

---

*NHC-stabilisierte Nickel-Komplexe*  
*in der stöchiometrischen und katalytischen*  
*Element-Element-Bindungsaktivierung*

---

Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades  
der  
Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von  
**Diplom Chemiker Thomas Zell**  
aus Weingarten

Würzburg 2011



Eingereicht am:

Bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter: Prof. Dr. Udo Radius
  2. Gutachter: Prof. Dr. Holger Braunschweig
- der Dissertation.

1. Prüfer: Prof. Dr. Udo Radius
  2. Prüfer: Prof. Dr. Holger Braunschweig
  3. Prüfer:
- des öffentlichen Promotionskolloquiums.

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums:

Doktorurkunde ausgehändigt am:





Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von November 2007 bis März 2009 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe (TH) und in der Zeit von April 2009 bis April 2011 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter Anleitung von Prof. Dr. Udo Radius durchgeführt.



*Meiner Tochter Alysha gewidmet.*



We must make things as simple as possible - but not simpler.

*Albert Einstein (\* 14. März 1879, † 18. April 1955)*

I can accept failure, everyone fails at something. But I can't accept not trying.

*Michael Jordan (\* 17. Februar 1963)*



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Geschichtliche Entwicklung der Chemie N-Heterocyclischer Carbene (NHCs) . . . . .	1
1.2	Verschiedene NHC-Ligandklassen . . . . .	5
1.3	Der Einsatz von NHCs in der Organo-Katalyse . . . . .	7
1.4	Die Bindungssituation von NHCs in Übergangsmetall-Komplexen . .	10
1.5	NHC-stabilisierte Übergangsmetall-Komplexe . . . . .	13
1.6	Vorarbeiten im Arbeitskreis . . . . .	14
<b>2</b>	<b>Aufgabenstellung</b>	<b>18</b>
<b>3</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse</b>	<b>19</b>
3.1	Stöchiometrische und katalytische Bindungsaktivierungen von Aryl-, Alkyl- und Carbonsäure-Halogeniden . . . . .	19
3.1.1	Kreuzkupplungsreaktionen von Arylhalogeniden . . . . .	19
3.1.2	Kreuzkupplungsreaktionen von Arylchloriden . . . . .	21
3.1.3	Reaktivität von $[\text{Ni}_2(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ <b>A</b> gegenüber Arylchloriden	24
3.1.4	$[\text{Ni}_2(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ <b>A</b> -katalysierte Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktionen von Arylchloriden mit Phenylboronsäure . . . . .	39
3.1.5	$[\text{Ni}_2(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ <b>A</b> -katalysierte Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktionen von Arylbromiden mit Phenylboronsäure . . . . .	44
3.1.6	Reaktivität von $[\text{Ni}_2(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ <b>A</b> gegenüber Arylbromiden	47
3.1.7	Nickel-vermittelte Homokupplungsreaktionen von Arylhalogeniden . . . . .	56
3.1.8	$[\text{Ni}_2(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ <b>A</b> -katalysierte Homokupplungsreaktion von Brombenzol . . . . .	57

3.1.9	Vergleich der Reaktivitäten von $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ <b>A</b> gegenüber Fluor-, Chlor-, Brom- und Iodbenzol in stöchiometrischen Reaktion . . . . .	59
3.1.10	Kreuzkupplungsreaktionen von Alkylhalogeniden . . . . .	61
3.1.11	Reaktivität von $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ <b>A</b> gegenüber Alkylchloriden und -bromiden . . . . .	64
3.1.12	$[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ <b>A</b> -katalysierte Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktion von Benzylchlorid und -bromid mit Phenylboronsäure . . . . .	68
3.1.13	Acyl-Halogenido-Komplexe - Intermediate carbonylativer Kreuzkupplungsreaktionen . . . . .	72
3.1.14	Reaktivität von $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ <b>A</b> gegenüber Carbonsäurehalogeniden . . . . .	74
3.2	Stöchiometrische und katalytische Aktivierung von Heteroallenen . .	83
3.2.1	Zyklotrimerisierungsreaktionen von organischen Isocyanaten .	83
3.2.2	$[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ <b>A</b> -katalysierte Zyklotrimerisierung von organischen Isocyanaten . . . . .	88
3.2.3	Reaktivität von $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ <b>A</b> gegenüber organischen Isocyanaten in stöchiometrischen Reaktionen . . . . .	90
3.2.4	Die Bildung von Nickel-Ureato-Komplexen . . . . .	98
3.2.5	Verschiedene Nickel-Komplexe in der Zyklotrimerisierung organischer Isocyanate . . . . .	103
3.2.6	NHC-katalysierte Zyklotrimerisierung von organischen Isocyanaten . . . . .	108
3.2.7	Reaktivität von $\{\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im}\}$ gegenüber organischen Isocyanaten in stöchiometrischen Reaktionen . . . . .	109
3.2.8	Die Rolle von $\{\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im}\}\cdot\text{PhCH}_2\text{NCO}$ <b>39</b> in der katalytischen Zyklotrimerisierung organischer Isocyanate . . . . .	113



3.2.9	Kinetische Untersuchungen von $[\text{Ni}_2(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ <b>A</b> und $\{\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im}\}$ -katalysierten Zyklotrimerisierungen von organischer Isocyanate . . . . .	115
3.2.10	Schlussfolgerungen für den Mechanismus der <b>A</b> -katalysierten Trimerisierung . . . . .	126
3.2.11	Reaktivität von $[\text{Ni}_2(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ <b>A</b> gegenüber Heterothioallen . . . . .	130
3.3	Stöchiometrische und katalytische Aktivierung von Element-Wasserstoff-Bindungen . . . . .	136
3.3.1	Untersuchungen zur Si-H-Aktivierung von Hydrosilanen . . . . .	136
3.3.2	Übersicht zur Reaktivität von $[\text{Ni}_2(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ <b>A</b> gegenüber Hydrosilanen . . . . .	138
3.3.3	Bildung der Nickel-Hydrido-Silyl-Komplexe . . . . .	139
3.3.4	Bildung der Nickel-Bis(silyl)-Komplexe . . . . .	154
3.3.5	Untersuchungen zur Si-Si-Bindungsaktivierung von Disilanen . . . . .	163
3.3.6	Untersuchungen zur Dehydrokupplung von Hydrosilanen zu Disilanen . . . . .	163
3.3.7	$[\text{Ni}_2(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ <b>A</b> -katalysierte H-D-Isotopen-Austausch-Reaktionen . . . . .	166
3.3.8	Übergangsmetall-katalysierte Hydrosilylierungsreaktionen . . . . .	177
3.3.9	Mechanistische Aspekte von Übergangsmetall-katalysierten Hydrosilylierungsreaktionen . . . . .	178
3.3.10	$[\text{Ni}_2(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ <b>A</b> -katalysierte Hydrosilylierungsreaktionen . . . . .	180
3.3.11	Übergangsmetall-Phosphanido-Komplexe . . . . .	189
3.3.12	Reaktivität von $[\text{Ni}_2(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ <b>A</b> gegenüber sekundären Phosphanen . . . . .	191
3.3.13	Synthese und Charakterisierung von $\eta^2$ -gebundenen Keton-Komplexen . . . . .	198

3.3.14	Untersuchung zur photolytischen Stabilität der $\eta^2$ -gebundenen Keton-Komplexe . . . . .	203
3.3.15	Untersuchungen zur stöchiometrischen Bindungsinsertion von organischen Ketonen in Nickel-Wasserstoff-, Nickel-Silizium- und Nickel-Phosphor-Bindungen . . . . .	205
3.4	Aktivierung von weißem Phosphor . . . . .	210
3.4.1	Aktivierung von weißem Phosphor durch Übergangsmetall-Komplexe . . . . .	210
3.4.2	Reaktivität von $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ <b>A</b> gegenüber weißem Phosphor . . . . .	212
<b>4</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>218</b>
4.1	Allgemeine Bemerkungen . . . . .	218
4.1.1	Arbeitstechnik . . . . .	218
4.1.2	Lösungsmittel . . . . .	218
4.1.3	Startmaterialien . . . . .	219
4.1.4	Analytische Methoden . . . . .	219
4.1.5	Spektroskopische Untersuchungen . . . . .	220
4.1.6	Bemerkung zur Auswertung von Massenspektren . . . . .	221
4.1.7	Bemerkung zur Auswertung von IR-Spektren . . . . .	222
4.1.8	Bemerkung zur Auswertung von NMR-Spektren . . . . .	222
4.2	Darstellungen der Ausgangsverbindungen . . . . .	222
4.2.1	Eduktsynthesen nach Literaturvorschrift . . . . .	222
4.2.2	Modifizierte Synthesevorschriften . . . . .	223
4.3	Experimente zur stöchiometrischen und katalytischen Aktivierung von Kohlenstoff-Halogen-Bindungen . . . . .	226
4.3.1	Darstellungen von Produkten einer C-Cl-Bindungsaktivierung von Arylchloriden . . . . .	226
4.3.2	Experimente zur $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ <b>A</b> -katalysierten Suzuki-Miyaura-Kupplung von Arylchloriden mit Phenylboronsäure .	238

4.3.3	Experiment zur $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ A-katalysierte Suzuki-Miyaura-Kupplung von 4-Bromtoluol mit Phenylboronsäure . . . . .	239
4.3.4	Darstellungen von Produkten einer C-Br-Bindungsaktivierung von Arylbromiden . . . . .	240
4.3.5	Experimente zur $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ A-katalysierten reduktiven Homokupplung von Brombenzol . . . . .	248
4.3.6	Darstellung der C-X-Bindungsaktivierungsprodukte von Benzylchlorid und -bromid . . . . .	249
4.3.7	Experimente zur $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ A-katalysierten Suzuki-Miyaura-Kupplung von Benzylchlorid bzw. -bromid mit Phenylboronsäure . . . . .	251
4.3.8	Darstellung der C-X-Bindungsaktivierungsprodukte von Carbonsäurechloriden und Benzoylbromid . . . . .	252
4.4	Experimente zur stöchiometrischen und katalytischen Aktivierung von Heteroallen . . . . .	257
4.4.1	Experimente zur $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ A-katalysierten Zyklotrimerisierung von organischen Isocyanaten . . . . .	257
4.4.2	Darstellungen von NHC-stabilisierten Nickel- $\eta^2$ -Isocyanat-Komplexen . . . . .	262
4.4.3	Darstellungen von fünfgliedrigen NHC-stabilisierten Nickel-Di(isocyanat)-Komplexen . . . . .	264
4.4.4	Darstellung eines NHC-stabilisierten Nickel-Ureato-Komplexes	267
4.4.5	Experimente zur Untersuchung verschiedener Nickel-Komplexe in der katalytischen Zyklotrimerisierung organischer Isocyanate . . . . .	268
4.4.6	Experimente zur $\{\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im}\}$ -katalysierten Zyklotrimerisierung von organischen Isocyanaten . . . . .	270
4.4.7	Darstellung des NHC-Isocyanat-Additionsproduktes . . . . .	272

4.4.8	Experimente zur Untersuchung von $\{(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{PhCH}_2\text{NCO}\}$ in der katalytischen Zyklotrimerisierung organischer Isocyanate .	273
4.4.9	Darstellungen der Thioheteroallen-Verbindungen . . . . .	274
4.5	Experimente zur stöchiometrischen und katalytischen Aktivierung von Element-Wasserstoff-Bindungen . . . . .	277
4.5.1	Darstellung der Hydrido-Silyl-Komplexe . . . . .	277
4.5.2	Darstellung der Bis(silyl)-Komplexe . . . . .	281
4.5.3	Experimente zur Reaktivität von $[\text{Ni}_2(i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ <b>A</b> gegenüber verschiedenen Disilanen . . . . .	283
4.5.4	Experimente zur $[\text{Ni}_2(i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ <b>A</b> -katalysierten Dehydrokupplung von verschiedenen Hydrosilanen zu den entsprechenden Disilanen . . . . .	284
4.5.5	Experimente zur $[\text{Ni}_2(i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ <b>A</b> -katalysierten H-D-Isotopen-Austauschreaktion zwischen $\text{C}_6\text{D}_6$ und $\text{HSiEt}_3$ . . . .	285
4.5.6	Experimente zu $[\text{Ni}_2(i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ <b>A</b> -katalysierten Transfer-Deuterierungsreaktionen . . . . .	287
4.5.7	Experimente zur $[\text{Ni}_2(i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ <b>A</b> -katalysierten Hydrosilylierungsreaktionen . . . . .	288
4.5.8	Experiment zur H-P-Bindungsaktivierung von Diphenylphosphan . . . . .	294
4.5.9	Experiment zur $[\text{Ni}_2(i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ <b>A</b> -katalysierten Dehydrokupplung von Diphenylphosphan zu Tetraphenyldiphosphan .	296
4.5.10	Experiment zur $[\text{Ni}_2(i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ <b>A</b> -katalysierten Hydrophosphanierung von Aceton mit Diphenylphosphan . . . . .	296
4.5.11	Darstellungen von $\eta^2$ -Keton-Komplexen . . . . .	297
4.5.12	Experimente zur Untersuchung der photolytischen Stabilität von $\eta^2$ -Keton-Komplexen . . . . .	299

4.5.13	Experimente zu Untersuchungen zur stöchiometrischen Bindungsinsertion von organischen Ketonen in Nickel-Wasserstoff-, Nickel-Silizium- und Nickel-Phosphor-Bindungen	301
4.6	Umsetzung von <b>A</b> mit weißem Phosphor	303
<b>5</b>	<b>Kristallographischer Teil</b>	<b>305</b>
5.1	Allgemeine Bemerkungen	305
5.2	Einkristall-Strukturanalysen	306
5.3	Kristallographische Daten (CCDC-Nummern)	308
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>336</b>
<b>7</b>	<b>Summary</b>	<b>347</b>
<b>8</b>	<b>Anhang</b>	<b>358</b>
8.1	Liste der nummerierten Verbindungen	358
8.2	Verwendete Abkürzungen: Verbindungen und Substituenten	361
8.3	Verwendete Abkürzungen: Carben-Liganden	361
8.4	Verwendete Abkürzungen: Phosphan-Liganden	362
8.5	Verwendete Abkürzungen: Sonstige Liganden	362
8.6	Verwendete Abkürzungen: Analytik	363
8.7	Verwendete Abkürzungen: Sonstiges	364
8.8	Häufig detektierte Fragmente bei der Massenspektrometrie mit berechnetem Isotopenmuster	366
8.9	Kinetische Berechnungen	370
8.9.1	Verwendete Abkürzungen	370
8.9.2	[Ni <sub>2</sub> ( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> Im) <sub>4</sub> (COD)] <b>A</b> -katalysierte Zyklotrimerisierung von Benzylisocyanat (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 23°C, 0.26 mol%).	370
8.9.3	[Ni <sub>2</sub> ( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> Im) <sub>4</sub> (COD)] <b>A</b> -katalysierte Zyklotrimerisierung von 4-Fluorophenylisocyanat (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 23°C, 0.25 mol%).	371

8.9.4	$\{^i\text{Pr}_2\text{Im}\}$ -katalysierte Zyklotrimerisierungsreaktion von Benzylisocyanat ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , $23^\circ\text{C}$ , 0.25 mol%). . . . .	372
8.9.5	$\{^i\text{Pr}_2\text{Im}\}$ -katalysierte Zyklotrimerisierungsreaktion von 4-Fluorophenylisocyanat ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , $23^\circ\text{C}$ , 0.25 mol%). . . . .	373
8.10	Quantenchemische Berechnungen . . . . .	375
8.11	Verwendete Software . . . . .	378
<b>9</b>	<b>Lebenslauf</b>	<b>380</b>
<b>10</b>	<b>Publikationen</b>	<b>382</b>
<b>11</b>	<b>Danksagung</b>	<b>384</b>
<b>12</b>	<b>Literatur</b>	<b>387</b>

# 1 Einleitung

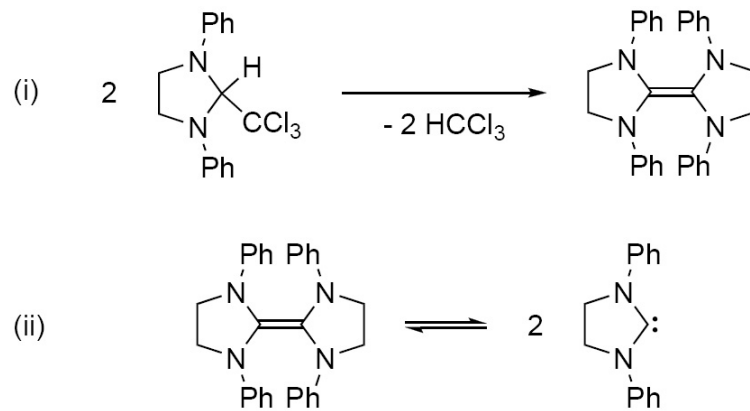
Es ist an der Zeit N-Heterocyclische Carbene (NHCs), auch „Arduengo-Carbene“ genannt, vom Status der aufkommenden Alternative zu den universell eingesetzten Phosphan-Liganden zu befreien und sie als wohl etablierte Liganden in der Katalyse zu bezeichnen.<sup>[1]</sup> Heutzutage gibt es eine Vielzahl von NHC-stabilisierten Übergangsmetall-Komplexen, die kommerziell verfügbar sind. In der Organometallchemie herrscht ein reges Interesse an NHCs als Coliganden, sogenannten „spectator ligands“, da deren Metall-Komplexe zum Teil höhere katalytische Aktivität und Stabilität in der Homogenkatalyse aufweisen als ihre Phosphananaloga.<sup>[2-6]</sup>

## 1.1 Geschichtliche Entwicklung der Chemie N-Heterocyclischer Carbene (NHCs)

Für lange Zeit wurde die Isolierung von Carbenen, neutralen Kohlenstoffspezies mit einem divalenten Kohlenstoffatom, welches sechs Valenzelektronen aufweist, aufgrund der zu hohen Reaktivität für unmöglich gehalten.<sup>[4,7]</sup> Diese Aussage trifft für eine Mehrheit von Carbenen zu, die nur als kurzlebige Intermediate vorkommen,<sup>[4,8-10]</sup> allerdings nicht für NHCs.<sup>[4]</sup> Am Anfang der 1960er Jahre erkannten H.-W. Wanzlick *et al.* die Existenz freier NHCs.<sup>[11]</sup> Durch Reaktion von Dianilinoethen mit Chloral erhielt er ein Imidazolidin-Derivat mit einem Trichlormethyl-Substituenten an Position 2, aus welchem unter Chloroform-Abspaltung ein NHC-Dimer in kristalliner Form gebildet werden kann. Versuche zur Isolierung und Charakterisierung des freien NHCs schlugen fehl. Daraufhin wurde die Stabilität des freien NHCs in einem Gleichgewicht mit dem Dimer postuliert (siehe Schema 1).

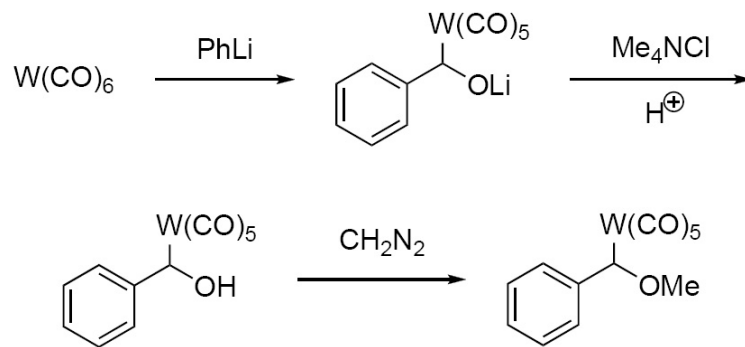
Dieses Dimerisierungs-Gleichgewicht wurde später in der Literatur als „Wanzlick-Gleichgewicht“ bezeichnet. Spätere Arbeiten widerlegten die Existenz des Gleichgewichts für gesättigte NHCs.<sup>[9,12-14]</sup> Im Jahre 2000 bestätigten unter anderem

Untersuchungen aus der Gruppe von F. E. Hahn das Vorliegen des Gleichgewichtes durch Bildung von Benzimidazolidin-2-yliden aus dem entsprechenden Dimer.<sup>[15,16]</sup>



**Schema 1:** (i) Bildung des „Carbendimers“. (ii) Postuliertes „Wanzlick-Gleichgewicht“.

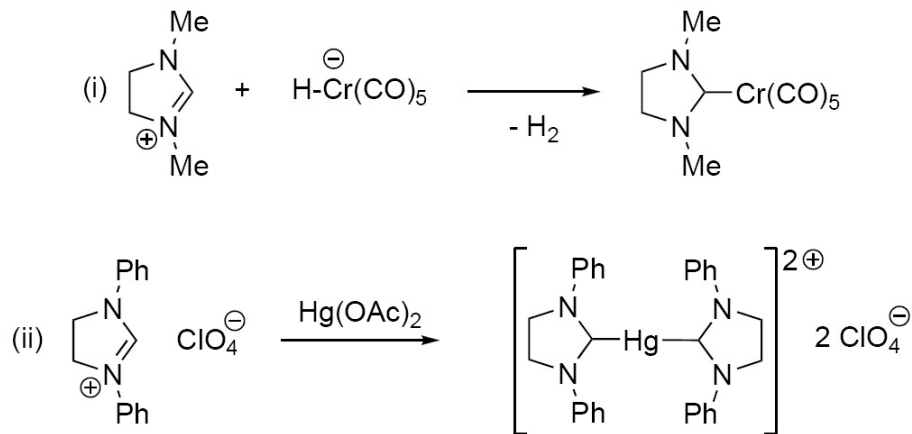
Im Jahre 1964 publizierte E. O. Fischer eine Arbeit über die Synthese des ersten Carben-Komplexes Pentacarbonyl(methoxyphenyl-methylen)-Wolfram(0) (Synthese siehe Schema 2).<sup>[17]</sup>



**Schema 2:** Synthese des ersten Übergangsmetall-Carben-Komplexes durch E. O. Fischer.

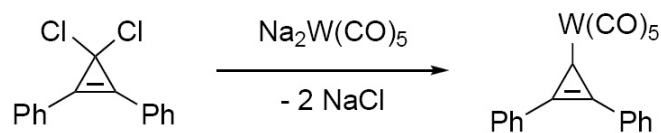
Im Jahre 1968 berichteten die Gruppen um H.-W. Wanzlick und K. Öfele unabhängig voneinander über den Einsatz von NHCs als Liganden in Übergangsmetall-Komplexen (siehe Schema 3).<sup>[18,19]</sup>





**Schema 3:** Synthesen der ersten Übergangsmetal-NHC-Komplexe durch H.-W. Wanzlick und K. Öfele.

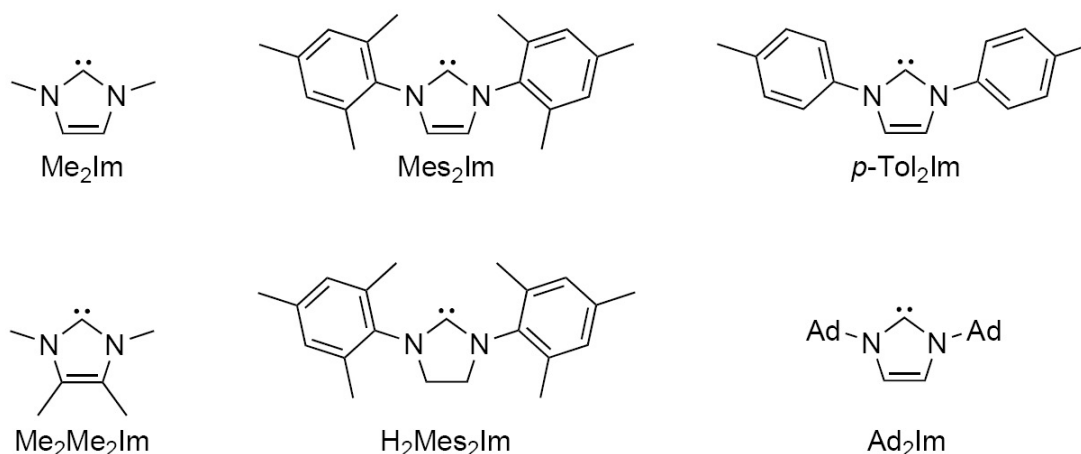
Diese Arbeiten waren der Isolierung von freien NHCs um mehr als 20 Jahre voraus. Im selben Jahr publizierte K. Öfele den ersten Carben-Komplex, dessen Carben nicht durch ein Heteroatom in direkter Nachbarschaft zum Carbenkohlenstoffatom stabilisiert ist (siehe Schema 4).<sup>[20]</sup>



**Schema 4:** Synthese des ersten Übergangsmetal-Carben-Komplexes mit einem Carben, das nicht durch Heteroatome stabilisiert ist, nach K. Öfele.

Ein weiterer Meilenstein in der Entwicklung der Carbenchemie waren zwei Publikationen von A. J. Arduengo *et al.* aus dem Jahre 1991, in denen die Autoren über das erste „stabile“, isolierbare Carben berichteten.<sup>[21,22]</sup> Dabei handelte es sich um 1,3-Di(adamantyl)imidazolin-2-yliden (=  $\text{Ad}_2\text{Im}$ , vgl. Schema 5), das aufgrund der sterisch anspruchsvollen Adamantyl-Substituenten an den Stickstoffatomen unter inerten Bedingungen thermodynamisch und kinetisch stabilisiert ist. Die Darstellung

des freien NHCs wurde durch Deprotonierung des 1,3-Di(adamantyl)imidazolin-Hydrochlorids mit Natriumhydrid in Gegenwart von Dimethylsulfoxid (DMSO) als Phasentransfer-Katalysator realisiert. In dieser Arbeit konnte die Molekülstruktur des NHCs im Festkörper durch Einkristall-Strukturanalyse bestimmt werden. Die sterische Abschirmung durch die Adamantyl-Substituenten spielt in diesem Zusammenhang eine wichtige Rolle, da sie vor Dimerisierung schützt. Darauf folgend wurde über die Synthesen von 1,3-Dimethyl-imidazolin-2-yliden ( $\text{Me}_2\text{Im}$ ) und 1,3,4,5-Tetramethyl-imidazolin-2-yliden ( $\text{Me}_2\text{Me}_2\text{Im}$ ) berichtet, die eine geringere Stabilität aufweisen und zuvor nicht isoliert werden konnten.<sup>[23]</sup> Durch Einführung von Aryl-Substituenten an den Stickstoffatomen konnten die drei NHCs 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolin-2-yliden ( $\text{Mes}_2\text{Im}$ ), 1,3-Bis(4-methylphenyl)imidazolin-2-yliden ( $p\text{-Tol}_2\text{Im}$ ) und 1,3-Bis(4-chlorphenyl)imidazolin-2-yliden dargestellt werden (vgl. Schema 5). Die Substitution der Wasserstoffatome im Rückgrat (Kohlenstoffatome in Position 4 und 5 im Heterozyklus) durch Chloro-Substituenten führte zu einem außerordentlich luftstabilen NHC.<sup>[24]</sup> Dies wurde durch den  $\pi$ -Elektronen-schiebenden und  $\sigma$ -Elektronen-ziehenden Charakter der Chloro-Substituenten erklärt.

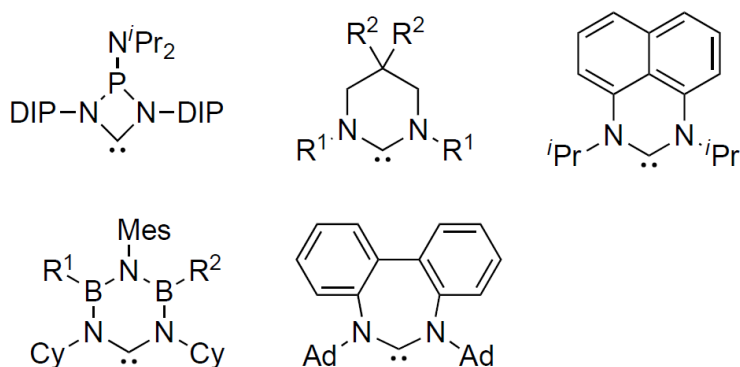


**Schema 5:** Beispiele verschiedener N-Heterocyclische Carbene. Ad = Adamantyl.

Bis 1995 herrschte die allgemeine Meinung, dass NHCs nur mit einer Doppelbindung im Rückgrat stabil wären. Dieser Trugschluss wurde durch A. J. Arduengo *et al.* widerlegt, als sie über die Synthese des ersten gesättigten NHCs 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolidin-2-yliden ( $H_2Mes_2Im$ ) berichteten (siehe Schema 5).<sup>[25]</sup>

## 1.2 Verschiedene NHC-Ligandklassen

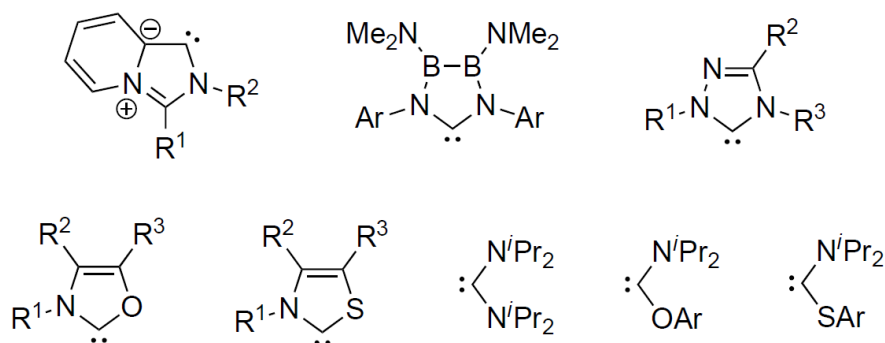
Fünfgliedrige NHCs sind nach aktuellem Literaturstand die am besten untersuchten Vertreter dieser Substanzklasse. Es sind auch vier-, sechs- und siebengliedrige NHCs bekannt, allerdings spielen sie eine untergeordnete Rolle in der heutigen Literatur.<sup>[4,10]</sup> In Schema 6 sind einige ausgewählte Beispiele dargestellt.



**Schema 6:** Beispiele verschiedener N-Heterocyclische Carbene ohne fünfgliedrigen Ring.

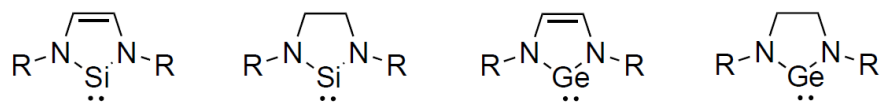
R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = organischer Rest. DIP = 2,6-Di(*iso*-propyl)phenyl, Mes = Mesityl, Cy = Cyclohexyl, Ad = Adamantyl.

Neben den bereits erwähnten monodentaten NHCs, die sich von unterschiedlich substituierten Imidazolin- und Imidazolidin-Derivaten ableiten lassen, sind noch mehrere verschiedene Heteroatom-substituierte Vertreter synthetisiert worden.<sup>[4,8,26–29]</sup> Eine Übersicht über zyklische und azyklische Vertreter Heteroatom-stabilisierter Carbene ist in Schema 7 gegeben.



**Schema 7:** Beispiele verschiedener N-Heterocyclische Carbene mit fünfgliedrigem Ring bzw. azyklische Vertreter.  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  = organischer Rest, Ar = Arylrest.

Diese strukturell interessanten Carbene spielen in der Anwendung, z. B. als Liganden in der Katalyse, bisher eine untergeordnete Rolle. Das Prinzip der kinetischen Stabilisierung durch große Substituenten an den Stickstoffatomen wurde erfolgreich auf die Synthesen anderer divalenter Gruppe 14 Verbindungen wie N-Heterocyclischer Silylene,<sup>[30–33]</sup> und -Germylene,<sup>[32–35]</sup> -Stannylene,<sup>[33]</sup> und Plumbylene<sup>[33]</sup> mit verschiedenen Ringgrößen übertragen. In Schema 8 sind bekannte Vertreter fünfgliedriger Silylene und Germylene aufgeführt, die zu Imidazolin- bzw. Imidazolidin-2-ylidenen analoge Strukturen aufweisen.



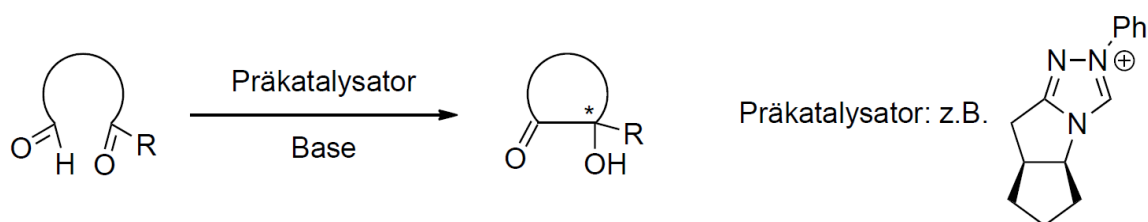
**Schema 8:** Gesättigte und ungesättigte N-Heterocyclische Silylene und -Germylene. R = sterisch anspruchsvoller organischer Rest.

Neben den monodentaten NHCs wurden viele multidentate NHCs synthetisiert und in verschiedenen Bereichen der Chemie angewandt.<sup>[4,36,37]</sup> Bidentate NHCs können z. B. zur Bildung von Chelat-Komplexen genutzt werden. Es gibt auch Beispiele für tridentate und tetradentate NHC-Liganden, die an Metalle binden können.

### 1.3 Der Einsatz von NHCs in der Organo-Katalyse

Oft sind durch organische Verbindungen katalysierte Reaktionen aufgrund geringerer Kosten und geringerer Umweltbelastung eine attraktive Alternative zu Metall-katalysierten Reaktionen. Ein weiterer Vorteil besteht oft in der geringeren Toxizität von organischen Katalysatoren im Vergleich zu Metall-Katalysatoren. NHCs sind die im Moment am besten untersuchten Mitglieder der Familie der nukleophilen Carbene<sup>[3,4,38–42]</sup> und können aufgrund ihrer hohen Basizität als Katalysatoren eingesetzt werden.<sup>[43–49]</sup>

Zu den wichtigsten Reaktionen gehören Kondensationsreaktionen, wie beispielsweise die Benzoinkondensation,<sup>[50–52]</sup> bei der zwei Aldehyde oder ein Aldehyd mit einem Keton zu einem  $\alpha$ -Hydroxyketon umgesetzt werden. Von großem Interesse sind dabei stereoselektive Reaktionen. Im Jahre 2006 berichteten D. Enders *et al.*<sup>[53]</sup> und K. Suzuki *et al.*<sup>[54]</sup> unabhängig voneinander von asymmetrischen intramolekularen Kreuz-Benzoinkondensationen (siehe Schema 9).

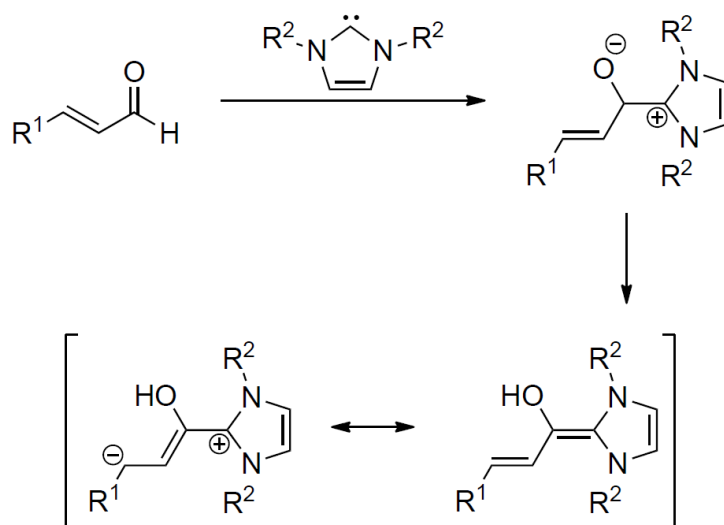


**Schema 9:** Katalysierte asymmetrische intramolekulare Kreuz-Benzoinkondensation von Ketonen und Aldehyden. Präkatalysator = chirales 1,2,4-Triazoliumsalz, R = organischer Rest.

Durch den Einsatz von chiralen 1,2,4-Triazoliumsalzen in Kombination mit Basen als Katalysatoren, wurden gute Ausbeuten und gute Enantioselektivitäten erzielt. H. Stetter erweiterte die Benzoinkondensation in den frühen 1970er Jahren durch den Einsatz von Michael-Akzeptoren.<sup>[55]</sup> Die Stetter-Reaktion ist eine wohl etablierte Reaktion zur Synthese von 1,4-Diketonen, 4-Ketoester und 4-Ketonitrilen.<sup>[56]</sup> Eine

intramolekulare Variante der Stetter-Reaktion wurden erstmals von D. Enders *et al.*<sup>[57,58]</sup> asymmetrisch durchgeführt. Er erhielt durch den Einsatz eines chiralen Triazoliumsalzes und einer Base als Katalysator, 1,4-Ketoester in guten Ausbeuten und moderaten Enantioselektivitäten. Später wurden von T. Rovis *et al.* durch die Veränderungen des Triazoliumsalzes die Enantioselektivitäten derartiger Reaktionen noch gesteigert<sup>[59–61]</sup> und das Reaktionsprinzip auf andere Systeme ausgeweitet.<sup>[62–65]</sup>

Neuere Untersuchungen zu NHC-katalysierten Reaktionen befassen sich mit Bildungen von Homoenolaten durch Reaktionen von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen mit NHCs, die präzedenzlose Reaktivitäten aufweisen. Die Arbeitsgruppen um J. W. Bode<sup>[66]</sup> und F. Glorius<sup>[67]</sup> berichteten unabhängig voneinander über die Bildung von  $\gamma$ -Butyrolactonen durch die Umsetzung von Enalen mit aromatischen Aldehyden, die über Homoenolate als Zwischenstufen verlaufen (siehe Schema 10).

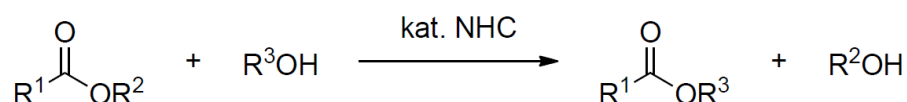


**Schema 10:** Bildung von Homoenolaten und deren mesomere Grenzformeln. R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = organischer Rest.

Die intermediär gebildeten Homoenolate können in verschiedenen Kreuzkondensationsreaktionen reagieren, beispielsweise zwischen Enalen und Aldehyden, Iminen, 1,2-Dionen oder in Homokondensationsreaktionen. Im Jahr 2006 wurden NHC-Homoenolate erstmals in Diels-Alder-Reaktionen eingesetzt.<sup>[68]</sup> V. Nair *et al.* berichteten 2006 über NHC-aktivierte  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone<sup>[69]</sup> und die Gruppe von G. C. Fu zeigte, dass  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ester als Vorläuferverbindungen für Homoenolate dienen können.<sup>[70]</sup>

Im Jahr 2002 publizierten die Arbeitsgruppen um S. P. Nolan<sup>[71]</sup> und J. L. Hedrick<sup>[72]</sup> zeitgleich über NHC-assistierte Umesterungs-Reaktionen (siehe Schema 11).

Schon bald darauf wurde das Synthesekonzept auf sekundäre Alkohole<sup>[43]</sup> und Phosphorsäureester<sup>[73]</sup> ausgeweitet. Eine dazu verwandte Reaktion ist die Mes<sub>2</sub>Im-assistierte Amidierung von nicht-aktivierten Estern mit Aminoalkoholen, über welche 2005 berichtet wurde.<sup>[74]</sup>

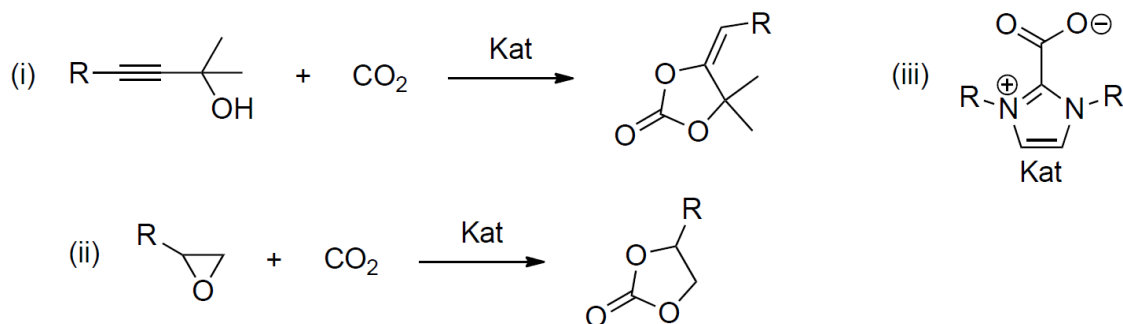


**Schema 11:** NHC-katalysierte Umesterungs-Reaktionen von Carbonsäureestern. R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> = organischer Rest.

