha$ with $\lambda=0.71073$ Å	
Scan type	Hemisphere	
Temperature	193(2) K	
2 $\theta$ range for data collection	2.56 to 57.54°	
Index ranges	-9 $\leq$ h $\leq$ 10   -12 $\leq$ k $\leq$ 12   -20 $\leq$ l $\leq$ 20	
Reflections collected	6869	
Independent reflections	3631 ( $R_{int} = 0.0300$ )	
Observed reflections	2278 ( $F > 4\sigma(F)$ )	
Absorption correction	SADABS	
Max. and min. transmission	0.802 and 0.660	
Experimental details	1200 frames measured in phi (0-360) with chi=0 and om=2th=25; 65 frames measured in om (15-35) with chi=280, 2th=29 and phi=0 Crystal mounted in perfluoropolyetheroil	

**Table 2: Solution and refinement**

Structure solution program	'SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)'
Solution	direct methods
Refinement method	Full-matrix Least-Squares on F <sup>2</sup>
Hydrogen atoms	mixed
Weighting scheme	$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (P)^2 + P$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Data / restraints / parameters	3631 / 0 / 292
Data-to-parameter-ratio	12.4 : 1 (7.8 : 1 [F > 4σ(F)])
Final R indices [F > 4σ(F)]	R1 = 0.0413 , wR2 = 0.1020
R indices (all data)	R1 = 0.0783 , wR2 = 0.1137
Goodness-of-Fit on F <sup>2</sup>	1.171
Largest and mean Δ/σ	0.092 0.010
Largest difference peak	2.589 eÅ <sup>-3</sup>
Largest difference hole	-1.170 eÅ <sup>-3</sup>
Refinement details	Program used 'SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)' One high electron-density could not be assigned to an atom in a chemically sensible way CifRtf version used 2.0

## 5. Daten zur Kristallstrukturanalyse von 17 (CCDC-147024)

**Table 1: Crystal data and data collection**

Operator	We. Ponikwar	
Empirical formula	$C_{16}H_{31}BIN_4P$ Pd	
Formula weight	554.53	
Crystal size	0.2 x 0.2 x 0.15 mm	
Crystal color and habit	colourless prism	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 10.1589(2) Å	$\alpha = 90.00^\circ$
	b = 13.9691(2) Å	$\beta = 102.857(1)^\circ$
	c = 15.427 Å	$\gamma = 90.00^\circ$
Volume	2134.44(5) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.726 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	2.397 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1096	
Diffractometer used	Siemens SMART Area-detector	
Radiation and wavelength	MoK $\alpha$ with $\lambda=0.71073$ Å	
Scan type	Hemisphere	
Temperature	183(2) K	
2 $\theta$ range for data collection	3.98 to 58.06°	
Index ranges	-8 $\leq$ h $\leq$ 13   -17 $\leq$ k $\leq$ 17   -19 $\leq$ l $\leq$ 19	
Reflections collected	12338	
Independent reflections	4039 ( $R_{int} = 0.0338$ )	
Observed reflections	2932 ( $F > 4\sigma(F)$ )	
Absorption correction	SADABS	
Max. and min. transmission	0.894 and 0.748	
Experimental details	1200 frames measured in phi (0-360) with chi=0 and om=2th=25; 65 frames measured in om (15-35) with chi=280, 2th=29 and phi=0 Crystal mounted in perfluoropolyetheroil	

**Table 2: Solution and refinement**

Structure solution program	'SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)'
Solution	direct methods
Refinement method	Full-matrix Least-Squares on F <sup>2</sup>
Hydrogen atoms	mixed
Weighting scheme	$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (0.0660P)^2 + 2.3020P$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Data / restraints / parameters	4039 / 0 / 227
Data-to-parameter-ratio	17.8 : 1 (12.9 : 1 [F > 4σ(F)])
Final R indices [F > 4σ(F)]	R1 = 0.0368 , wR2 = 0.1066
R indices (all data)	R1 = 0.0563 , wR2 = 0.1163
Goodness-of-Fit on F <sup>2</sup>	1.045
Largest and mean Δ/σ	0.001 0.000
Largest difference peak	0.907 eÅ <sup>-3</sup>
Largest difference hole	-1.767 eÅ <sup>-3</sup>
Refinement details	Program used 'SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)' Atoms H1 and H2 were found by DiffMap and refined freely. CifRtf version used 2.0

## 6. Daten zur Kristallstrukturanalyse von 18 (CCDC-147026)

Table 1. Crystal data and structure refinement

Empirical formula	C18 H35 B I N4 P Pd
Formula weight	582.58
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	orthorhombic
Space group	P212121
Unit cell dimensions	a = 10.859(3) Å    alpha = 90 deg. b = 11.123(3) Å    beta = 90 deg. c = 20.859(6) Å    gamma = 90 deg.
Volume	2519.4(12) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.536 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	2.034 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1160
Crystal size	0.57 x 0.53 x 0.27 mm
Theta range for data collection	2.68 to 23.98 deg.
Index ranges	0 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 0, -23 ≤ l ≤ 23
Reflections collected	4429
Independent reflections	3937 [R(int) = 0.0189]
Absorption correction	Semi-empirical from psi-scans
Max. and min. transmission	0.9990 and 0.5642
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	3937 / 0 / 242
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.099
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0382, wR2 = 0.0906
R indices (all data)	R1 = 0.0462, wR2 = 0.0968
Absolute structure parameter	-0.03(4)
Largest diff. peak and hole	0.887 and -1.627 e.Å <sup>-3</sup>

## 7. Daten zur Kristallstrukturanalyse von 20 (CCDC-147025)

**Table 1: Crystal data and data collection**

Operator	J. Knizek	
Empirical formula	$C_{16}H_{31}BIN_4Pt$	
Formula weight	643.22	
Crystal size	0.20 x 0.10 x 0.10 mm	
Crystal color and habit	colorless prism	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	$a = 10.1682(5) \text{ \AA}$	$\alpha = 90.00^\circ$
	$b = 13.9950(6) \text{ \AA}$	$\beta = 103.145(1)^\circ$
	$c = 15.4189(7) \text{ \AA}$	$\gamma = 90.00^\circ$
Volume	2136.68(17) $\text{\AA}^3$	
Z	4	
Density (calculated)	2.000 $\text{Mg/m}^3$	
Absorption coefficient	8.093 $\text{mm}^{-1}$	
F(000)	1224	
Diffractometer used	Siemens SMART Area-detector	
Radiation and wavelength	MoK $\alpha$ with $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$	
Scan type	Hemisphere	
Temperature	193(2) K	
2 $\theta$ range for data collection	3.98 to 58.16 $^\circ$	
Index ranges	$-13 \leq h \leq 12$ $-19 \leq k \leq 16$ $-19 \leq l \leq 19$	
Reflections collected	12210	
Independent reflections	4357 ( $R_{\text{int}} = 0.0219$ )	
Observed reflections	3525 ( $F > 4\sigma(F)$ )	
Absorption correction	SADABS	
Max. and min. transmission	0.4983 and 0.2944	
Experimental details	1200 frames measured in phi (0-360) with chi=0 and om=2th=25; 65 frames measured in om (15-35) with chi=280, 2th=29 and phi=0 Crystal mounted in perfluoropolyetheroil	

**Table 2: Solution and refinement**

Structure solution program	'SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)'
Solution	direct methods
Refinement method	Full-matrix Least-Squares on F <sup>2</sup>
Hydrogen atoms	mixed
Weighting scheme	$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (P)^2 + P$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
Data / restraints / parameters	4357 / 0 / 222
Data-to-parameter-ratio	19.6 : 1 (15.9 : 1 [F > 4σ(F)])
Final R indices [F > 4σ(F)]	R1 = 0.0416 , wR2 = 0.1235
R indices (all data)	R1 = 0.0507 , wR2 = 0.1300
Goodness-of-Fit on F <sup>2</sup>	1.072
Largest and mean Δ/σ	0.001 0.000
Largest difference peak	1.176 eÅ <sup>-3</sup>
Largest difference hole	-4.308 eÅ <sup>-3</sup>
Refinement details	Program used 'SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)' Hydrogen atoms H1 and H2 were found by diffmap and refined with fixed s.o.f., U and coordinates. CifRtf version used 2.0



## 8. Daten zur Kristallstrukturanalyse von 22

**Table 1: Crystal data and data collection**

Operator	We. Ponikwar	
Empirical formula	$C_{23.50} H_{23} Cl_{1.50} I_2 N_2 P Pd$	
Formula weight	777.78	
Crystal size	0.3 x 0.2 x 0.15 mm	
Crystal color and habit	red prism	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	$a = 9.746(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 77.33(1)^\circ$
	$b = 10.326(3) \text{ \AA}$	$\beta = 75.58(1)^\circ$
	$c = 14.697(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 67.573(7)^\circ$
Volume	$1311.3(6) \text{ \AA}^3$	
Z	2	
Density (calculated)	1.970 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	3.290 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	741	
Diffractometer used	Siemens SMART Area-detector	
Radiation and wavelength	MoK $\alpha$ with $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$	
Scan type	Hemisphere	
Temperature	183(2) K	
2 $\theta$ range for data collection	2.88 to 58.08°	
Index ranges	$-12 \leq h \leq 12$ $-13 \leq k \leq 13$ $-15 \leq l \leq 19$	
Reflections collected	7550	
Independent reflections	4063 ( $R_{int} = 0.0106$ )	
Observed reflections	3844 ( $F > 4\sigma(F)$ )	
Absorption correction	SADABS	
Max. and min. transmission	0.621 and 0.511	
Experimental details	1200 frames measured in phi (0-360) with chi=28 and om=2th=25; 65 frames measured in om (15-35) with chi=280, 2th=29 and phi=0 Crystal mounted in perfluoropolyetheroil	

**Table 2: Solution and refinement**

Structure solution program	XS (SHELXTL-Ver.5)
Solution	direct methods
Refinement method	Full-matrix Least-Squares on F <sup>2</sup>
Hydrogen atoms	mixed
Weighting scheme	$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (0.0379P)^2 + 2.3041P$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Data / restraints / parameters	4063 / 0 / 284
Data-to-parameter-ratio	14.3 : 1 (13.5 : 1 [F > 4σ(F)])
Final R indices [F > 4σ(F)]	R1 = 0.0263 , wR2 = 0.0673
R indices (all data)	R1 = 0.0282 , wR2 = 0.0685
Goodness-of-Fit on F <sup>2</sup>	1.094
Largest and mean Δ/σ	0.001 0.000
Largest difference peak	0.992 eÅ <sup>-3</sup>
Largest difference hole	-0.909 eÅ <sup>-3</sup>
Refinement details	Program used SHELXL (Sheldrick 1993) H1 was found by DiffMap and refined freely. Due to the highly disorderance of the chloroform molecule the displacement parameters of its atomes were left isotropically. The disorderance could not be solved completely. CifRtf version used 2.0

**Table 3: Atomic coordinates (  $\times 10^4$  ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.**

	x	y	z	U(eq)
I(1)	3705.7(3)	8353.1(3)	4513.2(2)	28.5(1)
I(2)	2700.5(3)	7970.2(2)	2234.2(2)	29.4(1)
Pd(1)	1979.3(3)	10021.1(3)	3266.5(2)	17.8(1)
P(1)	499.8(10)	11507.2(9)	2232.3(8)	17.9(2)
N(1)	2091(4)	12298(3)	4213(3)	23.3(8)
N(2)	49(4)	11865(3)	4746(3)	25.5(7)
C(1)	1330(4)	11509(4)	4104(3)	21.7(9)
C(2)	-15(6)	12865(5)	5259(4)	35.0(10)
C(3)	1286(5)	13129(4)	4920(4)	33.5(11)
C(4)	3589(5)	12245(5)	3657(4)	33.9(11)
C(5)	3765(6)	13680(5)	3431(4)	47.5(14)
C(6)	-627(4)	13262(4)	2577(3)	19.6(8)
C(7)	134(5)	14179(4)	2542(3)	24.2(9)
C(8)	-654(5)	15511(4)	2820(3)	28.6(10)
C(9)	-2197(5)	15922(4)	3140(4)	33.1(10)
C(10)	-2953(5)	15019(4)	3172(4)	35.8(11)
C(11)	-2175(5)	13691(4)	2896(4)	30.5(10)
C(12)	-871(4)	10806(4)	2080(3)	22.6(8)
C(13)	-1126(5)	10733(5)	1207(4)	33.7(10)
C(14)	-2207(6)	10178(5)	1170(4)	41.8(12)
C(15)	-3030(5)	9706(5)	1999(4)	41.2(13)
C(16)	-2773(5)	9766(4)	2857(4)	35.4(11)
C(17)	-1687(5)	10295(4)	2909(4)	28.9(10)
C(18)	1540(4)	11959(4)	1083(3)	21.2(8)
C(19)	3112(4)	11398(4)	868(3)	25.0(9)
C(20)	3889(5)	11815(4)	-3(3)	28.9(9)
C(21)	3111(5)	12785(4)	-673(4)	31.9(10)
C(22)	1552(5)	13357(4)	-470(3)	32.0(10)
C(23)	771(5)	12959(4)	393(3)	27.4(9)
Cl(1)	5005(8)	15676(6)	-949(4)	105.7(16)
Cl(1A)	4127(5)	16108(4)	-756(3)	71.7(11)
Cl(2)	2738(3)	15386(3)	703(3)	59.5(10)
C(30)	4546(12)	15446(11)	304(9)	49(3)