Den Versuchen Polyester ohne Metall-Katalysator, durch den Einsatz von Aminen und tertiären Phosphanen darzustellen, folgten bald Untersuchungen zur Aktivität von NHCs in Polymerisationsreaktionen von Lactiden und Lactonen.<sup>[75,76]</sup>

Die Reaktion von Aldehyden mit NHCs führt zur Bildung von zwitterionischen Verbindungen, mit negativer Ladung am Sauerstoffatom. Diese aktivierten Verbindungen können weiter mit Elektrophilen umgesetzt werden, um letztlich in einer NHC-katalysierten 1,2-Addition an die Carbonylfunktion zu addieren. Geeignete Substrate sind beispielsweise Trimethylsilylcyanid oder Trimethylsilyltrifluormethan, wobei sich ein Sila-Ether als Primärprodukt bildet, welcher durch saure Aufarbeitung in den korrespondierenden Alkohol überführt werden kann.<sup>[77–81]</sup>

Eine neuere Arbeit aus der Gruppe von T. Ikariya zeigt eine bemerkenswerte Reaktivität von NHCs in der CO<sub>2</sub>-Fixierung.<sup>[82]</sup> In dieser Arbeit wird über die NHC-assistierte carboxylative Zyklisierungs-Reaktion von Propargylalkoholen mit CO<sub>2</sub> und über die Zyклоadditions-Reaktion von CO<sub>2</sub> mit Epoxiden in z. T. exzellenten Ausbeuten berichtet. Als Katalysatoren für diese Reaktionen wurden NHCs und NHC-CO<sub>2</sub>-Adukte eingesetzt (vgl. Schema 12).



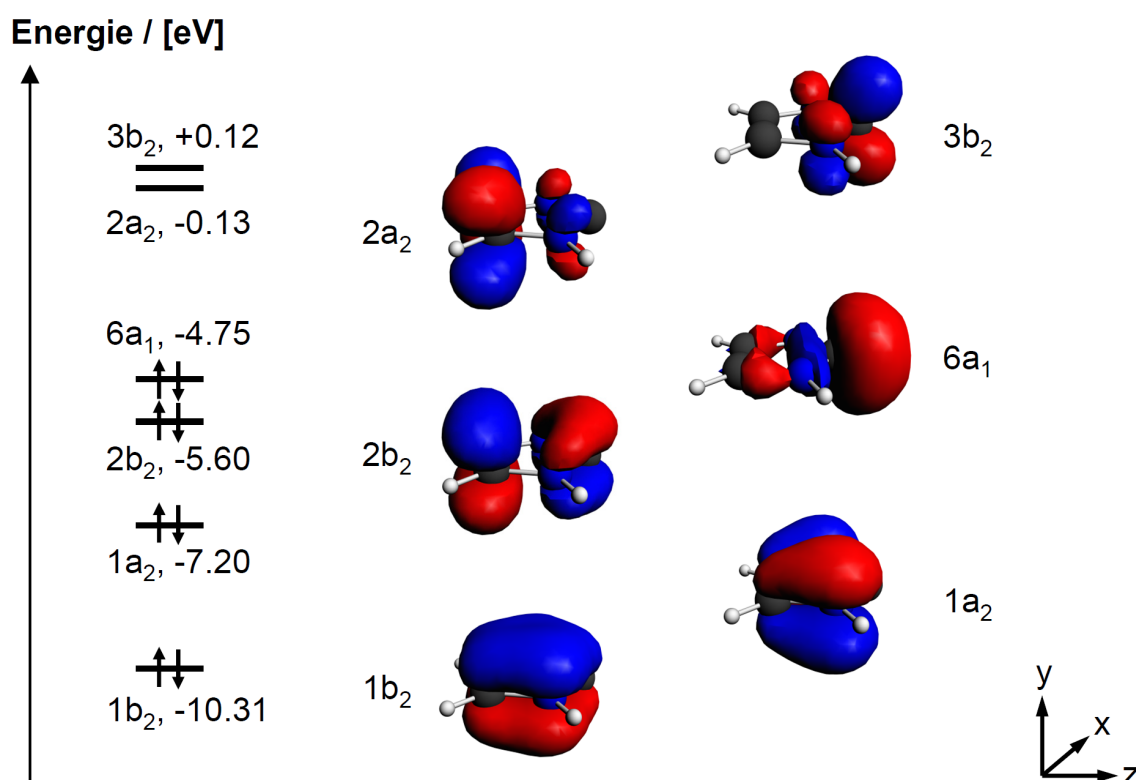
**Schema 12:** NHC-katalysierte CO<sub>2</sub>-Fixierungsreaktionen. (i) Carboxylative Zyklisierungs-Reaktion von Propargylalkoholen mit CO<sub>2</sub>. (ii) Zyклоadditions-Reaktion von CO<sub>2</sub> mit Epoxiden. (iii) Mesomere Grenzformel eines NHC-CO<sub>2</sub>-Aduktes. R = organischer Rest.

## 1.4 Die Bindungssituation von NHCs in Übergangsmetall-Komplexen

Trotz des vielfältigen Einsatzes von NHC-stabilisierten Übergangsmetall-Komplexen in katalytischen Prozessen, wird die Metall-Kohlenstoff-Bindung von Übergangsmetall-NHC-Komplexen noch eingehend in der aktuellen Literatur diskutiert.<sup>[1,83–85]</sup> Es wurde früher oft angenommen, dass die Bindung von NHCs analog zu elektronenreichen Trialkylphosphanen beschrieben werden kann, d. h. dass NHCs als starke  $\sigma$ -Donoren mit schwachen  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften an Übergangsmetalle gebunden sind.<sup>[14,40,86–88]</sup>



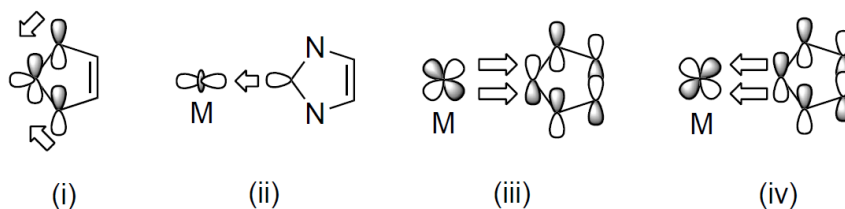
Diese Annahme entstand hauptsächlich durch theoretische Untersuchungen der elektronischen Struktur unkomplexierter NHCs, bei welcher die Stabilisierung des divalenten Kohlenstoffatoms durch  $\pi$ -Donation der Stickstoffatome in das formal freie p-Elektronenpaar des Carbenkohlenstoffatoms erfolgt (vgl. Schema 13 (i)).<sup>[89–92]</sup> In Abbildung 1 sind berechnete Grenzorbitale und die dazugehörigen Energien des Imidazolin-2-yliden dargestellt.<sup>[83]</sup> Diese Delokalisierung spiegelt sich im  $1b_2$ - (HOMO-3) und  $2b_2$ -Orbital (HOMO-1) des freien Liganden wider.



**Abbildung 1:** Grenzorbitale und Orbitalenergien von Imidazolin-2-yliden ( $H_2Im$ ).<sup>[83]</sup>

Diese Wechselwirkung sorgt für eine relativ hohe Elektronendichte am freien p-Elektronenpaar des Carben-Kohlenstoffatoms (entspricht den Grenzorbitalen  $2b_2$  (HOMO-1) und  $1b_2$  (HOMO-3)), wodurch ein Singulett-Grundzustand im freien Carben ermöglicht wird. Durch diese Besetzung wurde eine  $\pi$ -Rückbindung des Übergangsmetallatoms zum Carbenkohlenstoff als weniger relevant angesehen.

In Schema 13 (ii)-(iv) sind drei Beiträge zur Bindung von NHCs an Übergangsmetallatome dargestellt. Diese drei Beiträge zur Metall-Kohlenstoff-Bindung sind bei verschiedenen Metall-Komplexen unterschiedlich stark ausgeprägt.



**Schema 13:** Verschiedene Wechselwirkungen: (i) Stabilisierung des Singulett-Grundzustandes am Carben-Kohlenstoffatom durch  $\pi$ -Donation der Stickstoffatome (Grenzorbitale  $1b_2$  (HOMO-3) und  $2b_2$  (HOMO-1)) (ii)  $\sigma$ -Hinbindung aus dem  $6a_1$ -Grenzorbital des Liganden (HOMO) in ein Akzeptororbital des Übergangsmetallatoms (iii)  $\pi$ -Rückbindung aus einem besetzten d-Orbital des Übergangsmetallatoms in das  $p-\pi^*$ -Orbital des Liganden ( $3b_2$ -(LUMO+1)-Grenzorbital) (iv) Delokalisierung des  $\pi$ -Systems des NHCs (Grenzorbitale  $1b_2$  (HOMO-3) und  $2b_2$  (HOMO-1)) in ein Akzeptororbital des Übergangsmetallatoms. M = Übergangsmetallatom.

Die Wechselwirkung (ii) in Schema 13 stellt die  $\sigma$ -Hinbindung aus dem  $6a_1$ -Grenzorbital des Liganden (HOMO) in ein Akzeptororbital geeigneter Symmetrie ( $d_{z^2}$ -,  $p_z$ - und s-Orbital für z-Achse entlang Metall-Carbenkohlenstoff-Bindung) des Übergangsmetallatoms dar. Neuere Arbeit haben gezeigt, dass der  $\pi$ -Bindungsanteil auf keinen Fall vernachlässigbar ist. Abhängig von der elektronischen Situation am Übergangsmetallatom besteht der  $\pi$ -Bindungsanteil aus zwei verschiedenen Beiträgen. Für elektronenreiche Übergangsmetall-Komplexe (z.B.  $d^{10}$ ) liefert die  $\pi$ -Rückbindung vom Metall aus einem besetzten d-Orbital geeigneter Symmetrie ( $d_{yz}$  für Koordinatensystem wie in Abbildung 1), in das  $p-\pi^*$ -Orbital des Liganden ( $3b_2$ -(LUMO+1) Grenzorbital) einen großen Beitrag zur Bindungsenergie (vgl. Wechselwirkung (iii) Schema 13). Für elektronenarme Übergangsmetall-Komplexe (z.B.

$d^0$ ) ist der Beitrag der Delokalisierung des Ligand- $\pi$ -Systems ( $1b_2$ -(HOMO-3) und  $2b_2$ -(HOMO-1) Grenzorbitale) in ein Akzeptororbital des Übergangsmetallatoms geeigneter Symmetrie ( $d_{yz}$  und  $p_y$  für Koordinatensystem wie in Abbildung 1) relevant.

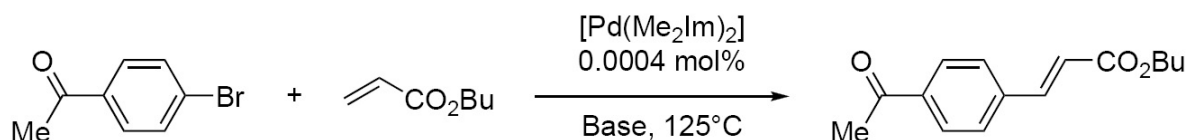
Die Bindungsanteile hängen stark von der Natur des Metallatoms und den Coliganden ab. Beispielweise steigt der  $\pi$ -Rückbindungsanteil für  $d^{10}$ -Metall-Komplexe in der Reihe Ni>Pd>Pt für die isostrukturellen Komplexfragmente des Typs  $D_{2h}$ - und  $D_{2d}$ - $\{M(R_2Im)_2\}$ .<sup>[83,84]</sup> Im Falle der elektronenreichen Nickel-Komplexe liegt der  $\pi$ -Bindungsanteil mit 43% der gesamten Orbitalwechselwirkungsenergie relativ hoch und zeigt den beträchtlichen Einfluss auf die Bindungssituation. Neben den sterischen Eigenschaften des Liganden beeinflussen die Substituenten an den Stickstoff- und Kohlenstoffatomen im Rückgrat die Gestalt und energetische Lage der Grenzorbitale des freien NHCs.<sup>[93]</sup> Daraus resultiert ein großer Einfluss auf die Metall-NHC-Bindung.

## 1.5 NHC-stabilisierte Übergangsmetall-Komplexe

Aufgrund von erhöhten Katalysatoraktivitäten, erhöhter Stabilität von NHC-Komplexen im Vergleich zu Phosphan-Komplexen und der Möglichkeit die sterischen Eigenschaften<sup>[10]</sup> der Übergangsmetall-Komplexe durch die Wahl der Substituenten zu beeinflussen, werden NHC-Liganden in der Metall-assistierten Homogenkatalyse immer beliebter.<sup>[4,5,39,94–102]</sup> Es gibt mittlerweile eine bemerkenswerte Vielfalt an Übergangsmetall-NHC-Komplexen mit verschiedensten Coliganden und Metallen in verschiedenen Oxidationsstufen.<sup>[103]</sup> Dabei sind alle Übergangsmetalle von der Gruppe 4 bis zur Gruppe 12 abgedeckt, einschließlich des radioaktiven Technetiums.<sup>[103]</sup> Freie NHCs reagieren mit einer breiten Palette an organometallischen Ausgangsverbindungen, entweder durch direkte Addition oder durch das Ersetzen von 2-Elektronen-Liganden. Nitrile, Phosphane, Tetrahydrofuran (THF), Carbonyl (CO), Tetrahydrothiophen (THT), Pyridin und Dimethylsulfid gehören dabei zu den

am häufigsten substituierten Liganden.<sup>[40,87,103]</sup> Dinukleare Vorläuferverbindungen, die über Halogen- oder Acetatbrücken verfügen, reagieren mit freien NHCs oft unter Spaltung zu den entsprechenden mononuklearen Komplexen.<sup>[103]</sup> Weitere Möglichkeiten zur Knüpfung bzw. Bildung von NHC-Übergangsmetall-Bindungen involvieren beispielsweise C-H-Bindungsaktivierung von Imidazoliumsalzen, C-E-Bindungsaktivierungen von NHC-Addukten (mit E z.B. CO<sub>2</sub>), Transmetallierung mit Silber-Komplexen, Heteroatom-Alkylierung oder Zykloadditionen an Fischer-Carben-Komplexe.<sup>[28]</sup>

NHC-stabilisierte Übergangsmetall-Verbindungen werden heutzutage in einer Vielzahl von katalytischen Transformationen angewendet. W. A. Herrmann leistete Pionierarbeit und berichtete 1995 als erster über eine katalytische Anwendung eines NHC-stabilisierten Übergangsmetall-Komplexes.<sup>[104]</sup> In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass NHC-Palladium-Verbindungen exzellente Katalysatoren für Heck-Kreuzkupplungsreaktionen darstellen (siehe Schema 14), was in diesem Beispiel durch eine bemerkenswert hohe Katalysatoraktivität und die lange Lebensdauer demonstriert wurde.<sup>[104]</sup>

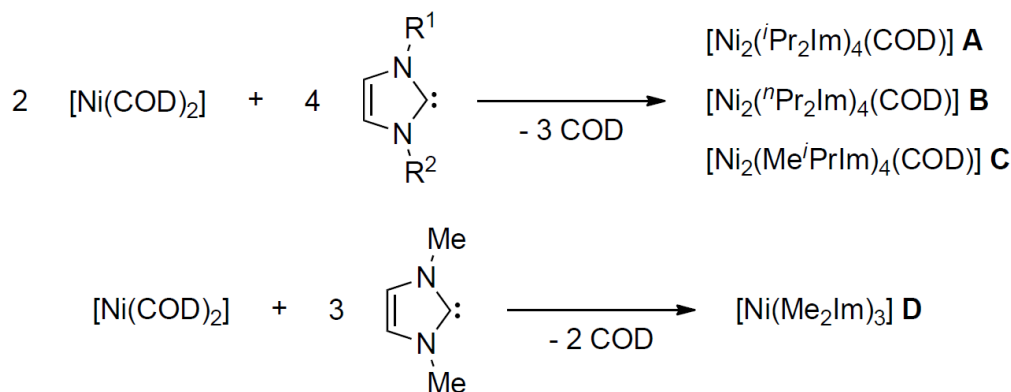


**Schema 14:** Die erste Anwendung von NHCs in der Übergangsmetall-Katalyse

## 1.6 Vorarbeiten im Arbeitskreis

In unserer Gruppe wurden Vorarbeiten zur Untersuchung der Reaktivität von NHC-stabilisierten Nickel(0)-Komplexen durchgeführt. Diese dargestellten Verbindungen zeigen eine bemerkenswerte Reaktivität gegenüber reaktionsträgen Element-Element-Bindungen. Die Arbeiten von T. Schaub *et al.* zeigten, dass die

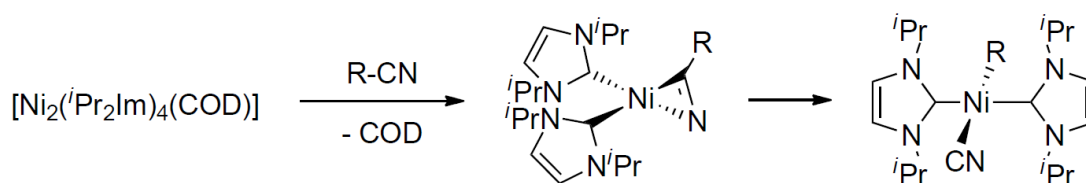
Umsetzung von  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  mit  $N,N'$ -Alkyl-substituierten NHCs zu Komplexen führt, die als Syntheseäquivalente für die sehr elektronenreichen<sup>[83,84]</sup>  $\{\text{Ni}(\text{NHC})_2\}$ -Komplexfragmente dienen (siehe Schema 15).<sup>[105,106]</sup>



**Schema 15:** Darstellung der Verbindungen **A-D** durch Umsetzungen von  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  mit freien NHCs. Für  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = ^i\text{Pr}$  **A**,  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = ^n\text{Pr}$  **B**,  $\text{R}^1 = \text{Me}$  und  $\text{R}^2 = ^i\text{Pr}$  **C**,  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$  **D**.

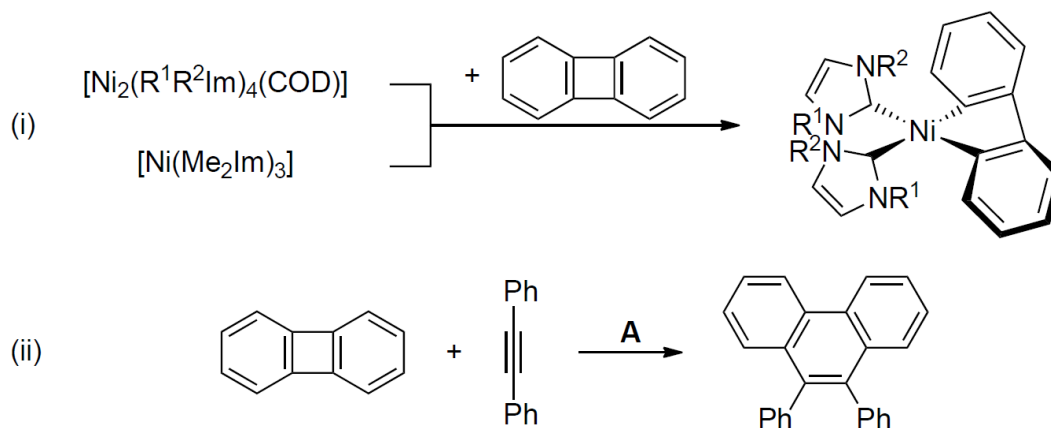
Die Umsetzungen der Verbindungen **A-D** mit Kohlenstoffmonoxid bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck führen zu den entsprechenden Carbonyl-Komplexen  $[\text{Ni}(\text{NHC})_2(\text{CO})_2]$ . Durch IR-Spektroskopie wurde belegt, dass das  $\{\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\}$ -Komplexfragment das elektronenreichste bekannte Komplexfragment des Typs  $\{\text{Ni}(\text{L})_2\}$  ist.<sup>[105,106]</sup>

Die Komplexe **A-D** wurden für Aktivierungsreaktionen von verschiedenen Element-Element Bindungen eingesetzt. Es wurde gezeigt dass sich **A** zu Aktivierung von C-C-Bindungen eignet. Wird **A** mit Aryl- oder Alkyl-Nitrilen umgesetzt führt dies über Komplexe mit  $\eta^2$ -gebundenem Nitril-Liganden zu C-C-Aktivierungsprodukten der Form  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{CN})(\text{R})]$  (vgl. Schema 16).<sup>[107]</sup> Die Komplexe **A-D** vermögen des Weiteren die selektive Aktivierung von Biphenylen in 9,10-Stellung und katalysieren die Insertion von Alkinen unter Bildung von Phenanthrenderivaten (siehe Schema 17).<sup>[106]</sup>



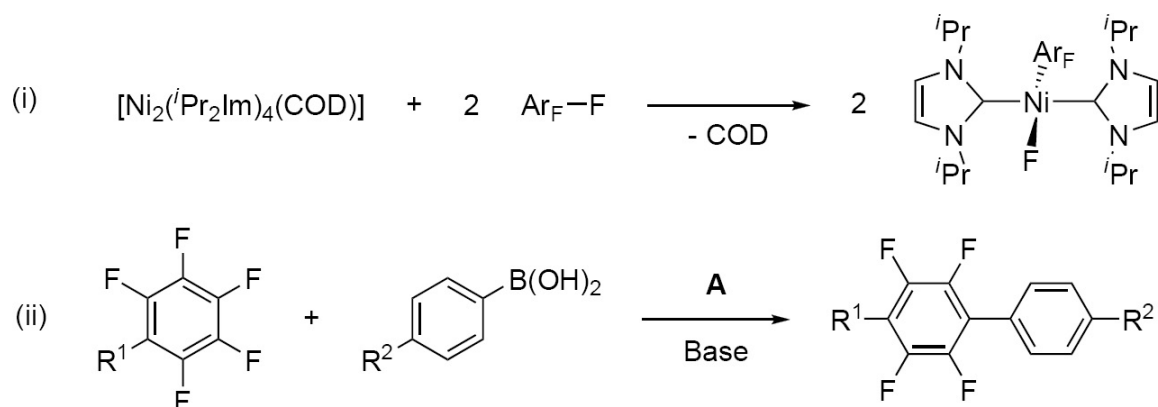
**Schema 16:** C-C-Bindungsspaltungen von organischen Nitrilen mit  $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$

A. R = organischer Rest.



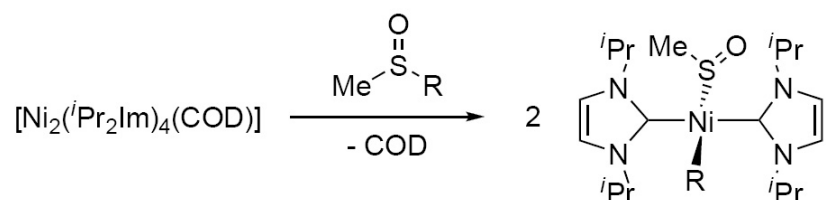
**Schema 17:** (i) Stöchiometrische C-C-Aktivierungsreaktionen von Biphenylen mit den Komplexen **A** - **D**. (i) Katalytische Anwendung in der  $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A**-assistierten Insertion von Tolan in die 9,10-Bindung.

**A** reagiert mit partiell- und polyfluorierten Aromaten bei Raumtemperatur chemo- und regioselektiv zu C-F-Aktivierungsprodukten des Typs  $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{Ar}_F)]$  ( $\text{Ar}_F$  = partiell- oder perfluorierter Aryl-Substituent).<sup>[108–110]</sup> Diese Aktivierungsreaktionen laufen auf einer Zeitskala ab, die es erstmals zuließ, die stöchiometrisch durchgeführten C-F-Aktivierungsreaktionen in katalytischen Transformationen zu nutzen (siehe Schema 18). So konnte erstmals eine Kreuzkupplung von Oktafluortoluol und Dekafluorbiphenyl mit verschiedenen Arylboronsäuren und Grignardreagenzien durchgeführt werden. Dabei wurden Bi- und Triaryle dargestellt, die durch andere Synthesemethoden nicht zugänglich waren.



**Schema 18:** (i) Stöchiometrische C-F-Aktivierungsreaktionen von verschiedenen Arylfluoriden mit  $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** ( $\text{Ar}_F$  = partiell- oder perfluorierter Aryl-Substituent). (ii) Katalytische Anwendung in  $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A**-assistierten Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktionen. Für  $\text{R}^1 = \text{CF}_3, \text{C}_6\text{F}_5$  und  $\text{R}^2 = \text{H}, \text{OMe}, \text{Me}, \text{Ph}$ .

Des Weiteren liefert die Reaktion von **A** mit Sulfoxiden, Thioethern und Thiophenen selektiv die C-S-Aktivierungsprodukte. Mit dieser Methode wurden erstmals Metallvermittelte C-S-Bindungsspaltung an einfachen Sulfoxiden wie Dimethylsulfoxid und Phenyl-Methylsulfoxid beobachtet (siehe Schema 19).<sup>[111,112]</sup>



**Schema 19:** Stöchiometrische C-S-Aktivierungsreaktionen von Sulfoxiden mit  $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A**. Für  $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ .

## 2 Aufgabenstellung

Chemoselektive Aktivierungen reaktionsträger Element-Element-Bindungen stellen die Schlüsselschritte von katalytischen Prozessen dar. In der aktuellen Literatur werden wöchentlich mehrere katalytische Transformationen und deren Optimierungen vorgestellt. Oftmals werden dabei mechanistische Aspekte, die zum tieferen Verständnis der Reaktionen beitragen, unzureichend oder gar nicht beleuchtet. Anknüpfend an Vorarbeiten aus der eigenen Gruppe war das allgemeine Ziel dieser Arbeit, das Verhalten des dinuklearen Nickel(0)-Komplexes  $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** in stöchiometrischen Bindungsaktivierungen mit verschiedenen katalytisch relevanten Substraten eingehend zu untersuchen und diese wenn möglich auf katalytische Anwendungen zu übertragen. Die vorliegende Arbeit gliedert sich dabei in vier Teile.

1. Im Anschluß an vorhergegangene Arbeiten zur C-F-Bindungsaktivierung sollte die Reaktivität von **A** gegenüber organischen Chlor- und Brom-Verbindungen untersucht werden und dabei sollten die zu erwartenden C-X-Bindungsaktivierungen in Suzuki-Miyaura-Kupplungen angewendet werden.
2. Des Weiteren sollte die Reaktivität von **A** gegenüber Heteroallenen, die unverzichtbare Ausgangsverbindungen in der Synthese von industriell relevanten Polymeren sind, in stöchiometrischen Umsetzungen sowie in katalytischen Oligomerisierungsreaktionen untersucht werden.
3. In der gegenwärtigen Literatur besteht ein begrenztes Wissen über Nickel-Silyl-Verbindungen und über Nickel-vermittelte katalytische Transformationen von Hydrosilanen, weswegen Untersuchungen zur Aktivierung von Element-Wasserstoff-Bindungen, mit dem Schwerpunkt auf Si-H-Bindungen, durchgeführt werden sollten.
4. Im letzten Teil der vorliegenden Arbeit sollte durch Umsetzungen von **A** mit weißem Phosphor überprüft werden, ob sich der Komplex als Ausgangsverbindung zur Darstellung neuartiger Nickel-Phosphor-Komplexe eignet.

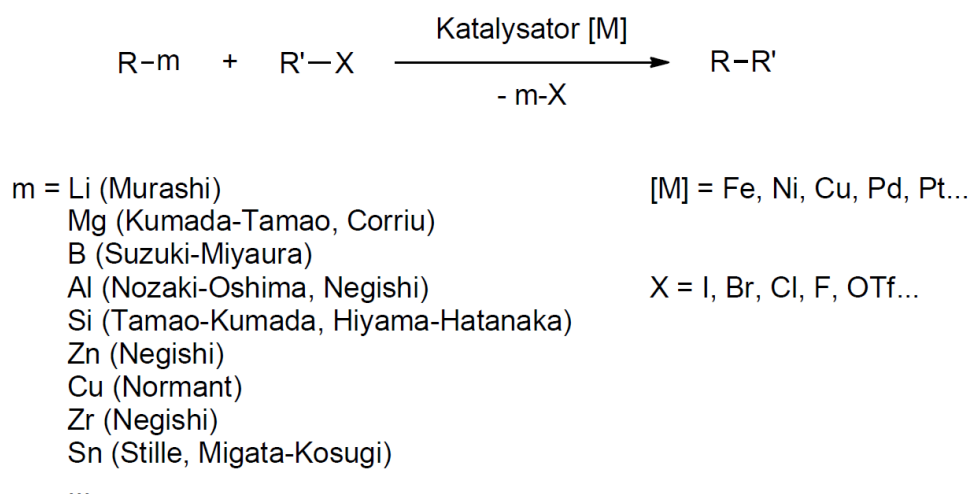


### 3 Diskussion der Ergebnisse

#### 3.1 Stöchiometrische und katalytische Bindungsaktivierungen von Aryl-, Alkyl- und Carbonsäure-Halogeniden

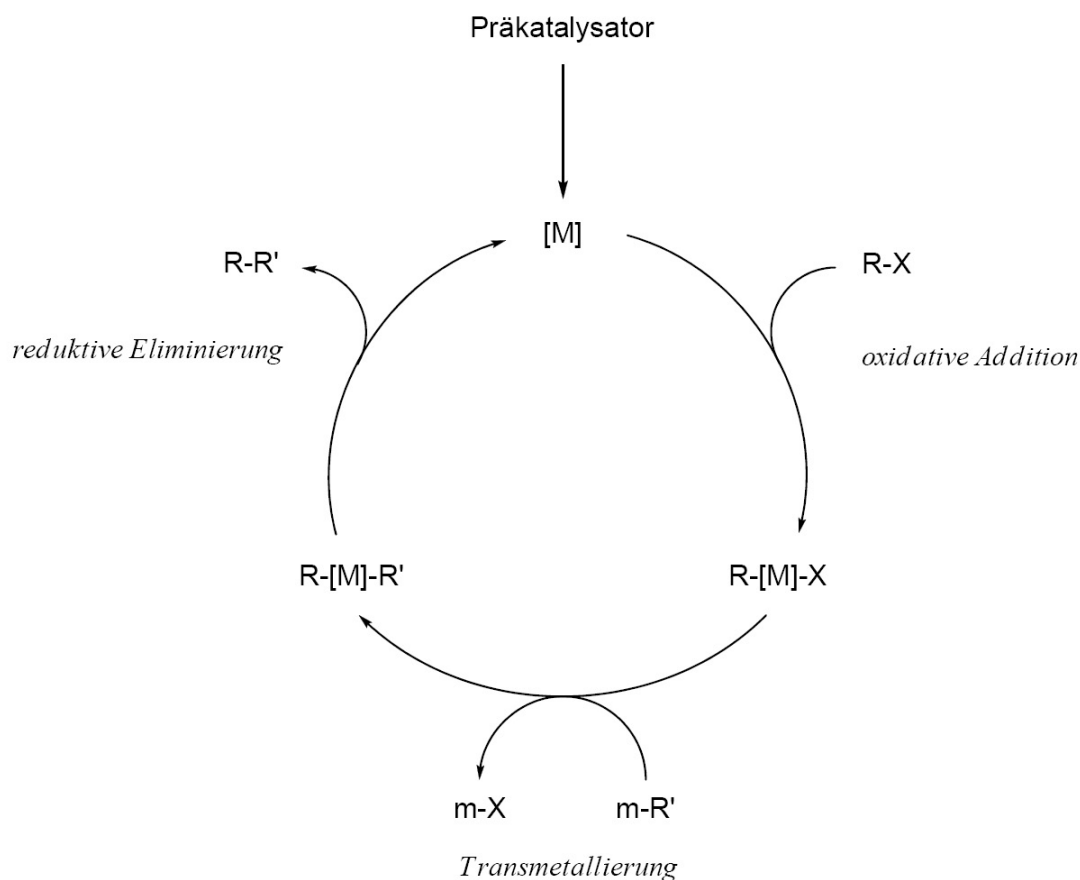
##### 3.1.1 Kreuzkupplungsreaktionen von Arylhalogeniden

Kreuzkupplungsreaktionen von Organoelement-Verbindungen mit organischen Elektrophilen in Anwesenheit eines Übergangsmetall-Katalysators ist eine elegante Methode um C-C, C-H, C-N, C-O, C-S, C-P und C-M Bindungen aufzubauen.<sup>[4,113–125]</sup> Diese Reaktionen umfassen eine breite Palette an Organoelement-Verbindungen und organischen Elektrophilen. In Schema 20 ist eine Übersicht über die gängigen Kreuzkupplungsreaktionen gegeben.



**Schema 20:** Übersicht über Kreuzkupplungsreaktionen.

Mechanistische Untersuchungen zu den Elementarschritten von Kreuzkupplungsreaktionen, zu denen die Aktivierung des Präkatalysators, die oxidative Addition an das katalytisch aktive Metall-Komplexfragment, die Transmetallierung und die anschließende reduktive Eliminierung gehören (siehe Schema 21), wurden für verschiedenste Katalysatorsysteme durchgeführt.



**Schema 21:** Allgemeiner Katalysezyklus von Kreuzkupplungsreaktionen.

Einen großen Stellenwert unter den Kreuzkupplungsreaktionen nehmen Biaryl-Kupplungen ein. Die dabei gebildeten substituierten Biaryle finden Verwendung in verschiedensten Bereichen und sind von enormem industriellem Interesse. Sie sind Bestandteile von Pharmazeutika und Herbiziden und sie finden Anwendung als chirale Liganden in der Katalyse, in Flüssigkristallen oder als organische Leiter.<sup>[115,126]</sup> Übergangsmetall-Komplexe der 10. Gruppe, vor allem Komplexe des Nickels und Palladiums, haben sich im Laufe der Zeit als effektive Katalysatoren für Kreuzkupplungsreaktionen herauskristallisiert. Der wesentliche Vorteil von Nickel- im Vergleich zu Palladium-Katalysatoren ist neben den wirtschaftlichen Gründen, die in der Literatur dokumentierte gute Abtrennbarkeit von den Reaktionsprodukten.<sup>[127]</sup>

### 3.1.2 Kreuzkupplungsreaktionen von Arylchloriden

In den ersten Beispielen für Kreuzkupplungsreaktionen von Arylhalogeniden mit Grignardverbindungen (Kumada-Corriu-Kreuzkupplung) wurden Nickel-Komplexe als Katalysatoren genutzt. In diesen Arbeiten wurden bereits die industriell wichtigen Arylchloride eingesetzt.<sup>[128-131]</sup> Als Katalysatoren dienten Komplexe des Typs  $[\text{Ni}(\text{dppp})(\text{Cl})_2]$  (dppp = 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan) und  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{Cl})_2]$  (dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan), die durch chelatisierende bidentate Phosphan-Liganden stabilisiert sind und eine bemerkenswerte katalytische Aktivität aufweisen. Später wurden auch Pd-Komplexe als effiziente Katalysatoren eingesetzt. Allgemein lässt sich sagen, dass die Reaktivität von Arylhalogeniden gegenüber Palladium-Katalysatoren in der Reihe  $\text{Ar-I} > \text{Ar-Br} \gg \text{ArCl}$  abnimmt, was mit den Bindungsenergien der C-X-Bindungen korrespondiert (Bindungsenergien für Ph-X: X = Cl:  $399.6 \pm 6.3 \text{ kJ/mol}$ ,<sup>[132]</sup> X = Br:  $336.4 \pm 6.3 \text{ kJ/mol}$ <sup>[132]</sup> und X = I:  $272.0 \pm 4.2 \text{ kJ/mol}$ <sup>[132]</sup>).<sup>[133,134]</sup> Im Gegensatz dazu zeigten die frühen Arbeiten von Kumada die umgekehrte Tendenz der Aktivität von Nickel-Katalysatoren gegenüber Arylhalogeniden ( $\text{Ar-Cl} > \text{Ar-Br} > \text{Ar-I}$ ). Heutzutage werden Palladium-Katalysatoren in einer Vielzahl von C-C-Kreuzkupplungsreaktionen eingesetzt und sind in den meisten Fällen die effektivsten Katalysatoren. Bis Mitte der 1990er Jahre wurden für fast alle Palladium-katalysierten Kupplungen organische Bromide, Iodide und Triflate als Substrate verwendet. Arylchloride waren ungewöhnliche Reaktionspartner und meist nicht reaktiv unter analogen Bedingungen. Seit damals ist ein bemerkenswerter Fortschritt in der Entwicklung von Palladium-basierenden Katalysatoren und der Optimierung von Reaktionsbedingungen für Arylchloride in Kreuzkupplungsreaktionen ersichtlich.<sup>[135,136]</sup> Trotzdem bleibt die Verbesserung von Pd-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen der günstigeren und kommerziell besser verfügbaren Arylchloride eine Herausforderung. Der oben beschriebene Fortschritt hängt stark mit der Entwicklung von NHCs als Liganden in der Organometallchemie und Katalyse zusammen.<sup>[29,113,137]</sup> NHC stabilisierte Palladium-Komplexe sind effiziente Katalysatoren in Suzuki-Miyaura Kreuzkupplungen von nicht aktivierten

Arylchloriden.<sup>[138–148]</sup> Da in der Vergangenheit gezeigt wurde, dass in manchen Fällen Nickel-Katalysatoren eine höhere katalytische Aktivität bei Kreuzkupplungen von Arylchloriden aufwiesen als ihre Palladianaloga, und sie weiterhin den Vorteil einer besseren Abtrennbarkeit aufweisen,<sup>[127,149,150]</sup> ist es verwunderlich, dass es nur wenige Beispiele für Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungen von Arylchloriden mit NHC-stabilisierten Nickel-Katalysatoren<sup>[151–157]</sup> im Vergleich zu Phosphan-basierenden Nickel-Katalysatoren<sup>[158–166]</sup> gibt. Diese Arbeiten handeln alle von Nickel-Komplexen mit Pyridin- oder Phosphan-funktionalisierten NHCs. Der Einsatz von NHC-stabilisierten Nickel-Komplexen in Kumada-Corriu-Kreuzkupplungsreaktionen von Arylhalogeniden oder -pseudohalogeniden mit Grignardverbindungen ist wesentlich besser untersucht.<sup>[167–180]</sup>

In einer Reihe von Arbeiten berichteten Lee und Mitarbeiter über die Synthese einer Vielzahl von Nickel-Komplexen, die durch polydentate NHC-Liganden stabilisiert werden und deren Einsatz in Suzuki-Miyaura Kreuzkupplungsreaktionen von Arylhalogeniden mit Boronsäuren. Die Reaktion eines Ligand-Vorläufers eines vierzähligen chelatisierenden Bis(NHC)-Liganden mit N-Picolyl-Funktionalisierung führte zu einem Nickel-NHC/Pyridin-Komplex des Typs  $[\text{NiL}]^{2+}2\text{Br}^-$ , der ein moderat aktiver Katalysator für Suzuki-Miyaura Kreuzkupplungsreaktionen von Arylchloriden ist.<sup>[151]</sup> Dieser Komplex war nicht aktiv für die Reaktion von 4-Chlortoluol mit Phenylboronsäure, für die Reaktion von 4-Chloracetophenon (aktiviertes Arylchlorid) jedoch lieferte der Komplex bei einer Katalysatorbeladung von 3 mol% nach 24 Stunden eine Ausbeute von 19%. Die Aktivität des Katalysators konnte signifikant durch den Zusatz von Triphenylphosphan gesteigert werden. Ein ähnliches System wurde von Chen und Mitarbeitern später untersucht.<sup>[155]</sup> Komplexe des Typs  $[\text{NiL}_2]$  und  $[\text{NiL}_2]^{2+}2\text{Cl}^-$  wurden in der Gruppe von Lee aus Vorläufern von bifunktionalisierten N-heterocyclischen Carbenen mit Amidogruppen oder Phosphangruppen dargestellt. Diese Katalysatoren bedurften allerdings zur effizienten Katalyse von unreaktiven Arylchloriden bei niedrigen Katalysatorbestückungen ebenfalls den Zusatz von Triphenylphosphan.<sup>[153,154]</sup> Verglichen

mit den damals bereits bekannten Systemen zeigte das NHC/Phosphan System in Gegenwart von  $\text{PPh}_3$  eine signifikante Erhöhung der katalytischen Aktivität. Es wurde beispielsweise ein quantitativer Umsatz von 4-Chloracetophenon (aktiviertes Arylchlorid) mit 1.3 Äquivalenten Phenylboronsäure mit 1 mol% Katalysator, 2 mol%  $\text{PPh}_3$  und 2.6 Äquivalenten  $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  als Base nach 6 Stunden bei  $80^\circ\text{C}$  erreicht. Inamoto und Doi berichteten kürzlich über NHC-funktionalisierte CNC-Pyridin-Pincer-Nickel-Komplexe, die katalytische Aktivität bei der Kreuzkupplung von 4-Chloracetophenon (aktiviertes Arylchlorid) mit Phenylboronsäure aufweisen.<sup>[157]</sup> Sie stellen allerdings keine Verbesserung zum Phosphan-NHC-System von Lee dar. Wie bereits erwähnt gibt es derzeit keine Untersuchungen vom Einsatz von Nickel-Komplexen, welche durch „einfache“ NHCs ohne weitere Funktionalisierung, in Suzuki-Miyaura Kreuzkupplungen von Arylchloriden. Allerdings gibt es einen Bericht über einen erfolgreichen Einsatz der ionischen Flüssigkeit Bis(1-<sup>n</sup>butyl-3-methyl-imidazolium)tetrachloronickelat  $[\text{Bmim}]_2[\text{NiCl}_4]$  für diese Art von Transformation, was durch den Zusatz von  $\text{PPh}_3$  zu diesem Präkatalysator bewerkstelligt wurde.<sup>[152]</sup>

Im Jahre 2003 berichteten MacMillan und Mitarbeiter über die erste Suzuki-Miyaura-Reaktion in der Aryltrimethylammoniumsalze gekuppelt werden. Als Katalysator für diese Reaktionen diente ein *in situ* aus  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  und  $\text{Mes}_2\text{Im} \cdot \text{HCl}$  generierter Ni-NHC-Komplex (10 mol%) und CsF als milde Base.<sup>[181]</sup> Im darauffolgenden Jahr wurde eine Arbeit aus der Gruppe von Robins publiziert, in der Azole als Abgangsgruppe für die Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktion dienen.<sup>[182]</sup> Diese Kreuzkupplung wurde durch einen *in situ* aus  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  und  $\text{H}_2\text{DIP}_2\text{Im} \cdot \text{HCl}$  (= 1,3-Bis(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-imidazolidinium-chlorid) generierten Ni-NHC-Komplex (10 mol%) in Anwesenheit von Kaliumphosphat als Base katalysiert.