**Table 4: Bond lengths [Å] and angles [°].**

I(1)-Pd(1)	2.6638(6)	I(2)-Pd(1)	2.6501(7)
Pd(1)-C(1)	1.994(4)	Pd(1)-P(1)	2.2638(10)
P(1)-C(18)	1.805(4)	P(1)-C(12)	1.822(4)
P(1)-C(6)	1.831(4)	N(1)-C(1)	1.347(5)
N(1)-C(3)	1.380(6)	N(1)-C(4)	1.472(6)
N(2)-C(1)	1.341(6)	N(2)-C(2)	1.381(6)
C(2)-C(3)	1.349(7)	C(4)-C(5)	1.511(6)
C(6)-C(11)	1.387(6)	C(6)-C(7)	1.395(5)
C(7)-C(8)	1.390(6)	C(8)-C(9)	1.383(6)
C(9)-C(10)	1.380(6)	C(10)-C(11)	1.384(6)
C(12)-C(13)	1.388(6)	C(12)-C(17)	1.397(6)
C(13)-C(14)	1.395(6)	C(14)-C(15)	1.384(8)
C(15)-C(16)	1.364(8)	C(16)-C(17)	1.388(5)
C(18)-C(19)	1.395(5)	C(18)-C(23)	1.408(5)
C(19)-C(20)	1.385(6)	C(20)-C(21)	1.381(6)
C(21)-C(22)	1.383(6)	C(22)-C(23)	1.373(7)
Cl(1)-C(30A)	1.330(12)	Cl(1)-C(30)	1.769(14)
Cl(1)-Cl(2A)	2.134(7)	Cl(1A)-C(30)	1.644(12)
Cl(1A)-C(30A)	1.751(12)	Cl(1A)-Cl(2)	2.369(5)
Cl(2)-C(30)	1.734(11)	Cl(2)-Cl(1A)	2.134(7)
C(30)-Cl(1A)	1.330(12)	C(30)-C(30A)	1.33(2)
C(30)-Cl(1AA)	1.751(12)		
C(1)-Pd(1)-P(1)	91.50(11)	C(1)-Pd(1)-I(2)	175.96(11)
P(1)-Pd(1)-I(2)	89.11(3)	C(1)-Pd(1)-I(1)	86.47(10)
P(1)-Pd(1)-I(1)	177.91(3)	I(2)-Pd(1)-I(1)	92.95(2)
C(18)-P(1)-C(12)	109.19(19)	C(18)-P(1)-C(6)	101.27(18)
C(12)-P(1)-C(6)	104.86(17)	C(18)-P(1)-Pd(1)	113.92(12)
C(12)-P(1)-Pd(1)	111.69(13)	C(6)-P(1)-Pd(1)	115.05(13)
C(1)-N(1)-C(3)	110.8(4)	C(1)-N(1)-C(4)	123.9(4)
C(3)-N(1)-C(4)	125.3(3)	C(1)-N(2)-C(2)	112.0(4)
N(2)-C(1)-N(1)	104.5(4)	N(2)-C(1)-Pd(1)	126.3(3)
N(1)-C(1)-Pd(1)	129.1(3)	C(3)-C(2)-N(2)	105.5(4)
C(2)-C(3)-N(1)	107.2(4)	N(1)-C(4)-C(5)	112.4(4)
C(11)-C(6)-C(7)	119.2(4)	C(11)-C(6)-P(1)	123.1(3)
C(7)-C(6)-P(1)	117.6(3)	C(8)-C(7)-C(6)	120.3(4)
C(9)-C(8)-C(7)	119.8(4)	C(10)-C(9)-C(8)	120.1(4)
C(9)-C(10)-C(11)	120.5(4)	C(10)-C(11)-C(6)	120.2(4)
C(13)-C(12)-C(17)	119.3(4)	C(13)-C(12)-P(1)	124.4(3)
C(17)-C(12)-P(1)	116.3(3)	C(12)-C(13)-C(14)	119.8(5)
C(15)-C(14)-C(13)	120.3(5)	C(16)-C(15)-C(14)	120.0(4)
C(15)-C(16)-C(17)	120.6(5)	C(16)-C(17)-C(12)	120.0(4)
C(19)-C(18)-C(23)	118.1(4)	C(19)-C(18)-P(1)	121.7(3)
C(23)-C(18)-P(1)	120.1(3)	C(20)-C(19)-C(18)	120.6(4)
C(21)-C(20)-C(19)	120.2(4)	C(20)-C(21)-C(22)	119.9(4)
C(23)-C(22)-C(21)	120.3(4)	C(22)-C(23)-C(18)	120.7(4)
C(30A)-Cl(1)-C(30)	48.4(8)	C(30A)-Cl(1)-Cl(2A)	54.2(5)
C(30)-Cl(1)-Cl(2A)	83.3(4)	C(30)-Cl(1A)-C(30A)	46.1(7)
C(30)-Cl(1A)-Cl(2)	47.0(4)	C(30A)-Cl(1A)-Cl(2)	77.0(4)

**Table 4. (continued)**

---

C(30)-Cl(2)-Cl(1A)	38.5(4)	C(30)-Cl(2)-Cl(1A)	43.9(4)
Cl(1A)-Cl(2)-Cl(1A)	79.00(19)	Cl(1A)-C(30)-C(30A)	83.3(11)
Cl(1A)-C(30)-Cl(1A)	149.4(9)	C(30A)-C(30)-Cl(1A)	71.2(10)
Cl(1A)-C(30)-Cl(2)	87.3(7)	C(30A)-C(30)-Cl(2)	116.0(11)
Cl(1A)-C(30)-Cl(2)	89.0(5)	Cl(1A)-C(30)-Cl(1AA)	26.2(4)
C(30A)-C(30)-Cl(1AA)	62.7(8)	Cl(1A)-C(30)-Cl(1AA)	133.9(7)
Cl(2)-C(30)-Cl(1AA)	110.5(6)	Cl(1A)-C(30)-Cl(1)	131.6(8)
C(30A)-C(30)-Cl(1)	48.3(8)	Cl(1A)-C(30)-Cl(1)	27.1(3)
Cl(2)-C(30)-Cl(1)	111.5(6)	Cl(1AA)-C(30)-Cl(1)	109.2(6)

---

**Symmetry operations used for equivalent atoms :**

..A : -x+1, -y+3, -z

---

## 9. Daten zur Kristallstrukturanalyse von 27 (CCDC-147023)

**Table 1: Crystal data and data collection**

Operator	J. Knizek	
Empirical formula	$C_{20}H_{32}Au_2B_2N_8$	
Formula weight	800.09	
Crystal size	0.20 x 0.15 x 0.10 mm	
Crystal color and habit	colorless prism	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 10.9950(10) Å	$\alpha = 90.00^\circ$
	b = 15.8940(14) Å	$\beta = 95.383(1)^\circ$
	c = 14.8592(13) Å	$\gamma = 90.00^\circ$
Volume	2585.3(4) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	2.056 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	11.360 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1504	
Diffractometer used	Siemens SMART Area-detector	
Radiation and wavelength	MoK $\alpha$ with $\lambda=0.71073$ Å	
Scan type	Hemisphere	
Temperature	193(2) K	
2 $\theta$ range for data collection	3.72 to 53.32°	
Index ranges	-13 $\leq$ h $\leq$ 13   -17 $\leq$ k $\leq$ 17   -18 $\leq$ l $\leq$ 18	
Reflections collected	12377	
Independent reflections	4503 ( $R_{int} = 0.0298$ )	
Observed reflections	3320 ( $F > 4\sigma(F)$ )	
Absorption correction	SADABS	
Max. and min. transmission	0.3963 and 0.2097	
Experimental details	1200 frames measured in phi (0-360) with chi=0 and om=2th=25; 65 frames measured in om (15-35) with chi=280, 2th=29 and phi=0 Crystal mounted in perfluoropolyetheroil	