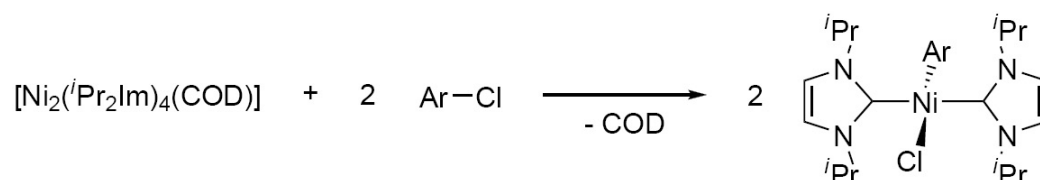
Neben den Arbeit zur C-F-Aktivierung poly- und perfluorierter Aryle aus unserer Gruppe (siehe Einleitung), berichteten Cavell *et al.* über die Synthese von Komplexen des Typs  $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Me}_2\text{Im})_2(\text{R})(\text{X})]$  (mit  $\text{Me}_2\text{Me}_2\text{Im}$  = 1,3,4,5-Tetramethylimidazolin-2-yliden), welche durch formale Addition von organischen Halogeniden

an das *in situ*, durch Reaktion von  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  und dem NHC gebildeten Komplexfragment  $\{\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Me}_2\text{Im})_2\}$  dargestellt wurden.<sup>[183]</sup> Des Weiteren berichteten Matsubara und Mitarbeiter kürzlich über die Synthese eines T-förmig, dreifach koordinierten Nickel(I)chlorids  $[\text{Ni}(\text{DIP}_2\text{Im})_2\text{Cl}]$  (mit  $\text{DIP}_2\text{Im} = 1,3\text{-Bis-(2,6-di-iso-propylphenyl)imidazolin-2-yliden}$ ), das mit zwei NHC-Liganden stabilisiert wird.<sup>[184]</sup> Die Verbindung wurde aus einer Reaktion von  $[\text{Ni}(\text{DIP}_2\text{Im})_2]$  mit verschiedenen Arylchloriden synthetisiert und in einer Ausbeute von 34 % durch Umkristallisieren isoliert. Eine vollständige Charakterisierung der Verbindung wurde nicht durchgeführt, jedoch konnte der Komplex strukturell durch Einkristall-Strukturanalyse und durch Protonen-NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. In dieser Publikation wurde des Weiteren noch gezeigt, dass der genannte Nickel(I)-Komplex eine Kumada-Corriu-Kreuzkupplung von Arylbromiden mit Phenylmagnesiumbromid katalysiert. Ob eine solche katalytische Aktivität auch gegenüber Arylchloriden besteht wurde nicht erwähnt. Ohne jeglichen analytischen Beweis wurde für die Katalyse ein Ni(I)-Ni(III) Zyklus vorgeschlagen. Des Weiteren wurde erwähnt, dass der entsprechende Ni(II)-Komplex  $[\text{Ni}(\text{DIP}_2\text{Im})_2(\text{Cl})_2]$  die gleiche katalytische Aktivität in der Kreuzkupplungsreaktion aufweist. Dies widerspricht den Ergebnissen aus den Untersuchungen zur C-F-Aktivierungen in unserer Gruppe (vgl. Einleitung), der erwähnte Ni(I)-Ni(III) Zyklus scheint fragwürdig.

### 3.1.3 Reaktivität von $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ A gegenüber Arylchloriden

Die Reaktion von  $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  A mit stöchiometrischen Mengen Arylchlorid führt zu vierfach-koordinierten Komplexen der Form *trans*- $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(\text{Ar})]$  (für Ar = Ph **1**, 4-Me(O)C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **2**, 4-H(O)C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **3**, 4-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **4**, 4-H<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **5**, 4-F<sub>3</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **6**, 4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **7**, 3-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **8**, 2-Cl-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N **9**, 4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **10**, siehe Schema 22). Die oxidative Addition von Aryl C-Cl Bindungen ist sehr selektiv und konnte an aktivierten Substraten wie beispielsweise 4-Chlorobenzophenon bis hin zu deaktivierten Substraten wie beispielsweise 4-Chloroanisol durchgeführt werden.

Die Einteilung von Halogensubstituierten Aromaten in aktiviert, nichtaktiviert und deaktiviert bezieht sich auf die relative Elektronendichte der C-Cl-Bindung, elektronenreiche Bindungen beispielsweise mit einem +M-Substituenten in para-Position sind unreaktiver als elektronenarme Bindungen mit -M-Substituenten in para-Position.<sup>[154]</sup> Die Variation der Temperatur in einem Bereich von -78°C bis hin zu 110°C in verschiedenen Lösungsmitteln (Benzol, Toluol, verschiedene Ether und aliphatische Kohlenwasserstoffe) führte nicht zur Bildung eines dreifach koordinierten Komplexes. Die Reaktionen verlaufen alle quantitativ, was durch Reaktionen im NMR Maßstab überprüft wurde. Die Ausbeuten an isolierter Substanz sind mit 72-95 % gut bis exzellent.



**Schema 22:** Stöchiometrische Umsetzung von  $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** mit Arylchloriden zu *trans*- $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(\text{Ar})]$ . Ph **1**, 4-Me(O)C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **2**, 4-H(O)C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **3**, 4-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **4**, 4-H<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **5**, 4-F<sub>3</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **6**, 4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **7**, 3-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **8**, 2-Cl-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N **9**, 4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **10**.

Die Verbindungen **1** - **10** wurden mittels <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse EI-Massenspektrometrie und IR-Spektroskopie charakterisiert. Die CHN-Analysen stehen im Einklang mit den in Schema 22 gezeigten Produkten. In den EI-Massenspektren konnte das M<sup>+</sup>-Ion nicht detektiert werden. Jedoch konnten in jedem Fall charakteristische Molekülionenfragmente für  $[\text{Ni}(\text{NHC})_2(\text{Cl})]^+$  oder  $[\text{Ni}(\text{NHC})_2(\text{Ar})]^+$  gefunden werden. Im Anhang sind häufig auftretende Fragmente dargestellt. Die IR-Spektren der einzelnen Verbindungen zeigen charakteristische Schwingungsbanden des Carbens <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im und der jeweiligen Aryl-Substituenten. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren der Arylchlorid-Aktivierungsprodukte **1** - **10**

zeigen deutlich die *trans*-Konfiguration der NHC-Liganden, die Integration über die Resonanzen der Protonen der Aryl-Liganden und der NHC-Protonen bestätigen die Bildung von Komplexen des Typs *trans*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(Cl)(Ar)]. Alle Protonen-NMR-Spektren dieser Verbindungen sind sehr ähnlich, die NHC-Resonanzen sind in Tabelle 1 aufgelistet. Neben den typischen Signalen der Aryl-Liganden zeigen die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zwei Dubletts, jeweils eines im Bereich von 1.10 bis 1.34 ppm und das andere zwischen 1.52 und 1.60 ppm für die Methylprotonen der *iso*-Propylgruppen. Das Singulett für die Rückgratprotonen des Carbens finden sich im Bereich von 6.20 bis 6.30 ppm und das Septett für die Methinprotonen der *iso*-Propylgruppen liegt bei allen Verbindung zwischen 6.44 und 6.77 ppm.

**Tabelle 1:** Chemische Verschiebung/[ppm] der NHC-Resonanzen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Arylchlorid-Aktivierungsprodukte **1** - **10** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C).

Verbindung	d, 12 H, <sup>i</sup> Pr-CH <sub>3</sub>	d, 12 H, <sup>i</sup> Pr-CH <sub>3</sub>	s, 4 H, CHCH	sept, 4 H, <sup>i</sup> Pr-CH
<b>1</b>	1.17	1.56	6.25	6.56
<b>2</b>	1.15	1.54	6.22	6.48
<b>3</b>	1.11	1.52	6.20	6.44
<b>4</b>	1.19	1.56	6.28	6.56
<b>5</b>	1.21	1.57	6.30	6.57
<b>6</b>	1.10	1.52	6.21	6.42
<b>7</b>	1.12	1.52	6.23	6.45
<b>8</b>	1.19	1.53	6.23	6.50
<b>9</b>	1.34	1.60	6.22	6.77
<b>10</b>	1.13	1.53	6.26	6.47

Die <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren zeigen ebenfalls ein Aufspaltungsmuster, welches für das Vorliegen von Komplexen des Typs *trans*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(X)(Y)] charakteristisch ist. Sie beinhalten zwei Signale für die Methylkohlenstoffatome und eine Resonanz für das Methinkohlenstoffatom der *iso*-Propylgruppen, ein Signal für die Kohlenstoffato-



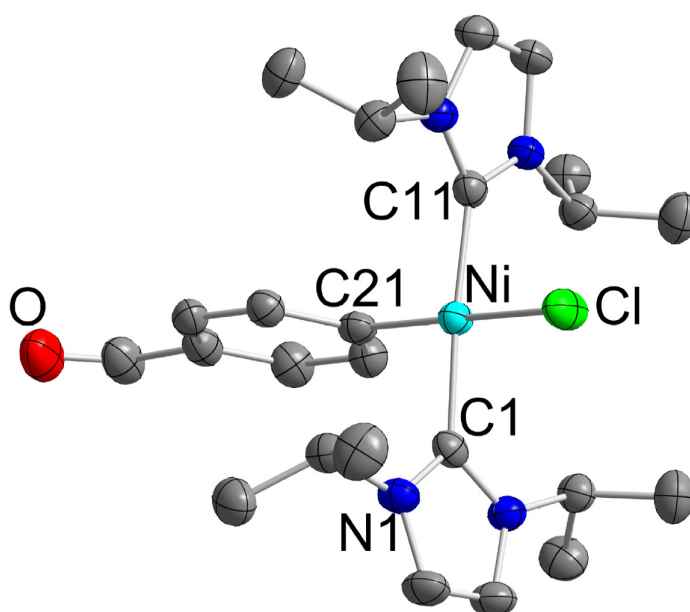
me des NHC-Rückgrats und eines für die Carben-Kohlenstoffatome. Die chemischen Verschiebungen der einzelnen Resonanzen werden kaum von den verschiedenen Aryl-Substituenten der Verbindungen **1** - **10** beeinflusst (vgl. Tabelle 2). Selbst die Signale der Carben-Kohlenstoffatome variieren kaum, sie liegen in einem Bereich von 183.0 bis 186.0 ppm.

**Tabelle 2:** Chemische Verschiebung/[ppm] der NHC-Resonanzen im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Arylchlorid-Aktivierungsprodukte **1** - **10** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ).

Verbindung	$^i\text{Pr-CH}_3$	$^i\text{Pr-CH}_3$	$^i\text{Pr-CH}$	CHCH	NCN
<b>1</b>	23.6	25.0	52.7	116.5	185.1
<b>2</b>	23.6	24.9	52.8	116.7	183.5
<b>3</b>	23.5	24.9	52.8	116.7	183.0
<b>4</b>	23.6	25.0	52.7	116.4	185.5
<b>5</b>	23.6	25.0	52.7	116.4	186.0
<b>6</b>	23.5	24.9	52.8	116.7	183.4
<b>7</b>	23.5	24.9	52.8	116.6	184.0
<b>8</b>	23.6	24.9	52.8	116.7	183.5
<b>9</b>	23.8	24.9	52.6	116.6	183.2
<b>10</b>	23.5	24.9	52.7	116.6	184.5

Die C-Cl-Bindungsaktivierung von verschiedenartig substituierten Arylchloriden zeigt eine hohe Chemoselektivität. Die Reaktionen von **A** mit 4-Chloracetophenon und 4-Chlorbenzaldehyd liefern die Komplexe  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(4\text{-Me(O)C-C}_6\text{H}_4)]$  **2** und  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(4\text{-H(O)C-C}_6\text{H}_4)]$  **3** und führen nicht zu möglichen Komplexen mit *side on* koordinierenden C=O-Liganden. Reaktionen bei tiefen Temperaturen zeigten auch kein Anzeichen für die Bildung solcher  $\eta^2\text{-C=O}$ -Komplexe. Die IR-Spektren der isolierten Verbindungen weisen C=O Streckschwingungen bei 1660 (für Komplex **2**) und  $1684\text{ cm}^{-1}$  (für Komplex **3**) auf. Zusätzlich zeigen die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren die Resonanzen der Carbonylkohlenstoffatome bei

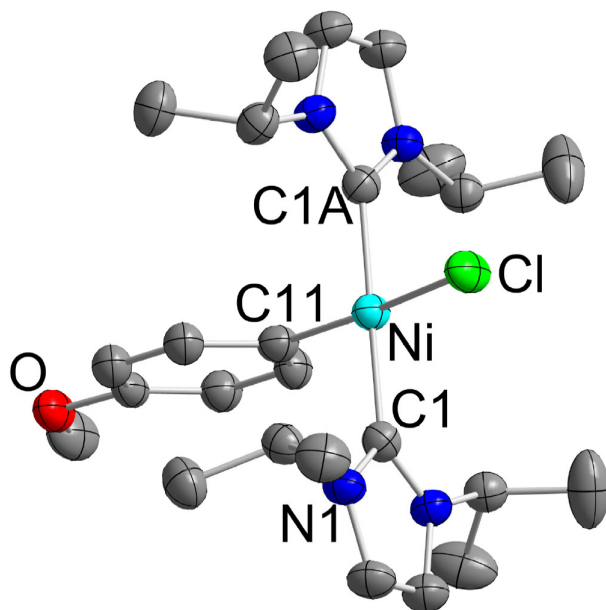
197.5 ppm im Falle von Verbindung **2** und 192.3 ppm im Falle von Verbindung **3**. Um eine eindeutige Absicherung der spektroskopischen Daten zu erhalten und die Bildung eines vierfach koordinierten Komplexes zu beweisen wurde eine Strukturbestimmung am Einkristall durchgeführt. Einkristalle von Verbindung **3**, die zur Einkristall-Strukturanalyse geeignet waren, wurden durch Abkühlen einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung in Toluol auf  $-30^{\circ}\text{C}$  erhalten. Das Resultat der Strukturbestimmung (siehe Abbildung 2) bestätigt die Bildung eines Komplexes des Typs *trans*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(Cl)(Ar)].



**Abbildung 2:** ORTEP Diagramm der Molekülstruktur von [Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(Cl)(4-H(O)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)] **3** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni-C1 1.9004(18), Ni-C11 1.9004(18), Ni-C21 1.8823(19), Ni-Cl 2.2573(5), C1-Ni-C11 175.55(8), C1-Ni-C21 90.12(7), C11-Ni-C21 91.35(8), C1-Ni-Cl 88.36(5), C11-Ni-Cl 90.47(6), C21-Ni-Cl 175.56(6).

Das Nickelatom ist in Verbindung **3** verzerrt quadratisch planar von zwei Carben-

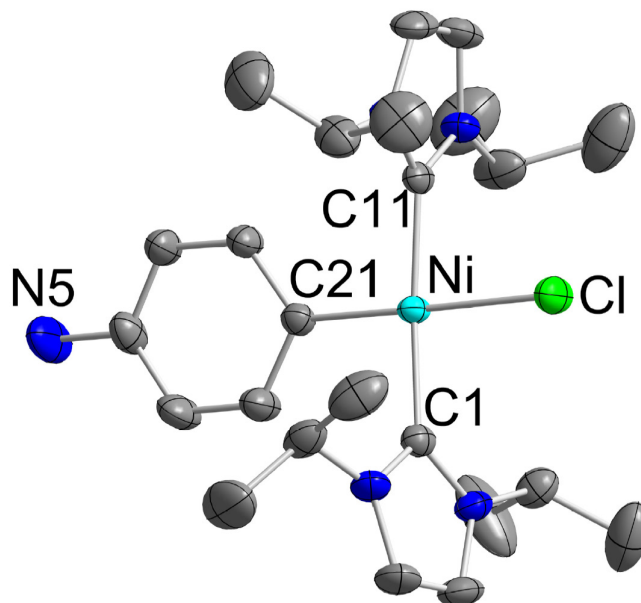
Liganden, einem Chloro-Liganden und einem Aryl-Liganden koordiniert. Die NHC-Liganden sind *trans*-ständig zueinander angeordnet und die Abstände vom Nickelatom zu den Carben-Kohlenstoffatomen betragen 1.9004(18) und 1.9004(18) Å. Minimal kürzer ist der Nickel-Kohlenstoff-Abstand zum Aryl-Kohlenstoffatom mit 1.8823(19) Å. Der Nickel-Chlor-Abstand beträgt 2.2573(5) Å.



**Abbildung 3:** ORTEP Diagramm der Molekülstruktur von  $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)]$  **4** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome und das THF Molekül wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni-C1 1.9152(18), Ni-C11 1.901(3), Ni-Cl 2.2677(9), C1-Ni-C1A 176.61(17), C1-Ni-C11 88.93(9), C1-Ni-Cl 91.21(9), C11-Ni-Cl 173.33(9).

Selektivität gegenüber der C-Cl-Bindungsaktivierung wurde auch bei den Reaktionen von **A** mit 4-Chloroanisol, 4-Chloroanilin und 4-Chlorobenzotrifluorid beobachtet, wobei die Aktivierungsprodukte *trans*- $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)]$  **4**, *trans*- $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(4\text{-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4)]$  **5** und *trans*- $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(4\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4)]$  **6** isoliert und charakterisiert wurden. Zur Kristall-Strukturanalyse geeignete Ein-

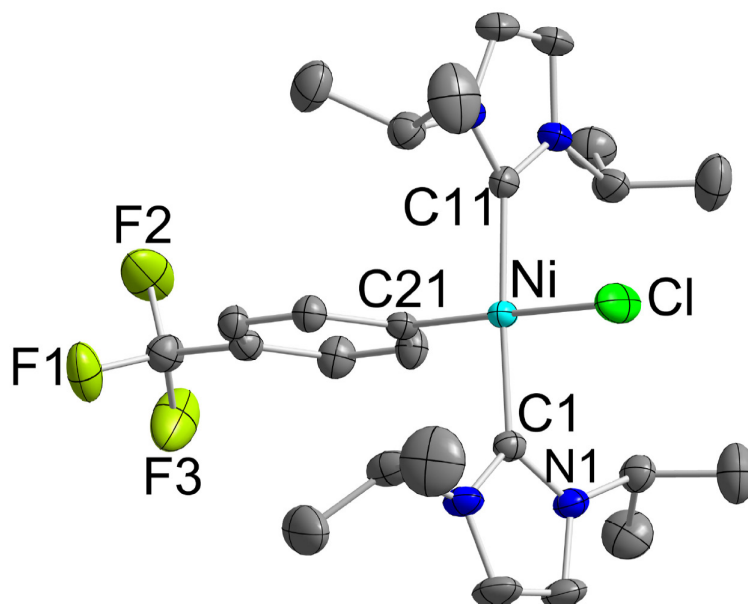
kristalle konnten durch Abkühlen einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung in THF auf  $-30^{\circ}\text{C}$  (Verbindung 4) und einer Lösung in Toluol auf  $0^{\circ}\text{C}$  (Verbindung 5) erhalten werden. Einkristalle der Verbindung 6 wurden bei Raumtemperatur aus einer übersättigten Lösung in Toluol kristallisiert. In den Abbildungen 3 (4), 4 (5) und 5 (6) sind die Ergebnisse der Strukturanalysen dargestellt. Die Diskussion aller im folgenden gezeigten Molekülstrukturen findet sich gegen Ende dieses Abschnitts.



**Abbildung 4:** ORTEP Diagramm der Molekülstruktur von  $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(4\text{-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4)]$  5 im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^{\circ}$ ]: Ni-C1 1.913(2), Ni-C11 1.900(2), Ni-C21 1.937(2), Ni-Cl 2.2891(6), C1-Ni-C11 173.36(8), C1-Ni-C21 93.29(9), C11-Ni-C21 92.80(9), C1-Ni-Cl 88.24(6), C11-Ni-Cl 85.80(6), C21-Ni-Cl 177.09(6).

Im Falle der stöchiometrischen Reaktionen des dinuklearen Komplexes A (Ni : Substat = 1 : 1) mit 1,4- und 1,3-Dichlorbenzol sowie 2,6-Dichlorpyridin wird selektiv eine der beiden Kohlenstoff-Chlor-Bindungen aktiviert und die Ver-

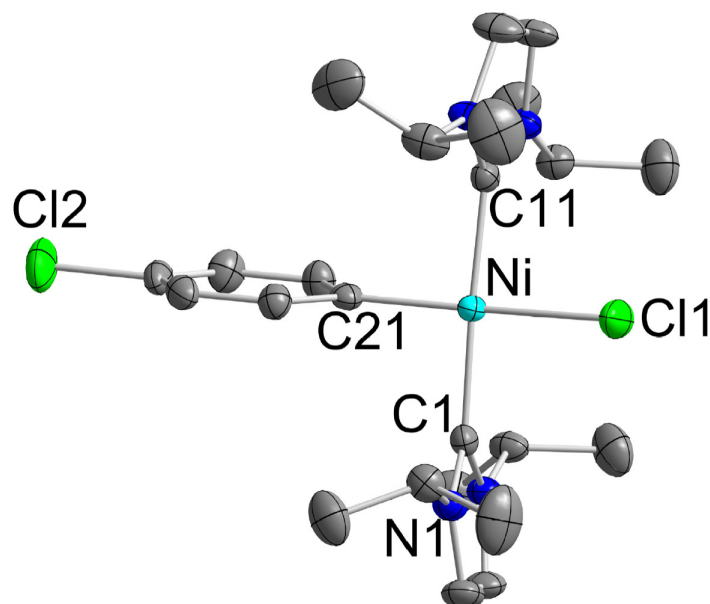
bindungen *trans*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(Cl)(4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)] **7**, *trans*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(Cl)(3-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)] **8** und *trans*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(Cl)(2-ClC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N)] **9** konnten in reiner Form dargestellt werden.



**Abbildung 5:** ORTEP Diagramm der Molekülstruktur von [Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(Cl)(4-CF<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)] **6** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni-C1 1.8992(15), Ni-C11 1.9073(15), Ni-C21 1.8902(16), Ni-Cl 2.2588(5), C1-Ni-C11 176.02(7), C1-Ni-C21 90.43(6), C11-Ni-C21 91.04(6), C1-Ni-Cl 88.46(5), C11-Ni-Cl 90.26(5), C21-Ni-Cl 176.95(5).

Die Bildung von Produkten einer zweifachen C-Cl-Bindungsaktivierung konnte bei stöchiometrischen Reaktionen von mit 1,4-Dichlorbenzol, 1,3-Dichlorbenzol und 2,6-Dichlorpyridin mit einem deutlichen Überschuss an Komplex **A** bei höheren Temperaturen beobachtet werden. Auf eine Isolierung der Aryl-verbrückten dinuklearen Komplexe, wie z. B. [{Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(Cl)}(μ<sup>2</sup>-1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)] wurde verzichtet. Zur Strukturanalyse geeignete Kristalle von **7** und **8** konnten durch Abkühlen einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösungen in Toluol auf 0°C gewonnen werden.

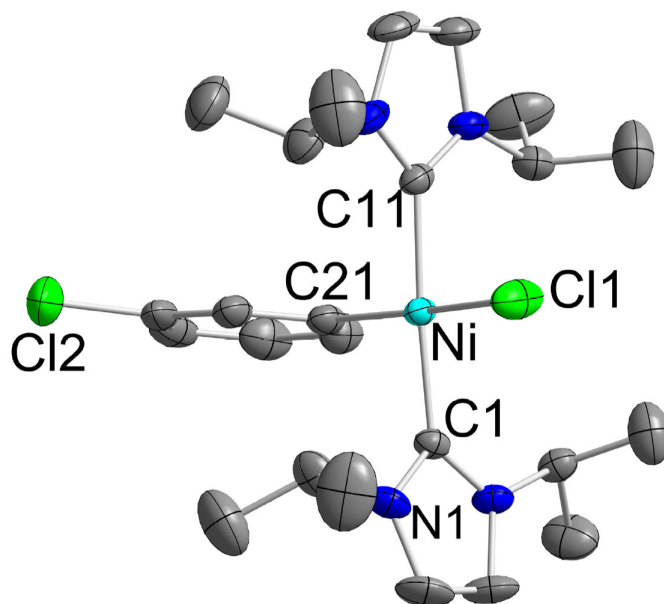
Verbindung **9** kristallisiert nach wenigen Tagen aus der Mutterlauge, wobei die Kristalle zur Strukturanalyse geeignet sind. Die Ergebnisse der Strukturanalysen der Komplexe **7**, **8** und **9** finden sich in den Abbildungen 6, 7 und 8.



**Abbildung 6:** ORTEP Diagramm der Molekülstruktur von  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)]$  **7** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni-C1 1.907(2), Ni-C11 1.899(2), Ni-C21 1.891(2), Ni-Cl1 2.2589(7), C1-Ni-C11 175.22(10), C1-Ni-C21 90.85(10), C11-Ni-C21 90.45(10), C1-Ni-Cl1 90.62(7), C11-Ni-Cl1 88.43(7), C21-Ni-Cl1 175.40(7).

Von besonderem Interesse war die Umsetzung von **A** mit 1-Chloro-4-fluorobenzol, da die C-F-Bindungsaktivierung (vgl. Einleitung) eine vorstellbare Nebenreaktion zur C-Cl-Bindungsaktivierung sein könnte. In der Literatur finden sich wenige Präzedenzfälle für eine C-F-Bindungsaktivierung in Gegenwart einer C-Cl-Bindung am selben Arylring. Ein interessanter Fall wurde von Braun *et al.* publiziert.<sup>[185,186]</sup> Sie berichten über die selektive Aktivierung der C-F-Bindung in Gegenwart einer

schwächeren C-Cl-Bindung im gleichen aromatischen Ring von 5-Chloro-2,4,6-trifluoropyrimidin mit Nickel-Komplexen sowie die katalytische Anwendung dieser Aktivierung in Suzuki-Miyaura Kreuzkupplungsreaktionen. Sie zeigten, dass die Chemoselektivität der Kohlenstoff-Halogen-Aktivierung mit dem System  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]/\text{PR}_3$  durch die Größe des Phosphan-Liganden gesteuert werden kann. Die schrittweise Umsetzung von  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  mit  $\text{PEt}_3$  und 5-Chloro-2,4,6-trifluoropyrimidin resultierte in der Bildung von *trans*- $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2(\text{Cl})(5\text{-C}_4\text{F}_3\text{N}_2)]$ , wobei der Einsatz von  $\text{PCy}_3$  und  $\text{PPh}_3$  zur selektiven Aktivierung der C-F-Bindung führen und zur Bildung von Komplexen des Typs *trans*- $[\text{Ni}(\text{PR}_3)_2(\text{F})(4\text{-C}_4\text{F}_2\text{N}_2\text{Cl})]$  (mit R = Ph und Cy). Substrate wie 3-Chlorotetrafluoropyridin, 3,5-Dichlorotrifluoropyridin und Chloropentafluorobenzol werden durch Umsetzung mit  $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2]$ - oder  $[\text{Ni}(\text{PCy}_3)_2]$ -Vorläuerverbindungen selektiv am Chloro-Substituent aktiviert.<sup>[187–189]</sup> Die Reaktion von **A** mit 1-Chloro-4-fluorobenzol verläuft glatt und führt zur Bildung von *trans*- $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)]$  **10**. Verbindung **10** zeigt im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum ein Singulett in einem typischen Bereich für Fluorsubstituenten an Arylringen bei -125.05 ppm, in dem für Nickelfluoride charakteristischen Bereich konnte kein Signal detektiert werden (bei etwa -370 ppm für *trans*- $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{Ar})]$ ).<sup>[108,109]</sup> Alle durchgeführten Einkristall-Strukturanalysen der Aktivierungsprodukte **3** - **9** bestätigen die vierfache, verzerrte quadratisch planare Koordination der Nickelatome in den Komplexen. Alle diskutierten Nickel(II)-Verbindungen sind isostrukturell zu Verbindung **3** mit Ausnahme von Komplex **6** (siehe unten).

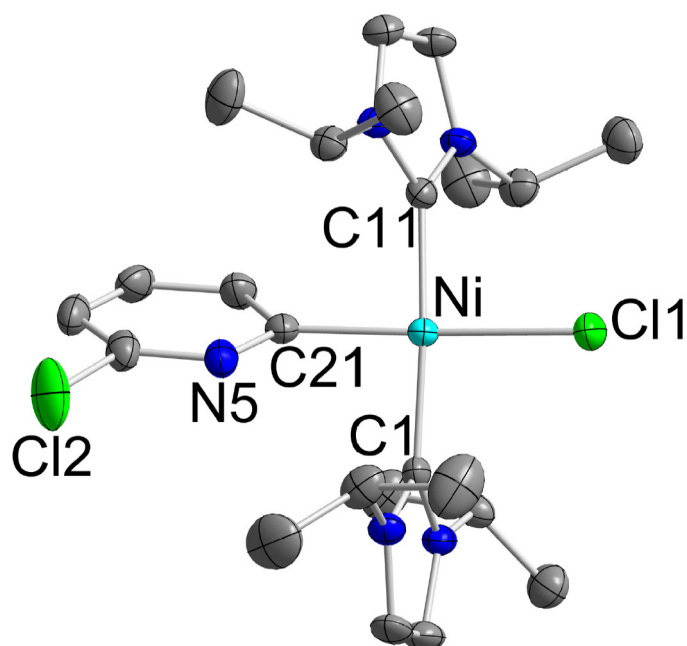


**Abbildung 7:** ORTEP Diagramm der Molekülstruktur von  $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(3\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)]$  **8** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni-C1 1.905(4), Ni-C11 1.903(5), Ni-C21 1.890(5), Ni-Cl1 2.2529(14), C1-Ni-C11 176.04(18), C1-Ni-C21 91.93(18), C11-Ni-C21 89.66(19), C1-Ni-Cl1 89.26(13), C11-Ni-Cl1 89.63(14), C21-Ni-Cl1 172.74(15).

Die Nickel-Kohlenstoff Abstände zu den NHC-Carben-Kohlenstoffatomen liegen zwischen 1.895(3) Å (Verbindung **9**) und 1.9152(18) Å (Verbindung **4**) die Abstände zu den Aryl-Kohlenstoffatomen liegen zwischen 1.8823(19) Å (Verbindung **3**) und 1.937(2) Å (Verbindung **5**). Die Nickel-Chlor-Abstände variieren zwischen 2.2529(14) Å (Verbindung **8**) und 2.2974(9) Å (Verbindung **9**). Alles in allem weist der Chloro-Pyridinyl-substituierte Komplex  $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(2\text{-Cl-C}_5\text{H}_3\text{N})]$  **9** leicht kürzere Ni- $C_{\text{NHC}}$ -Abstände und leicht längere Nickel-Chlor- und Ni- $C_{\text{Aryl}}$ -Abstände auf. Die Arylringe liegen für alle Verbindungen mit Ausnahme von Komplex **5** und **9** senkrecht (ideal wären 90°) zu der quadratisch planaren Koordinationsebene um das Nickelatom (84.361° **3**, 90.000° **4**, 82.200° **6**, 83.628° **7**, 82.369° **8**). Für Verbindung **5**



und **9** beträgt der Winkel zwischen Arylring und der quadratisch planaren Koordinationsebene um das Nickelatom  $11.462^\circ$  (**5**) bzw.  $60.679^\circ$  (**9**), wobei insbesondere der Arylring von Verbindung **5** fast koplanar zu Koordinationssphäre um das Nickelatom liegt. Für diese Orientierung des Ringes sind vermutlich Kristallpackungseffekte verantwortlich, obwohl elektronische Gründe nicht ausgeschlossen werden können.



**Abbildung 8:** ORTEP Diagramm der Molekülstruktur von  $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(2\text{-Cl-C}_5\text{H}_3\text{N})]$  **9** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Ni1-C1 1.895(3), Ni1-C11 1.893(2), Ni1-C21 1.912(2), Ni1-Cl1 2.2974(9), C1-Ni1-C11 174.35(9), C1-Ni1-C21 89.70(10), C11-Ni1-C21 86.24(10), C1-Ni1-Cl1 91.74(7), C11-Ni1-Cl1 92.54(7), C21-Ni1-Cl1 176.37(7).

Eine C-Cl-Bindungsaktivierung wurde auch bei der Reaktion von  $[\text{Ni}_2(i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** mit einer stöchiometrischen Menge Pentafluorchlorbenzol beobachtet. Allerdings verläuft die Reaktion unter den durchgeführten Bedingungen

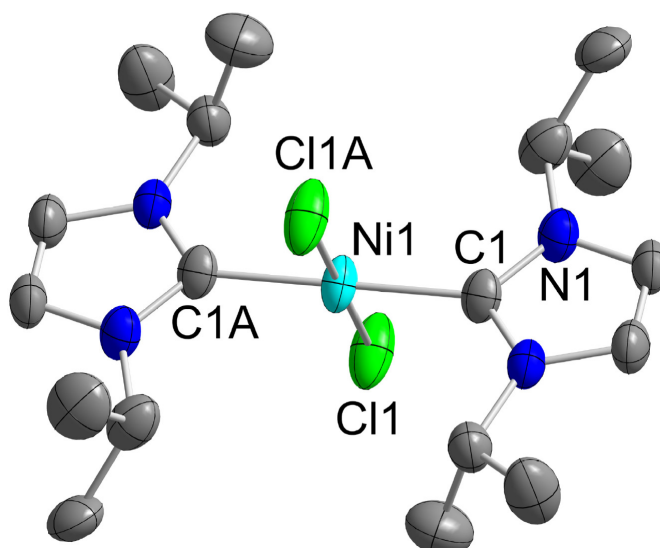
nicht glatt sondern liefert ein Produktgemisch aus vier Verbindungen. Wird die Reaktion bei  $-78^{\circ}\text{C}$  durchgeführt erhält man nach der Aufarbeitung ein Gemisch aus 73 % *trans*- $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(\text{F}_5\text{C}_6)]$  **11**, 14 % *trans*- $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})_2]$  **12** und zwei weiteren nicht eindeutig identifizierten Nebenprodukten (5 % und 8 %). Der prozentuale Anteil wurde mittels Integration im Protonenspektrum des Produktgemisches bestimmt. Auf eine Isolierung der einzelnen Komplexe wurde verzichtet.

Analog zu den bereits diskutierten Komplexen **1** - **10** zeigen das Protonen- und das Kohlenstoff-NMR-Spektrum von  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(\text{F}_5\text{C}_6)]$  **11** ebenfalls ein Aufspaltungsmuster, welches für die *trans*-Konfiguration der NHC-Liganden charakteristisch ist. Das Protonen-NMR-Spektrum weist zwei Dubletts für die Methylprotonen der *iso*-Propylgruppen bei 1.19 und 1.38 ppm, ein Singulett der Rückgratprotonen bei 6.19 ppm und ein Septett für die Methinprotonen der *iso*-Propylgruppen bei 6.58 ppm auf. Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale der Methyl-Kohlenstoffatome bei 24.2 und 28.4 ppm und eine Resonanz der Methin-Kohlenstoffatome der *iso*-Propylgruppen bei 52.2 ppm. Die Resonanzen für die Kohlenstoffatome im Rückgrat des NHC-Liganden finden sich bei 116.7 ppm und die Resonanz der Carben-Kohlenstoffatome wurde bei 174.1 ppm detektiert. Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum zeigt drei Signale in einem charakteristischen Bereich für Aryl-Fluoratome, eine Resonanz bei -116.78 ppm der Fluoratome in *ortho*-Position, eine weitere bei -162.82 ppm für die *para*-ständigen und eine bei -164.70 ppm für die *meta*-ständigen Arylfluoratome.

Die Kohlenstoff- und Protonen-Resonanz-Spektren von *trans*- $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})_2]$  **12** sind charakteristisch für Komplexe des Typs *trans*- $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{X})_2]$ . Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **12** sieht man ein Dublett der Methylprotonen der *iso*-Propylgruppen bei 1.55 ppm, ein Singulett der Rückgratprotonen bei 6.27 ppm und ein Septett der Methinprotonen der *iso*-Propylgruppen bei 7.02 ppm. Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt bei 24.2 ppm die Resonanzen für die Methyl-Kohlenstoffatome und bei 52.9 ppm die Signale der Methin-Kohlenstoffatome der *iso*-Propylgruppen. Die Rückgrat-Kohlenstoffatome haben eine chemische Verschie-

bung von 116.8 ppm und die Carben-Kohlenstoffatome von 177.8 ppm.

Aus der Mutterlauge konnten durch Abkühlen einer gesättigten THF-Lösung auf  $-30^{\circ}\text{C}$  Einkristalle des Nickeldichlorid-Komplexes **12** erhalten werden die zur Strukturanalyse geeignet waren. Von diesen Kristallen wurden auch die NMR-Spektren aufgenommen und mit denen der Reaktionsmischung verglichen. Das Ergebnis der Strukturanalyse zeigt einen verzerrt quadratisch planar koordinierten Nickel-Komplex mit den NHC-Liganden in *trans*-ständiger Anordnung (siehe Abbildung 9). Verbindung **12** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit zwei halben Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde ein ganzes Molekül in Abbildung 9 dargestellt. Die Nickel-Chlor-Abstände sind 2.1872(9) und 2.1830(8) Å, die Abstände vom Nickelatom zu den Carben-Kohlenstoffatomen betragen 1.924(3) und 1.919(3) Å.

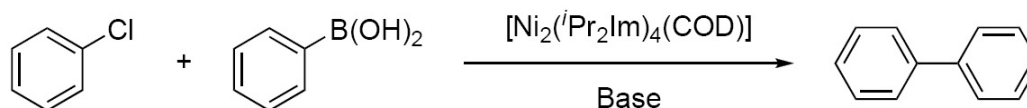


**Abbildung 9:** ORTEP Diagramm der Molekülstruktur von  $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})_2]$  **12** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni1-Cl1 1.924(3), Ni1-Cl1 2.1872(9), C1-Ni1-C1A 180.00(10), C1-Ni1-Cl1 89.90(9), C1A-Ni1-Cl1 90.10(9), C11-Ni1-Cl1 180.0.

Die beiden anderen Verbindungen die aus der Reaktion von **A** mit  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$  resultierten, konnten nicht eindeutig charakterisiert werden. Allerdings ist im Fluor-NMR-Spektrum des Rohprodukts eine weit zu hohem Feld verschobene Resonanz bei -437.70 ppm zu beobachten, was die Vermutung der Bildung des C-F-Aktivierungsproduktes  $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})(4\text{-ClC}_6\text{F}_4)]$  oder einer ähnlichen Verbindung zulässt. Des Weiteren wurde vermutlich die Bildung des Bis(aryl)-Komplexes  $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$  beobachtet, der sich vermutlich aus *trans*- $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(\text{F}_5\text{C}_6)]$  **11** durch Liganden-Austausch gebildet hat, allerdings konnten dafür keine eindeutigen Beweise gefunden werden.

### 3.1.4 $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ A-katalysierte Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktionen von Arylchloriden mit Phenylboronsäure

$[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  A katalysiert die Suzuki-Miyaura Kreuzkupplungsreaktion von Chlorbenzol mit Phenylboronsäure in Toluol als Lösungsmittel (siehe Schema 23).



**Schema 23:**  $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  A-katalysierte Suzuki-Miyaura-Kupplung von Chlorbenzol mit Phenylboronsäure

Um die besten Reaktionsbedingungen für die Reaktion zu finden, wurden verschiedene Reaktionsparameter variiert. In einem ersten Versuch zur Variation der Basen erwies sich der Einsatz von Triethylamin, Cäsiumcarbonat, Kaliumphosphat, Kaliumfluorid und Cäsiumfluorid als wenig geeignet, da die isolierten Ausbeuten an Biphenyl nur 4 - 16 % betragen (vgl. Tabelle 3). Unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen wurde mit Kalium-*tert*-butanolat eine wesentlich höhere Ausbeute erzielt. Es konnte ferner gezeigt werden, dass ein Überschuss an Base für die katalytische Aktivität von A in dieser Reaktion vorteilhaft ist.

**Tabelle 3:** Basenvariation der  $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A**-katalysierten Suzuki-Miyaura-Kupplung. Die Reaktionen wurden in Toluol mit 1.2 mol% Katalysator 16 Stunden durchgeführt und die Reaktionsgemische auf  $110^\circ\text{C}$  erhitzt.

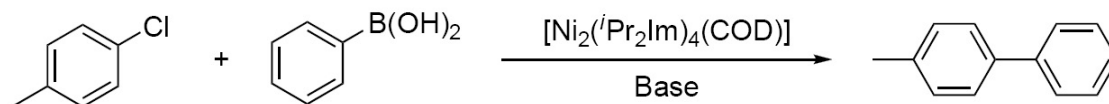
Eintrag	Äq. Base	Ausbeute / [%]
1	3.0 $\text{Et}_3\text{N}$	4
2	3.0 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$	11
3	3.0 $\text{K}_3\text{PO}_4$	16
4	3.0 KF	4
5	3.0 CsF	14
6	1.0 $\text{KO}^t\text{Bu}$	65
7	2.0 $\text{KO}^t\text{Bu}$	75
8	3.0 $\text{KO}^t\text{Bu}$	71

Die Variationen der anderen Reaktionsparameter (Temperatur, Lösungsmittels, Reaktionsdauer und Katalysatorbestückung) zeigten eine quantitative Umsetzung zum Biphenyl in einer isolierten Ausbeute von 96 % mit 2.4 mol% **A** und 3.0 Äquivalenten  $\text{KO}^t\text{Bu}$  in siedendem Toluol nach 16 Stunden (siehe Tabelle 4, Eintrag 8). Die Erhöhung der Reaktionsdauer beim Einsatz von 1.2 mol% **A** führte nicht zu einer Erhöhung der Ausbeute, dies könnte zu Vermutung führen, dass Nebenreaktionen stattfinden, die den Katalysator deaktivieren. Wurden die Reaktionen in Xylol bei  $140^\circ\text{C}$ , anstelle von siedendem Toluol durchgeführt, konnten ebenfalls keine erhöhten Ausbeuten erhalten werden.

**Tabelle 4:** Temperatur- und Zeitvariation der  $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A**-katalysierten Suzuki-Miyaura-Kupplung in Toluol mit 3.0 Äquivalenten  $\text{KO}^t\text{Bu}$ . <sup>(a)</sup> Die Reaktionen wurde mit 1.2 mol% Katalysator durchgeführt. <sup>(b)</sup> Die Reaktionen wurde mit 2.4 mol% Katalysator durchgeführt. <sup>(c)</sup> Die Reaktionen wurden in Xylol durchgeführt.

Eintrag	T / [°C]	t / [h]	Ausbeute / [%]
1 <sup>(a)</sup>	60	16	45
2 <sup>(a)</sup>	85	16	59
3 <sup>(a)</sup>	110	16	71
4 <sup>(a)</sup>	110	48	70
5 <sup>(a,c)</sup>	140	16	71
6 <sup>(b)</sup>	60	16	49
7 <sup>(b)</sup>	85	16	70
8 <sup>(b)</sup>	110	16	96
9 <sup>(b,c)</sup>	140	16	87

Als Kontrollexperiment wurde die Kreuzkupplungsreaktion von 4-Chlortoluol mit 1.1 Äquivalenten Phenylboronsäure unter den oben genannten Bedingungen (vgl. Tabelle 5, Eintrag 8: 2.4 mol% **A**, 3.0 Äquivalente  $\text{KO}^t\text{Bu}$  in siedendem Toluol nach 16 Stunden, siehe Schema 24) durchgeführt. Es wurde die quantitative Umsetzung von 4-Chlortoluol zu 4-Methylbiphenyl GC-MS-analytisch nachgewiesen. Aufgrund der Homokupplung der überschüssigen Phenylboronsäure wurde zusätzlich Biphenyl gebildet (7 % nach GC-MS).



**Schema 24:** [Ni<sub>2</sub>(iPr<sub>2</sub>Im)<sub>4</sub>(COD)] **A**-katalysierte Suzuki-Miyaura-Kupplung von 4-Chlortoluol mit Phenylboronsäure. Reaktionsbedingungen: 1.1 Äq. PhB(OH)<sub>2</sub>, 3.0 Äq. KO<sup>t</sup>Bu, 2.4 mol% **A**, 16 Stunden, siedendes Toluol, quantitativer Umsatz.

Die katalytische Aktivität des Komplexes **A** gegenüber Arylchloriden in Suzuki-Miyaura Kreuzkupplungsreaktionen ist mit der von anderen, bekannten Ni-NHC Katalysatorsystemen zu vergleichen.<sup>[151–157]</sup> Die Katalysatorbestückung variiert in der Literatur im Bereich 1-3 mol% und für gewöhnlich muss, um eine effektive katalytische Aktivität für diese Katalysatoren zu erzielen, zusätzlich ein Überschuss Triphenylphosphan zugesetzt werden. Lee *et al.* berichteten für ihren Nickel-Komplex mit chelatisierenden Phosphan-NHC-Liganden einen Umsatz von 88 % bei der Reaktion von 4-Chlortoluol mit Phenylboronsäure nach 24 Stunden bei 80°C mit 2 mol% Katalysator und K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als Base, quantitativer Umsatz wurde bei Zusatz von 2.0 Äquivalenten Triphenylphosphan erzielt.<sup>[154]</sup> Interessant ist auch der Vergleich mit Nickel-Phosphan-basierenden Katalysatoren, die für Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktionen von Arylchloriden mit Boronsäuren verwendet wurden. Miyaura *et al.* publizierte Kreuzkupplungsreaktionen von Phenylboronsäure mit Arylchloriden zu Biarylen.<sup>[190]</sup> Diese Reaktionen lieferten hohe Ausbeuten in Gegenwart von 10 mol%(!) eines Nickel(0)-Katalysators, der *in situ* aus [Ni(dppf)(Cl)<sub>2</sub>] (dppf = 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen) und 3.0 Äquivalenten Kaliumphosphat in Dioxan dargestellt wurde. Mit diesem katalytischen System wurde die Kreuzkupplung von 4-Chlortoluol mit 1.1 Äquivalenten Phenylboronsäure bei 80°C nach 24 Stunden zu 89 % umgesetzt. Die analoge Reaktion mit 10 mol% [Ni(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>] lieferte eine Ausbeute von 77 %. Eine Arbeit, die später von der Gruppe um Miyaura publiziert wurde, beschäftigte sich mit der Kreuzkupplungsreaktion von Tolyboron-

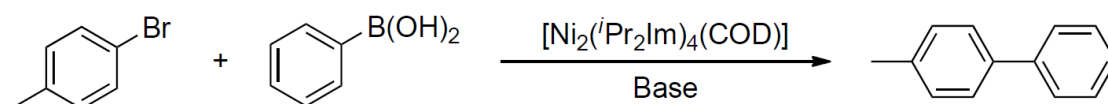


säure (1.3 Äquivalente) mit Chlorarenen in Toluol bei Temperaturen von 80 - 100°C in Gegenwart von 3 mol%  $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2(\text{Cl})_2]$ , 2.6 Äquivalenten  $\text{K}_3\text{PO}_4$  als Base in Gegenwart von überschüssigem Triphenylphosphan. Diese Reaktionen können mit verschiedenen elektronenarmen und elektronenreichen Arylchloriden durchgeführt werden. Chlorarene mit elektronenziehenden Gruppen in *para*- oder *meta*-Stellung ergaben exzellente Ausbeuten an Biarylen von über 90 %. Die Reaktionen waren für elektronenreiche Chlorarene wesentlich langsamer. Bei 80°C wurden moderate Ausbeuten erhalten, aber die Reaktion verliefen langsam bei 100°C. Yang *et al.* berichteten später über Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungen von *meta*-Chlortoluol mit Phenylboronsäure unter ähnlichen Bedingungen, mit Nickel(II)chloriden, Triphenylphosphan und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  als Base.<sup>[191]</sup> Sie zeigten, dass  $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2(\text{Cl})_2]$  und  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{Cl})_2]$  (dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan) unter diesen milden Bedingungen nicht katalytisch aktiv sind, aber dass 5 mol%  $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2(1\text{-naphthyl})(\text{Cl})]$  eine quantitative Bildung des Kreuzkupplungsproduktes nach drei Stunden katalysieren. Dazu wurden 1.2 Äquivalente der Arylboronsäure in Anwesenheit von 10 mol% und 3.0 Äquivalenten  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in THF mit Spuren von Wasser bei 60 - 70°C umgesetzt. Die Autoren wendeten dieses System auf eine Vielzahl von Arylchloriden erfolgreich an und erhielten die Kupplungsprodukte in hohen Ausbeuten. Ähnliche Protokolle wurden von anderen etabliert.<sup>[163,190,192-195]</sup>

Eine absoluter Vergleich von Katalysatoraktivitäten ist schwer, zum einen da in der Literatur zum Teil Ausbeuten über Gaschromatographie bestimmt werden und die isolierten Ausbeuten immer geringer sind. Des Weiteren kann die Aktivität gegenüber verschiedenen Arylchloriden nicht miteinander verglichen werden. Alles in allem kann man aber behaupten, dass das vorgestellte System eine den bekannten Nickel-Komplexen vergleichbare und somit konkurrenzfähige katalytische Aktivität aufweist, mit dem großen Vorteil, dass für das vorgestellte Nickel-Bis(NHC)-System kein zusätzlicher Überschuss an Liganden zugesetzt werden muss.

### 3.1.5 $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ A-katalysierte Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktionen von Arylbromiden mit Phenylboronsäure

$[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  A katalysiert ebenfalls effektiv die Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktion von 4-Bromtoluol mit Phenylboronsäure in Toluol als Lösungsmittel (siehe Schema 25).



**Schema 25:**  $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  A-katalysierte Suzuki-Miyaura-Kupplung von 4-Bromtoluol mit Phenylboronsäure. Reaktionsbedingungen: 1.1 Äq.  $\text{PhB}(\text{OH})_2$ , 3.0 Äq.  $\text{KO}^t\text{Bu}$ , 0.61 mol% A, 16 Stunden, siedendes Toluol, quantitativer Umsatz.

Die für die Kreuzkupplungen von Chlorbenzol mit Phenylboronsäure optimierten Reaktionsbedingungen erwiesen sich ebenfalls für die Kreuzkupplung von 4-Bromtoluol als effizient. So konnte eine komplette Umsetzung von 4-Bromtoluol in einer  $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  A katalysierten Reaktion (0.61 mol%) mit 1.1 Äquivalenten Phenylboronsäure nach 16 Stunden in siedendem Toluol mit Zusatz von 3.0 Äquivalenten Kalium-*tert*-butoxid beobachtet werden (siehe Schema 25). Die Katalysatorbestückung wurde dabei im Vergleich zu den Kreuzkupplungen mit Arylchloriden halbiert. Neben dem Kreuzkupplungsprodukt wurden noch geringe Mengen 4,4'-Dimethyl-1,1'-biphenyl (1.11 %, relativ zum Hauptprodukt 4-Methyl-1,1'-biphenyl), dem Homokupplungsprodukt des 4-Bromtoluol, detektiert. Der prozentuale Anteil des Biphenyls, dem Homokupplungsprodukt der Phenylboronsäure, ist höher (4.30 %, relativ zum Hauptprodukt 4-Methyl-1,1'-biphenyl), was durch den eingesetzten Überschuss an Phenylboronsäure erklärt werden kann.

Vergleicht man die Aktivität von  $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  A mit anderen Nickel-

Komplexen in Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktionen von Arylbromiden mit Boronsäuren, so zeigt **A** im Vergleich zu den literaturbekannten Katalysatoren eine höhere Aktivität.<sup>[154,155,163,196–198]</sup>

In der Literatur finden sich NHC-, Phosphan- und Amin-stabilisierte Nickel-Komplexe Katalysatoren für Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungen von Arylbromiden mit Boronsäuren.

Im Jahr 1999 veröffentlichten Leadbeater *et al.* eine Untersuchung zur katalytischen Aktivität von Amin-stabilisierten Nickel(II)-chloriden, die sie zur Kreuzkupplung von verschiedenen Arylhalogeniden einsetzten.<sup>[196]</sup> In dieser Arbeit zeigte der 2,2'-Bipyridin-Komplex  $[\text{Ni}(\text{bipy})(\text{Cl})_2]$  eine wesentlich schlechtere Aktivität als der ebenfalls untersuchte Triethylamin-Komplex  $[\text{Ni}(\text{NEt}_3)_2(\text{Cl})_2]$ . Durch den Einsatz von 3.0 mol%  $[\text{Ni}(\text{NEt}_3)_2(\text{Cl})_2]$  in Dioxan bei 95°C, konnten sie 4-Bromtoluol mit einem 1.2 fachen Überschuss Phenylboronsäure in Gegenwart von 3.0 Äquivalenten  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  als Base, in einer Ausbeute von 80 % kuppeln.

Über den Einsatz von reinen Phosphan-Liganden in Nickel-vermittelten Suzuki-Kreuzkupplungen von Arylbromiden gibt es zwei Arbeiten. Die erste Arbeit ist ebenfalls aus der Gruppe von Leadbeater und beschäftigt sich mit der Kreuzkupplungen von 2,6-Dimethylbrombenzol und anderen sterisch gehinderten Arylbromiden.<sup>[197]</sup> Sie konnten mit einer Katalysatorbeladung von 5.0 mol% 2,6-Dimethylbrombenzol und Phenylboronsäure mit Zusatz von 6 mol% P-Donorligand (eingesetzt wurden  $\text{dppf}$  und  $\text{P}(\text{OMe})_3$ ) in Dioxan bei 95°C kuppeln. Nach acht Stunden konnten sie im Falle der  $[\text{Ni}(\text{dppf})(\text{Cl})_2]$ -katalysierten Reaktion 52 % und im Falle der  $[\text{Ni}(\text{P}(\text{OMe})_3)_2\text{Cl}_2]$ -katalysierten Reaktion 78 % kuppeln. Der zweite Bericht stammt aus der Gruppe um Percec und zeigte, dass  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{Cl})_2]$  mit dem Zusatz eines Äquivalentes  $\text{dppe}$  ein effektives Katalysatorsystem für Kreuzkupplungen von Arylbromiden mit Phenylboronsäure ist.<sup>[163]</sup> In einem typischen Experiment wurde eine Kreuzkupplung eines Arylbromides in Gegenwart des Katalysators mit einem 1.2 fachen Überschuss Phenylboronsäure und 3.0 Äquivalenten Base in Toluol bei 80°C durchgeführt. So konnten nach 8 Stunden 88 % Umsatz von Methyl-4-

bromobenzoat mit 1.0 mol% Katalysator beobachtet werden, während in der Kreuzkupplung von 4-Bromoanisol mit einer Katalysatorbestückung von 5.0 mol% einen Umsatz von 73 % erzielt wurden.

Die Gruppe um Lee kuppelte Arylchloride und -bromide in einer bereits vorgestellten Arbeit mit Hilfe eines Katalysators des Typs  $[\text{Ni}(\text{L})_2]\text{Cl}_2$ , wobei L ein Diphenylphosphan-funktionalisiertes N-Heterocyclisches Carben ist.<sup>[154]</sup> Die mit 3.0 mol% des Komplexes katalysierte Reaktion zwischen Brombenzol und 1.3 Äquivalenten Phenylboronsäure in Gegenwart von 2.6 Äquivalenten  $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  als Base in Toluol bei 80°C lieferte nach zwölf Stunden einen Umsatz von 95% ohne weiteren Zusatz von  $\text{PPh}_3$ . Wird dieselbe Reaktion mit Zusatz von 6.0 Äquivalenten  $\text{PPh}_3$  versehen, wurde nach zwölf Stunden ein quantitativer Umsatz beobachtet. Chen und Mitarbeiter kuppelten Chlor- und Bromaryle in einer ebenfalls bereits vorgestellten Arbeit.<sup>[155]</sup> Als Katalysatoren nutzten sie Nickel(II)-Komplexe mit vierzähligen NHC-Liganden mit Pyridinfunktionalisierung. Die Komplexe zeigten eine geringe katalytische Aktivität ohne Zusatz von  $\text{PPh}_3$ , die durch den Zusatz enorm gesteigert werden konnte. Durch den Einsatz von 3.0 mol% eines Nickel-Komplexes in Kombination mit 6.0 mol%  $\text{PPh}_3$  konnten sie einen quantitativen Umsatz von 4-Bromtoluol mit 1.2 Äquivalenten Phenylboronsäure in Gegenwart von 2.4 Äquivalenten  $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  als Base in Toluol bei 80°C beobachten.

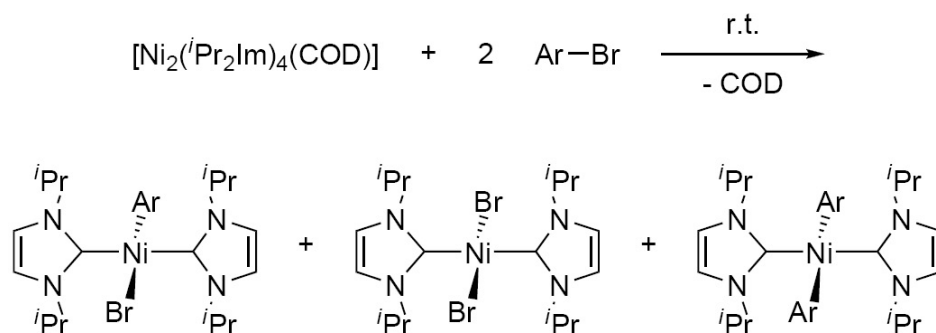
Ein weiterer interessanter „quasi-Ligand-freier“ Ansatz wurde 2002 von der Gruppe um Monteiro vorgestellt.<sup>[198]</sup> So konnten sie mit 0.5 mol%  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  als Katalysator in Dioxan bei 130°C verschiedene Arylbromide mit 1.5 Äquivalenten Phenylboronsäure und 2.0 Äquivalenten  $\text{K}_3\text{PO}_4$  als Base kuppeln. Die Ausbeute (GC) einer derartigen Reaktion von 4-Bromtoluol lag nach 60 Stunden bei 61 %.

An dieser Stelle ist anzumerken, dass im Allgemeinen Palladium-Katalysatoren eine wesentlich höhere Aktivität in Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktionen aufweisen als Nickel-Katalysatoren. Ein Beispiel für einen effektiven Pd-Katalysator von Suzuki-Miyaura Reaktionen ist der Allylderivat-Komplex  $[(\text{DIP}_2\text{Im})\text{Pd}(\text{cinnamyl})\text{Cl}]$  ( $\text{DIP}_2\text{Im}$  = 1,3-Bis-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)imidazolin-2-yliden, cinnamyl = (2E)-3-

phenylprop-2-en-1-Radikal).<sup>[199]</sup> Mit einer Katalysatorbestückung im ppm Bereich wurde eine Vielzahl von Arylbromiden und -chloriden, auch sterisch anspruchsvolle und deaktivierte Substrate, bei Raumtemperatur in kurzen Reaktionszeiten gekuppelt.<sup>[199]</sup>

### 3.1.6 Reaktivität von $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** gegenüber Arylbromiden

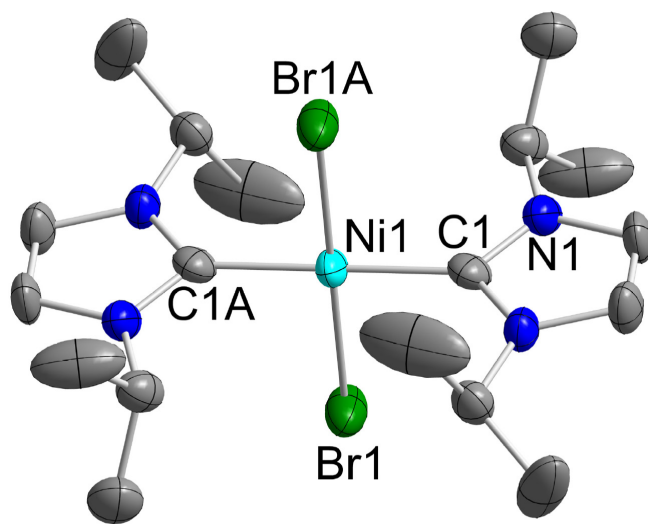
Die Reaktion von  $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** mit stöchiometrischen Mengen eines Arylbromid führt bei Raumtemperatur zu einem Produktgemisch aus Aryl-Bromo-Komplex *trans*- $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Br})(\text{Ar})]$ , Bis(bromo)-Komplex *trans*- $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Br})_2]$  **13** und Bis(aryl)-Komplex *trans*- $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Ar})_2]$  (siehe Schema 26). Die stöchiometrische Zusammensetzung der beobachteten Produktgemische variiert dabei sehr stark mit den Reaktionsbedingungen. Die Bildung der sekundären Aktivierungsprodukte *trans*- $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Br})_2]$  **13** und *trans*- $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Ar})_2]$  kann bis zu über 50 % betragen (Integration im Protonenspektrum).



**Schema 26:** Stöchiometrische Umsetzung von  $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** mit Arylbromiden bei Raumtemperatur.

Der Bis(bromo)-Komplex *trans*- $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Br})_2]$  **13** konnte durch Kristallisation aus einer Mutterlauge, einer Reaktion von **A** mit Brombenzol, isoliert werden. Von den erhaltenen Kristallen konnte eine Einkristall-Strukturbestimmung durchgeführt werden. Die Molekülstruktur zeigt eine verzerrt quadratisch planare Koordination

um das Nickelatom mit den beiden NHC-Liganden respektive den Bromo-Liganden in *trans*-Konfiguration (siehe Abbildung 10). Die Winkel um das Nickelatom zeigen fast keine Abweichung zur idealen quadratisch planaren Koordination. Die Nickel-Brom-Abstände betragen 2.3073(9) und 2.3235(9) Å und die Abstände von den Nickelatomen zu den Carben-Kohlenstoffatomen betragen 1.899(7) und 1.870(8) Å für die zwei Moleküle der asymmetrischen Einheit.

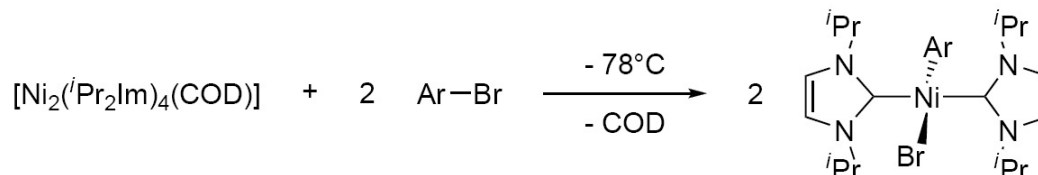


**Abbildung 10:** ORTEP Diagramm der Molekülstruktur von *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(Br)<sub>2</sub>] **13** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Br1-Ni1 2.3235(9), Ni1-C1 1.870(8), C1-Ni1-C1A 180.0(5), C1-Ni1-Br1 90.2(2), C1-Ni1-Br1A 89.8(2), Br1-Ni1-Br1A 180.0.

Der Komplex *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(Br)<sub>2</sub>] **13** wurde des Weiteren mittels Elementaranalyse, IR-Spektroskopie und NMR-Spektroskopie bestimmt. Im IR-Spektrum finden sich die für die NHCs charakteristisch Schwingungsbanden. Die Protonen- und Kohlenstoff-NMR-Spektren weisen ein Aufspaltungsmuster auf, welches charakteristisch für das Vorliegen von Verbindungen des Typs *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(X)<sub>2</sub>]

ist. Im Protonen-NMR-Spektrum der Verbindung findet sich ein Dublett für die Methylprotonen (1.65 ppm), ein Septett (6.73 ppm) für die Methinprotonen der *iso*-Propylgruppe und ein Singulett für die Rückgratprotonen (7.15 ppm). Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt jeweils eine Resonanz für die Kohlenstoffe der Methylgruppe (24.1 ppm) und der Methingruppe (53.9 ppm) der *iso*-Propylgruppe, für die Kohlenstoffe im Rückgrat (119.0 ppm) und eine Resonanz für die Carbenkohlenstoffe (170.4 ppm).

Die selektive Synthese der Primäraktivierungsprodukte der oxidativen Addition der C-Br-Bindung der Arylbromide an das  $\{\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\}$ -Komplexfragment wurde durch eine Reaktionsführung bei tiefen Temperaturen ( $-78^\circ\text{C}$ ) und hohen Verdünnungen möglich (siehe Schema 27). Die gebildeten Komplexe sind vierfachkoordinierte Nickel-Komplexe des Typs *trans*- $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Br})(\text{Ar})]$  (für R = Ph **14**, 4-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **15**, 4-Me(O)C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **16**, 4-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **17**, 4-MeS-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **18**, 4-Me<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **19**, 2-C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N **20**). Die Umsetzungen verlaufen im NMR-Maßstab quantitativ und die Ausbeuten der isolierten Aryl-Bromo-Komplexe sind gut bis exzellent (76 - 92 %).



**Schema 27:** Stöchiometrische Umsetzung von  $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  mit Arylbromiden bei  $-78^\circ\text{C}$  (für R = Ph **14**, 4-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **15**, 4-Me(O)C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **16**, 4-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **17**, 4-MeS-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **18**, 4-Me<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **19**, 2-C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N **20**).

Es ist bemerkenswert, dass die isolierten Verbindungen unter Inertbedingungen als Feststoff und in Lösung für mehrere Monate stabil sind. Um die Stabilität dieser Verbindungen zu untersuchen wurde eine Lösung von **14** in *deutero*-Benzol für mehrere Tage auf  $80^\circ\text{C}$  erwärmt, wobei kein Ligandenaustausch im Protonen-NMR-Spektrum zu erkennen war. Dies lässt die Vermutung zu, dass die Bildung der

sekundären Aktivierungsprodukte  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Br})_2]$  **13** und der Bis(aryl)-Komplexe  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Ar})_2]$  durch die Reaktion der Aryl-Bromo-Komplexe mit Arylbromid stattfindet und nicht durch Reaktion von zwei Aryl-Bromo-Komplexen.

Die Nickel-Komplexe **14** - **20** wurden mittels Elementaranalyse, EI-Massenspektroskopie, IR-Spektroskopie und NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die Ergebnisse der CHN-Analyse stehen in gutem Einklang mit den theoretisch berechneten Werten. In den Massenspektren wurden meist das  $\text{M}^+$ -Ionenfragment nicht detektiert, allerdings wurden immer für  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Ar})]^+$  und  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Br})]^+$  charakteristische Molekülionenfragmente gefunden. Die IR-Spektren der einzelnen Verbindungen zeigen charakteristische Schwingungsbanden des Carbens  $^i\text{Pr}_2\text{Im}$  und der jeweiligen Aryl-Substituenten. Die Protonen- und Kohlenstoff-NMR-Spektren der Verbindungen bestätigen eindeutig die *trans*-Konfiguration der NHC-Liganden und die Integration über die NHC-Signale und Arylsignale in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zeigen die Bildung von Komplexen des Typs *trans*- $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Br})(\text{Ar})]$ . Die chemischen Verschiebungen der jeweiligen Protonen der NHC-Liganden der einzelnen Verbindungen sind alle sehr ähnlich und sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Neben den charakteristischen Arylsignalen werden in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zwei Dubletts, jeweils eines im Bereich von 1.16 bis 1.28 ppm, das andere wurde jeweils in einem Bereich zwischen 1.51 und 1.63 ppm für die Methylprotonen der *iso*-Propylgruppen detektiert. Die chemische Verschiebung des Septetts der Methinprotonen der *iso*-Propylgruppen variiert zwischen 6.47 und 6.81 ppm und die der Singulets der Rückgratprotonen zwischen 6.19 und 6.27 ppm. Der Pyridinyl-Komplex  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Br})(2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})]$  **20** zeigt die höchsten chemischen Verschiebungen für die *iso*-Propylgruppe.



**Tabelle 5:** Chemische Verschiebung/[ppm] der NHC-Signale im Protonenspektrum der Arylbromidaktivierungsprodukte **14** - **20** (Gemessen in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei 23°C).

Verbindung	d, 12 H, <sup>i</sup> Pr-CH <sub>3</sub>	d, 12 H, <sup>i</sup> Pr-CH <sub>3</sub>	s, 4 H, CHCH	sept, 4 H, <sup>i</sup> Pr-CH
<b>14</b>	1.18	1.56	6.22	6.55
<b>15</b>	1.20	1.57	6.23	6.58
<b>16</b>	1.16	1.54	6.19	6.47
<b>17</b>	1.19	1.56	6.25	6.55
<b>18</b>	1.18	1.56	6.23	6.51
<b>19</b>	1.22	1.58	6.27	6.58
<b>20</b>	1.28	1.63	6.23	6.81

Das für das Vorliegen von Komplexen des Typs *trans*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(X)(Y)] charakteristische Aufspaltungsmuster findet sich ebenfalls in den <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren wider. Die Spektren zeigen neben den Arylsignalen zwei Resonanzen für die Methylgruppen (22.9 - 23.2 ppm und 23.9 - 24.0 ppm) und eine Resonanz für die Methingruppe (51.8 - 52.1 ppm) der *iso*-Propylgruppe. Die Signale der Rückgratkohlenstoffe sind in einem Bereich zwischen 115.8 und 116.1 ppm. Die Carbenkohlenstoffresonanzen variieren durch den Einfluss der verschiedenen Aryl-Substituenten in einem kleinen Bereich von 182.7 bis 185.1 ppm. Eine Zusammenfassung der chemischen Verschiebungen der NHC-Liganden in den <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-Spektren ist in Tabelle 6 gegeben.

**Tabelle 6:** Chemische Verschiebung/[ppm] der NHC-Signale im Kohlenstoffspektrum der Arylbromidaktivierungsprodukte **14** - **20** (Gemessen in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei 23°C).

Verbindung	<sup>i</sup> Pr-CH <sub>3</sub>	<sup>i</sup> Pr-CH <sub>3</sub>	<sup>i</sup> Pr-CH	CHCH	NCN
<b>14</b>	22.9	23.9	52.0	115.9	184.0
<b>15</b>	22.9	24.1	52.0	115.8	184.4
<b>16</b>	22.9	23.9	52.1	116.1	182.7
<b>17</b>	22.9	23.9	52.0	115.9	184.5
<b>18</b>	22.9	23.9	52.0	116.0	183.6
<b>19</b>	22.9	24.0	52.0	115.8	185.1
<b>20</b>	23.2	23.9	51.8	115.8	183.8

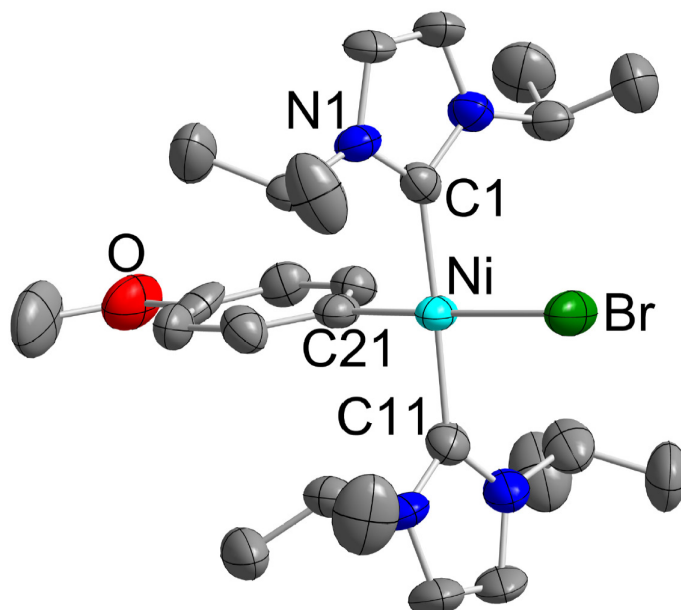
Die C-Br-Bindungsaktivierung der verschiedenen substituierten Arylbromide zeigt eine hohe Chemoselektivität für elektronenarme, elektronenneutrale und elektronenreiche Substraten.

Die Reaktion von **A** mit 4-Bromoacetophenon führt zu dem Komplex *trans*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(Br)(4-Me(O)C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)] **16** in hoher Ausbeute und nicht zu dem denkbaren Nickel-Komplex mit η<sup>2</sup>-C=O-kordiniertem Acetophenon. Im IR-Spektrum der isolierten Verbindung wurde die CO-Streckschwingung der Carbonylfunktion bei 1660 cm<sup>-1</sup> gefunden und zusätzlich wurde im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum eine charakteristische Resonanz bei 196.7 ppm für das Carbonyl-Kohlenstoffatom detektiert.

In einer früheren Arbeit unserer Gruppe wurde gezeigt, dass **A** mit Thioethern unter oxidativer Addition der C-S-Bindung an das {Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>}-Komplexfragment reagiert.<sup>[112]</sup> Diese potentielle Nebenreaktion ist bei der Reaktion von **A** mit 4-Bromothioanisol nicht beobachtet worden. Die chemischen Verschiebungen der Resonanzen der Thiomethylgruppe von *trans*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(Br)(4-MeS-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)] **18** belegen eine selektive C-Br-Aktivierung. Die Methylprotonen-Resonanz findet sich bei 2.04 ppm im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum und die des Methylkohlenstoffatoms bei 17.2 ppm im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum. Im Vergleich dazu zeigt 4-Bromothioanisol für die Methylgruppe eine Verschiebung von 2.08 ppm im

Protonen-Resonanz-Spektrum und 15.8 ppm im Kohlenstoff-Resonanz-Spektrum in *deutero*-Chloroform.<sup>[200]</sup> Das bekannte Produkt einer C-S-Bindungsaktivierung von Thioanisol *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(MeS)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)] zeigt im Vergleich dazu deutlich unterschiedliche Resonanzen der Thiomethylgruppe bei 1.50 ppm (<sup>1</sup>H-NMR) und 12.7 ppm (<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR).<sup>[112]</sup> Die NMR-Spektroskopischen Daten werden durch das EI-Massenspektrum der Verbindung bekräftigt, da drei charakteristische Molekülionenfragmente [Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(Br)]<sup>+</sup>, [Ni(CH<sub>2</sub>CHHIm)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-S-CH<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> und [Ni(CH<sub>2</sub>CHHIm)(Br)]<sup>+</sup> detektiert wurden. Im IR-Spektrum wurde die CH<sub>3</sub>-S Streckschwingung bei einer relativ niedrigen Wellenzahl im Vergleich zu anderen *para*-substituierten Thiophenolen von 698 cm<sup>-1</sup> detektiert, was ein Indiz für die hohe Elektronendichte des Nickel-Bis(carben)-Fragments {Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>} ist.<sup>[201]</sup> Das Produkt *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(Br)(4-MeS-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)] **18** wurde zusätzlich durch eine vorläufige Einkristall-Strukturanalyse charakterisiert. Aus der Strukturanalyse, die aufgrund ihrer schlechten Gütefaktoren nicht in die vorliegende Arbeit aufgenommen wurde, ist jedoch deutlich die C-Br-Bindungsaktivierung ersichtlich.

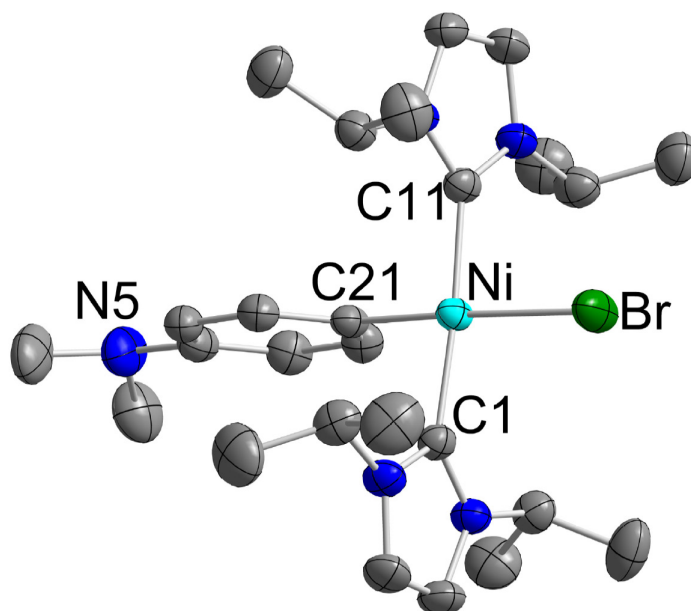
Um die Insertion des {Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>}-Komplexfragmentes in die C-Br-Bindung unter Bildung von vierfach quadratisch planar koordinierten Nickel-Komplexen mit den NHCs in *trans*-Konfiguration eindeutig zu beweisen wurden Strukturanalysen der Komplexe *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(Br)(4-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)] **17** (siehe Abbildung 11) und *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(Br)(4-Me<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)] **19** (siehe Abbildung 12) angefertigt. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Abkühlen einer gesättigten Toluollösung auf 0°C (**17**) bzw. durch Umkristallisieren in Benzol bei Raumtemperatur (**19**) erhalten.



**Abbildung 11:** ORTEP Diagramm der Molekülstruktur von *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(Br)(4-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)] **17** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni-C1 1.918(10), Ni-C11 1.923(10), Ni-C21 1.897(8), Ni-Br 2.3976(14), C1-Ni-C11 177.7(4), C1-Ni-C21 90.1(4), C11-Ni-C21 89.2(4), C1-Ni-Br 90.1(3), C11-Ni-Br 90.8(3), C21-Ni-Br 174.8(3).

Beide Strukturanalysen zeigen zu den oben beschriebenen Aryl-Chloro-Komplexen isostrukturelle Nickel-Komplexe, in denen die Nickelatome verzerrt quadratische planar von je zwei NHC-Liganden in *trans*-Stellung zueinander, einem Bromo-Liganden und dem entsprechenden Aryl-Liganden koordiniert. Die für die Verbindung gefundenen Nickel-Brom Abstände betragen 2.3976(14) Å für Verbindung **17** und 2.4064(6) Å für Verbindung **19**, die beobachteten Abstände vom Nickelatom zu den Carben-Kohlenstoffatomen liegen in einem Bereich von 1.907(2) bis 1.923(10) Å. Die Abstände vom Nickelatom zu den Aryl-Kohlenstoffatomen betragen 1.897(8) (**17**) bis 1.910(2) Å (**19**) und liegen damit in einem vergleichbar Bereich. Der Winkel zwischen den *trans*-ständigen Carben-Kohlenstoffatomen

(C1-Ni-C11) beträgt für beide Verbindungen  $177.7(4)^\circ$  und die Winkel zwischen den *ipso*-Aryl-Kohlenstoffatomen und den Bromatomen sind C21-Ni-Br  $174.8(3)$  (**17**) und C21-Ni-Br  $174.7(3)^\circ$  (**19**).