**Table 2: Solution and refinement**

Structure solution program	'SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)'
Solution	heavy-atom-method
Refinement method	Full-matrix Least-Squares on F <sup>2</sup>
Hydrogen atoms	mixed
Weighting scheme	$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (P)^2 + P$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Data / restraints / parameters	4503 / 0 / 304
Data-to-parameter-ratio	14.8 : 1 (10.9 : 1 [F > 4σ(F)])
Final R indices [F > 4σ(F)]	R1 = 0.0498 , wR2 = 0.1272
R indices (all data)	R1 = 0.0656 , wR2 = 0.1317
Goodness-of-Fit on F <sup>2</sup>	1.014
Largest and mean Δ/σ	0.002 0.000
Largest difference peak	3.519 eÅ <sup>-3</sup>
Largest difference hole	-4.224 eÅ <sup>-3</sup>
Refinement details	Program used 'SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)' CifRtf version used 2.0

## 10. Daten zur Kristallstrukturanalyse von 30

**Table 1: Crystal data and data collection**

Operator	M. Warchhold	
Empirical formula	$C_{36} H_{56} B_2 Cu_6 I_3 N_{12} O_3$	
Formula weight	1488.49	
Crystal size	0.15 x 0.10 x 0.05 mm	
Crystal color and habit	colorless prism	
Crystal system	Hexagonal	
Space group	R-3c	
Unit cell dimensions	a = 18.3562(8) Å	$\alpha = 90.00^\circ$
	b = 18.3562(8) Å	$\beta = 90.00^\circ$
	c = 26.0354(14) Å	$\gamma = 120.00^\circ$
Volume	7597.3(6) Å <sup>3</sup>	
Z	6	
Density (calculated)	1.952 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	4.349 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	4338	
Diffractometer used	Siemens SMART Area-detector	
Radiation and wavelength	MoK $\alpha$ with $\lambda=0.71073$ Å	
Scan type	Hemisphere	
Temperature	193(2) K	
2 $\theta$ range for data collection	4.04 to 58.32°	
Index ranges	-23 $\leq$ h $\leq$ 23   -23 $\leq$ k $\leq$ 24   -30 $\leq$ l $\leq$ 30	
Reflections collected	14192	
Independent reflections	1856 ( $R_{int} = 0.0414$ )	
Observed reflections	1191 ( $F > 4\sigma(F)$ )	
Absorption correction	SADABS	
Max. and min. transmission	0.6946 and 0.5128	
Experimental details	1200 frames measured in phi (0-360) with chi=0 and om=2th=25; 65 frames measured in om (15-35) with chi=280, 2th=29 and phi=0 Crystal mounted in perfluoropolyetheroil	



**Table 2: Solution and refinement**

Structure solution program	'SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)'
Solution	direct methods
Refinement method	Full-matrix Least-Squares on F <sup>2</sup>
Extinction correction	SHELXL
Extinction coefficients	0.00004(4)
Hydrogen atoms	mixed
Weighting scheme	$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (P)^2 + P$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Data / restraints / parameters	1856 / 0 / 98
Data-to-parameter-ratio	18.9 : 1 (12.2 : 1 [F > 4 $\sigma$ (F)])
Final R indices [F > 4 $\sigma$ (F)]	R1 = 0.0554 , wR2 = 0.1560
R indices (all data)	R1 = 0.0815 , wR2 = 0.1743
Goodness-of-Fit on F <sup>2</sup>	1.055
Largest and mean $\Delta/\sigma$	0.001 0.000
Largest difference peak	1.602 eÅ <sup>-3</sup>
Largest difference hole	-1.381 eÅ <sup>-3</sup>
Refinement details	Program used 'SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)' CifRtf version used 2.0

**Table 3: Atomic coordinates (  $\times 10^4$  ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.**

	x	y	z	U(eq)
I(1)	8618.2(3)	5284.9(3)	833	72.4(3)
Cu(1)	7227.4(5)	4262.1(5)	384.9(3)	56.2(3)
O(1)	6667	7193(12)	833	302(16)
N(1)	6456(4)	4009(4)	-645(2)	65.7(14)
N(2)	6322(4)	4943(4)	-229(3)	73.6(16)
B(1)	6667	3333	-822(5)	65(3)
C(1)	6628(4)	4408(4)	-190(3)	62.4(16)
C(2)	6063(5)	4306(6)	-965(3)	83(2)
C(3)	5975(6)	4891(6)	-695(3)	88(2)
C(4)	6366(6)	5517(6)	171(3)	93(3)
C(5)	7126(15)	7882(14)	519(12)	260(14)
C(6)	6908(17)	8390(12)	572(11)	272(15)

**Table 4: Bond lengths [Å] and angles [°].**

I(1)-Cu(1)	2.5714(9)	I(1)-Cu(1A)	2.5714(9)
Cu(1)-C(1)	1.955(7)	Cu(1)-Cu(1B)	2.5756(13)
Cu(1)-Cu(1C)	2.5756(13)	Cu(1)-Cu(1A)	2.6116(15)
Cu(1)-Cu(1D)	2.9376(16)	O(1)-C(5)	1.384(19)
O(1)-C(5D)	1.383(19)	N(1)-C(1)	1.344(9)
N(1)-C(2)	1.378(9)	N(1)-B(1)	1.543(7)
N(2)-C(3)	1.350(10)	N(2)-C(1)	1.357(9)
N(2)-C(4)	1.455(11)	B(1)-N(1C)	1.543(7)
B(1)-N(1B)	1.543(7)	C(2)-C(3)	1.361(12)
C(5)-C(6)	1.19(2)	C(6)-C(6D)	1.56(4)
Cu(1)-I(1)-Cu(1A)	61.04(4)	C(1)-Cu(1)-I(1)	132.0(2)
C(1)-Cu(1)-Cu(1B)	73.5(2)	I(1)-Cu(1)-Cu(1B)	151.936(19)
C(1)-Cu(1)-Cu(1C)	111.0(2)	I(1)-Cu(1)-Cu(1C)	109.53(4)
Cu(1B)-Cu(1)-Cu(1C)	60.0	C(1)-Cu(1)-Cu(1A)	163.1(2)
I(1)-Cu(1)-Cu(1A)	59.482(18)	Cu(1B)-Cu(1)-Cu(1A)	93.055(11)
Cu(1C)-Cu(1)-Cu(1A)	68.98(3)	C(1)-Cu(1)-Cu(1D)	108.2(2)
I(1)-Cu(1)-Cu(1D)	99.27(4)	Cu(1B)-Cu(1)-Cu(1D)	56.09(3)
Cu(1C)-Cu(1)-Cu(1D)	85.86(2)	Cu(1A)-Cu(1)-Cu(1D)	54.93(4)
C(5)-O(1)-C(5D)	105(2)	C(1)-N(1)-C(2)	110.2(6)
C(1)-N(1)-B(1)	128.0(7)	C(2)-N(1)-B(1)	121.9(7)
C(3)-N(2)-C(1)	111.6(7)	C(3)-N(2)-C(4)	123.2(7)
C(1)-N(2)-C(4)	125.2(7)	N(1C)-B(1)-N(1B)	111.5(5)
N(1C)-B(1)-N(1)	111.5(5)	N(1B)-B(1)-N(1)	111.5(5)
N(1)-C(1)-N(2)	105.0(6)	N(1)-C(1)-Cu(1)	126.5(5)
N(2)-C(1)-Cu(1)	128.5(6)	C(3)-C(2)-N(1)	107.0(7)
N(2)-C(3)-C(2)	106.3(7)	C(6)-C(5)-O(1)	111(2)
C(5)-C(6)-C(6D)	104.1(18)		