**Abbildung 12:** ORTEP Diagramm der Molekülstruktur von *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(Br)(4-Me<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)] **19** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome und Benzolmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni-C11 1.907(2), Ni-C1 1.909(2), Ni-C21 1.910(2), Ni-Br 2.4064(6), C21-Ni-C1 90.0(4), C21-Ni-C11 89.4(4), C1-Ni-C11 177.7(4), C21-Ni-Br 174.7(3), C1-Ni-Br 90.0(3), C11-Ni-Br 90.8(3).

Die Arylringe liegen bei beiden Verbindungen beinahe rechtwinklig zu der Koordinationsebene um das Nickelatom. Die Winkel der Ebenen durch die beiden Arylringe betragen bezüglich der Koordinationsebenen um die Nickelatome  $84.506(420)^\circ$  (**17**) und  $88.805(80)^\circ$  (**19**). Die zwei Molekülstrukturen ähneln somit nicht der Struktur des C-Cl Aktivierungsproduktes *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(Cl)(4-NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)] **5**, für welches eine fast koplanare Orientierung des Arylrings und der Koordinationsebene um das

Nickelatom gefunden wurde (11.462°).

### 3.1.7 Nickel-vermittelte Homokupplungsreaktionen von Arylhalogeniden

Der katalytische Einsatz von Nickel-Komplexen in Homokupplungsreaktionen von Arylhalogeniden in einer Ullmann-artigen Reaktion wurde erstmals von Kumada und Mitarbeitern im Jahre 1977 publiziert.<sup>[202]</sup> Diese Arbeit stellte damals einen enormen Fortschritt zu den stöchiometrischen Umsetzungen der Gruppen von Semmelhack<sup>[203–205]</sup> und Kende<sup>[206]</sup> dar. Als Katalysator für die Homokupplung von verschiedenen Arylbromiden wurde dabei ein Nickel(II)-Komplex  $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2(\text{Cl})_2]$  mit einem etwa zehnfachen Überschuss Triphenylphosphan eingesetzt, wobei dem System zusätzlich Zinkpulver als Reduktionsmittel zugesetzt wurde.

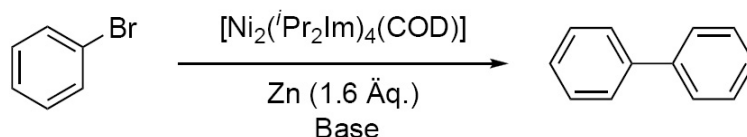
Huynh *et al.* haben gezeigt das Komplexe des Typs  $[\text{Ni}(\text{NHC})_2(\text{Br})_2]$  effiziente Katalysatoren für die reduktive Ullmann Kupplung von Arylbromiden sind.<sup>[207]</sup> In dieser Publikation wurden verschiedene Komplexe mit unterschiedlich substituierten benzannulierten NHCs in einer Versuchsreihe auf die katalytische Aktivität in der reduktiven Homokupplung von Brombenzol bzw. 4-Bromanisol untersucht. Sie fanden keine Reaktivität der Komplexe in trockenem DMF, weder mit noch ohne Zusatz von Base. Sie schrieben diese Tatsache der Deaktivierung der Katalysatoren durch Autoionisation der Nickel(II)-NHC-Komplexe in DMF zu. Autoionisationsprozesse sind für Phosphan-stabilisierte Analoga in polaren Lösungsmitteln mit schwach koordinierenden Anionen bekannt.<sup>[208]</sup> Effiziente Homokupplungen wurden in einer ionischen Flüssigkeit (Tetra-*n*-butylammoniumbromid) mit 1.0 mol % Katalysator und 60 mol % Zink bei 125°C durchgeführt.

Im vorangegangenen Abschnitt wurde gezeigt, dass  $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** in stöchiometrischen Reaktionen mit Arylbromiden bei Raum- oder höheren Temperaturen zu einem Produktgemisch aus Aryl-Bromo-, Bis(bromo)- und Bis(aryl)-Nickel(II)-Komplexen reagiert. Diese Reaktivität und die beschriebenen Untersuchungen von Huynh *et al.* lassen eine hohe katalytische Aktivität von **A** in der reduktiven

Homokupplung von Arylbromiden vermuten.

### 3.1.8 $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ A-katalysierte Homokupplungsreaktion von Brombenzol

Die ersten Versuche zur  $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  A-katalysierten Homokupplungsreaktion von Brombenzol wurden mit dem Zusatz von 1.6 Äquivalenten Zink, 3.0 Äquivalenten Base und einer Katalysatorbestückung von 1.2 mol% **A** durchgeführt (siehe Schema 28). Als Basen wurden dabei zunächst Kalium-*tert*-Butanolat und Cäsiumcarbonat in siedendem Toluol eingesetzt.



**Schema 28:**  $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  katalysierte Ullmann-Kupplung von Brombenzol

Die Reaktionen in siedendem Toluol unter Zusatz von  $\text{KO}^t\text{Bu}$  bzw.  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  zeigten einen geringen Umsatz zum Homokupplungsprodukt. Nach 16 Stunden Reaktionszeit konnten lediglich 9 bzw. 18 % Biphenyl isoliert werden (vgl. Tabelle 7 Eintrag 1 und 2). Die katalytische Aktivität des Systems konnte durch den Wechsel auf Tetra-*n*-butylammoniumbromid als Reaktionsmedium wesentlich erhöht werden, so wurden bei gleicher Reaktionsdauer, einer Temperatur von 125°C und einer geringeren Katalysatorbestückung (0.8 mol%) 46 % Produkt isoliert (vgl. Tabelle 7 Eintrag 3).

**Tabelle 7:** Basenvariation der  $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  katalysierten Ullmann-Kupplung. Die Reaktionen 1 und 2 wurden in Toluol mit 1.2 mol% Katalysator und 3.0 Äquivalenten Base 16 Stunden auf 110°C erhitzt. Reaktion 3 wurde in flüssigem Tetra-*n*-butylammoniumbromid (2.2 Äquivalente) bei 125°C mit 0.8 mol% Katalysator 16 Stunden erhitzt. Allen Reaktionen wurden 1.6 Äquivalente an elementarem Zink zugesetzt.

Eintrag	Base	Ausbeute / [ % ]
1	KO <sup><i>t</i></sup> Bu	9
2	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	18
3	<sup><i>n</i></sup> Bu <sub>4</sub> NBr	46

Durch eine Erhöhung der Katalysatorbestückung auf bis zu 7.5 mol% konnte die Ausbeute an Produkt auf 73 % gesteigert werden. Eine noch höhere Bestückung erscheint im Literaturvergleich nicht nötig, da das System keine Verbesserung zur Katalysatoraktivität anderer Nickel-Katalysatoren darstellt. Huynh *et al.* konnten 95 % Biphenyl aus der Homokupplung von Brombenzol mit 1.0 mol% Katalysator und 60 mol% Zink bei 125°C erhalten.

**Tabelle 8:** Variation der Katalysatorbestückung. Die Reaktionen wurden in flüssigem Tetra-*n*-butylammoniumbromid (2.2 Äquivalente) mit 1.6 Äquivalenten an elementarem Zink bei 125°C mit verschiedenen Katalysatormengen 16 Stunden erhitzt.

Eintrag	Menge des Katalysators / [mol%]	Ausbeute / [ % ]
1	0.8	46
2	2.5	54
3	7.5	73





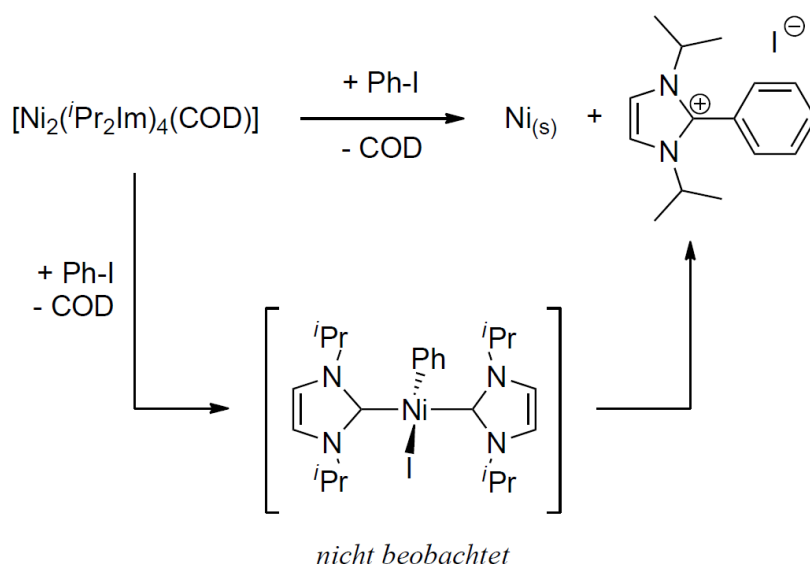
Wie bereits oben erwähnt, kann Chlorbenzol über einen breiten Temperaturbereich von  $-78^{\circ}\text{C}$  bis  $110^{\circ}\text{C}$  selektiv aktiviert werden. Die stöchiometrische Reaktion von  $[\text{Ni}_2(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** mit Chlorbenzol in etherischen Lösungsmitteln und Kohlenwasserstoffen liefert selektiv das C-Cl-Bindungsaktivierungsprodukt *trans*- $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(\text{Ph})]$  **1**.

Ebenfalls diskutiert wurde Reaktivität von  $[\text{Ni}_2(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** gegenüber Brombenzol in stöchiometrischen Reaktion. Die Reaktionen bei Raumtemperatur liefern Produktgemische. Um eine selektive Bildung des C-Br-Aktivierungsproduktes *trans*- $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Br})(\text{Ph})]$  **14** sicherzustellen, muss die Reaktion bei tiefen Temperaturen und hohen Verdünnungen durchgeführt werden.

Wird  $[\text{Ni}_2(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** mit Iodbenzol bei Raumtemperatur in einer stöchiometrischen Umsetzung zur Reaktion gebracht, kann nach einiger Zeit die Bildung von elementarem Nickel beobachtet werden. Wird das entsprechende Reaktionsbehältnis für mehrere Stunden bei Raumtemperatur gelagert, so bildet sich ein metallisch glänzender Nickelspiegel und eine fahlgelbe Lösung.

Derartige Phänomene sind seit längerem für verschiedene NHC-Komplexe des Typs  $[\text{M}(\text{NHC})_m(\text{L})_n(\text{R})]$  der Gruppe-10-Metalle (mit M = Gruppe-10-Metall, L = Coligand und R = H, Alkyl, Aryl, Acyl) bekannt und werden in der Literatur als Deaktivierungsreaktionen von NHC-basierenden Katalysatoren diskutiert.<sup>[209–214]</sup> In einer Übersicht von Cavell aus dem Jahre 2008 wird über die reduktive Eliminierung von 2-substituierten Imidazoliumsalzen unter Generierung des elementaren Metalles für Gruppe-10-NHC-Komplexe berichtet.<sup>[215]</sup>

Eine anolige Reaktion unter Bildung von 1,3-Di-*iso*-propyl-2-phenyl-imidazolium-iodid ist in diesem Fall nicht auszuschließen, ein analoger Deaktivierungsprozess ist in Schema 30 dargestellt. Die entstandenen Nebenprodukte konnten jedoch nicht eindeutig mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Zusätzlich konnte im Filtrat kein freies Carben detektiert werden.



**Schema 30:** Mögliche Deaktivierungsreaktion von  $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** mit Iodbenzol.

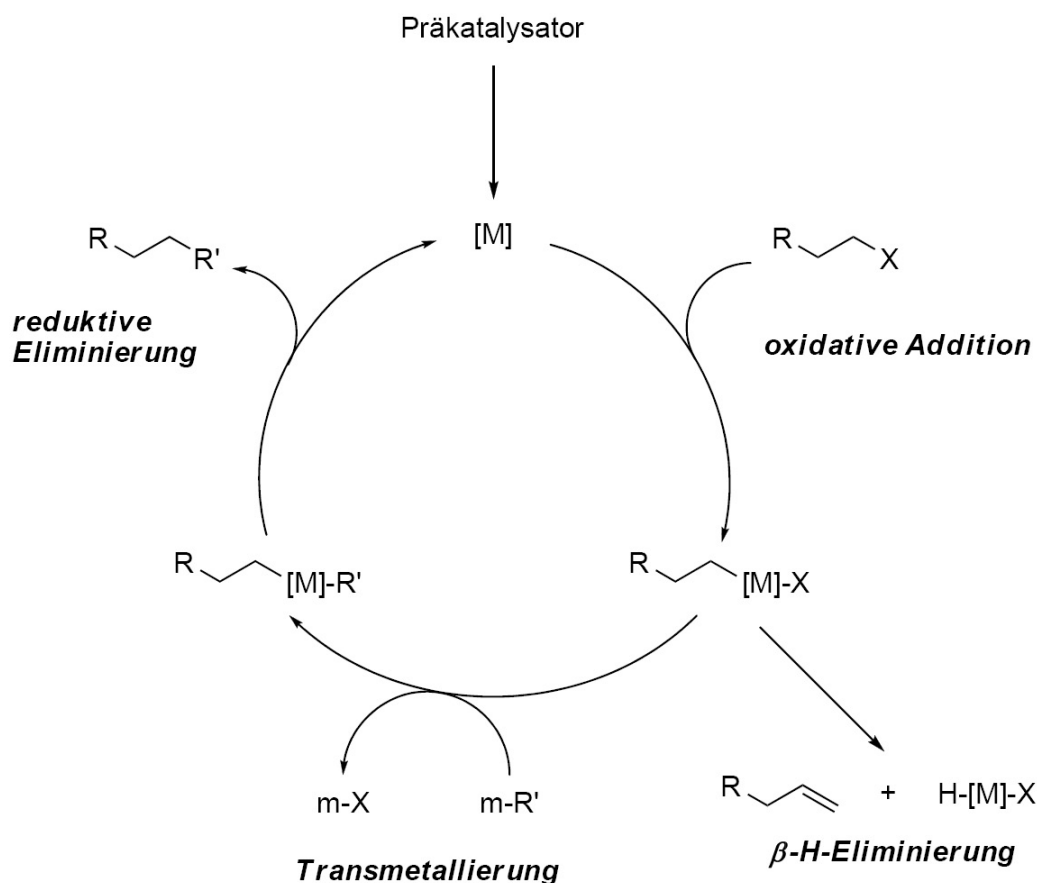
Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass die Reaktionen von **A** mit Chlorbenzol und Brombenzol unter den besprochenen Bedingungen chemoselektiv, unter oxidativer Addition der C-X-Bindung an das Nickel(0)-Bis(carben)-Komplexfragment, zur Bildung der Aktivierungsprodukte des Typs *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{X})(\text{Ph})]$  (X = Cl **1** und X = Br **14**) führt, während sich Fluorbenzol als inert bezüglich einer oxidativen Addition der C-F-Bindung bzw. C-H-Bindung zeigte. Im Falle von Reaktionen mit Iodbenzol konnte lediglich die Bildung von elementarem Nickel beobachtet werden. Alle Umsetzungen zeigten keine Anzeichen einer möglichen Nebenreaktion wie der C-H-Bindungsaktivierung.

### 3.1.10 Kreuzkupplungsreaktionen von Alkylhalogeniden

Viele der frühen Untersuchungen zu Suzuki-Miyaura Kreuzkupplungsreaktionen befassten sich mit Aryl- und Vinyl-Elektrophilen. Derzeit sind Alkyl-Alkyl Kreuzkupplungsreaktionen weniger gut untersucht und stellen in vielen Aspekten noch eine Herausforderung dar.<sup>[216,217]</sup> Alkylelektrophile mit  $\beta$ -H-Atomen wurden

ursprünglich als ungeeignet für Übergangsmetall-katalysierte Kupplungen angesehen.<sup>[218]</sup> Ein Grund dafür ist, dass Alkyl-Substituenten in Komplexen weniger stabil an Übergangsmetallatome gebunden sind als Aryl- oder Alkenyl-Substituenten. Dies ist auf nicht-vorhandene  $\pi$ -Elektronen, die mit geeigneten, unbesetzten d-Orbitalen des Metalls in Wechselwirkung treten können, zurückzuführen. Deshalb neigen Alkylmetall-Intermediate zu Nebenreaktionen, welche die Effektivität einer potentiellen Kreuzkupplungsreaktion negativ beeinflussen. Als Nebenreaktionen treten  $\beta$ -H-Eliminierungs- oder Hydrodehalogenierungsreaktionen auf, die sowohl den Transmetallierungsschritt als auch die reduktive Eliminierung verdrängen können (vgl. Schema 31).<sup>[219–228]</sup> Im Vergleich zu Aryl- und Vinylhalogeniden gestaltet sich die oxidative Addition an ein Komplexfragment in aller Regel schwieriger, da  $C(sp^3)$ -X-Bindungen elektronenreicher sind als  $C(sp^2)$ -X-Bindungen. Besonders schwer ist dabei die Aktivierung von sekundären Alkylhalogeniden, da die größere sterische Hinderung, im Vergleich zu primären Alkylhalogeniden, die Energiebarriere der oxidativen Addition erhöht.<sup>[216]</sup> Während Palladium-katalysierte Methoden in ihrer Anwendungsbreite auf primäre Alkylhalogenide beschränkt sind, scheinen die preiswerteren Nickel-Komplexe für die Umsetzung sekundärer Alkylhalogenide in Kreuzkupplungen hervorragend geeignet zu sein.<sup>[219]</sup>

Suzuki-Miyaura Kreuzkupplungsreaktionen gehören zu den am vielseitigsten einsetzbaren und zu den am meisten genutzten Kreuzkupplungsreaktionen. Gründe dafür sind zum einen die kommerzielle Verfügbarkeit einer breiten Palette von Boronsäuren und zum anderen deren einfache Handhabung. Des Weiteren zeigen Suzuki-Miyaura-Reaktionen eine hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen.



**Schema 31:** Katalysezyklus für die Kreuzkupplungsreaktionen von Alkylhalogeniden

Der erste Bericht über eine Alkyl-Alkyl-Kreuzkupplungsreaktion stammt von der Arbeitsgruppe um Suzuki aus dem Jahre 1992.<sup>[229]</sup> In dieser Arbeit wird über die erfolgreiche Kupplung von Alkyljodiden mit Alkyl-9-BBN Verbindungen (9-BBN = 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan) in Gegenwart von  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  berichtet. Darauf folgend führten Fu und Mitarbeiter seit dem Jahr 2001 Untersuchungen durch, die schließlich effektive Kreuzkupplungen von primären Alkylhalogeniden ermöglichten.<sup>[228]</sup> In weiteren Arbeiten entwickelte die Gruppe um Fu die erste Suzuki-Kupplung von nichtaktivierten sekundären Alkylbromiden und -iodiden.<sup>[230]</sup> In dieser Arbeit nutzten sie einen *in situ* aus  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  und Bathophenanthrolin (= 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin) generierten Katalysator. Kürzlich, berichteten Fu *et al.* über die erste Suzuki-Kreuzkupplung von sekundären, nicht-aktivierten Alkylchloriden und

sie zeigten, dass sich der dabei verwendete *in situ* aus  $\text{NiBr}_2$  und einem chiralen, bidentaten *N,N*-Liganden mit Cyclohexyl-Grundgerüst genutzte Katalysator für Kreuzkupplungen von primären und sekundären Iodiden, Bromiden sowie Chloriden anwenden lässt.<sup>[231]</sup>

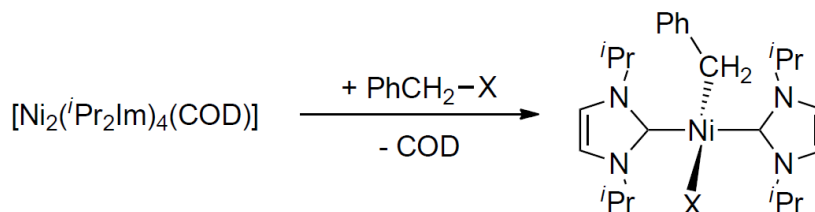
Über den Einsatz von NHC-Liganden in Alkyl-Alkyl Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktionen sind bisher nur zwei Arbeiten bekannt. Die erste Publikation ist von Caddik und Cloke aus dem Jahre 2004,<sup>[232]</sup> die einen *in situ* generierten Katalysator aus  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$  und  $\text{Dipp}_2\text{Im} \cdot \text{HCl}$  zur Kreuzkupplung von primären Alkylbromiden mit 9-BBN-Verbindungen einsetzten. Die zweite Publikation ist aus der Arbeitsgruppe von Organ,<sup>[233]</sup> die 2008  $[\text{Pd}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\text{Cl})_2(3\text{-ClC}_5\text{H}_4\text{N})]$  als Katalysator zur Kreuzkupplung von unaktivierten Alkylbromiden ebenfalls mit 9-BBN-Verbindungen nutzten. Nach aktuellem Kenntnisstand der Literatur kennt man noch keine NHC-stabilisierten Nickel-Komplexe als Katalysatoren für Suzuki-Kreuzkupplungen von Alkylhalogeniden.

### 3.1.11 Reaktivität von $[\text{Ni}_2(i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** gegenüber Alkylchloriden und -bromiden

Als Substrate für erste Untersuchungen zur Aktivierung von  $\text{sp}^3$ -Halogeniden wurden im Rahmen dieser Arbeit Benzyl-Verbindungen gewählt, da bei diesen eine mögliche, in der Literatur dokumentierte  $\beta$ -H-Eliminierung der Alkyl-Intermediate umgangen werden kann.<sup>[216,234]</sup>

Die stöchiometrischen Umsetzungen von  $[\text{Ni}_2(i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** mit Benzylchlorid bzw. -bromid führen schnell und selektiv zur Bildung des entsprechenden C-X-Aktivierungsproduktes *trans*- $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Ph})]$  **21** und *trans*- $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Br})(\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Ph})]$  **22** (siehe Schema 32). NMR spektroskopischen Untersuchungen der Reaktionslösungen zeigten, dass diese Reaktionen quantitativ verlaufen. Die nach den Aufarbeitungen erhaltenen Ausbeuten an isolierten Substanzen war in beiden Fällen exzellent, sie betragen 92 % für Verbindung **21** und

89 % für Verbindung **22**.



**Schema 32:** Stöchiometrische Umsetzungen von  $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** mit Benzylchlorid bzw. -bromid zu Komplexen des Typs  $\text{trans}-[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{X})(\text{CH}_2\text{Ph})]$  (X = Cl **21** und X = Br **22**).

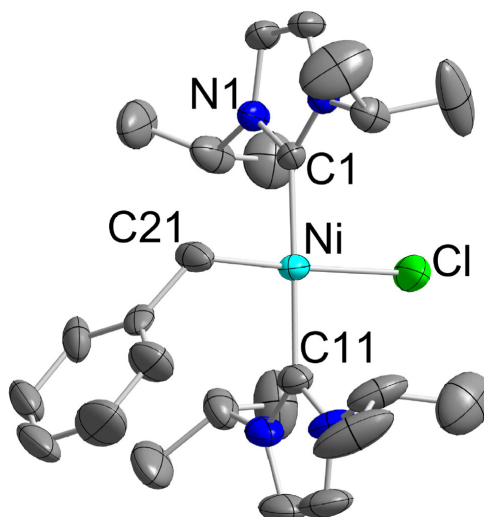
Die Produkte wurde mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und IR-Spektroskopie sowie durch Strukturanalysen charakterisiert. Die Reinheit der isolierten gelb bis orangefarbenen Verbindungen wurde mittels CHN-Analysen, die in gutem Einklang mit den berechneten Werten stehen, nachgewiesen. Das EI-Massenspektrum der Bromo-Verbindung **22** zeigt verschiedene für die Molekülionenfragmente  $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{CH}_2\text{Ph})]^+$  und  $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{Br})]^+$  charakteristische Peaks. In den IR-Spektren der isolierten Verbindungen wurden ebenfalls sowohl für die NHC-Liganden als auch für die Benzyl-Liganden charakteristische Schwingungsbanden gefunden.

Bedingt durch die *trans*-Anordnung der beiden NHC-Liganden zeigen die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren beider Komplexe neben den charakteristischen Resonanzen der in Lösung frei rotierenden Benzyl-Liganden, jeweils einen Satz von magnetisch äquivalenten NHC-Signalen mit inäquivalenten Methylgruppen. Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen beider Benzyl-Verbindungen in den Protonen und Kohlenstoff-Resonanz-Spektren zeigt keinen großen Unterschied bezüglich der Lagen der individuellen Signale. In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren findet man für die Methylgruppen der NHCs jeweils zwei Dubletts, bei 1.23 und 1.62 ppm für **21** und bei 1.21 und 1.61 ppm für **22**. Die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen ebenfalls

jeweils zwei Resonanzen der Methylgruppen bei 22.7 und 24.0 ppm im Falle des Chloro-Komplexes und bei 22.7 und 24.0 ppm im Falle des Bromo-Komplexes. Die Resonanzen der Methinprotonen der *iso*-Propylgruppen finden sich als Septett bei 6.30 ppm für Komplex **21** und 6.28 ppm für Komplex **22** in den Protonen-Resonanz-Spektren und die Resonanzen der Methin-Kohlenstoffatome wurden beide Verbindungen bei 52.0 ppm in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren detektiert. Die Rückgrat-Einheiten des Chloro- und des Bromo-Komplexes zeigen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum jeweils ein Singulett bei 6.30 und 6.28 ppm und für die Komplexe **21** und **22** jeweils eine Resonanz bei 115.6 bzw 115.9 ppm in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Die unterschiedlichen Halogen-Liganden zeigen keinen großen Einfluss auf die chemische Verschiebung der Carben-Kohlenstoff-Resonanzen, die für **21** und **22** bei 186.4 bzw. 186.1 ppm in den Kohlenstoff-Resonanz-Spektren detektiert wurden. Die Resonanzen der  $\text{CH}_2$ -Gruppe des Benzyl-Liganden, die *trans* zum jeweiligen Halogen-Liganden angeordnet sind, werden am stärksten durch die unterschiedliche Substitution beeinträchtigt. Während die Methylenprotonen als Singulett bei 2.13 ppm im Falle der Chloro-Verbindung im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum detektiert wurden, weist das Singulett der Bromo-Verbindung eine chemische Verschiebung von 2.22 ppm auf. Die entsprechenden Resonanzen der  $\text{CH}_2$ -Kohlenstoffatome finden sich bei 10.2 ppm (Chloro-Komplex **21**) und bei 13.1 ppm (Bromo-Komplex **22**) in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren.

Die in Lösung aus den NMR-spektroskopischen Daten ersichtliche *trans*-Konfiguration der NHC-Liganden konnte ebenfalls für beide Verbindungen im Festkörper gefunden werden, was durch Einkristall-Strukturanalysen bestätigt wurde.



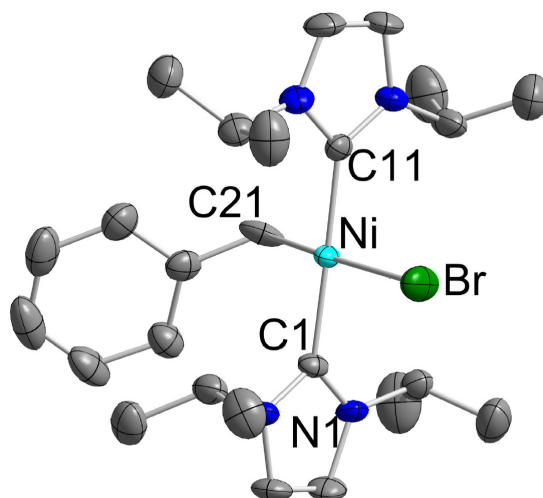


**Abbildung 13:** ORTEP Diagramm der Molekülstruktur von  $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(\text{CH}_2\text{Ph})]$  **13** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Ni-C1 1.909(2), Ni-C11 1.908(3), Ni-C21 1.979(3), Ni-Cl 2.2624(9), C1-Ni-C11 177.88(11), C1-Ni-C21 87.02(11), C11-Ni-C21 93.01(12), C1-Ni-Cl 90.71(8), C11-Ni-Cl 89.41(9), C21-Ni-Cl 175.50(9).

Die Kristall-Strukturanalysen der Komplexe konnte an Einkristallen durchgeführt werden, welche durch Abkühlen einer bei Raumtemperatur mit der jeweiligen Verbindung gesättigten Lösung in Toluol auf  $-30^\circ\text{C}$  erhalten wurden. Die Strukturlösungen der isostrukturellen Benzyl-Komplexe **21** (siehe Abbildung 13) und **22** (siehe Abbildung 14) zeigt Komplexe in denen das Nickelatom verzerrt quadratisch planar von zwei NHC-Liganden, einem Benzyl-Ligand und dem Chloro-Ligand bzw. Bromo-Ligand koordiniert werden.

Die gefundenen Nickel-Kohlenstoff-Abstände zu den NHC-Kohlenstoffatomen variieren für beide Verbindungen in einem relativ engen Bereich zwischen 1.900(6) und 1.909(2)  $\text{\AA}$  und sind damit deutlich kürzer als die Nickel-Kohlenstoff-Abstände zu den Benzyl- $\text{CH}_2$  Gruppen die 1.979(3)  $\text{\AA}$  für den Chloro-Komplex **21** und 2.007(7)  $\text{\AA}$  für den Bromo-Komplex **21** betragen. Die Strukturlösungen des Benzyl-

Komplexes **21** zeigt einen Nickel-Chlor-Abstand von 2.2624(9) Å und der Nickel-Brom-Abstand von **22** beläuft sich auf 2.4069(9) Å.



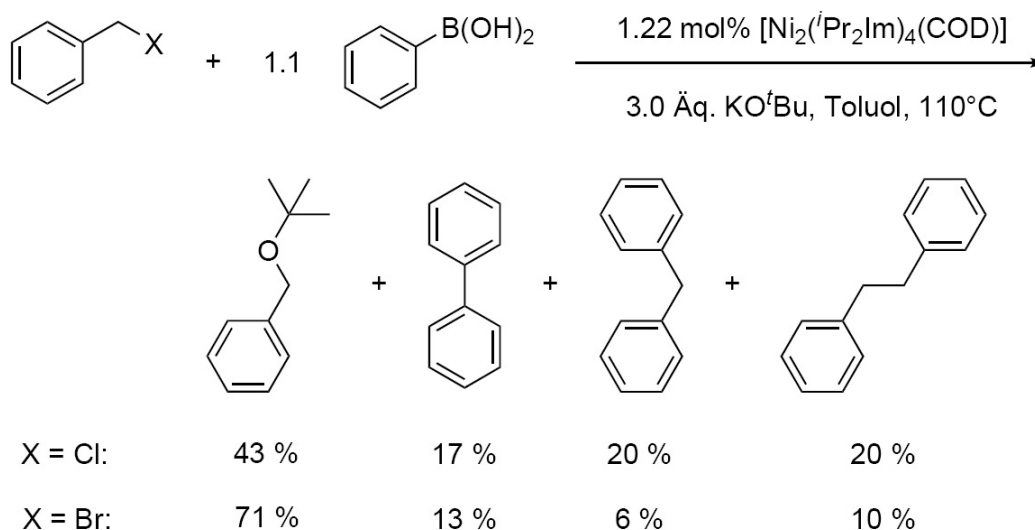
**Abbildung 14:** ORTEP Diagramm der Molekülstruktur von *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(Br)(CH<sub>2</sub>Ph)] **25** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome und das Toluolmolekül wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni-C1 1.903(5), Ni-C11 1.900(6), Ni-C21 2.007(7), Ni-Br 2.4069(9), C1-Ni-C11 178.8(3), C1-Ni-C21 90.0(2), C11-Ni-C21 89.9(3), C1-Ni-Br 90.09(16), C11-Ni-Br 90.16(17), C21-Ni-Br 172.3(2).

### 3.1.12 [Ni<sub>2</sub>(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>4</sub>(COD)] A-katalysierte

#### Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktion von Benzylchlorid und -bromid mit Phenylboronsäure

In einem ersten Versuch wurden für die Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungen von Benzylchlorid bzw. Benzylbromid mit Phenylboronsäure analoge Reaktionsbedingungen zu den Kupplungsreaktionen der Arylchloride gewählt. Nach einer Stunde zeigten die Reaktionen von Benzylchlorid bzw. Benzylbromid mit 1.1 Äquivalenten Phenylboronsäure in siedendem Toluol in Gegenwart von 3.0 Äquivalenten KO<sup>*t*</sup>Bu

und 1.22 mol% **A** eine vollständige Umsetzung der Benzyl-Verbindungen. Beide Reaktionen verliefen dabei unselektiv unter Bildung von Produktgemischen (siehe Schema 33).



**Schema 33:**  $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  A-katalysierte Suzuki-Miyaura-Kupplung von Benzylchlorid bzw. -bromid mit Phenylboronsäure in Gegenwart von 3.0 Äquivalenten  $\text{KO}^t\text{Bu}$ . Quantitativer Umsatz der Benzylhalogenide nach einer Stunde.

Das in der Reaktion von Benzylchlorid gebildete Hauptprodukt war (*tert*-Butoxymethyl)benzol (43 %), als Nebenprodukte wurden neben dem Kreuzkupplungsprodukt Diphenylmethan (20 %), Biphenyl (17 %) aus der Homokupplung der Phenylboronsäure und 1,2-Diphenylethan (20 %) aus der Homokupplung des Benzylchlorids im Gas-Chromatogramm detektiert (siehe Schema 34). In Reaktionslösung des Benzylbromids konnte ein Produktgemisch aus 71 % (*tert*-Butoxymethyl)benzol, 6 % Diphenylmethan, 13 % Biphenyl und 10 % 1,2-Diphenylethan detektiert werden. Da die nukleophile Substitution, die zur Bildung des Ethers führt, als Nebenreaktion stattfindet, erscheint Kalium-*tert*-Butanolat eine ungeeignete Base für die Reaktionen zu sein.

Neben Kalium-*tert*-butanolat wurden daraufhin die weniger nukleophilen Basen Kaliumphosphat, Kaliumfluorid, Cäsiumfluorid und Cäsiumcarbonat unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen in der Kupplungsreaktion von Benzylchlorid eingesetzt. In Tabelle 9 sind die Ergebnisse aller Reaktionen zusammengefasst.

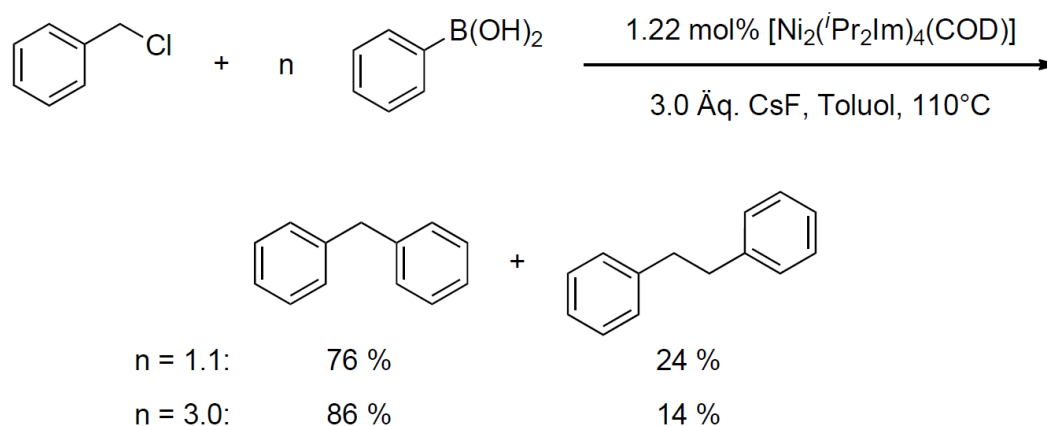
**Tabelle 9:**  $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  A-katalysierte Suzuki-Miyaura-Kupplung von Benzylchlorid mit Phenylboronsäure. Reaktionsbedingungen: 1.22 mol% A, 1.1 Äquivalente Phenylboronsäure, 3.0 Äquivalente Base, zwei Stunden in refluxierendem Toluol. <sup>(a)</sup> Eine Stunde Reaktionszeit, die Bildung von (*tert*-Butoxymethyl)benzol wurde beobachtet. <sup>(b)</sup> Anstelle von Benzylchlorid wurde Benzylbromid eingesetzt. <sup>(c)</sup> Es wurden 3.0 Äquivalente Phenylboronsäure eingesetzt.

Eintrag	Base	Umsatz des Benzyl- halogenides / [%]	Ph <sub>2</sub> Me / [%]	1,2Ph <sub>2</sub> Et / [%]
1 <sup>(a)</sup>	KO <sup>t</sup> Bu	quantitativ	24	24
1 <sup>(a,b)</sup>	KO <sup>t</sup> Bu	quantitativ	7	11
3	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	in Spuren	-	-
4	KF	0	-	-
5	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	80	77	23
6	CsF	85	76	24
7 <sup>(c)</sup>	CsF	quantitativ	86	14
8 <sup>(b,c)</sup>	CsF	quantitativ	33	67

Die Kaliumsalze erwiesen sich als ineffizient, da beim Zusatz von 3.0 Äquivalenten KF nach zwei Stunden keine Reaktion festgestellt wurde und beim Zusatz von 3.0 Äquivalenten K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> das Produkt nur in sehr geringen Mengen detektiert wurde. Als besser geeignet erwies sich der Einsatz der Cäsiumsalze. Die Reaktion in Gegenwart von Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zeigte einen Umsatz des Benzylchlorids von 80 %, wobei eine Mischung aus Diphenylmethan und 1,2-Diphenylethan im Verhältnis von 77 % zu 23 % gebildet wurde.

Das beste Ergebnis wurde durch den Einsatz von 3.0 Äquivalenten CsF als Base

erzielt (siehe Schema 34). Nach zwei Stunden wurden 85 % des Benzylchlorids umgesetzt, allerdings wurde das Kreuzkupplungsprodukt in einer relativ schlechten Selektivität gebildet. Das Verhältnis des Homokupplungsproduktes 1,2-Diphenylethan zu dem Kreuzkupplungsprodukt Diphenylmethan betrug 24 % : 76 %. Die Selektivität bezüglich der Bildung des Kreuzkupplungsproduktes sowie die katalytische Aktivität von **A** in dieser Reaktion konnte durch die Erhöhung der eingesetzten Menge Phenylboronsäure gesteigert werden. Die Reaktion mit 3.0 Äquivalenten Phenylboronsäure zeigte nach zwei Stunden einen quantitativen Umsatz des Benzylchlorids zu einem Produktgemisch von Diphenylmethan und 1,2-Diphenylethan in einem Verhältnis von 86 % : 14 %. Unter analogen Reaktionsbedingungen zeigt die Reaktion von Benzylbromid ebenfalls nach zwei Stunden einen quantitativen Umsatz des Benzylbromids, allerdings übertrifft der Anteil des Homokupplungsproduktes den Anteil des Kreuzkupplungsproduktes (33 % : 67 %).



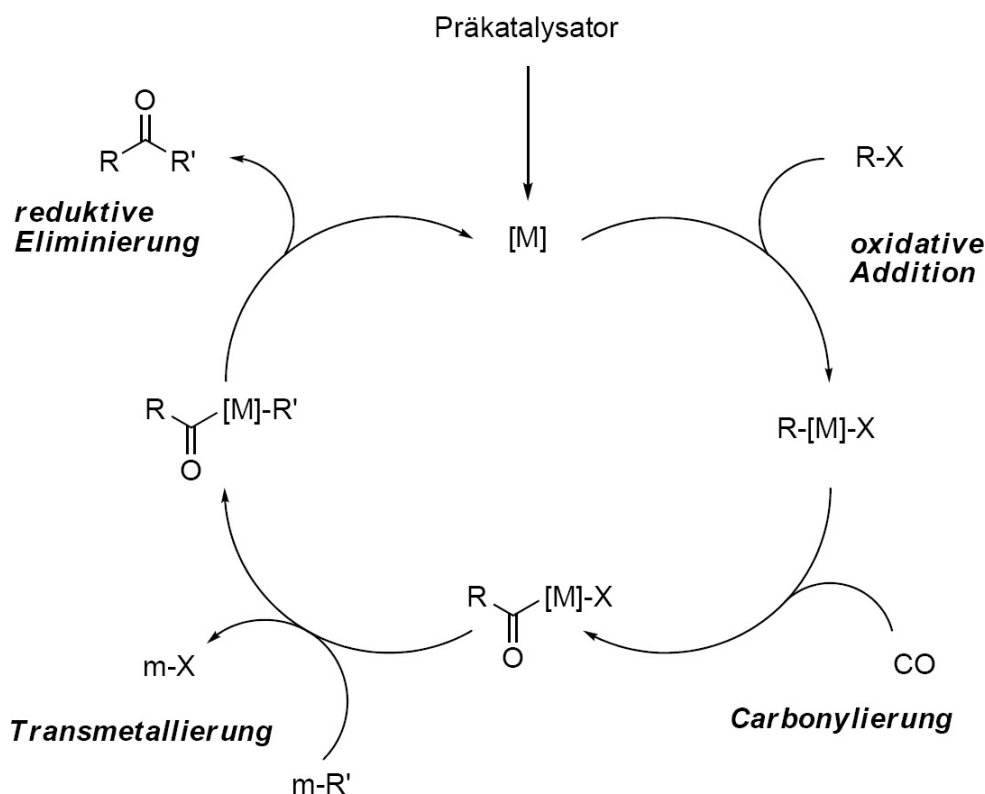
**Schema 34:**  $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  A-katalysierte Suzuki-Miyaura-Kupplung von Benzylchlorid mit Phenylboronsäure in Gegenwart von 3.0 Äquivalenten  $\text{KO}^t\text{Bu}$ .  
Reaktionszeit: Zwei Stunden.

### 3.1.13 Acyl-Halogenido-Komplexe - Intermediate carbonylativer Kreuzkupplungsreaktionen

Ende der 1960er und Anfang der 1970er Jahre leisteten Heck *et al.* Pionierarbeiten auf dem Gebiet von carbonylativen Kreuzkupplungsreaktionen.<sup>[235–237]</sup> Eine derartige Dreikomponentenreaktion von Arylhalogeniden und Kohlenstoffmonoxid mit Kohlenstoff-Nukleophilen, in Gegenwart eines Übergangsmetall-Katalysators, bietet einen effektiven Zugang zu unsymmetrisch substituierten Arylketonen.

In Schema 35 ist der Katalysezyklus carbonylativer Kreuzkupplungsreaktionen dargestellt.<sup>[238]</sup> Dieser Katalysezyklus unterscheidet sich von herkömmlichen Kreuzkupplungen durch die Kohlenstoffmonoxid-Insertion die zwischen oxidativer Addition und der Transmetallierung stattfindet.

Das Syntheseprinzip der carbonylativen Kupplung wurde nach den ersten Arbeiten aus der Gruppe von Heck weiterentwickelt und ist heutzutage mit einer Vielzahl von verschiedenen Kohlenstoff-Nukleophilen realisiert worden.<sup>[239–243]</sup> Bis heute wurden Zinn-,<sup>[244–248]</sup> Kupfer-,<sup>[249–253]</sup> Bor-,<sup>[254–256]</sup> Zink-,<sup>[257]</sup> Quecksilber-,<sup>[235,258–265]</sup> Aluminium-,<sup>[266]</sup> Magnesium-<sup>[267]</sup> und Silizium-Organyle<sup>[268–270]</sup> erfolgreich als Transmetallierungsreagenzien eingesetzt. Palladium-Komplexe sind die mit Abstand am weitesten verbreiteten Katalysatoren für derartige Kreuzkupplungen.<sup>[242,243]</sup> In der Literatur finden sich ebenfalls Beispiele für Kobalt-, Rhodium-, Eisen- und Nickel-katalysierte carbonylative Kreuzkupplungen. Diese spielen allerdings eher eine untergeordnete Rolle.<sup>[239]</sup>



**Schema 35:** Katalysezyklus für die carbonylative Kreuzkupplungsreaktionen. (mit R und R' = organischer Rest, [M] = katalytisch aktives Übergangsmetall-Komplexfragment, m = Transmetallierungsreagenz)

Neben Organyl-Halogenido-Metall-Komplexen, die aus der oxidativen Addition eines organischen Halogens an das katalytisch aktive Übergangsmetall-Komplexfragment gebildet werden, stellen Acyl-Halogenido-Metall-Komplexe Intermediate von carbonylativen Kreuzkupplungsreaktionen dar (vgl. Schema 35). Ein Zugang zu Komplexen des Typs  $[M(L)_n(X)(\underline{C}(O)R)]$  (mit M = Übergangsmetall, L = Coligand, X = Halogen und R = organischer Rest) bietet, analog zum Katalysezyklus, die Umsetzung eines Komplexes des Typs  $[M(L)_n(Cl)(R)]$  mit Kohlenstoffmonoxid. Im Falle des Nickels wurde dies bereits Mitte der 1970er Jahre an Aryl- und Alkyl-Nickel-Phosphan-Komplexen durchgeführt.<sup>[187,271–275]</sup> Ein weiterer Zugang zu Acyl-Verbindungen sind stöchiometrische C-X-Aktivierungsreaktionen von Säurehalogenide. Direkte Umsetzungen von Nickel-Phosphan-Komplexen mit

Carbonsäurehalogeniden zu Acyl-Nickel-Phosphan-Komplexen sind ebenfalls seit Anfang der 1970er Jahre bekannt.<sup>[271,276,277]</sup>

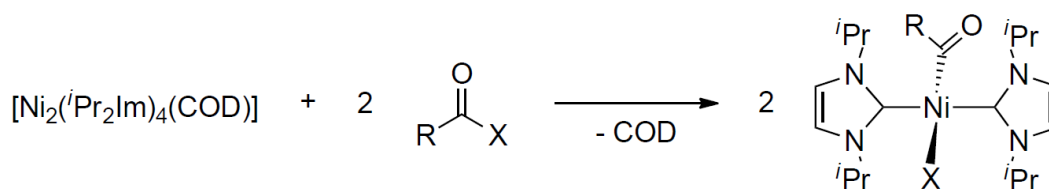
In Bezug auf die frühe Entwicklung der carbonylativen Kupplung und die bekannten Synthesen von Nickel-Acyl-Komplexen scheint es umso mehr verwunderlich, dass NHC-stabilisierte Nickel-Komplexe, nach bester Kenntnis der aktuellen Literatur, bisher noch nicht in carbonylativen Kreuzkupplungen eingesetzt wurden und dass es noch keine Berichte über NHC-stabilisierte Nickel-Acyl-Komplexe gibt.

Bisher wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit gezeigt, dass **A** ein effizienter Katalysator für Kreuzkupplungen von Arylchloriden und -bromiden sowie von Alkylchloriden und -bromiden mit Phenylboronsäure in Suzuki-Miyaura-Kupplungen ist. Da vorhergehende Untersuchungen in der Arbeitsgruppe zur CO-Insertion an Komplexen des Typs  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})(\text{Ar}_F)]$  ( $\text{Ar}_F$  = poly- oder perfluorierter Arylsubstituent) unter Bildung von Acyl-Komplexen sowie Untersuchungen zur Anwendung von **A** als Katalysator für carbonylative Kupplungen von perfluorierten Aromaten scheiterten,<sup>[278]</sup> besteht in der Gruppe ein Interesse an der Synthese von Acyl-Komplexen und an Untersuchungen zu ihrer Stabilität bezüglich einer möglichen CO-Extrusion.

#### 3.1.14 Reaktivität von $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** gegenüber Carbonsäurehalogeniden

Die Reaktionen von  $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** mit stöchiometrischen Mengen organischen Säurechloriden und Säurebromiden führen zu vierfach-koordinierten Acyl-Komplexen des Typs *trans*- $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{X})(\underline{\text{C}}(\text{O})\text{R})]$  (für X = Cl und R = Ph **23**, 4-<sup>t</sup>Bu-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **24** und C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> **25** und X = Br und R = Ph **26**, siehe Schema 36).





**Schema 36:** Reaktionen von  $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** mit Carbonsäurehalogeniden zu Acyl-Komplexen des Typs *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{X})(\text{C}(\text{O})\text{R})]$  (für  $\text{X} = \text{Cl}$  und  $\text{R} = \text{Ph}$  **23**,  $4\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_4$  **24** und  $\text{C}_6\text{F}_5$  **25** und  $\text{X} = \text{Br}$  und  $\text{R} = \text{Ph}$  **26**).

Die Reaktionen von **A** mit den eingesetzten Carbonsäurehalogeniden verlaufen quantitativ, was durch Reaktionen im NMR-Maßstab nachgewiesen werden konnte, und die Ausbeuten an isolierter Substanz sind mit 74 - 83 % gut. Die Verbindungen konnten unter den gegebenen Bedingungen jedoch nicht in reiner Form isoliert werden, alle erhaltenen Substanzen waren mit Spuren von  $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})_2]$  **12** im Falle der Umsetzungen mit Säurechloriden bzw. mit Spuren von  $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{Br})_2]$  **13** im Falle der Umsetzungen mit Benzoylbromid und jeweils einer zweiten Spezies verunreinigt, die nicht eindeutig charakterisiert werden konnte. Diese Verunreinigungen zeigen jeweils ein Dublett im Bereich der Methylprotonen im Protonen-NMR-Spektrum, was ein Indiz für die Bildung der korrespondierenden *trans*-konfigurierten Bis(acyl)-Komplexe sein könnte. Die Variation der Reaktionsbedingungen, wie Lösemittel und Temperatur zeigten keinen ersichtlichen Einfluss auf den prozentualen Anteil der Verunreinigungen. Bei allen Umsetzungen wurden in etwa 5 % der Nebenprodukte in den Protonenspektren detektiert (bestimmt über die Integration der Methylprotonen der NHC-Liganden in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der isolierten Verbindungsgemische). Die Bildung der jeweiligen Acyl-Verbindungen könnte durch die intermediäre Bildung eines *side on* koordinierten C=O-Komplexes mit anschließender C-Cl-Bindungsspaltung stattfinden, allerdings konnte die Bildung einer solchen Spezies, selbst bei tiefen Temperaturen, nicht nachgewiesen werden.

Die Komplexe **23-26** wurden mittels Elementaranalyse, IR- und NMR-Spektroskopie

( $^1\text{H}$ -NMR und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, für Verbindung **25** zusätzlich  $^{19}\text{F}$ -NMR) charakterisiert. Von den Chloro-Komplexen **23-25** wurden zusätzlich EI-MS-Spektren aufgenommen und von den Benzoyl-Komplexe  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(\underline{\text{C}}(\text{O})\text{Ph})]$  **23** und  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Br})(\underline{\text{C}}(\text{O})\text{Ph})]$  **26** konnten Strukturanalysen an Einkristallen durchgeführt werden.

Die CHN-Analysen der Verbindungen **23** und **27** stimmen trotz den Verunreinigungen gut mit den berechneten Werten für die Reinsubstanzen überein, was mit der hypothetischen Bildung der Bis(acyl)-Komplexe im Einklang steht. Eine Elementaranalyse von  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(\underline{\text{C}}(\text{O})\text{C}_6\text{F}_5)]$  **25** konnte auf Grund des hohen Fluorgehaltes (16.00 %) nicht angefertigt werden.

Das EI-Massenspektrum des Benzoyl-Chloro-Komplexes **23** zeigt den  $\text{M}^+$ -Molekülionenpeak bei  $m/z = 502$ , für die anderen Chloro-Komplexe konnten die jeweiligen  $\text{M}^+$ -Peaks allerdings nicht detektiert werden. Alle Massenspektren weisen jedoch Molekülfragmente auf, welche entweder für Chloro-substituierte Fragmente des Typs  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})]^+$  oder für Acyl-substituierte Fragmente des Typs  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\underline{\text{C}}(\text{O})\text{R})]^+$  charakteristisch sind.

Die IR-Spektren der Verbindungen weisen keine Bande im für  $\text{C}=\text{O}$ -Streckschwingungen organischer Ketone charakteristischen Bereich von 1670 bis  $1740\text{ cm}^{-1}$  auf. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte die Schwächung (Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen) der  $\text{C}=\text{O}$ -Bindung dieser Komplexe durch Rückbindung vom Nickel-Komplexfragment zum  $\text{sp}^2$ -Kohlenstoffatom der Carbonyl-Einheit sein. Alle IR-Spektren zeigen jedoch für die NHCs und die Aryl-Substituenten der Acyl-Liganden charakteristische Schwingungsbanden.

Die  $^1\text{H}$ -NMR und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Acyl-Halogen-Komplexe **23-26** zeigen, analog zu den zuvor diskutierten Produkten einer C-X-Bindungsaktivierung, Aufspaltungsmuster, welche für Komplexe des Typs *trans*- $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{X})(\text{Y})]$  charakteristisch sind.

Der im Vergleich zu den Acyl-Chloro-Komplexen unterschiedliche Bromo-Ligand zeigt keinen ersichtlichen Einfluss auf die Lage der chemischen Verschiebungen

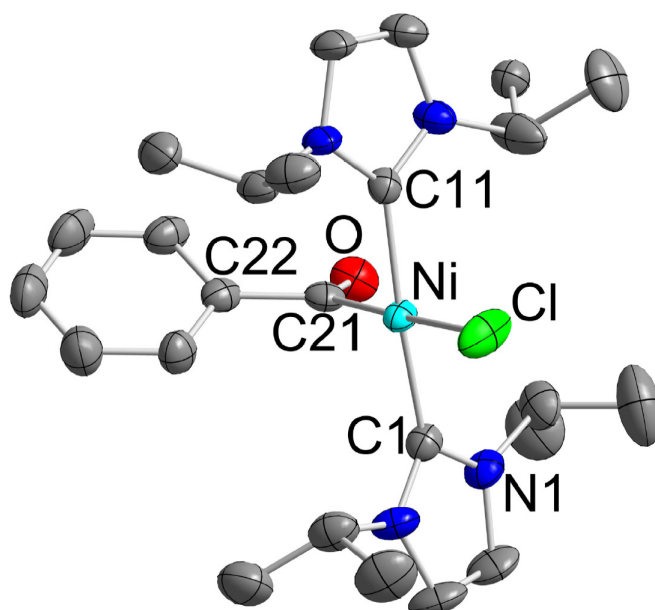
der NHC-Resonanzen von Verbindung **26**. Die chemischen Verschiebungen der jeweiligen Resonanzen von **26** finden sich in den im Folgenden genannten Bereichen für die Resonanzen der Chloro-Komplexe. Die chemisch äquivalenten NHC-Liganden zeigen in den Protonen-NMR-Spektren zwei Dubletts der inäquivalenten *iso*-Propyl-Methylgruppen. Jeweils ein Dublett wurde im Bereich zwischen 1.19 und 1.25 ppm und das jeweilige andere Dublett zwischen 1.49 und 1.62 ppm gefunden. Die Protonen-Resonanz-Spektren zeigen jeweils ein Septett der äquivalenten Methinprotonen der *iso*-Propylgruppe zwischen 6.58 und 6.85 ppm und ein Singulett der ebenfalls äquivalenten Rückgratprotonen zwischen 6.20 und 6.42 ppm. In den Kohlenstoff-NMR-Spektren sieht man jeweils zwei Resonanzen der chemisch inäquivalenten *iso*-Propyl-Methylgruppen, die eine zwischen 22.5 und 22.8 ppm, die andere zwischen 24.2 und 24.6 ppm, eine Resonanz für das Methin-Kohlenstoffatom der *iso*-Propylgruppe im Bereich zwischen 51.8 und 52.2 ppm und die Rückgratresonanzen zwischen 116.1 und 116.7 ppm. Die Resonanzen der Carbenkohlenstoffatome variieren für die Chloro-Komplexe **23** und **24** und den Bromo-Komplex **26** in einem kleinen Bereich von 179.7 und 180.4 ppm. Für den per-Fluoro-Benzoyl-Komplex  $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(\underline{\text{C}}(\text{O})\text{C}_6\text{F}_5)]$  **25** wurden die Resonanzen der Carben-Kohlenstoffatome sowie die Resonanzen des per-Fluoro-Benzoyl-Liganden aufgrund der Kopplung mit den Fluoratomen nicht im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR gefunden. Das Fluor-NMR-Spektrum der Verbindung **16** zeigt drei Resonanzen im typischen Bereich von Aryl-gebundenen Fluoratome bei -164.71 (*ortho*), -162.84 (*para*) und -116.77 ppm (*meta*) und kein Signal im für Nickelfluoride charakteristischen Bereich. Neben den charakteristischen Resonanzen der Aryl-Substituenten, die sich in den  $^1\text{H}$ -NMR und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren für die einzelnen Verbindungen finden, wurden die Resonanzen der Carbonyl-Kohlenstoffatome bei 258.8 ppm für Komplex **23**, 258.1 ppm für Komplex **24** und bei 259.1 ppm für Komplex **26** detektiert. Vergleicht man diese chemischen Verschiebungen mit den Carbonyl-Kohlenstoffatom-Resonanzen von organischen Carbonyl-Verbindungen (z. B. Benzophenon bei etwa 195 ppm, Aceton bei etwa 205 ppm) fällt eine starke Ver-

schiebung zu tieferem Feld auf, die aus der vergleichsweise geringeren relativen Elektronendichte am Kohlenstoffatom resultiert.

Die Strukturanalysen der Chloro- respektive Bromo-substituierten Benzoyl-Komplexe **23** und **26** konnten an Einkristallen durchgeführt werden, die im Falle der Chloro-Verbindung durch Abkühlen einer gesättigten Lösung in Toluol auf 0°C und im Falle der Bromo-Verbindung durch Umkristallisieren in Benzol bei Raumtemperatur erhalten wurden. Die Ergebnisse der Strukturanalysen der Komplexe  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(\text{C}(\text{O})\text{Ph})]$  **23** und  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Br})(\text{C}(\text{O})\text{Ph})]$  **26** sind in den Abbildungen 15 und 16 dargestellt und zeigen zwei isostrukturelle Nickel-Komplexe in denen das Nickelatom verzerrt quadratisch planar von zwei NHC-Liganden in jeweiliger *trans*-Anordnung zueinander, einem Benzoyl-Liganden und dem entsprechenden Halogen koordiniert wird.

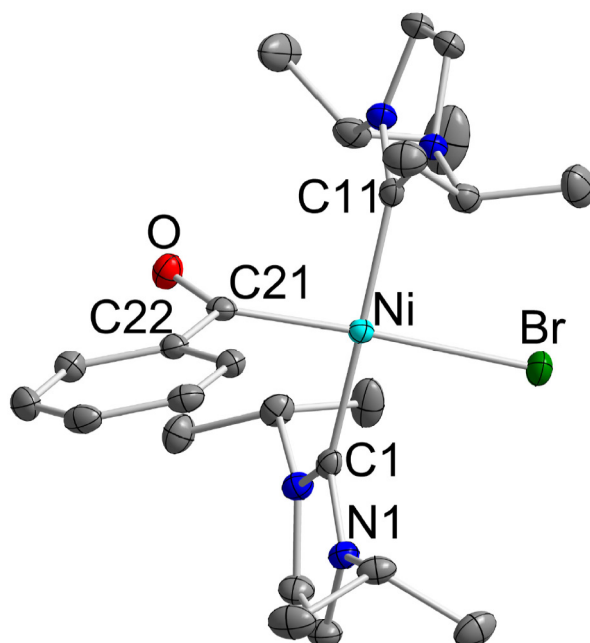
Ein Vergleich der beiden Molekülstrukturen zeigt, wie zu erwarten, nur geringfügige Abweichungen in den Bindungslängen und Winkeln der Molekülstrukturen. Die Acyl-Verbindungen zeigen Nickel-Chlor bzw. Nickel-Brom-Abstände von von Ni-Cl 2.2737(7) Å und Ni-Br 2.4333(4) Å, welche mit denen der vorhergehend besprochenen Produkte von C-X-Bindungsaktivierungsreaktionen vergleichbar sind.

Die Abstände der Nickelatome zu den Carben-Kohlenstoffatomen variieren in einem engen Bereich von 1.917(2) bis 1.926(2) Å und sind ein wenig länger als die Abstände zu den Carbonyl-Kohlenstoffatomen die sich auf 1.8615(12) Å (Komplex **23**) und 1.8767(14) Å (Komplex **26**) belaufen. Die C-O Abstände der Acyl-Liganden betragen 1.225(3) Å für den Chloro-Komplex **23** und 1.2157(17) Å für den Bromo-Komplex **26** und liegen in einem typischen Bereich für C=O-Doppelbindungen (vgl. Cyclohexanon 1.222 Å).<sup>[279]</sup> Die C-C-Abstände zwischen den Carbonyl-Kohlenstoffatomen und den *ipso*-Kohlenstoffatomen der Phenylgruppen liegen in einem typischen Bereich für C-C-Einfachbindungen von Ketonen (1.509-1.529 Å),<sup>[279]</sup> die gefundenen Werte betragen 1.512(3) Å für Verbindung **23** und 1.5227(18) Å für Verbindung **26**.



**Abbildung 15:** ORTEP Diagramm der Molekülstruktur von  $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(\text{C}(\text{O})\text{Ph})]$  **23** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Ni-C1 1.926(2), Ni-C11 1.917(2), Ni-C21 1.8615(12), Ni-Cl 2.2737(7), C21-O 1.225(3), C21-C22 1.512(3), C1-Ni-C11 172.49(10), C1-Ni-C21 91.82(8), C11-Ni-C21 84.97(8), C1-Ni-Cl 91.42(7), C11-Ni-Cl 92.11(7), Cl-Ni-C21 175.91(4), O-C21-C22 117.4, O-C21-Ni 124.3, C22-C21-Ni 118.2.

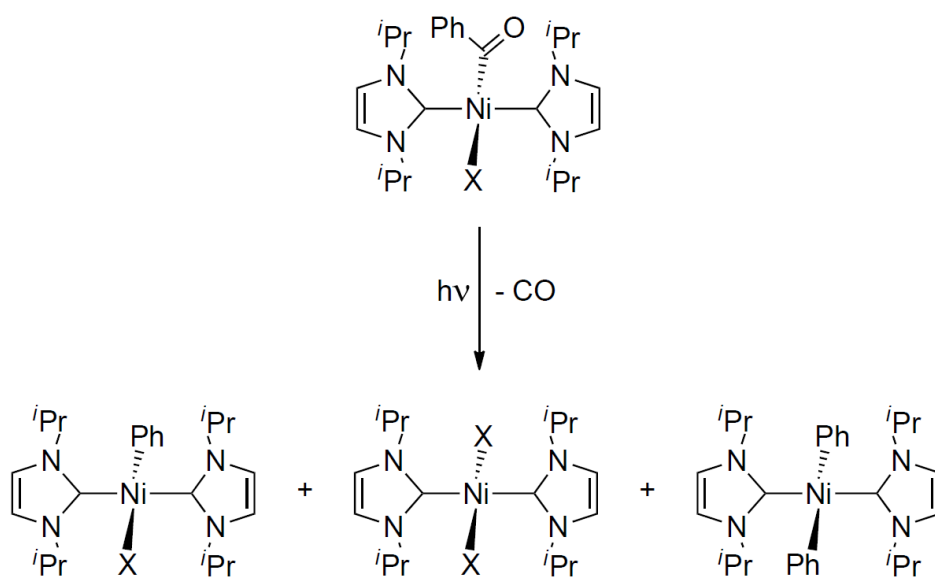
Die Carbonyl-Einheiten sind bei beiden Verbindungen näherungsweise rechtwinklig zu den Koordinations-Ebenen um die Nickelatome angeordnet, die Winkel zwischen den Ebenen durch C22, O, Ni und C1, C11, C21, X (X = Cl oder Br) beträgt  $81.2^\circ$  für die Chloro-Verbindung und  $81.7^\circ$  für die Bromo-Verbindung. Die Phenylringe liegen nicht genau in einer Ebene mit den Ebenen durch C22, O und Ni, die Schnittwinkel der Ebenen zu den Ebenen durch die Phenylringe betragen  $33.9^\circ$  für den Chloro-Komplex **23** und  $22.0^\circ$  für den Bromo-Komplex **26**.



**Abbildung 16:** ORTEP Diagramm der Molekülstruktur von *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(Br)(C(O)Ph)] **26** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome und das Benzolmolekül wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni-C1 1.9179(15), Ni-C11 1.9240(15), Ni-C21 1.8767(14), Ni-Br 2.4333(4), C21-O 1.2157(17), C21-C22 1.5227(18), C1-Ni-C11 172.05(6), C1-Ni-C21 88.33(6), C11-Ni-C21 91.73(6), C1-Ni-Br 89.09(4), C11-Ni-Br 90.90(4), C21-Ni-Br 177.35(4), O-C21-C22 118.51(12), O-C21-Ni 123.98(10), C22-C21-Ni 117.39(10).

Die beschriebenen Acyl-Komplexe **23** - **26** sind sowohl als isolierte Substanzen sowie auch in Lösung stabil über mehrere Wochen. Werden die Komplexe in Lösung mit Breitband-UV-Licht bestrahlt, bildet sich ein Produktgemisch aus definierten Verbindungen. In einer Versuchsreihe wurden Lösungen der Chloro-Komplexe [Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(Cl)(C(O)Ph)] **23** und [Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(Cl)(C(O)C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)] **25** und des Bromo-Komplexes [Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(Cl)(C(O)Ph)] **26** in *deutero*-Benzol insgesamt über mehrere Tage mit Breitband-UV-Licht bestrahlt und nach Zeitintervallen von etwa 12 Stunden

NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei wurden im Falle der Benzoyl-Komplexe **23** und **26** Produktgemische in den NMR-Spektren detektiert, während bei der Bestrahlung des perfluoro-Benzoyl-Komplexes **25** keine Veränderung der Probe ersichtlich war. Eine Bestrahlung der Probe des Benzoyl-Chloro-Komplexes **23** lieferte ein Gemisch aus dem eingesetzten Komplex, dem Phenyl-Chloro-Komplex  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(\text{Ph})]$  **1**, dem Dichloro-Komplex  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})_2]$  **12** und dem Diphenyl-Komplex  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Ph})_2]$  (siehe Schema 37).



**Schema 37:** Beobachtete Photo-induzierte Decarbonylierung der Benzoyl-Komplexe des Typs  $\textit{trans}$ - $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{X})(\text{C}(\text{O})\text{Ph})]$  (für  $\text{X} = \text{Cl}$  **23** und  $\text{X} = \text{Br}$  **26**).

Der Phenyl-Chloro-Komplex **1** bildete sich formal durch Decarbonylierung des Benzoyl-Chloro-Komplexes **23**, der Dichloro-Komplex **12** und der Diphenyl-Komplex formal aus Ligandenaustauschreaktionen, die unter nicht-photolytischen Bedingungen nicht beobachtet wurden. Analog dazu zeigte die Probe des Benzoyl-Bromo-Komplexes **26** nach der Bestrahlung ein Gemisch aus  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Br})(\text{Ph})]$  **14**, dem Dibromo-Komplex  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Br})_2]$  **13** und dem Diphenyl-Komplex  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Ph})_2]$ . Die prozentualen Zusammensetzungen der Gemische variierten

nach den einzelnen Bestrahlungsintervallen. Die beobachtete Photo-induzierte Decarbonylierung verlief mit dem Einsatz von Breitband-UV-Strahlung nicht selektiv in einer glatten Reaktion die zur Bildung der decarbonylierten Phenyl-Halogen-Komplexe **1** bzw. **14** führt, sondern die Komplexe zeigten unter diesen Bedingungen Ligandenaustauschreaktionen. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind Schema 37 zusammengefasst.





Nur ein kleiner Bruchteil der Untersuchungen in diesem Themengebiet befassen sich mit der Zyklotrimerisierung von organischen Isocyanaten zu 1,3,5-trisubstituierten Isocyanuraten. Aromatische Isocyanurate sind von beachtlichem kommerziellen Interesse, da sie in Polymergemischen von Polyurethanen als Additive eingesetzt werden um deren Materialeigenschaften wie Stoßfestigkeit, Flammbeständigkeit und Transparenz zu beeinflussen.<sup>[282–290]</sup> Dabei werden 1,3,5-homoleptisch-trisubstituierte Isocyanurate für gewöhnlich durch katalysierte Zyklotrimerisierungsreaktionen von organischen Isocyanaten dargestellt. Unter katalytischen Bedingungen können organische Isocyanate zyklotrimerisieren, zyklodimerisieren und polymerisieren. Man kennt viele Verbindungen, die eine selektive Zyklotrimerisierung katalysieren. Neben den Untersuchungen zu anionischen Verbindungen und klassischen Lewisbasen,<sup>[285–303]</sup> die konventionelle Katalysatoren für Zyklotrimerisierungsreaktionen von organischen Isocyanaten sind, findet sich in der Literatur eine weitere Fokussierung auf Metall-Komplexe, die als Katalysatoren eingesetzt werden. Es wurde gezeigt, dass Hauptgruppenmetall-Verbindungen,<sup>[304–309]</sup> Seltenerd-Komplexe,<sup>[310–314]</sup> und Komplexe d-elektronenarmer und -reicher Übergangsmetalle<sup>[315–325]</sup> diese Reaktionen katalysieren.

Die wohl erste Publikation über die Übergangsmetall-vermittelte Polymerisation und Trimerisierung von Isocyanaten von Kashigawa *et al.* berichtet über den Einsatz der *in situ* generierten Nickel-Komplexe  $[\text{Ni}(\text{bipy})(\text{Et})_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{bipy})_2]$  und  $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4]$  als Katalysatoren.<sup>[316]</sup> Die Reaktion von Phenylisocyanat mit katalytischen Mengen Di(ethyl)bipyridylnickel führte zur Isolierung von 56 % des Trimers und 34 % des Polymers, während der Einsatz von  $[\text{Ni}(\text{bipy})_2]$  zur Isolierung des Isocyanurates in 85 % Ausbeute führte. In derselben Publikation wurde ein neuer Komplex  $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2(\text{PhNCO})_2]$  (nach CHN-Analyse) aus der Reaktion von  $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4]$  mit Phenylisocyanat erhalten und es wurde daher vermutet, dass diese Verbindung ein Intermediat der Trimerisierungsreaktion sei.

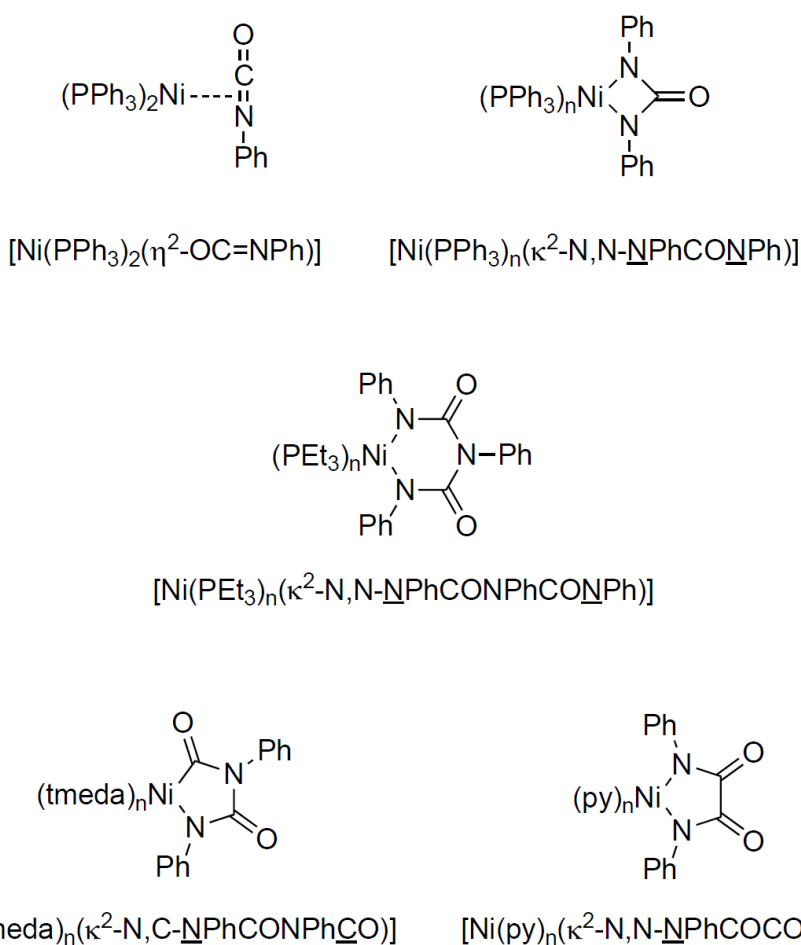
Grundlegende Arbeiten aus der Gruppe um Hoberg, zeigten das Potential von Nickel-Verbindungen für die Zyklotrimerisierung von Alkenen, Alkinen und

anderer ungestättigter Substrate mit organischen Isocyanaten.<sup>[326-339]</sup> Um katalysierte Zyklotrimerisierungs- und Oligomerisierungsreaktionen von ungesättigten Substraten in Kombination mit organischen Isocyanaten durchzuführen, nutzten sie Nickel(0)-Komplexe, die *in situ* aus  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  und Aminen oder Phosphanen gebildet wurden. Zusätzlich entwickelten sie die Nickel-Isocyanat-Chemie in stöchiometrischen Reaktionen. Sie berichteten über die Reaktion von  $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2(\text{COD})]$  mit Phenylisocyanat, die zur Bildung von  $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-OC=NPh})]$  (siehe Schema 39) führt, einer Verbindung, die in Lösung bei Raumtemperatur rasch CO eliminiert.<sup>[326,335]</sup> Des Weiteren fanden sie, dass die Bildung von verschiedenartig substituierter Nickelheterozyklen von der Art der Co-Liganden abhängig ist. Während bei der Reaktion einer Nickel(0)-Quelle in Anwesenheit von  $\text{PPh}_3$  die Bildung eines Nickel-Ureato-Komplexes  $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_n(\kappa^2\text{-N,N-NPhCONPh})]$  (siehe Schema 39) beobachtet wurde, führt die Reaktion in Anwesenheit von  $\text{PEt}_3$  zur Bildung eines sechsgliedrigen Nickela-Zyklus  $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_n(\kappa^2\text{-N,N-NPhCONPhCONPh})]$  (siehe Schema 39). Der Einsatz von Aminen als Liganden resultierte in fünfgliedrigen Nickelheterozyklen. Während *tmeda* als Co-Ligand (*tmeda* = Tetramethylethyldiamin) zu einer „Kopf-Schwanz“-Verknüpfung der Isocyanate unter Bildung von  $[\text{Ni}(\text{tmeda})_n(\kappa^2\text{-N,C-NPhCONPhCO})]$  (siehe Schema 39) führt, wurde im Fall von Pyridin (*py*) eine „Kopf-Kopf“-Selektivität unter Bildung von  $[\text{Ni}(\text{py})_n(\kappa^2\text{-N,N-NPhCOCONPh})]$  beobachtet.<sup>[329,334,335]</sup> Eine Übersicht zu den verschiedenartigen Nickel-Komplexen, die von Hoberg *et al.* publiziert wurden findet sich in Schema 39.

Obwohl Hoberg *et al.* verschiedene Anwendungen von Nickel(0)-Komplexen in katalytischen Transformationen organischer Isocyanate untersucht haben, wendeten sie ihre Systeme nie in Zyklotrimerisierungsreaktionen, im Sinne einer Homokupplungen der Isocyanate zu 1,3,5-trisubstituierten Isocyanuraten, an.

Avilés *et al.* berichteten später über die Reaktion von katalytischen Mengen  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  und  $\text{PPh}_3$  mit Phenylisocyanat, die zur Bildung des trimeren 1,3,5-Tiphenylisocyanurates führt.<sup>[315]</sup> Allerdings erhielten sie bei der Durchführung

der Reaktionen in Lösungsmitteln wie Toluol (17 % nach 12 Stunden) oder superkritischem CO<sub>2</sub> (9 % nach 24 Stunden) nur schlechte Ausbeuten. Sie beobachteten quantitative Umsetzungen in unverdünnten Arylisocyanaten nach 12 Stunden Reaktionszeit mit 2.4 mol% des Katalysators. Die geringeren Ausbeuten, die für Reaktionen in Lösungsmitteln im Vergleich zu unverdünnten Isocyanaten beobachtet wurden, zeigt eine starke Abhängigkeit dieser Reaktionen von der Konzentration des Isocyanates.



**Schema 39:** Von Hoberg *et al.* beschriebene Komplexe aus Reaktionen von Phenylisocyanat mit geeigneten Nickel-Vorläuferverbindungen (tmeda = Tetramethylethylenediamin und py = Pyridin).<sup>[326–339]</sup>

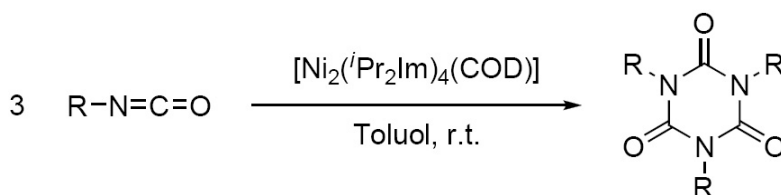
Im Anschluss an die Arbeiten von Hoberg *et al.* berichtete die Gruppe um Louie über Nickel(0)-katalysierte Trimerisierungsreaktionen von Alkinen in Kombination mit Isocyanaten zu 2-Pyridonen und Pyrimidin-2,4-dionen.<sup>[340–342]</sup> Als Katalysatoren für diese Reaktionen nutzten sie *in situ* aus  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  und Phosphanen bzw. NHCs generierte Komplexe in Katalysatorbestückungen von 3-5 mol%. Aussagekräftige Untersuchungen zur Ermittlung der katalytisch aktiven Spezies in diesen Reaktionen und Untersuchungen zu Intermediaten des katalytischen Zyklus wurden in diesen Arbeiten nicht erwähnt.

Im Jahr 2007 publizierten Paul, Le Floch und Osborn eine interessante Arbeit über den Reaktionsmechanismus von Palladium-vermittelten Zyklotrimerisierungsreaktionen von Isocyanaten.<sup>[317]</sup> Im Laufe ihrer Untersuchungen zur Carbonylierungsreaktion von Nitrobenzol mit einem Palladium-2,2'-Phenanthrolin-Komplex als Katalysator beobachteten sie die Bildung der fünfgliedrigen Palladazyklen und  $[\text{Pd}(o\text{-phen})(\kappa^2\text{-C,C-CONPhCO})]$  und  $[\text{Pd}(o\text{-phen})(\kappa^2\text{-N,C-NPhCONPhCO})]$ , welche sich aus der Reaktion einer Metallspezies und *in situ* generiertem Phenylisocyanat bildeten.<sup>[318]</sup> In nachfolgenden Arbeiten<sup>[317,319]</sup> berichteten sie über die Bildung von  $[\text{Pd}(o\text{-phen})(\kappa^2\text{-N,C-NPhCONPhCO})]$  und 1,3,5-Triphenylisocyanurat in einer Reaktion von  $[\text{Pd}(o\text{-phen})(\text{dba})]$  (dba = Dibenzylidenaceton) mit einem Überschuss Phenylisocyanat. Da eine weitere Reaktion von  $[\text{Pd}(o\text{-phen})(\kappa^2\text{-N,C-NPhCONPhCO})]$  mit Phenylisocyanat nicht zur Bildung des Trimers führte, wurde von den Autoren ausgeschlossen, dass  $[\text{Pd}(o\text{-phen})(\kappa^2\text{-N,C-NPhCONPhCO})]$  ein Intermediat oder ein Katalysator für die Zyklotrimerisierungsreaktion ist. DFT-Berechnungen zum Katalysezyklus der Palladium(0)-Diimin katalysierten Trimerisierung zeigte, dass diese Reaktion ähnlich einer anionischen Polymerisation startet, in dem das Pd(0)-Fragment die Rolle eines nukleophilen Initiators einnimmt und zwitterionische Intermediate bildet. Diese Ladungs-separierten Intermediate neigen zur Zyklisierung am Metallatom um verschiedene metallazyklische Intermediate von unterschiedlicher Stabilität zu bilden. Nach den Berechnungen bildet sich ein siebengliedriger Palladazyklus

aus, der dann das Isocyanurat reduktiv eliminiert und das katalytisch aktive Pd(0)-Komplexfragment freisetzt. Des Weiteren unterstützen die Berechnungen die experimentellen Daten und zeigen, dass ein fünfgliedriger Palladazyklus des Typs  $[\text{Pd}(o\text{-phen})(\kappa^2\text{-N,C-NRCONR}\underline{\text{CO}})]$  katalytisch inaktiv ist und seine Bildung somit ein Deaktivierungsschritt des Katalysators ist.