**Symmetry operations used for equivalent atoms :**..A :  $y+1/3, x-1/3, -z+7/6-1$  ..B :  $-y+1, x-y, z$ ..C :  $-x+y+1, -x+1, z$ ..D :  $-x+1/3+1, -x+y+2/3, -z+7/6-1$

## 11. Daten zur Kristallstrukturanalyse von 31

**Table 1: Crystal data and data collection**

Operator	M. Suter	
Empirical formula	$C_{24} H_{34} B I N_4 Rh_2$	
Formula weight	722.08	
Crystal size	0.30 x 0.30 x 0.30 mm	
Crystal color and habit	yellow rhombus	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pbca	
Unit cell dimensions	a = 13.5891(10) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 13.4399(10) Å	$\beta = 90^\circ$
	c = 27.8106(19) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	5079.2(6) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Density (calculated)	1.889 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	2.535 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2832	
Diffractometer used	Siemens SMART Area-detector	
Radiation and wavelength	MoK $\alpha$ with $\lambda=0.71073$ Å	
Scan type	Hemisphere	
Temperature	193(2) K	
2 $\theta$ range for data collection	2.92 to 58.36°	
Index ranges	-17 $\leq$ h $\leq$ 17   -17 $\leq$ k $\leq$ 17   -29 $\leq$ l $\leq$ 35	
Reflections collected	28141	
Independent reflections	5469 ( $R_{int} = 0.0870$ )	
Observed reflections	3549 ( $F > 4\sigma(F)$ )	
Absorption correction	SADABS	
Max. and min. transmission	0.6946 and 0.5439	
Experimental details	1200 frames measured in phi (0-360) with chi=0 and om=2th=25; 65 frames measured in om (15-35) with chi=280, 2th=29 and phi=0 Crystal mounted in perfluoropolyetheroil	

**Table 2: Solution and refinement**

Structure solution program	'SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)'
Solution	direct methods
Refinement method	Full-matrix Least-Squares on F <sup>2</sup>
Hydrogen atoms	mixed
Weighting scheme	$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (P)^2 + P$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Data / restraints / parameters	5469 / 0 / 286
Data-to-parameter-ratio	19.1 : 1 (12.4 : 1 [F > 4σ(F)])
Final R indices [F > 4σ(F)]	R1 = 0.1217 , wR2 = 0.3104
R indices (all data)	R1 = 0.1686 , wR2 = 0.3352
Goodness-of-Fit on F <sup>2</sup>	1.081
Largest and mean Δ/σ	3.148 0.012
Largest difference peak	11.188 eÅ <sup>-3</sup>
Largest difference hole	-1.715 eÅ <sup>-3</sup>
Refinement details	Program used 'SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)' There is a very high amount of electronic density which cannot be assigned to a chemical element. The boron atom was held isotropic and assigned by chemical sense, because of the very small isotropic parameter. CifRtf version used 2.0

**Table 3: Atomic coordinates (  $\times 10^4$  ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.**

	x	y	z	U(eq)
I(1)	3859.6(10)	3123.1(9)	3268.6(5)	42.4(4)
Rh(1)	4670.5(10)	4537.5(10)	3828.6(5)	28.0(4)
Rh(2)	4958.6(10)	1537.9(10)	3543.5(6)	27.4(4)
N(1)	5364(10)	2871(11)	4506(5)	27(3)
N(2)	3842(11)	3262(12)	4625(6)	34(4)
N(3)	6629(10)	2941(10)	3813(6)	31(4)
N(4)	6590(11)	2652(12)	3034(6)	35(4)
B(1)	6309(9)	3061(9)	4265(5)	0(2)
C(1)	4193(17)	5740(15)	3358(8)	44(5)
C(2)	5081(17)	5435(17)	3199(7)	45(5)
C(3)	6008(17)	5980(02)	3318(12)	74(9)
C(4)	6126(19)	6296(18)	3885(9)	57(6)
C(5)	5603(14)	5578(14)	4199(6)	32(4)
C(6)	3950(02)	6655(18)	3641(9)	56(6)
C(7)	3911(15)	6474(15)	4200(7)	39(5)
C(8)	4616(17)	5647(13)	4359(8)	46(6)
C(9)	5862(14)	451(12)	3849(7)	33(4)
C(10)	5725(16)	239(14)	3337(8)	42(5)
C(11)	5090(18)	-595(17)	3170(9)	51(6)
C(12)	3975(17)	-324(19)	3110(10)	58(7)
C(13)	3682(15)	576(15)	3424(9)	43(5)
C(14)	3841(14)	638(14)	3903(8)	40(5)
C(15)	4300(02)	-189(18)	4204(9)	60(7)
C(16)	5392(17)	-106(16)	4250(9)	51(6)
C(17)	4645(13)	3520(14)	4359(7)	31(4)
C(18)	4985(15)	2245(15)	4843(7)	37(5)
C(19)	4021(14)	2478(13)	4924(7)	32(4)
C(20)	2900(15)	3733(15)	4555(9)	47(5)
C(21)	6151(12)	2411(11)	3451(6)	24(4)
C(22)	7323(16)	3535(15)	3585(8)	41(5)
C(23)	7342(14)	3377(14)	3113(8)	39(5)
C(24)	6322(19)	2327(16)	2581(7)	52(6)