### 3.2.2 $[\text{Ni}_2(i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ A-katalysierte Zyklotrimerisierung von organischen Isocyanaten

Die  $[\text{Ni}_2(i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  A-katalysierten Zyklotrimerisierungsreaktionen der organischen Isocyanaten  $\text{R-N=C=O}$  (für  $\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$ ,  $\text{Ph}$ ,  $4\text{-MeC}_6\text{H}_4$ ,  $4\text{-FC}_6\text{H}_4$ ) führt zu den korrespondierenden 1,3,5-trisubstituierten Isocyanuraten (siehe Schema 40).



**Schema 40:**  $[\text{Ni}_2(i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  A katalysierte Zyklotrimerisierungsreaktionen von organischen Isocyanaten zu 1,3,5-trisubstituierten Isocyanuraten in Toluol bei Raumtemperatur (Reaktionsbedingungen: Verbindung, isolierte Ausbeute, Katalysatorbestückung:  $\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$  **27**, 99 %, 0.74 mol%;  $\text{Ph}$  **28**, 99 %, 0.78 mol%;  $4\text{-Me-C}_6\text{H}_4$  **29**, 99 %, 0.75 mol%;  $4\text{-F-C}_6\text{H}_4$  **30**, 97 %, 0.68 mol%).

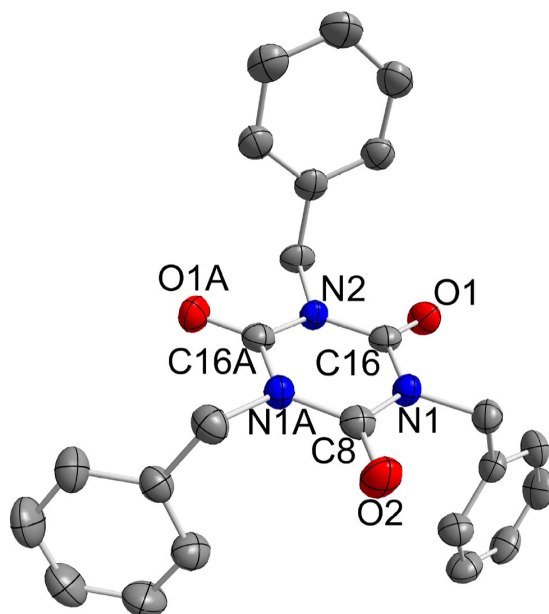
Die Reaktionen wurden für 16 Stunden bei Raumtemperatur in Toluol mit Katalysatorbestückungen zwischen 0.68 und 0.78 mol% durchgeführt. Unter diesen Bedingungen verliefen alle durchgeführten Zyklotrimerisierungsreaktionen quantitativ, was durch NMR-Spektroskopie und GC-MS-Untersuchungen belegt wurde. Der Katalysator kann einfach säulenchromatographisch über eine kurze Silicagel Säule mit Essigester als Eluent abgetrennt werden. Die so erhaltenen isolierten

Ausbeuten waren exzellent (97 - 99 %).

Die dargestellten Isocyanurate **27** - **30** wurden mittels Elementaranalyse, EI-MS und IR-Spektroskopie sowie  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die erhaltenen Werte der Elementaranalyse stimmen gut mit den berechneten Werten überein. In allen Fällen wurde im Massenspektrum das Molekülion detektiert. Die NMR-spektroskopischen Daten belegen die Bildung der Isocyanurate. Die Carbonyl-Kohlenstoffatome der synthetisierten Isocyanurate besitzen chemische Verschiebungen in einem sehr engen Bereich von 148.4 bis 149.0 ppm in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren und unterscheiden sich damit deutlich von den Resonanzen der eingesetzten Isocyanate (z. B. Benzylisocyanat: -137.3 ppm). Die chemischen Verschiebungen der Stickstoffatome der Trimere wurde durch  $^{15}\text{N}$ ,  $^1\text{H}$ -HMBC-NMR-Experimente bestimmt. Sie liegen in einem Bereich zwischen -230.8 und -237.4 ppm und unterscheiden sich damit deutlich von den chemischen Verschiebungen der Isocyanate (z. B. Benzylisocyanat: -350.0 ppm). Im Falle der Trimerisierungsreaktion des 4-Fluorophenylisocyanates wurde das Isocyanurat **30** zusätzlich mittels  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Das 1,3,5-Tris(4-fluorophenyl)isocyanurat zeigt eine Resonanz bei -111.46 ppm im Fluor-Resonanz-Spektrum.

Von Einkristallen, welche durch Umkristallisieren in Benzol erhalten wurden, konnte eine Strukturanalyse von 1,3,5-Tribenzylisocyanurat **27** angefertigt werden. Das Ergebnis der Einkristall-Strukturanalyse (siehe Abbildung 17) zeigt die Molekülstruktur der Verbindung, die erstmals 1997 publiziert wurde.<sup>[310,343]</sup> Alle Bindungslängen und -winkel liegen in einem erwarteten Bereich.<sup>[311,312,344–355]</sup>

Im Gegensatz zu den oben vorgestellten Nickel-Systemen katalysiert  $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** die Zyklotrimerisierungsreaktionen organischer Isocyanate in Lösung effizient und ohne Bildung von Polymeren oder anderen Nebenprodukten.

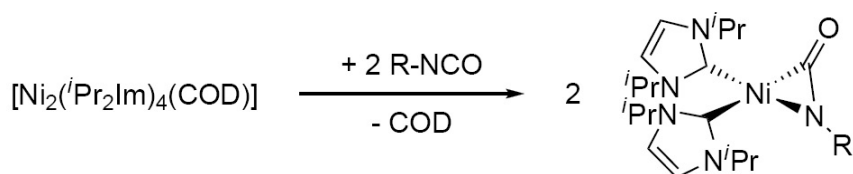


**Abbildung 17:** ORTEP Diagramm der Molekülstruktur von 1,3,5-Tribenzylisocyanurat **27** im Kristall (Schwungungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1-C16 1.384(4), N1-C8 1.393(4), O1-C16 1.216(4), O2-C8 1.212(6), C16-N1-C8 124.6(3), N1-C8-N1A 115.3(4), N1-C18-N2 116.1(3), C16-N2-C16A 123.5(4).

### 3.2.3 Reaktivität von $[\text{Ni}_2(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** gegenüber organischen Isocyanaten in stöchiometrischen Reaktionen

Der dinukleare Komplex  $[\text{Ni}_2(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** reagiert in stöchiometrischen Reaktionen mit zwei Äquivalenten organischer Isocyanate in Lösungsmitteln wie Toluol, THF oder Diethylether bei Raumtemperatur zu Komplexen des Typs  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-OC=NR})]$  (mit = 4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **31**, 4-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **32**, Cy **33**), die in guten bis exzellenten Ausbeuten (75 - 95 %) isoliert wurden (siehe Schema 41). Diese oxidations- und hydrolyseempfindlichen (pyrophoren) Verbindungen sind als isolierte Substanzen und in Lösung unter Inertgasbedingungen für längere Zeit stabil.





**Schema 41:** Stöchiometrische Umsetzung von  $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** mit zwei Äquivalenten organischen Isocyanates. R = 4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **31**, 4-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **32**, Cy **33**.

Die Verbindungen **31** - **33** wurden mittels Elementaranalyse, IR-Spektroskopie sowie <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR Spektroskopie charakterisiert. Die CHN-Analysen und die Integrationen in den Protonenspektren stimmen gut mit den berechneten Werten für die Bildung von Komplexen des Typs  $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-OC=NR})]$  überein. Die <sup>1</sup>H-NMR und die <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren zeigen je zwei Sätze von Resonanzen der chemisch inäquivalenten NHC-Liganden.

Die Protonen-Resonanz-Spektren der Verbindungen **31** -**33** zeigen zwei Sätze von Dubletts (**31**: 0.99 und 1.10 ppm, **32**: 1.10 und 1.15 ppm, **33**: 1.02 und 1.10 ppm) der Methylgruppen und zwei Septetts (**31**: 5.35 und 5.50 ppm, **32**: 5.68 und 5.68 ppm, **33**: 5.41 und 5.53 ppm) der Methinprotonen der *iso*-Propylgruppen und je zwei Singulets der Rückgratprotonen (**31**: 6.40 und 6.42 ppm, **32**: 6.44 und 6.48 ppm, **33**: 6.40 und 6.44 ppm). Analog dazu finden sich in den Kohlenstoff-Resonanz-Spektren zwei Signale für die Methyl-Kohlenstoffatome (**31**: zwei Signale bei 23.3 ppm, **32** und **33**: 23.3 und 23.4 ppm), zwei Resonanzen der Methin-Kohlenstoffatome (**31**: 51.6 und 52.0 ppm, **32**: 51.0 und 51.7 ppm, **33**: 51.6 und 52.0 ppm) der *iso*-Propylgruppen, zwei Signale der Rückgrat-Kohlenstoffatome (**31**: 116.0 und 116.1 ppm, **32**: 115.6 und 115.7 ppm, **33**: 115.9 und 116.0 ppm) und je zwei Resonanzen der Carben-Kohlenstoffatome (**31**: 189.6 und 193.2 ppm, **32**: 192.8 und 196.2 ppm, **33**: 190.4 und 194.1 ppm). Die Resonanzen der Carbonyl-Kohlenstoffatome sind im Vergleich mit denjenigen der freien Isocyanate deutlich zu tieferem Feld verschoben und finden sich bei 165.5 (**31**), 164.1 (**32**) und 165.2 ppm (**33**).

Neben den Resonanzen der Carbonyl-Kohlenstoffatome in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **31** - **33** belegen die C=O Streckschwingungen eine  $\eta^2$ -Koordination des  $\{\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\}$  Komplexfragmentes an die N=C-Doppelbindung. Die Streckschwingungen finden sich bei  $1665\text{ cm}^{-1}$  für die Verbindungen **31** und **33** und bei  $1655\text{ cm}^{-1}$  für Verbindung **32** in den IR-Spektren.

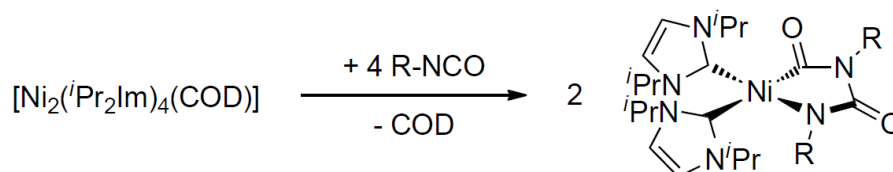
Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle von  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-OC=N(4-FC}_6\text{H}_4))]$  **31** wurden durch Abkühlen einer in Diethylether gesättigten Lösung auf  $0^\circ\text{C}$  erhalten. Das Ergebnis der Strukturanalyse (siehe Abbildung 18) bestätigt die Koordination eines Isocyanat-Liganden in einem  $\eta^2\text{-N=C}$  Modus an das  $\{\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\}$  Komplexfragment.

Das Nickelatom in **31** ist verzerrt quadratisch planar von zwei NHC-Liganden und der C-N-Einheit des Isocyanates koordiniert. Der C-N-Vektor (N5-C21) des Isocyanat-Liganden liegt fast perfekt in der Ebene die durch das Nickelatom und die Carben-Kohlenstoffatome (C1-C11-Ni) aufgespannt wird ( $6.803^\circ$ ). Der C-N-Abstand des Isocyanat-Liganden (N5-C21  $1.3094(18)\text{ \AA}$ ) ist deutlich länger als der C-O-Abstand (C21-O  $1.2252(18)\text{ \AA}$ ). Beide Bindungen sind im Vergleich zu denjenigen in unkoordinierten Isocyanaten<sup>[356–360]</sup> leicht verlängert (NC:  $1.18\pm 2$  und CO:  $1.17\pm 2\text{ \AA}$ ). Die Carbonylgruppe und die 4-Fluorophenylgruppe sind abgewinkelt, die Winkel betragen N5-C21-O  $137.75(14)$  und C21-N5-C22  $133.10(13)^\circ$ . Der Winkel zwischen der Ebene Ni-C21-N5 und Ebene durch den Phenylring beträgt  $10.477^\circ$ .

Andere strukturell charakterisierte Komplexe mit  $\eta^2\text{-OC=NR}$ -Liganden zeigen ähnliche Charakteristika der Metall-Isocyanat-Einheit auf, so findet sich für  $\text{trans-}[\text{Mo}(\eta^2\text{-O,C-OCNPh})(\eta^2\text{-C,N-OCNPh})(\text{Me}_6[16]\text{aneS}_4)]$ <sup>[361]</sup>: N-C:  $1.282(14)\text{ \AA}$ , C-O:  $1.243(14)\text{ \AA}$ , O-N-C:  $138.8(10)^\circ$ ; für  $[\text{Co}(\text{PMe}_3)_3(\eta^2\text{-N,C-OCNPh})]$ <sup>[362]</sup>:  $1.317(4)\text{ \AA}$ ,  $1.223(4)\text{ \AA}$ ,  $138,7(3)^\circ$ ; für  $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2(\text{Cl})(\eta^2\text{-N,C-OCNPh})]$ <sup>[363]</sup>:  $1.301(9)\text{ \AA}$ ,  $1,197(8)\text{ \AA}$ ,  $141.3(7)^\circ$ ; und für  $[\text{Ni}(\text{dtpe})(\eta^2\text{-N,C-OCNDipp})]$ <sup>[364]</sup>:  $1.289(14)\text{ \AA}$ ,  $1.196(15)\text{ \AA}$ ,  $138.9(11)^\circ$ .<sup>[361–364]</sup> Die Abstände vom Nickelatom zum Kohlenstoff- und Stickstoffatom des Isocyanates sind fast gleich und betragen Ni-C21  $1.8661(15)\text{ \AA}$  und Ni-N5  $1.8604(12)\text{ \AA}$ . Die Bindungslängen vom Nickelatom zu den Carben-



Koordinationsphäre des Nickelatoms Kopf-Schwanz-selektiv zum resultierenden Di(isocyanat)-Liganden gekuppelt, der  $\kappa^2$ -N,C an das  $\{\text{Ni}(\text{NHC})_2\}$ -Komplexfragment koordiniert. Beide Reaktionen verlaufen bei Einhaltung der Stöchiometrie im NMR-Maßstab quantitativ und die Ausbeuten isolierter Substanz sind gut (77 % **34** und 86 % **35**). Während der Benzyl-substituierte Komplex  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\kappa^2\text{-N,C-N}(\text{PhCH}_2)\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{PhCH}_2)\text{C}(\text{O}))]$  **34** eine gute thermische Stabilität aufweist zersetzt sich der 4-Fluorophenyl-substituierte Komplex  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\kappa^2\text{-N,C-N}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{O})\text{N}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{O}))]$  **35**. Der Komplex **35** eliminiert in Lösung bei Raumtemperatur CO unter Ausbildung von  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\kappa^2\text{-N,N-N}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{O})\text{N}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4))]$  **36** (siehe unten). Alle NMR-Spektren der isolierten Verbindung **35** zeigen Verunreinigungen des Ureato-Komplexes **36** in einer Größenordnung von 5-10 %. Allerdings scheint die Verbindung im festen Zustand über mehrere Tage stabil zu sein, was sich durch IR-Spektren und durchgeführte Elementaranalysen andeutet.



**Schema 42:** Stöchiometrische Umsetzung von  $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** mit vier Äquivalenten organischen Isocyanates unter Bildung von Komplexen des Typs  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\kappa^2\text{-N,C-N}(\text{R})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R})\text{C}(\text{O}))]$  (für  $\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$  **34** und  $4\text{-F-C}_6\text{H}_4$  **35**).

Die Verbindungen **34** und **35** wurden mittels CHN-Analyse, IR-, Protonen-NMR- und Kohlenstoff-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Von Komplex **35** wurde zusätzlich ein Fluor-NMR-Spektrum aufgenommen, welche, wie zu erwarten, zwei Resonanzen der inäquivalenten Fluoratome bei -121.13 und -125.48 ppm zeigt. Die Elementaranalysen der beiden Verbindungen stimmen gut mit den berechneten Werten überein. Die IR-Spektren zeigen je zwei Banden der C=O-Streckschwingungen,

für Verbindung **34** bei 1578 und 1649  $\text{cm}^{-1}$  und für Verbindung **35** bei 1488 und 1626  $\text{cm}^{-1}$ .

Die NMR-Spektren stehen im Einklang mit der Bildung unsymmetrisch koordinierter, quadratisch planarer Komplexe des Typs *cis*-[Ni(NHC)<sub>2</sub>(L)(L')]. Sie weisen zwei Signalsätze der chemisch inäquivalenten NHC-Liganden mit vier Resonanzen der chemisch inäquivalenten Methylgruppen auf.

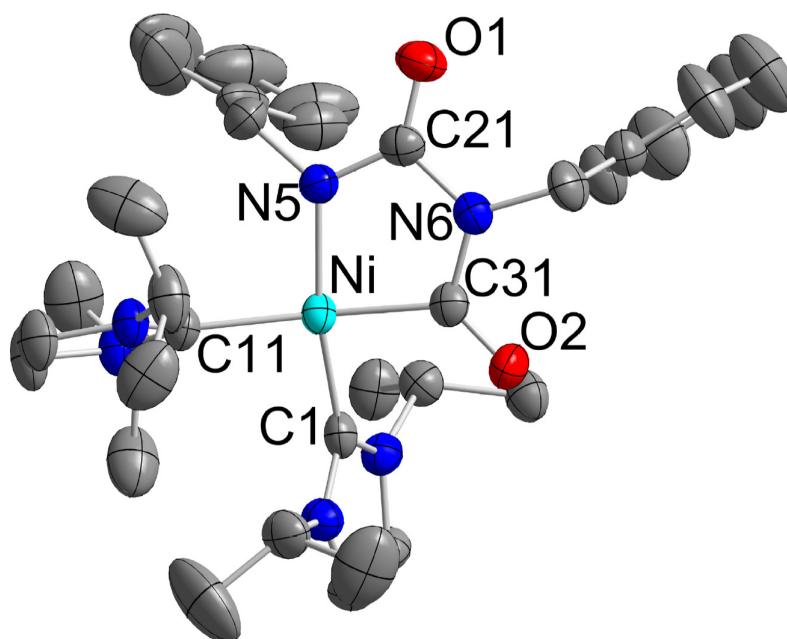
Verbindung **34** zeigt vier verschiedene Resonanzen der Methylgruppen und zwei der Methingruppen der *iso*-Propylgruppen im Protonen- und im Kohlenstoff-NMR-Spektrum. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **34** liegen zwei Dubletts bei der gleichen chemischen Verschiebung. Dies führt zu drei Signalen der Methylgruppen, die in einem Bereich von 1.00 bis 1.22 ppm liegen und deren Integration 12 : 6 : 6 Wasserstoffatome ergibt. Die vier Resonanzen der Methylgruppen liegen im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum bei 22.5, 22.9, 23.2 und 23.4 ppm. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum werden weiterhin vier Signale mit der Integration von zwei Wasserstoffatomen detektiert, von denen nur eins (4.40 ppm) nicht verbreitert ist und einer CH<sub>2</sub>-Gruppe des Benzylsubstituenten zugeordnet werden kann. Die anderen drei verbreiterten Resonanzen bei 3.92, 5.22 und 5.60 ppm können aufgrund fehlender Aufspaltung nicht genau den Methin-Einheiten der *iso*-Propylgruppe und der zweiten Benzyl-CH<sub>2</sub>-Gruppe zugeordnet werden. Neben zwei Sätzen von Arylprotonen finden sich in den Protonenspektren zwei scharfe Singulets der Rückgratprotonen. Im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum finden sich die Resonanzen der Methin-Kohlenstoffatome der *iso*-Propylgruppen bei 52.8 und 52.9 ppm und die Resonanzen der Methylen-Kohlenstoffatome der Benzylgruppen bei 43.9 und 52.9 ppm. Neben den beiden Signalsätzen der Aryl-Kohlenstoffatome, wurden im Spektrum weiterhin zwei Signale der Rückgrat-Kohlenstoffatome bei 117.3 und 117.9 ppm, zwei Resonanzen der Carbonyl-Kohlenstoffatome bei 167.7 und 181.6 ppm und zwei Resonanzen der Carben-Kohlenstoffatome bei 185.5 und 191.9 ppm detektiert.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Verbindung **35** zeigt vier Dubletts der Methylprotonen der *iso*-Propylgruppe in einem Bereich von 1.07 bis 1.40 ppm. Die vier Methyl-

Kohlenstoffresonanzen finden sich in einem Bereich von 22.4 bis 23.8 ppm. Die Methinsignale haben eine chemische Verschiebung von 5.29 und 5.81 ppm im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum und von 52.4 und 53.2 ppm im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Wie zu erwarten, finden sich ebenfalls zwei Signale für das NHC-Rückgrat bei 7.00 und 7.13 ppm im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum und bei 117.8 und 118.1 ppm im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum und zwei Resonanzen der Carben-Kohlenstoffatome bei 183.3 und 190.3 ppm im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Der  $\kappa^2\text{-N,C-N(R)C(O)N(R)C(O)}$ -Ligand von **35** zeigt zwei unterschiedliche Signalsätze der 4-Fluorophenylgruppen und zwei Resonanzen der Carbonyl-Kohlenstoffatome bei 164.6 und 179.0 ppm im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum.

Um die Struktur der Komplexe zu untermauern, die aus den IR- und NMR-spektroskopischen Daten postuliert wird, wurde eine Strukturanalyse eines Einkristalls der Verbindung **34**, welcher durch Umkristallisieren in Benzol bei Raumtemperatur erhalten wurde, angefertigt. Das Ergebnis ist in Abbildung 19 dargestellt und bestätigt die Bildung eines fünfgliedrigen Nickela-Heterozyklus. Das Nickelatom wird in Verbindung **34** verzerrt quadratisch planar durch zwei NHC-Liganden und den  $\kappa^2\text{-N,C-N(PhCH}_2\text{)C(O)N(PhCH}_2\text{)C(O)}$ -Liganden, der durch Kopf-Schwanz-Verknüpfung von zwei Benzylisocyanaten gebildet wurde, koordiniert.

Der Winkel C31-Ni-N5 ist mit  $83.57(12)^\circ$  signifikant kleiner als  $90^\circ$  und der Winkel zwischen den Carben-Kohlenstoffatomen C1-Ni-C11 ist mit  $94.35(13)^\circ$  etwas größer als erwartet. Die koordinative Umgebung am Nickelatom weicht von der idealen Planarität ab. Der Winkel der Ebenen durch die Atome C1-Ni-C11 und N5-Ni-C31 beträgt  $18.306^\circ$  und die Winkelsumme um das Nickelatom beträgt  $362.698^\circ$ . Ähnlich wie es bei Verbindung **31** beobachtet wurde, wird die Bindung der Carbene an das Nickelatom von den *trans*-ständigen Liganden beeinflusst. Die Bindungslänge Ni-C11 in *trans*-Position zum Kohlenstoffatom ist mit  $1.964(3)$  Å länger als der Ni-C1-Abstand in *trans*-Position zum Stickstoffatom der  $1.890(3)$  Å beträgt.



**Abbildung 19:** ORTEP Diagramm der Molekülstruktur von  $[\text{Ni}(\textit{iPr}_2\text{Im})_2(\kappa^2\text{-N,C-N}(\text{PhCH}_2)\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{PhCH}_2)\text{C}(\text{O}))]$  **34** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni-C1 1.890(3), Ni-C11 1.964(3), Ni-N5 1.898(3), C21-N5 1.333(4), C21-N6 1.404(4), O1-C21 1.236(4), C31-N6 1.390(4), Ni-C31 1.901(3), O2-C31 1.229(4), C1-Ni-N5 166.37(12), C1-Ni-C31 89.27(13), N5-Ni-C31 83.57(12), C1-Ni-C11 94.35(13), N5-Ni-C11 95.50(12), C31-Ni-C11 165.25(13), C21-N5-C22 115.4(3), C21-N5-Ni 116.4(2), C22-N5-Ni 124.9(2), O1-C21-N5 128.3(3), O1-C21-N6 120.1(3), N5-C21-N6 111.6(3), C31-N6-C21 117.1(3), C31-N6-C32 122.5(3), C21-N6-C32 120.2(3), O2-C31-N6 118.9(3), O2-C31-Ni 129.9(3), N6-C31-Ni 111.0(2).

Die Verbindung  $[\text{Ni}(\textit{iPr}_2\text{Im})_2(\kappa^2\text{-N,C-N}(\text{PhCH}_2)\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{PhCH}_2)\text{C}(\text{O}))]$  **34** ist der dritte strukturell charakterisierte Komplex der einen  $\kappa^2\text{-N,C-NRC}(\text{O})\text{NRC}(\text{O})$  trägt. Die beiden anderen Komplexe  $[[\text{Pd}(\textit{o-phen})(\kappa^2\text{-N,C-NPhCONPhCO})]$ <sup>[319]</sup> und  $[\text{Ru}(\text{Ph-BIAN})(\kappa^2\text{-N,C-N}(2\text{-MeC}_6\text{H}_4)\text{CON}(2\text{-MeC}_6\text{H}_4)\text{CO})]$ <sup>[365]</sup> (Ph-BIAN = Bis(phenylimino)acenaphthen) stammen aus Hochtemperatur-

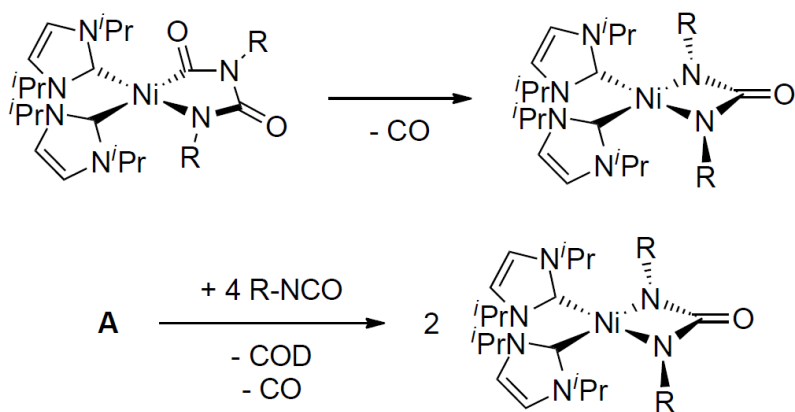
Carbonylierungsreaktionen der entsprechenden Nitroaryle mit CO (40 bar) in Gegenwart von [Pd(o-Phen)(dba)] bzw.  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  in Kombination mit Ph-BIAN. Wie bereits erwähnt, zeigten Osborn *et al.*, dass die Reaktion von [Pd(o-Phen)(dba)] mit Phenylisocyanat zur Bildung von vier-, fünf- und sechsgliedrigen Pallada-Heterozyklen führt.<sup>[317–319]</sup>

### 3.2.4 Die Bildung von Nickel-Ureato-Komplexen

Der Di(isocyanat)-Komplex  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\kappa^2\text{-N,C-N}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)\text{C(O)N}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)\text{C(O)})]$  **35** ist in Lösung instabil bezüglich CO-Extrusion, die bereits bei Raumtemperatur zu beobachten ist. Diese Decarbonylierungsreaktion, die durch Erhöhung der Temperatur signifikant beschleunigt werden kann, führt zur Bildung des Ureato-Komplexes  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\kappa^2\text{-N,N-N}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)\text{C(O)N}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4))]$  **36** (siehe Schema 43). So führt die Reaktion von  $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** mit zwei Äquivalenten 4-Fluorophenylisocyanat in siedendem Toluol zur quantitativen Bildung von **36** nach etwa zwei Minuten (siehe Schema 43). Durch langsames Abkühlen der Reaktionslösung wird ein polykristallines Pulver der stöchiometrischen Zusammensetzung  $\{[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\kappa^2\text{-N,N-N}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)\text{C(O)N}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4))]\}_4 \cdot (\text{C}_7\text{H}_8)$  (=  $\{[\mathbf{36}]_4 \cdot (\text{C}_7\text{H}_8)\}$ ) erhalten, das in einer Ausbeute von 95 % isoliert werden kann.

Die Verbindung **36** wurde mittels CHN-Analyse, IR-Spektroskopie,  $^1\text{H-NMR}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR,  $^{19}\text{F-NMR}$  und  $^{15}\text{N-NMR}$ -Spektroskopie und strukturanalytisch charakterisiert. Die Ergebnisse der Elementaranalyse stimmt gut mit den berechneten Werten überein. Das IR-Spektrum der Verbindung zeigt eine C=O-Streckschwingung bei  $1626\text{ cm}^{-1}$ , was in einem typischen Bereich für Ureato-Komplexe liegt.



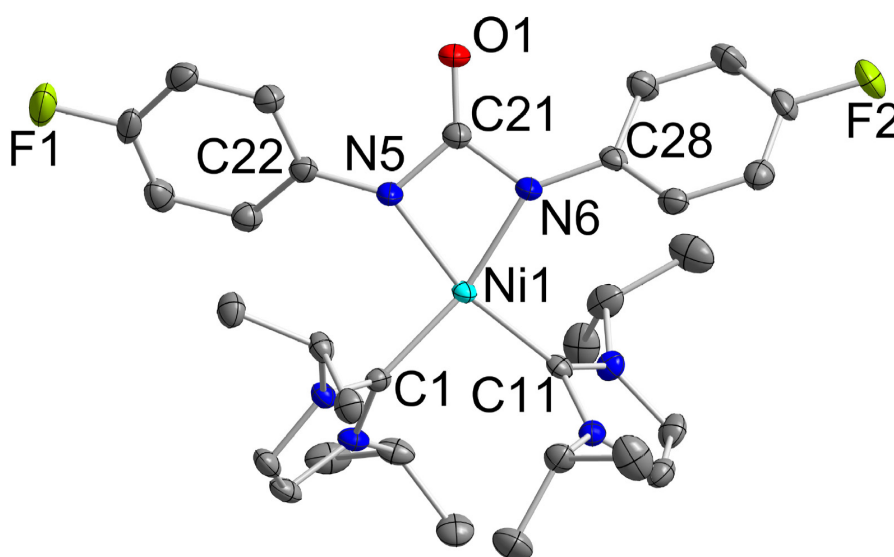


**Schema 43:** Oben: Thermisch induzierte CO Extrusion von  $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\kappa^2\text{-N,C-N}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)\text{C(O)N}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)\text{C(O)})]$  **35** unter Ausbildung von  $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\kappa^2\text{-N,N-N}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)\text{C(O)N}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4))]$  **36**. Unten: direkte Darstellung von  $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\kappa^2\text{-N,N-N}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)\text{C(O)N}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4))]$  **36** durch Umsetzung von  $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** mit vier Äquivalenten 4-Fluorphenylisocyanat (für  $\text{R} = 4\text{-F-C}_6\text{H}_4$ ).

Aufgrund der  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie zeigen die NMR-Spektren einen Satz von chemisch und magnetisch äquivalenten NHC-Signalen. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum finden sich zwei Dubletts bei 1.18 und 1.19 ppm für die Methylprotonen und ein Septett der Methinprotonen bei 5.58 ppm der *iso*-Propylgruppen. Die *iso*-Propylgruppen zeigen im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ebenfalls drei Resonanzen, zwei Resonanzen der Methylgruppen bei 23.2 und 23.3 ppm und eine Resonanz der Methin-Kohlenstoffatome bei 53.3 ppm. Des Weiteren wurde in den NMR-Spektren je eine Resonanz der Rückgrateinheit detektiert, ein Singulett bei 7.30 ppm im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum und eine Resonanz bei 119.6 ppm im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Das Kohlenstoff-Resonanz-Spektrum weist neben einem Signalsatz der 4-Fluorophenylgruppe eine Resonanz des Carbonyl-Kohlenstoffatoms bei 168.8 ppm und eine Resonanz der Carben-Kohlenstoffatome bei 170.5 ppm auf. Die Resonanz des Fluoratoms wurde im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum bei -131.09 ppm detektiert. Im  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$ -COSY-NMR-Spektrum sind Kreuzpeaks bei  $\delta_{\text{N}} = -178.7$  ppm der Stickstoffatome der NHC-Liganden und

bei  $\delta_N = -273.8$  ppm der Stickstoffatome des Ureato(II)-Ligandens zu sehen.

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle von  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\kappa^2\text{-N,N-}\underline{\text{N}}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)\text{C(O)}\underline{\text{N}}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4))]$  **36** konnten aus siedendem Toluol durch langsames Abkühlen gewonnen werden.  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\kappa^2\text{-N,N-}\underline{\text{N}}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)\text{C(O)}\underline{\text{N}}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4))]$  **36** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit der Zusammensetzung von vier Molekülen **36** und einem Toluolmolekül in der asymmetrischen Einheit ( $[\text{36}]_4 \cdot (\text{C}_7\text{H}_8)$ ). In Abbildung 20 ist exemplarisch ein Molekül **36** der asymmetrischen Einheit dargestellt.



**Abbildung 20:** ORTEP Diagramm der Molekülstruktur von  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\kappa^2\text{-N,N-}\underline{\text{N}}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)\text{C(O)}\underline{\text{N}}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4))]$  **36** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Stellvertretend für alle vier Moleküle wurde ein Molekül der asymmetrischen Einheit abgebildet. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni-C1 1.8999(1), Ni-C11 1.8917(1), Ni-N5 1.9003(1), Ni-N6 1.9014(1), C21-N5 1.3806(1), C21-N6 1.3821(1), C1-Ni-C11 96.140(7), C1-Ni-N5 98.297(6), C11-Ni-N6 98.099(6), N5-Ni-N6 69.074(6), C1-Ni-N6 163.496(7), C11-Ni-N5 163.298(8), N5-C21-N6 102.55(1).

Das Ergebnis der Strukturanalyse beweist die Bildung des Nickel-Ureato(II)-Komplexes **36** und zeigt einen verzerrt quadratisch planaren Nickel-Komplex, in dem das Nickelatom von zwei NHC-Liganden und den beiden Amido-Stickstoffatomen des Ureato-Ligandens koordiniert wird.

Die Abstände der Nickelatome, in den vier unabhängigen Molekülen der asymmetrischen Einheit zu den Carben-Kohlenstoffatomen (entspricht Ni1-C1 und Ni-C11 in Abbildung 20) variieren in einem Bereich von 1.8905(18) bis 1.9002(19) Å. Die Abstände der Amido-Stickstoffatome zu den Nickelatomen (entspricht Ni1-N5 und Ni1-N6 in Abbildung 20) variieren in einem Bereich von 1.8967(15) bis 1.9278(15) Å. Die Winkel zwischen den Stickstoffatomen am Nickelatomen (entspricht N5-Ni1-N6 in Abbildung 20) sind signifikant kleiner als 90° und liegen in einem Bereich von 68.79(6) und 69.06(7)°, was durch den Bisswinkel des zweizähligen Ureato-Ligandens erklärt werden kann. Die Winkel zwischen den Carben-Kohlenstoffatomen und den Nickelatomen (entspricht C1-Ni1-C11 in Abbildung 20) sind von den idealen 90° aufgeweitet und liegen in einem Bereich von 93.52(8) bis 96.15(8)°. Die Innenwinkel des Nickelaverrings an den Amidostickstoffatomen (entspricht Ni1-N5-C21 und Ni1-N6-C21 in Abbildung 20) variieren in einem Bereich von 92.79(11) bis 94.59(11)°.

Die koordinativen Umgebungen der Nickelatome weichen leicht von der idealen Planarität ab. Die Ebenen durch die Nickelatome und durch die Carben-Kohlenstoffatome (entspricht Ni1, C1, C11 in Abbildung 20) weisen Schnittwinkel zu den Ebenen durch Nickelatome und durch die Stickstoffatome der Ureato-Liganden (entspricht Ni1, N5, N6 in Abbildung 20) im Bereich von 11.488(74) und 15.612(87)° auf. Die Winkelsummen um die Nickelatome sind nur minimal größer als 360° liegen zwischen 360.80 und 361.76°.

Durch die Koordination der Ureato-Liganden sind die Winkel zwischen den Stickstoffatomen um das Carbonyl-Kohlenstoffatom des Ureato-Liganden (entspricht N5-C21-N6 in Abbildung 20) verkleinert und liegen in einem Bereich von 102.55(16) und 103.78(15)°, während die Winkel von den Stickstoffatomen zu den Carbonylsau-

erstoffatomen (entspricht N5-C21-O1 und N6-C21-O1 in Abbildung 20) aufgeweitet sind und im Bereich zwischen 127.78(17) bis 129.15(19)° liegen. Die Vierringe sind planar, was sich in den Winkelinnensummen äußert, die zwischen 359.26 und 360.00° variieren. Die CO-Abstände der Carbonylgruppen (entspricht C21-O1 in Abbildung 20) liegen in einem Bereich von 1.230(2) und 1.241(2) Å und die Abstände der Carbonyl-Kohlenstoffatome zu den Stickstoffatomen (entspricht C21-N5 und C21-N6 in Abbildung 20) der Ureato-Liganden variieren zwischen 1.379(2) und 1.382(3) Å.

Der Ureato-Komplex **36** stellt gegenwärtig den ersten strukturell charakterisierten Nickel-Ureato-Komplex dar. Für die anderen Metalle der Gruppe 10 kennt man zwei weitere, strukturell charakterisierte Beispiele. Das erste Beispiel, das von Osborn und Mitarbeitern publiziert wurde ist  $[\text{Pd}(o\text{-phen})(\kappa^2\text{-N,N-NPhC(O)NPh})]$ .<sup>[319]</sup> Dieser Komplex wurde durch die Reaktion des fünfgliedrigen Pallada-Zyklus  $[\text{Pd}(o\text{-phen})(\kappa^2\text{-N,C-NPhC(O)NPhC(O)})]$  mit Phenylisocyanat und anschließendem Erwärmen dargestellt. Die strukturellen Verhältnisse dieser Verbindung sind denjenigen in **36** ähnlich (vgl.  $[\text{Pd}(o\text{-phen})(\kappa^2\text{-N,N-NPhC(O)NPh})]$ : Pd-N 1.992(3) Å, Pd-N' 2.001(3) Å, N-C 1.376(5) Å, N'-C 1.373(5) Å, O-C 1.238(5) Å, N-Pd-N' 65.6(1)°). Der zweite strukturell charakterisierte Ureato-Komplex der Gruppe 10 ist  $[\text{Pt}(\kappa^2\text{-N,N-NPhC(O)NAd})(\text{COD})]$  und wurde in der Gruppe um Henderson durch die Reaktion von  $[\text{Pt}(\text{Cl})_2(\text{COD})]$  mit N-1-adamantyl-N'-phenylharnstoff in Gegenwart eines Überschusses Silberoxid dargestellt.<sup>[366]</sup> Der Komplex zeigt im Vergleich etwas längere Metall-Stickstoff-Abstände zum Ureato-Ligand (2.048(8) und 2.021(8) Å), die Bindungswinkel und -abstände des Metalla-Vierlings sind vergleichbar mit den für **36** bestimmten Werten ( $[\text{Pt}(\kappa^2\text{-N,N-NPhC(O)NAd})(\text{COD})]$ : Pt-N 2.048(8) Å, Pt-N' 2.021(8) Å, N-C 1.34(1) Å, N'-C 1.39(1) Å, C-O 1.24(1) Å, N-Pt-N' 64.7(3)°, Pt-N-C 94.7(5)°, Pt-N'-C 95.5(5)°, N-C-N' 104.1(7)° N-C-O 128.4(8)°, N'-C-O 127.3(8)°).

### 3.2.5 Verschiedene Nickel-Komplexe in der Zyklotrimerisierung organischer Isocyanate

Im Gegensatz zu den im obigen Kapitel aufgeführten stöchiometrischen Reaktionen scheint  $[\text{Ni}(\textit{iPr}_2\text{Im})_2(\kappa^2\text{-N,C-N}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)\text{C(O)N}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)\text{C(O))}]$  **35** unter den durchgeführten katalytischen Bedingungen hinreichend stabil auf der Zeitachse der Katalyse zu sein. Dies äußert sich durch die erhaltene Reinheit des Katalyseprodukts. Die Reaktion von  $[\text{Ni}(\textit{iPr}_2\text{Im})_2(\kappa^2\text{-N,N-N}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)\text{C(O)N}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4))]$  **36** in einer katalytischen Zyklomerisierungsreaktion würde nicht zur Bildung von 1,3,5-Tris(4-fluorophenyl)isocyanurat führen sondern zu anderen Produkten. Denkbar wäre eine Ausbildung eines Fünfrings oder eines Siebenrings. Eine Verunreinigung des Rohprodukts der katalytischen Umsetzung konnte mittels  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie und mittels GC-MS-Untersuchungen nicht nachgewiesen werden.