**Table 4: Bond lengths [Å] and angles [°]:**

I(1)-Rh(1)	2.6931(19)	I(1)-Rh(2)	2.7118(18)
Rh(1)-C(17)	2.01(2)	Rh(1)-C(8)	2.10(2)
Rh(1)-C(5)	2.150(18)	Rh(1)-C(1)	2.18(2)
Rh(1)-C(2)	2.198(19)	Rh(2)-C(21)	2.017(16)
Rh(2)-C(9)	2.088(19)	Rh(2)-C(10)	2.113(18)
Rh(2)-C(14)	2.183(18)	Rh(2)-C(13)	2.189(18)
N(1)-C(18)	1.36(2)	N(1)-C(17)	1.37(2)
N(1)-B(1)	1.471(18)	N(2)-C(17)	1.36(2)
N(2)-C(19)	1.36(2)	N(2)-C(20)	1.44(2)
N(3)-B(1)	1.34(2)	N(3)-C(22)	1.39(2)
N(3)-C(21)	1.39(2)	N(4)-C(21)	1.34(2)
N(4)-C(24)	1.38(3)	N(4)-C(23)	1.43(2)
C(1)-C(2)	1.35(3)	C(1)-C(6)	1.50(3)
C(2)-C(3)	1.50(3)	C(3)-C(4)	1.64(4)
C(4)-C(5)	1.48(3)	C(5)-C(8)	1.41(3)
C(6)-C(7)	1.57(3)	C(7)-C(8)	1.53(3)
C(9)-C(10)	1.47(3)	C(9)-C(16)	1.49(3)
C(10)-C(11)	1.49(3)	C(11)-C(12)	1.57(3)
C(12)-C(13)	1.54(3)	C(13)-C(14)	1.35(3)
C(14)-C(15)	1.53(3)	C(15)-C(16)	1.49(3)
C(18)-C(19)	1.37(3)	C(22)-C(23)	1.33(3)
Rh(1)-I(1)-Rh(2)	99.56(6)	C(17)-Rh(1)-C(8)	88.1(7)
C(17)-Rh(1)-C(5)	95.8(7)	C(8)-Rh(1)-C(5)	38.9(8)
C(17)-Rh(1)-C(1)	160.0(8)	C(8)-Rh(1)-C(1)	83.4(8)
C(5)-Rh(1)-C(1)	88.9(8)	C(17)-Rh(1)-C(2)	164.0(8)
C(8)-Rh(1)-C(2)	100.3(9)	C(5)-Rh(1)-C(2)	82.9(8)
C(1)-Rh(1)-C(2)	35.9(8)	C(17)-Rh(1)-I(1)	86.4(5)
C(8)-Rh(1)-I(1)	153.3(6)	C(5)-Rh(1)-I(1)	167.8(5)
C(1)-Rh(1)-I(1)	93.1(6)	C(2)-Rh(1)-I(1)	91.7(6)
C(21)-Rh(2)-C(9)	89.2(7)	C(21)-Rh(2)-C(10)	92.9(7)
C(9)-Rh(2)-C(10)	40.8(8)	C(21)-Rh(2)-C(14)	160.0(8)
C(9)-Rh(2)-C(14)	80.5(7)	C(10)-Rh(2)-C(14)	90.6(8)
C(21)-Rh(2)-C(13)	163.9(8)	C(9)-Rh(2)-C(13)	96.6(8)
C(10)-Rh(2)-C(13)	82.0(8)	C(14)-Rh(2)-C(13)	36.0(8)
C(21)-Rh(2)-I(1)	87.1(4)	C(9)-Rh(2)-I(1)	171.0(5)
C(10)-Rh(2)-I(1)	147.6(6)	C(14)-Rh(2)-I(1)	100.4(5)
C(13)-Rh(2)-I(1)	89.1(6)	C(18)-N(1)-C(17)	109.2(15)
C(18)-N(1)-B(1)	138.7(15)	C(17)-N(1)-B(1)	112.1(13)
C(17)-N(2)-C(19)	112.6(16)	C(17)-N(2)-C(20)	121.8(17)
C(19)-N(2)-C(20)	125.4(16)	B(1)-N(3)-C(22)	125.4(15)
B(1)-N(3)-C(21)	126.0(14)	C(22)-N(3)-C(21)	106.3(16)
C(21)-N(4)-C(24)	126.3(16)	C(21)-N(4)-C(23)	110.4(16)
C(24)-N(4)-C(23)	123.1(17)	N(3)-B(1)-N(1)	133.6(12)
C(2)-C(1)-C(6)	129(2)	C(2)-C(1)-Rh(1)	72.8(12)
C(6)-C(1)-Rh(1)	111.1(15)	C(1)-C(2)-C(3)	122(2)
C(1)-C(2)-Rh(1)	71.3(12)	C(3)-C(2)-Rh(1)	107.9(16)
C(2)-C(3)-C(4)	115(2)	C(5)-C(4)-C(3)	110.7(19)
C(8)-C(5)-C(4)	126.6(18)	C(8)-C(5)-Rh(1)	68.6(11)

**Table 4. (continued)**

---

C(4)-C(5)-Rh(1)	115.0(14)	C(1)-C(6)-C(7)	113.5(19)
C(8)-C(7)-C(6)	112.2(19)	C(5)-C(8)-C(7)	123.3(18)
C(5)-C(8)-Rh(1)	72.6(13)	C(7)-C(8)-Rh(1)	109.5(13)
C(10)-C(9)-C(16)	125.2(18)	C(10)-C(9)-Rh(2)	70.5(11)
C(16)-C(9)-Rh(2)	113.9(14)	C(9)-C(10)-C(11)	121.6(19)
C(9)-C(10)-Rh(2)	68.7(10)	C(11)-C(10)-Rh(2)	115.0(15)
C(10)-C(11)-C(12)	114.7(18)	C(13)-C(12)-C(11)	111.8(18)
C(14)-C(13)-C(12)	124(2)	C(14)-C(13)-Rh(2)	71.8(11)
C(12)-C(13)-Rh(2)	110.1(14)	C(13)-C(14)-C(15)	124(2)
C(13)-C(14)-Rh(2)	72.3(11)	C(15)-C(14)-Rh(2)	111.6(14)
C(16)-C(15)-C(14)	113.6(17)	C(9)-C(16)-C(15)	113.6(19)
N(2)-C(17)-N(1)	104.3(16)	N(2)-C(17)-Rh(1)	125.7(14)
N(1)-C(17)-Rh(1)	129.7(13)	N(1)-C(18)-C(19)	109.6(17)
N(2)-C(19)-C(18)	104.3(16)	N(4)-C(21)-N(3)	107.0(14)
N(4)-C(21)-Rh(2)	127.4(13)	N(3)-C(21)-Rh(2)	125.4(13)
C(23)-C(22)-N(3)	111.8(17)	C(22)-C(23)-N(4)	104.4(16)

---

## 12. Daten zur Kristallstrukturanalyse von 35 (CCDC-147029)

**Table 1: Crystal data and data collection**

Operator	M. Suter	
Empirical formula	$C_{30} H_{44} B_3 Co F_4 N_{12} O$	
Formula weight	756.13	
Crystal size	0.10 x 0.10 x 0.10 mm	
Crystal color and habit	yellow prism	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	$a = 13.5392(17) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 14.1622(18) \text{ \AA}$	$\beta = 103.667(2)^\circ$
	$c = 19.503(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$3633.7(8) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.382 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.537 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1576	
Diffractometer used	Siemens SMART Area-detector	
Radiation and wavelength	MoK $\alpha$ with $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$	
Scan type	Hemisphere	
Temperature	193(2) K	
2 $\theta$ range for data collection	3.10 to 47.64°	
Index ranges	$-15 \leq h \leq 15$ $-16 \leq k \leq 16$ $-21 \leq l \leq 21$	
Reflections collected	16321	
Independent reflections	5223 ( $R_{int} = 0.0539$ )	
Observed reflections	2766 ( $F > 4\sigma(F)$ )	
Absorption correction	0.7573	
Max. and min. transmission	0.9483 and 0.9487	
Experimental details	1200 frames measured in phi (0-360) with chi=0 and om=2th=25; 65 frames measured in om (15-35) with chi=280, 2th=29 and phi=0 Crystal mounted in perfluoropolyetheroil	



**Table 2: Solution and refinement**

Structure solution program	'SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)'
Solution	heavy-atom-method
Refinement method	Full-matrix Least-Squares on F <sup>2</sup>
Hydrogen atoms	mixed
Weighting scheme	$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (P)^2 + P$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Data / restraints / parameters	5223 / 0 / 505
Data-to-parameter-ratio	10.3 : 1 (5.5 : 1 [F > 4σ(F)])
Final R indices [F > 4σ(F)]	R1 = 0.0665 , wR2 = 0.1702
R indices (all data)	R1 = 0.1249 , wR2 = 0.2050
Goodness-of-Fit on F <sup>2</sup>	0.950
Largest and mean Δ/σ	0.026 0.001
Largest difference peak	1.053 eÅ <sup>-3</sup>
Largest difference hole	-0.319 eÅ <sup>-3</sup>
Refinement details	Program used 'SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)' The Hydrogens attached to the wateroxygen could not be located by diffmap CifRtf version used 2.0

### 13. Daten zur Kristallstrukturanalyse von 53 (CCDC-147078)

**Table 1: Crystal data and data collection**

Operator	T. Seifert	
Empirical formula	$C_{25}H_{19}N_3O_9W$	
Formula weight	689.28	
Crystal size	0.30 x 0.20 x 0.10 mm	
Crystal color and habit	colorless prism	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	$a = 12.851(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 90.00^\circ$
	$b = 9.827(2) \text{ \AA}$	$\beta = 99.922(9)^\circ$
	$c = 20.031(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 90.00^\circ$
Volume	$2491.9(9) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.837 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	4.695 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1344	
Diffractometer used	Siemens SMART Area-detector	
Radiation and wavelength	MoK $\alpha$ with $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$	
Scan type	Hemisphere	
Temperature	193 K	
2 $\theta$ range for data collection	13.62 to 52.74°	
Index ranges	$-15 \leq h \leq 12$ $-12 \leq k \leq 12$ $-24 \leq l \leq 24$	
Reflections collected	13580	
Independent reflections	3936 ( $R_{\text{int}} = 0.0366$ )	
Observed reflections	3505 ( $F > 4\sigma(F)$ )	
Absorption correction	SADABS	
Max. and min. transmission	0.6510 and 0.3332	
Experimental details	1200 frames measured in phi (0-360) with chi=0 and om=2th=25; 65 frames measured in om (15-35) with chi=280, 2th=29 and phi=0 Crystal mounted in perfluoropolyether oil.	

**Table 2: Solution and refinement**

Structure solution program	'SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)'
Solution	direct methods
Refinement method	Full-matrix Least-Squares on F <sup>2</sup>
Hydrogen atoms	mixed
Weighting scheme	$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (P)^2 + P$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Data / restraints / parameters	3936 / 0 / 352
Data-to-parameter-ratio	11.2 : 1 (10.0 : 1 [F > 4σ(F)])
Final R indices [F > 4σ(F)]	R1 = 0.0241 , wR2 = 0.0580
R indices (all data)	R1 = 0.0294 , wR2 = 0.0604
Goodness-of-Fit on F <sup>2</sup>	1.068
Largest and mean Δ/σ	0.001 0.000
Largest difference peak	1.076 eÅ <sup>-3</sup>
Largest difference hole	-1.270 eÅ <sup>-3</sup>
Refinement details	Program used 'SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)' CifRtf version used 2.0

## 14. Daten zur Kristallstrukturanalyse von 54 (CCDC-147079)

**Table 1: Crystal data and data collection**

Operator	J. Knizek	
Empirical formula	$C_{28}H_{25}N_3O_{11}W$	
Formula weight	763.36	
Crystal size	0.30 x 0.30 x 0.20 mm	
Crystal color and habit	slightly yellow prism	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	$a = 9.6932(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 65.83^\circ$
	$b = 13.3498(2) \text{ \AA}$	$\beta = 73.200(1)^\circ$
	$c = 13.43100(10) \text{ \AA}$	$\gamma = 83.360(1)^\circ$
Volume	$1517.91(4) \text{ \AA}^3$	
Z	2	
Density (calculated)	$1.670 \text{ Mg/m}^3$	
Absorption coefficient	$3.868 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	752	
Diffractometer used	Siemens SMART Area-detector	
Radiation and wavelength	MoK $\alpha$ with $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$	
Scan type	Hemisphere	
Temperature	183(2) K	
2 $\theta$ range for data collection	3.34 to 58.32°	
Index ranges	$-12 \leq h \leq 12$ $-16 \leq k \leq 16$ $-18 \leq l \leq 11$	
Reflections collected	8909	
Independent reflections	4785 ( $R_{\text{int}} = 0.0136$ )	
Observed reflections	4483 ( $F > 4\sigma(F)$ )	
Absorption correction	SADABS	
Max. and min. transmission	0.5118 and 0.3899	
Experimental details	1200 frames measured in phi (0-360) with chi=0 and om=2th=25; 65 frames measured in om (15-35) with chi=280, 2th=29 and phi=0 Crystal mounted in perfluoropolyetheroil	

**Table 2: Solution and refinement**

Structure solution program	'SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)'
Solution	heavy-atom-method
Refinement method	Full-matrix Least-Squares on F <sup>2</sup>
Hydrogen atoms	mixed
Weighting scheme	$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (P)^2 + P$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Data / restraints / parameters	4785 / 0 / 396
Data-to-parameter-ratio	12.1 : 1 (11.3 : 1 [F > 4σ(F)])
Final R indices [F > 4σ(F)]	R1 = 0.0217 , wR2 = 0.0541
R indices (all data)	R1 = 0.0243 , wR2 = 0.0552
Goodness-of-Fit on F <sup>2</sup>	1.085
Largest and mean Δ/σ	0.007 0.000
Largest difference peak	0.839 eÅ <sup>-3</sup>
Largest difference hole	-1.317 eÅ <sup>-3</sup>
Refinement details	Program used 'SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)' Hydrogen atoms H1 and H1 were found by diffmap and refined freely. CifRtf version used 2.0

## 15. Daten zur Kristallstrukturanalyse von AM (CCDC-147027)

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	Fraenkl2 Beck M2145 8/99	
Empirical formula	C12 H30 I2 P2 Pd	
Formula weight	596.50	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P21/c	
Unit cell dimensions	a = 17.726(4) Å	alpha = 90 °
	b = 8.116(2) Å	beta = 113.35(3) °
	c = 15.569(6) Å	gamma = 90 °
Volume	2056.4(10) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.927 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	4.045 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1136	
Crystal size	0.53 x 0.40 x 0.20 mm	
Theta range for data collection	2.50 to 23.98 deg.	
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 18, -7 ≤ k ≤ 9, -14 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected	3379	
Independent reflections	3212 [R(int) = 0.0407]	
Absorption correction	Semi-empirical from psi-scans	
Max. and min. transmission	0.9986 and 0.8637	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	3212 / 0 / 163	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.158	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0352, wR2 = 0.0843	
R indices (all data)	R1 = 0.0461, wR2 = 0.1017	
Largest diff. peak and hole	1.106 and -0.851 e.Å <sup>-3</sup>	

## 16. Daten zur Kristallstrukturanalyse von AN

**Table 1: Crystal data and data collection**

Operator	M. Warchhold	
Empirical formula	$C_{36} H_{30} Au I P_2$	
Formula weight	848.41	
Crystal size	0.30 x 0.20 x 0.10 mm	
Crystal color and habit	colorless prism	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	$a = 24.9744(16) \text{ \AA}$	$\alpha = 90.00^\circ$
	$b = 9.1114(6) \text{ \AA}$	$\beta = 117.343(1)^\circ$
	$c = 15.2901(10) \text{ \AA}$	$\gamma = 90.00^\circ$
Volume	$3090.6(3) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.823 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	5.887 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1632	
Diffractometer used	Siemens SMART Area-detector	
Radiation and wavelength	MoK $\alpha$ with $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$	
Scan type	Hemisphere	
Temperature	193 K	
2 $\theta$ range for data collection	3.68 to 57.96°	
Index ranges	$-31 \leq h \leq 31$ $-11 \leq k \leq 11$ $-17 \leq l \leq 19$	
Reflections collected	8625	
Independent reflections	2987 ( $R_{\text{int}} = 0.0613$ )	
Observed reflections	2829 ( $F > 4\sigma(F)$ )	
Absorption correction	SADABS	
Max. and min. transmission	0.5906 and 0.2712	
Experimental details	1200 frames measured in phi (0-360) with chi=0 and om=2th=25; 65 frames measured in om (15-35) with chi=280, 2th=29 and phi=0 Crystal mounted in perfluoropolyetheroil	

**Table 2: Solution and refinement**

Structure solution program	'SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)'
Solution	direct methods
Refinement method	Full-matrix Least-Squares on F <sup>2</sup>
Hydrogen atoms	mixed
Weighting scheme	$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (P)^2 + P$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Data / restraints / parameters	2987 / 0 / 182
Data-to-parameter-ratio	16.4 : 1 (15.5 : 1 [F > 4σ(F)])
Final R indices [F > 4σ(F)]	R1 = 0.0470 , wR2 = 0.1170
R indices (all data)	R1 = 0.0500 , wR2 = 0.1230
Goodness-of-Fit on F <sup>2</sup>	1.070
Largest and mean Δ/σ	0.001 0.000
Largest difference peak	2.291 eÅ <sup>-3</sup>
Largest difference hole	-3.927 eÅ <sup>-3</sup>
Refinement details	Program used 'SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)' CifRtf version used 2.0



**Table 3: Atomic coordinates (  $\times 10^4$  ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.**

	x	y	z	U(eq)
Au(1)	0	9024.6(3)	2500	19.2(1)
I(1)	0	5996.7(5)	2500	35.7(2)
P(1)	944.3(6)	10068.0(13)	2961.5(10)	19.0(3)
C(1)	906(2)	11325(6)	2017(4)	20.4(10)
C(2)	944(3)	12840(7)	2145(5)	29.4(13)
C(3)	847(3)	13736(7)	1353(6)	35.6(15)
C(4)	723(3)	13204(7)	448(5)	34.7(15)
C(5)	685(3)	11663(8)	315(5)	35.2(15)
C(6)	770(3)	10749(7)	1085(5)	32.4(15)
C(7)	1192(3)	11183(5)	4072(4)	19.5(11)
C(8)	764(3)	11974(6)	4210(5)	29.6(13)
C(9)	937(3)	12816(7)	5059(6)	34.4(15)
C(10)	1531(3)	12874(7)	5753(5)	35.7(14)
C(11)	1960(3)	12109(8)	5613(5)	38.6(15)
C(12)	1792(3)	11275(7)	4772(5)	30.4(13)
C(13)	1582(3)	8881(5)	3200(5)	23.0(12)
C(14)	2066(3)	9351(8)	3048(5)	35.8(15)
C(15)	2552(3)	8418(10)	3281(6)	43.0(17)
C(16)	2558(3)	7037(9)	3650(6)	47(2)
C(17)	2080(3)	6564(8)	3773(6)	42.2(17)
C(18)	1587(3)	7477(6)	3551(6)	31.6(16)

**Table 4: Bond lengths [Å] and angles [°]:**

Au(1)-P(1)	2.3312(13)	Au(1)-P(1A)	2.3312(13)
Au(1)-I(1)	2.7588(6)	P(1)-C(1)	1.812(6)
P(1)-C(13)	1.818(6)	P(1)-C(7)	1.825(6)
C(1)-C(2)	1.391(8)	C(1)-C(6)	1.406(9)
C(2)-C(3)	1.386(10)	C(3)-C(4)	1.361(11)
C(4)-C(5)	1.416(11)	C(5)-C(6)	1.376(10)
C(7)-C(12)	1.388(8)	C(7)-C(8)	1.383(8)
C(8)-C(9)	1.395(9)	C(9)-C(10)	1.372(10)
C(10)-C(11)	1.376(11)	C(11)-C(12)	1.382(9)
C(13)-C(18)	1.386(8)	C(13)-C(14)	1.398(10)
C(14)-C(15)	1.387(9)	C(15)-C(16)	1.375(13)
C(16)-C(17)	1.362(12)	C(17)-C(18)	1.394(9)
P(1)-Au(1)-P(1A)	131.86(6)	P(1)-Au(1)-I(1)	114.07(3)
P(1A)-Au(1)-I(1)	114.07(3)	C(1)-P(1)-C(13)	104.8(3)
C(1)-P(1)-C(7)	105.1(2)	C(13)-P(1)-C(7)	104.7(3)
C(1)-P(1)-Au(1)	109.95(18)	C(13)-P(1)-Au(1)	119.30(19)
C(7)-P(1)-Au(1)	111.86(19)	C(2)-C(1)-C(6)	118.8(6)
C(2)-C(1)-P(1)	122.7(5)	C(6)-C(1)-P(1)	118.2(5)
C(3)-C(2)-C(1)	119.2(6)	C(4)-C(3)-C(2)	123.0(6)
C(3)-C(4)-C(5)	117.9(6)	C(6)-C(5)-C(4)	120.2(6)
C(5)-C(6)-C(1)	120.8(6)	C(12)-C(7)-C(8)	119.1(5)
C(12)-C(7)-P(1)	122.4(5)	C(8)-C(7)-P(1)	118.5(4)
C(7)-C(8)-C(9)	119.9(6)	C(10)-C(9)-C(8)	120.2(6)
C(9)-C(10)-C(11)	120.2(6)	C(10)-C(11)-C(12)	119.9(6)
C(7)-C(12)-C(11)	120.6(6)	C(18)-C(13)-C(14)	119.6(6)
C(18)-C(13)-P(1)	118.5(5)	C(14)-C(13)-P(1)	121.9(4)
C(15)-C(14)-C(13)	119.3(7)	C(16)-C(15)-C(14)	120.7(7)
C(15)-C(16)-C(17)	120.0(6)	C(16)-C(17)-C(18)	120.8(7)
C(13)-C(18)-C(17)	119.6(7)		

**Symmetry operations used for equivalent atoms :**

..A : -x, y, -z+1/2

# Lebenslauf

## Angaben zur Person

---

Name	Robert Holger Fränkel
Geburtsdatum und -ort	13. Oktober 1972 in Stuttgart
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch

## Ausbildung

---

1979 - 1983	Grundschule Vaterstetten
1983 - 1992	Gymnasium Vaterstetten <b>Allgemeine Hochschulreife</b> am 8. Juli 1992
1992	<b>Beginn des Studiums der Chemie (Diplom)</b> an der LMU München Stipendium während des gesamten Studiums durch die Bayerische Begabtenförderung
1995	<b>Vordiplom</b> nach dem 5. Fachsemester am 11. Mai 1995
1998	Abschluss des Studiums mit dem <b>Hauptdiplom</b> und der Anfertigung der Diplomarbeit unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. W. Beck am 18. März 1998
April 1998-Oktober 2000	Anfertigung der <b>Dissertation</b> unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. W. P. Fehlhammer  seit dem 1. November 1998 Promotions-Stipendiat der Studienstiftung des deutschen Volkes

## Berufstätigkeit

---

bis zum 31. 11. 1999 wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie der LMU München

seit dem 01. 01. 2000 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Deutschen Museum München