Um zu zeigen, dass die synthetisierten Komplexe des Typs  $[\text{Ni}(\textit{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-OC=NR})]$  und des Typs  $[\text{Ni}(\textit{iPr}_2\text{Im})_2(\kappa^2\text{-N,C-NRC(O)NRC(O))}]$  Zwischenstufen des katalytischen Zyklus der Zyklotrimerisierung sein könnten, wurden diese als Katalysatoren für diese Reaktionen eingesetzt. In Trimerisierungsreaktionen von 4-Fluorophenylisocyanat bzw. Benzylisocyanat im NMR-Maßstab zeigten  $[\text{Ni}(\textit{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-OC=N}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4))]$  **31** und  $[\text{Ni}(\textit{iPr}_2\text{Im})_2(\kappa^2\text{-N,C-N}(\text{PhCH}_2)\text{C(O)N}(\text{PhCH}_2)\text{C(O))}]$  **34** eine zu  $[\text{Ni}_2(\textit{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** ähnliche katalytische Aktivität.

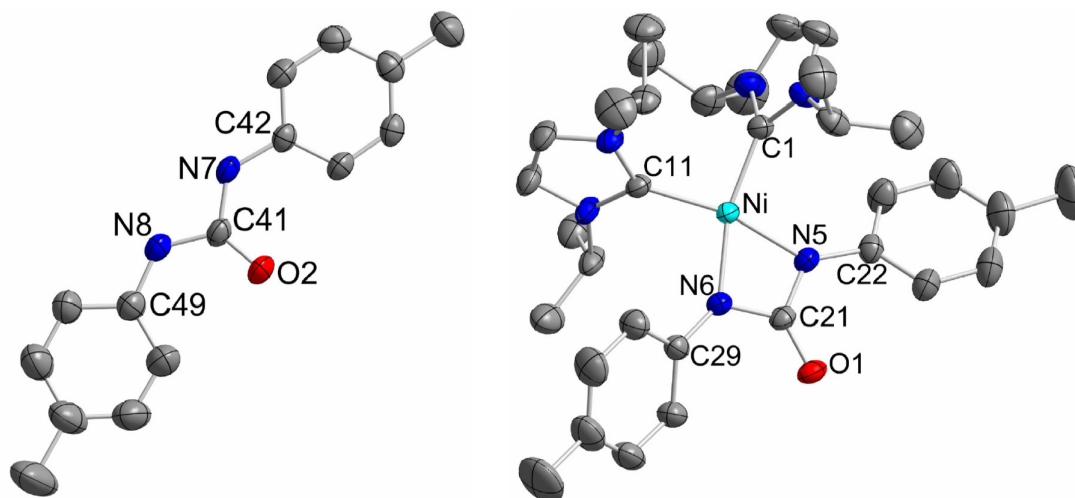
In Zyklotrimerisierungsreaktionen von 4-Fluorophenylisocyanat und Benzylisocyanat mit 10 mol%  $[\text{Ni}_2(\textit{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** als Katalysator wurde das Rohprodukt NMR-spektroskopisch untersucht. Neben der Bildung der entsprechenden Isocyanurate konnten in den NMR-Spektren  $[\text{Ni}(\textit{iPr}_2\text{Im})_2(\kappa^2\text{-N,C-N}(\text{PhCH}_2)\text{C(O)N}(\text{PhCH}_2)\text{C(O))}]$  **34** und  $[\text{Ni}(\textit{iPr}_2\text{Im})_2(\kappa^2\text{-N,C-N}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)\text{C(O)N}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)\text{C(O))}]$  **35** detektiert werden. Das Rohprodukt der Zyklotrimerisierungsreaktion von 4-Fluorophenylisocyanat enthielt neben **35** ebenfalls geringe Mengen der Verbindung  $[\text{Ni}(\textit{iPr}_2\text{Im})_2(\kappa^2\text{-N,N-N}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)\text{C(O)N}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4))]$  **36**, die durch CO-Extrusion von **35** gebildet wurden.

Das im Rahmen dieser Arbeit vorgestellte katalytische System ist eng mit dem Zyklotrimerisierungs-Katalysator  $[\text{Ni}(\text{bipy})(\text{Et})_2]$  verwandt, der von Kashiwagi *et al.* 1970 publiziert wurde.<sup>[316]</sup> Die Vorteile der  $[\text{Ni}_2(\textit{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  A katalysierten Zyklotrimerisierungsreaktion liegen in einer höheren Umsatzrate und der selektiven Bildung des Isocyanurates, da keine linearen Polymere als Nebenprodukte beobachtet wurden. Im Gegensatz zu vielen bekannten Katalysatoren die eine vernünftige katalytische Aktivität nur in unverdünnten Isocyanaten zeigen, katalysiert der Komplex A Zyklotrimerisierungsreaktionen von organischen Isocyanaten effizient in organischen Lösungsmitteln wie Toluol oder Benzol.

In Analogie zu den Arbeiten von Paul, Le Floch und Osborn,<sup>[317–319]</sup> liegt der Katalysator nach der Katalyse in Form eines füngliedrigen Metallaheterozyklus vor, mit dem Unterschied, dass die Komplexe des Typs  $[\text{Ni}(\textit{iPr}_2\text{Im})_2(\kappa^2\text{-N,C-NRC(O)NRC(O)})]$  weiterhin katalytisch aktiv sind. Paul, Le Floch und Osborn beschreiben die Bildung der Komplexe des Typs  $[\text{Pd}(\text{o-phen})(\kappa^2\text{-N,C-NRCONRCO})]$  als Deaktivierungsschritt der katalytischen Zyklotrimerisierung da diese Komplexe nicht mehr mit weiteren Isocyanat-Molekülen reagieren. Für das vorgestellte Nickel-Bis(carben)-System stellt die analoge Bildung eines Nickelafünfrings keinen Deaktivierungsschritt dar.

Zur Kristallisation der in den Katalysen gebildeten Isocyanurate wurde in einer Versuchsreihe das Lösungsmittel der entsprechenden Reaktionslösungen langsam unter nicht inerten Bedingungen verdampft. Dabei konnten aus einer Reaktionslösung von *p*-Tolylisocyanat in Benzol rote Kristalle der stöchiometrischen Zusammensetzung  $[\{\text{Ni}(\textit{iPr}_2\text{Im})_2(\kappa^2\text{-N,N-N}(4\text{-Me-C}_6\text{H}_4)\text{C(O)N}(4\text{-Me-C}_6\text{H}_4))\} \cdot \{(4\text{-Me-C}_6\text{H}_4)\text{HNC(O)NH}(4\text{-Me-C}_6\text{H}_4)\} \cdot 1.8(\text{C}_7\text{H}_8)]$  **37** erhalten werden. Das in der Kristall-Struktur enthaltene Harnstoff-Molekül wurde vermutlich in einer Hydrolysereaktion des Nickel-Ureato-Komplexes gebildet (siehe weiter unten). Das Ergebnis der Kristall-Strukturanalyse zeigt die Bildung des korespondierenden Ureato(II)-Komplexes  $[\text{Ni}(\textit{iPr}_2\text{Im})_2(\kappa^2\text{-N,N-N}(4\text{-Me-C}_6\text{H}_4)\text{C(O)N}(4\text{-Me-C}_6\text{H}_4))]$  mit der gleichzeitigen Bildung des N,N'-disubstituierten Harnstoffes 1,3-Di(4-

Fluorophenyl)harnstoff (siehe Abbildung 44).



**Abbildung 21:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\{\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\kappa^2\text{-N,N-N}(4\text{-Me-C}_6\text{H}_4)\text{C(O)N}(4\text{-Me-C}_6\text{H}_4))\} \cdot \{(4\text{-Me-C}_6\text{H}_4)\text{HNC(O)NH}(4\text{-Me-C}_6\text{H}_4)\} \cdot 1.8(\text{C}_7\text{H}_8)]$  **37**. ORTEP Diagramm der Molekülstrukturen (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\kappa^2\text{-N,N-N}(4\text{-Me-C}_6\text{H}_4)\text{C(O)N}(4\text{-Me-C}_6\text{H}_4))]$ : Ni-C1 1.885(2), Ni-C11 1.9053(19), Ni-N5 1.9071(17), Ni-N6 1.9052(17), N5-C21 1.363(3), N6-C21 1.364(2), O1-C21 1.248(2), C1-Ni-N6 164.21(8), C1-Ni-C11 95.13(8), N6-Ni-C11 99.58(8), C1-Ni-N5 97.79(8), N6-Ni-N5 68.65(7), C11-Ni-N5 164.55(8), C21-N5-Ni 93.56(12), C21-N6-Ni 93.61(12), N5-C21-N6 104.03(15), O1-C21-N5 128.05(18), O1-C21-N6 127.91(18).  $\{(4\text{-Me-C}_6\text{H}_4)\text{HNC(O)NH}(4\text{-Me-C}_6\text{H}_4)\}$ : N7-C41 1.368(3), N8-C41 1.366(3), O2-C41 1.218(3), N7-C42 1.413(3), N8-C49 1.400(3), O2-C41-N8 123.9(2), O2-C41-N7 124.5(2), N8-C41-N7 111.67(18).

Die Molekülstruktur des Ureato-Komplexes  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\kappa^2\text{-N,N-N}(4\text{-Me-C}_6\text{H}_4)\text{C(O)N}(4\text{-Me-C}_6\text{H}_4))]$  ist isostrukturell zum Ureato-Komplex **36**. Vergleicht

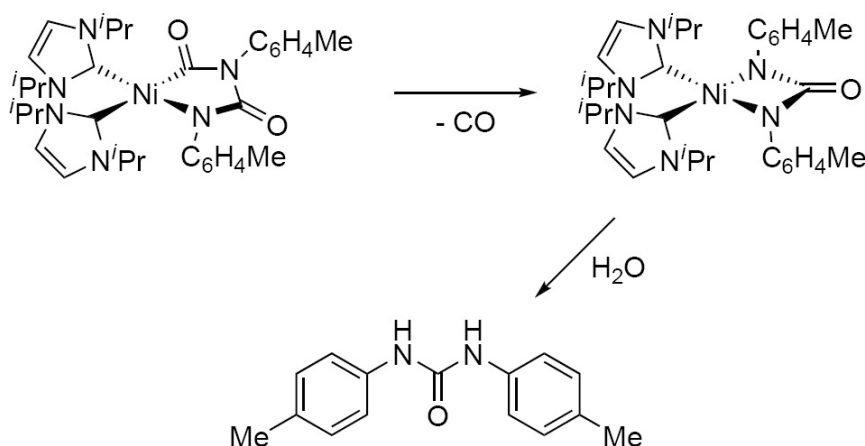
man die Strukturen werden nur geringe Unterschiede beobachtet.

Die Abstände vom Nickelatom zu den Carbenkohlenstoffatomen betragen 1.885(2) (Ni-C1) und 1.9053(19) Å (Ni-C11). Die Abstände zu den Stickstoffatomen des Harnstoff-Liganden sind ein wenig länger und betragen 1.9071(17) (Ni-N5) und 1.9052(17) Å (Ni-N6). Der Winkel zwischen den Stickstoffatomen am Nickel (N5-Ni-N6) ist deutlich geringer als 90° und beträgt 68.65(7)°. Die anderen Winkel um das Nickelzentralatom sind aufgeweitet, sie betragen 95.13(8) (C1-Ni-C11), 99.58(8) (N6-Ni-C11) und 97.79(8)° (C1-Ni-N5). Die Koordination um das Nickelatom weicht von der idealen Planarität ab. Der Winkel zwischen der Ebene durch die Carbenkohlenstoffatome und das Nickelatom (C1, C11, Ni) und der Ebene durch die Stickstoffatome des Harnstoff-Liganden und das Nickelatom (Ni, N5, N6) beträgt 12.697°. Die Winkelsumme um das Nickelatom beträgt 361.15°. Der Nickela-Vierring (Ni, N5, N6, C21) ist planar, die Summe der Innenwinkel des Vierecks beträgt 359.85°. Der Innenwinkel des Vierecks am Carbonylkohlenstoffatom zwischen den beiden Stickstoffatomen (N5-C21-N6) beträgt 104.03(15)° und ist geringer als die Winkel der Stickstoffatome zum Carbonylsauerstoffatom, die 128.05(18) (O1-C21-N5) und 127.91(18)° (O1-C21-N6) betragen. Die Innenwinkel des Vierecks an den Stickstoffatomen betragen 93.56(12) (C21-N5-Ni) und 93.61(12)° (C21-N6-Ni). Die Bindungslänge des Carbonylkohlenstoffatoms zum Carbonylsauerstoffatom (O1-C21 1.248(2)Å) ist geringer als die Bindungslängen zu den Stickstoffatomen des Ureato-Ligandens (N5-C21 1.363(3) und N6-C21 1.364(2)Å). Das Harnstoffmolekül {(4-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)HNC(O)NH(4-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)} zeigt keine Besonderheiten, alle Bindungslängen und -winkel liegen im erwarteten Bereich.

Die Bildung des Ureato-Komplexes [Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(κ<sup>2</sup>-N,N-N(4-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)C(O)N(4-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>))] könnte ein Indiz für eine allgemeine Instabilität der fünfgliedrigen Aryl-substituierten Nickela-Heterozyklen des Typs [Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(κ<sup>2</sup>-N,C-N(R)C(O)N(R)C(O))] (für R = Aryl) bezüglich CO-Extrusion sein. Der gebildete Harnstoff {(4-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)HNC(O)NH(4-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)} resultiert aus der Hydrolyse des Nickel-Ureato-Komplexes. Eine mögliche Erklärung für die Bildung der beiden



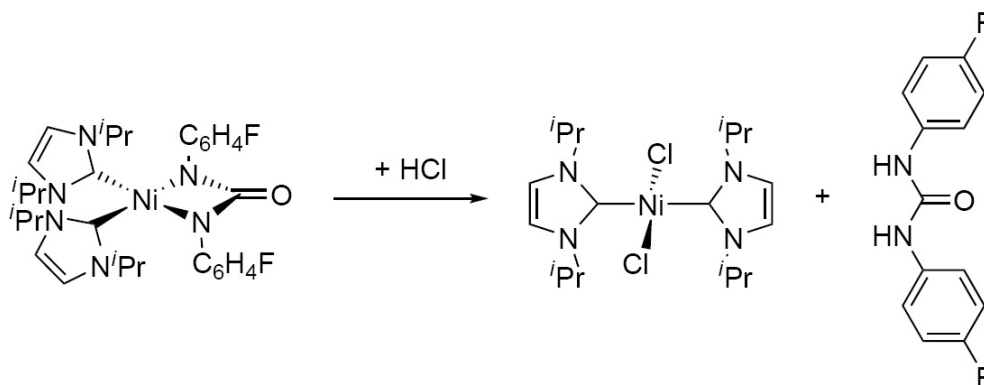
Verbindungen ist in Schema 44 dargestellt.



**Schema 44:** CO-Extrusion von  $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\kappa^2\text{-N,N-N}(4\text{-Me-C}_6\text{H}_4)\text{C(O)N}(4\text{-Me-C}_6\text{H}_4)\text{C(O))}]$  mit anschließender Hydrolyse.

Hoberg *et al.* spekulierten über eine Bildung eines Ureato-Komplexes des Typs  $[\text{Ni}(\text{L})_n(\kappa^2\text{-N,N-N}(\text{Ph})\text{C(O)N}(\text{Ph}))]$ , den sie als Intermediat in einer Reaktion von  $[\text{Ni}(\text{L})_2(\text{PhNCO})]$  zu dem sechsgliedrigen Nickelheterozyklus  $[\text{Ni}(\text{L})_2(\kappa^2\text{-N,N-N}(\text{Ph})\text{C(O)N}(\text{Ph})\text{C(O)N}(\text{Ph}))]$  vermuteten ( $\text{L} = \text{PEt}_3$ ).<sup>[328]</sup> Die Bildung eines entsprechenden Ureato-Komplexes via CO-Extrusion durch Erhitzen von  $[\text{Ni}(\text{tmeda})(\kappa^2\text{-N,C-N}(\text{Ph})\text{C(O)N}(\text{Ph})\text{C(O))}]$  konnte jedoch nicht beobachtet werden, die Isolierung des Ureato-Komplexes fehlte. Allerdings konnte durch Protonolyse des Komplexes  $[\text{Ni}(\text{tmeda})(\kappa^2\text{-N,C-N}(\text{Ph})\text{C(O)N}(\text{Ph})\text{C(O))}]$  mit Schwefelsäure die Bildung des  $\text{N,N}'$ -disubstituierten 1,3-Di(phenyl)harnstoff und CO beobachtet werden. Paul und Osborn *et al.* zeigten, dass die Reaktionen der Komplexe  $[\text{Pd}(o\text{-phen})(\kappa^2\text{-N,N-N}(\text{Ph})\text{C(O)N}(\text{Ph}))]$  und  $[\text{Pd}(o\text{-phen})(\kappa^2\text{-N,N-N}(\text{Ph})\text{C(O)N}(\text{Ph})\text{C(O)N}(\text{Ph}))]$  mit Säuren ebenfalls zur Freisetzung von  $\text{N,N}'$ -Di(phenyl)harnstoff führen. In einer analogen Reaktion von  $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\kappa^2\text{-N,N-N}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)\text{C(O)N}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4))]$  **36** mit Salzsäure konnte diese Reaktivität für **36** bestätigt werden. Die Reaktion von **36** mit einem Überschuss Salzsäure führt augenblicklich zur quantitativen Umsetzung zu  $\{(4\text{-$

F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)HNC(O)NH(4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)} **38** und *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>] **12** (siehe Schema 45).



**Schema 45:** Umsetzung von [Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(κ<sup>2</sup>-N,N-N(4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)C(O)N(4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>))] **36** mit HCl zu [Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>] **12** und {(4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)HNC(O)NH(4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)} **38**.

### 3.2.6 NHC-katalysierte Zyklotrimerisierung von organischen Isocyanaten

Die Arbeitsgruppe um Louie zeigte 2004, dass NHCs Zyklotrimerisierungsreaktionen von organischen Isocyanaten katalysieren.<sup>[292]</sup> In einem ersten Screening setzten sie verschiedene NHCs als Katalysatoren für Zyklooligomerisierungsreaktionen von Phenyl- und Cyclohexylisocyanat ein. Es handelte sich dabei um Mes<sub>2</sub>Im = 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolin-2-yliden, DIP<sub>2</sub>Im = 1,3-Bis(2,6-di-*iso*-propylphenyl)imidazolin-2-yliden, Ad<sub>2</sub>Im = 1,3-Di(1-adamantyl)imidazolin-2-yliden, *t*Bu<sub>2</sub>Im = 1,3-Di(*tert*-butyl)imidazolin-2-yliden, Cy<sub>2</sub>Im = 1,3-Dicyclohexylimidazolin-2-yliden, H<sub>2</sub>DIP<sub>2</sub>Im = 1,3-Bis(2,6-di-*iso*-propylphenyl)imidazolidin-2-yliden, Me<sub>2</sub>*i*Pr<sub>2</sub>Im = 1,3-Di-*iso*-propyl-4,5-dimethyl-imidazolin-2-yliden. Abhängig vom eingesetzten Isocyanat und vom NHC beobachteten sie verschiedene Umsätze der Isocyanate nach einer Stunde mit 1.0 mol% Katalysatorbestückung zu den Zyklodimeren und Zyklotrimeren. Während die Zyklooligomerisierungsreaktionen von Phenylisocyanat selektiv zum entsprechenden Isocyanurat führte, beobachteten sie in den Reaktionen von Cyclohexylisocyanat in den meisten Fällen eine höhere Selektivität zu den Zyklodimeren. Das beste Ergebnis, im Sinne katalytischer Ak-

tivität und Selektivität, wurde mit dem Einsatz von H<sub>2</sub>DIP<sub>2</sub>Im erzielt. Die mit 1.0 mol% H<sub>2</sub>DIP<sub>2</sub>Im-katalysierten Zyklotrimerisierungsreaktion lieferten nach einer Stunde das 1,3,5-Triphenylisocyanurat in einer quantitativen Ausbeute und das 1,3,5-Tricyclohexylisocyanurat in einer Ausbeute von 95 %, ohne dass eine Bildung des Dimers beobachtet wurde. Eine weitere Optimierung der H<sub>2</sub>DIP<sub>2</sub>Im-katalysierten Zyklotrimerisierungsreaktionen verschiedener Isocyanate zeigte, dass für viele Isocyanate fast vollständige bis quantitative Umsetzungen mit einer Katalysatorbeladung von 0.1 mol% beobachtet werden konnten.

### 3.2.7 Reaktivität von {<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im} gegenüber organischen Isocyanaten in stöchiometrischen Reaktionen

Das freie NHC {<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im} ist ein effizienter Katalysator für Zyklotrimerisierungen organischer Isocyanate (siehe unten). Da Louie *et al.* in der bereits besprochenen Arbeit zur katalytischen Aktivität von verschiedenen NHCs in Zyklotrimerisierungsreaktionen keine Aussagen zum Reaktionsmechanismus machen, bleibt diese Fragestellung noch ungeklärt.<sup>[292]</sup>

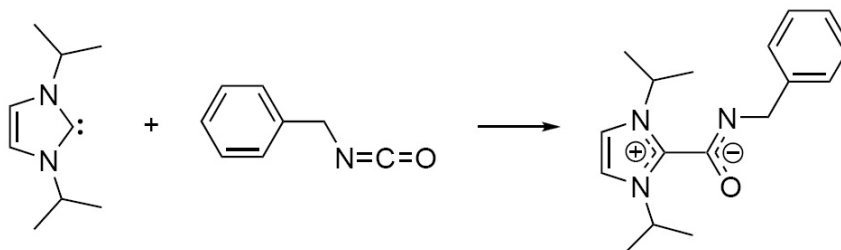
Wie in Schema 46 gezeigt, führt die stöchiometrische Umsetzung des freien NHCs {<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im} mit einem Äquivalent Benzylisocyanat bei tiefen Temperaturen zur selektiven Bildung des zwitterionischen NHC-Heteroallen-Addukts {(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)·PhCH<sub>2</sub>NCO} **39** (= N-benzyl-1,3-di-*iso*-propyl-imidazolinium-2-carbimidat). Ein NMR-Experiment zeigte, dass diese Reaktion quantitativ verläuft. Das Addukt {(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)·PhCH<sub>2</sub>NCO} **39** kann in exzellenter Ausbeute isoliert werden (91 %).

Das NHC-Isocyanat-Addukt {(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)·PhCH<sub>2</sub>NCO} **39** wurde mittels Elementaranalyse, IR-, EI-Massen- und NMR-Spektroskopie sowie durch Einkristallstrukturanalyse charakterisiert.

Die aus der der CHN-Analyse erhaltenen Werte stimmen gut mit den berechneten Werten überein. Im Massenspektrum wurden der M<sup>+</sup>-Molekülionenpeak und mehrere charakteristische Molekülionenfragmente detektiert. Das IR-Spektrum der

Verbindung zeigt Schwingungsbanden die charakteristisch für die NHC- und die Isocyanat-Einheit sind.

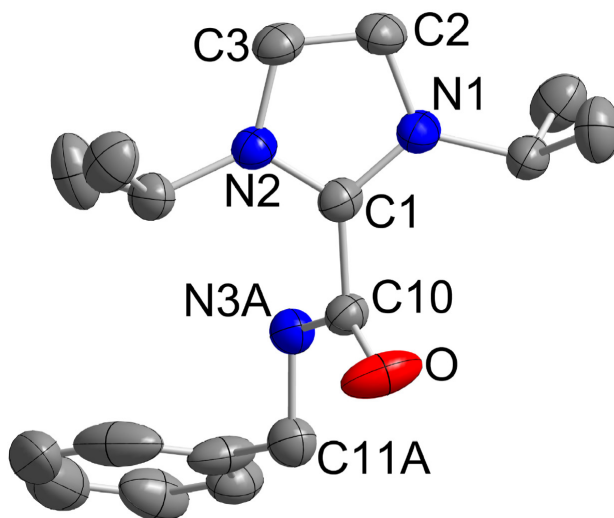
Auf der NMR-Zeitskala findet eine schnelle Rotation um die gebildete  $C_{\text{Carben}}-C_{\text{Isocyanat}}$ -Bindung des Aduktes statt, was dazu führt, dass in dem Protonen- und dem Kohlenstoff-NMR-Spektrum jeweils ein Signalsatz für das Carben und ein Signalsatz für das Isocyanat detektiert wird.



**Schema 46:** Umsetzung von  $\{i\text{Pr}_2\text{Im}\}$  mit Benzylisocyanat zu  $\{\{i\text{Pr}_2\text{Im}\} \cdot \text{PhCH}_2\text{NCO}\}$  **39**.

Das  $^1\text{H}$ -NMR- und das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung zeigen einen Signalsatz für die *iso*-Propylgruppe, im  $^1\text{H}$ -NMR ein Dublett der Methylprotonen bei 0.91 ppm und ein Septett der Methinprotonen bei 5.76 ppm. Die Resonanzen der Methyl-Kohlenstoffatome im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wurden bei 22.3 ppm und die Resonanz der Methin-Kohlenstoffatome wurden bei 50.4 ppm detektiert. Für die Rückgrateinheit wurde ein Singulett im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei 6.10 ppm und eine Resonanz bei 114.6 ppm im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet. Die  $\text{CH}_2$ -Gruppe der Benzylsubstituenten zeigt im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ebenfalls ein Singulett bei 5.41 ppm und eine Resonanz im Kohlenstoff-Resonanz-Spektrum bei 51.0 ppm. Die Resonanz des Carbonyl-Kohlenstoffatoms der Isocyanat-Einheit zeigt eine Verschiebung von 156.1 ppm im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Die Resonanz des Carben-Kohlenstoffes im Kohlenstoff-Resonanz-Spektrum wird durch die Adduktbildung von 211.9 ppm (freies NHC) auf 147.3 ppm (**39**) signifikant verschoben. Die Integration der Signalsätze im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum stimmen mit der Formulierung der Molekülstruktur, wie in Schema 46 gezeigt, überein.

Um die Bildung einer Verbindung mit dieser Struktur eindeutig zu bestätigen, wurde eine Strukturanalyse der Verbindung **39** angefertigt (siehe Abbildung 22).



**Abbildung 22:** ORTEP Diagramm der Molekülstruktur von  $\{(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{PhCH}_2\text{NCO}\}$  **39** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die Atome N3 und C11 sind fehlgeordnet, A und B geben die jeweiligen Splitlagen der Atome an. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1-N1 1.331(2), C1-N2 1.341(2), N1-C2 1.381(2), N(2)-C(3) 1.379(2), C(2)-C(3) 1.345(3), C1-C10 1.516(2), O-C10 1.234(2), N3A-C10 1.337(4), N3A-C11A 1.458(5), N3B-C10 1.277(4), N3B-C11B 1.476(5), N1-C1-N2 107.61(16), N1-C1-C10 126.03(16), N2-C1-C10 126.31(16), C1-C10-N3A 109.469(189), C1-C10-N3B 109.5(2), O-C10-N3A 131.094(211), O-C10-N3B 131.1(2), C10-N3A-C11A 113.043(272), C10-N3B-C11B 116.8(3), O-C10-C1 117.31(16).

Zur Strukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch langsames Abkühlen einer heiß-gesättigten THF-Lösung auf Raumtemperatur erhalten. Das Ergebnis bestätigt die Bildung des NHC-Isocyanat-Addukts. Die Struktur zeigt eine Fehlordnung der N3-C11-Einheit, die mittels Splitlagenverfeinerung (zu jeweils 50 %) berechnet

wurde. Die Bindungslängen und -winkel der Splitlagen unterscheiden sich in einem Maße, dass eine seriöse Strukturdiskussion der absoluten Bindungsverhältnisse der Isocyanateinheit nicht möglich ist. Aus der Strukturlösung ist jedoch ersichtlich, dass die Isocyanateinheit (C10, O, N3) annähernd rechtwinklig zur Imidazolin-Ringebene steht. Die positive Ladung der Imidazoliniumeinheit ist über das Kohlenstoffatom und die Stickstoffatome delokalisiert. Die Abstände vom Kohlenstoffatom C1 zu den Stickstoffatomen N1 und N2 sind annähernd gleich (C1-N1 1.331(2) und C1-N2 1.341(2) Å) und leicht verkürzt im Vergleich zu den Abständen der Stickstoffatome zu den Kohlenstoffatomen im Rückgrat (N1-C2 1.381(2), N(2)-C(3) 1.379(2) Å), die in einem charakteristischen Bereich für N-C(sp<sup>2</sup>) Bindungen liegen (siehe unten). Der Abstand der Rückgratkohlenstoffatome zueinander ist charakteristisch für eine lokalisierte C-C-Doppelbindung C(2)-C(3) 1.345(3) Å. Vergleicht man diese Bindungslängen mit denen des Imidazols, so scheinen alle Abstände leicht verlängert (nach Nummerierung in Abbildung 22: C1-N1 1.313, N1-C2 1.376, C2-C3 1.330, C2-N2 1.370 und N2-C1 1.349 Å).<sup>[279]</sup> Der C1-C10-Abstand beträgt 1.516 Å. Dies entspricht einer Einfachbindung wie man sie in analoger Weise z. B. bei azyklischen Amiden (C(sp<sup>3</sup>)-C(=O)(-NHR) mit C(sp<sup>3</sup>)-C 1.506 Å) findet.<sup>[279]</sup> Der C10-O-Abstand beträgt 1.234(2) Å und ist charakteristisch für eine C=O-Doppelbindung (die C=O Doppelbindungen bei Amiden betragen ebenfalls 1.234 Å).<sup>[279]</sup>

In der Literatur finden sich weitere Beispiele zu zwitterionischen NHC-Isocyanat-Addukten aus der Gruppe um Regitz.<sup>[367-370]</sup> In diesen Arbeiten aus den frühen 1970er Jahren berichten Regitz *et al.* über die Reaktionen des elektronenreichen, olefinischen NHC-Dimers 1,1',3,3'-Tetraphenyl-2,2'-bisimidazolidinyliden mit verschiedenen Heteroallen (Isocyanate, Isothiocyanate, Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffdisulfid). Die Reaktionen von Alkyl- und Arylisocyanaten führten zur Bildung von 1,4,6,8-Tetraazaspiro[4.4]nonanen, die formal [2+2+2] Zykoadditionsprodukte eines Äquivalents NHC mit zwei Äquivalenten Isocyanat darstellen. Durch den Einsatz von Acylisocyanate (RNCO, R = C(O)OEt und C(O)Ph) und Acylisothiocyanate (RNCS, R = C(O)OEt, C(O)Ph, C(O)(4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) und C(O)(4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)

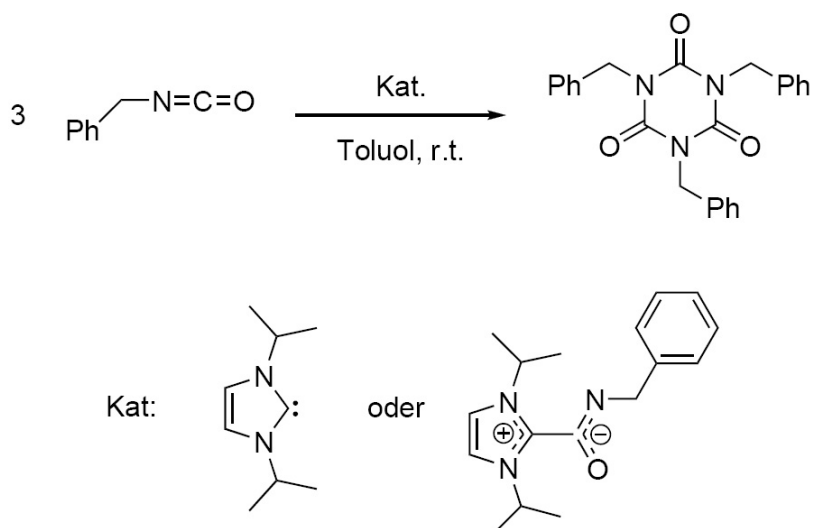
konnten sie die NHC-Isocyanat- bzw. NHC-Isothiocyant-Addukte isolieren, die als Zwischenstufen bei der Bildung der 1,4,6,8-Tetraazaspiro[4.4]nonanen vorgeschlagen wurden.

Die wohl bekannteste Gruppe der Vertreter der NHC-Heteroallen-Addukte sind die NHC-CO<sub>2</sub>-Addukte.<sup>[82,367,370–385]</sup> Sie können relativ einfach durch die Reaktion von freiem Carben mit CO<sub>2</sub> oder durch Deprotonierung des Imidazolinium bzw. des Imidazolidiniumsalzes in Anwesenheit von CO<sub>2</sub> dargestellt werden. Die resultierenden Imidazolinium-2-carboxylate bzw. die Imidazolidinium-2-carboxylate stellen Synthone für freie NHCs dar und können als Organo-Katalysatoren<sup>[82,377–379]</sup> oder zur Bildung von Metall-NHC-Komplexen<sup>[371–376]</sup> genutzt werden. Sie haben gegenüber dem Einsatz von freien NHCs den Vorteil, dass die Vertreter dieser Substanzklasse oxidations- und hydrolysebeständig sind.

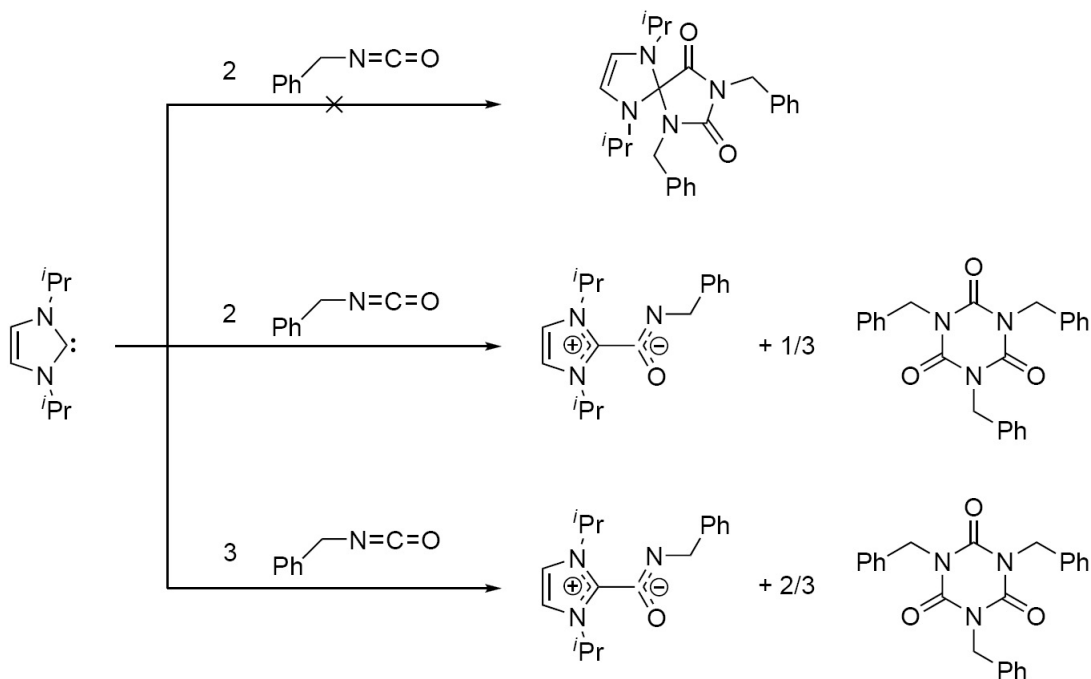
### 3.2.8 Die Rolle von $\{(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{PhCH}_2\text{NCO}\}$ **39** in der katalytischen Zyklotrimerisierung organischer Isocyanate

Das NHC-Isocyanat-Addukt  $\{(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{PhCH}_2\text{NCO}\}$  **39** zeigt eine katalytische Aktivität in der Zyklotrimerisierung von Benzylisocyanat, die ähnlich mit derjenigen des freien NHCs  $\{(i\text{Pr}_2\text{Im})\}$  ist. Die  $\{(i\text{Pr}_2\text{Im})\}$  (0.80 mol%) und die  $\{(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{PhCH}_2\text{NCO}\}$  (0.78 mol%) katalysierte Zyklotrimerisierung von Benzylisocyanat in Toluol zeigen laut GC-MS- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie-Untersuchungen der Reaktionslösungen nach spätestens 24 Stunden bei Raumtemperatur einen quantitativen und selektiven Umsatz zu 1,3,5-Tribenzylisocyanurat (siehe Schema 47).

Die Reaktionen von einem Äquivalent  $\{(i\text{Pr}_2\text{Im})\}$  mit zwei bzw. drei Äquivalenten Benzylisocyanat führen nicht, in Analogie zu den Arbeiten von Regitz *et al.*,<sup>[367–369]</sup> zur Bildung eines 1,4,6,8-Tetraazaspiro[4.4]nonans. Die Reaktionen verlaufen glatt zur Bildung von  $\{(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{PhCH}_2\text{NCO}\}$  und dem katalytisch gebildeten Isocyanurat, in dem stöchiometrisch eingesetzten Verhältnis (siehe Schema 48).



**Schema 47:**  $\{^i\text{Pr}_2\text{Im}\}$ -katalysierte (0.80 mol%) und  $\{\{^i\text{Pr}_2\text{Im}\} \cdot \text{PhCH}_2\text{NCO}\}$  **39**-katalysierte (0.78 mol%) Zyklotrimerisierungsreaktion von Benzylisocyanat in Toluol bei Raumtemperatur.



**Schema 48:** Umsetzungen von  $\{^i\text{Pr}_2\text{Im}\}$  mit zwei und drei Äquivalenten Benzylisocyanat.

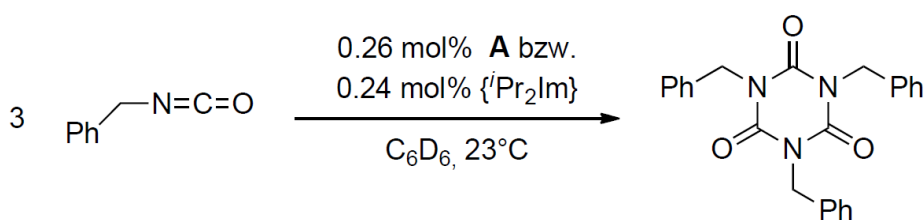


Diese Untersuchungen zeigen, dass das NHC-Isocyanat-Addukt  $\{({}^i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{PhCH}_2\text{NCO}\}$  **39** vermutlich eine Zwischenstufe des Katalysezyklus der  $\{({}^i\text{Pr}_2\text{Im})\}$  katalysierten Zyklotrimerisierungsreaktion von Benzylisocyanat ist, die den Ruhezustand (resting state) des Katalysatorsystems darstellt. Die Bildung von dem zwitterionischen NHC-Isocyanat-Addukt **40** stellt keinen Deaktivierungsschritt des Katalysatorsystems dar, da diese Verbindung eine mit  $\{({}^i\text{Pr}_2\text{Im})\}$  ähnliche katalytische Aktivität aufweist.

### 3.2.9 Kinetische Untersuchungen von $[\text{Ni}_2({}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** und $\{({}^i\text{Pr}_2\text{Im})\}$ -katalysierten Zyklotrimerisierungen von organischer Isocyanate

Die bisherigen Untersuchungen belegen, dass sowohl der NHC-stabilisierte Komplex  $[\text{Ni}_2({}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** als auch das freie NHC  $\{({}^i\text{Pr}_2\text{Im})\}$  Zyklotrimerisierungsreaktionen organischer Isocyanate zu 1,3,5-trisubstituierten Isocyanuraten katalysieren. Beide Verbindungen reagieren in stöchiometrischen Reaktionen mit organischen Isocyanaten zu definierten Verbindungen, die ihrerseits katalytisch aktiv sind und potentielle Intermediate eines vorstellbaren Katalysezyklus sein könnten. Im Falle der Nickel-Verbindungen wurde eine katalytische Aktivität der aus den stöchiometrischen Reaktionen gebildeten Isocyanat- und Di(isocyanat)-Komplexe festgestellt und im Falle des NHCs wurde gezeigt, dass das NHC-Isocyanat-Addukt **39** katalytisch aktiv ist.

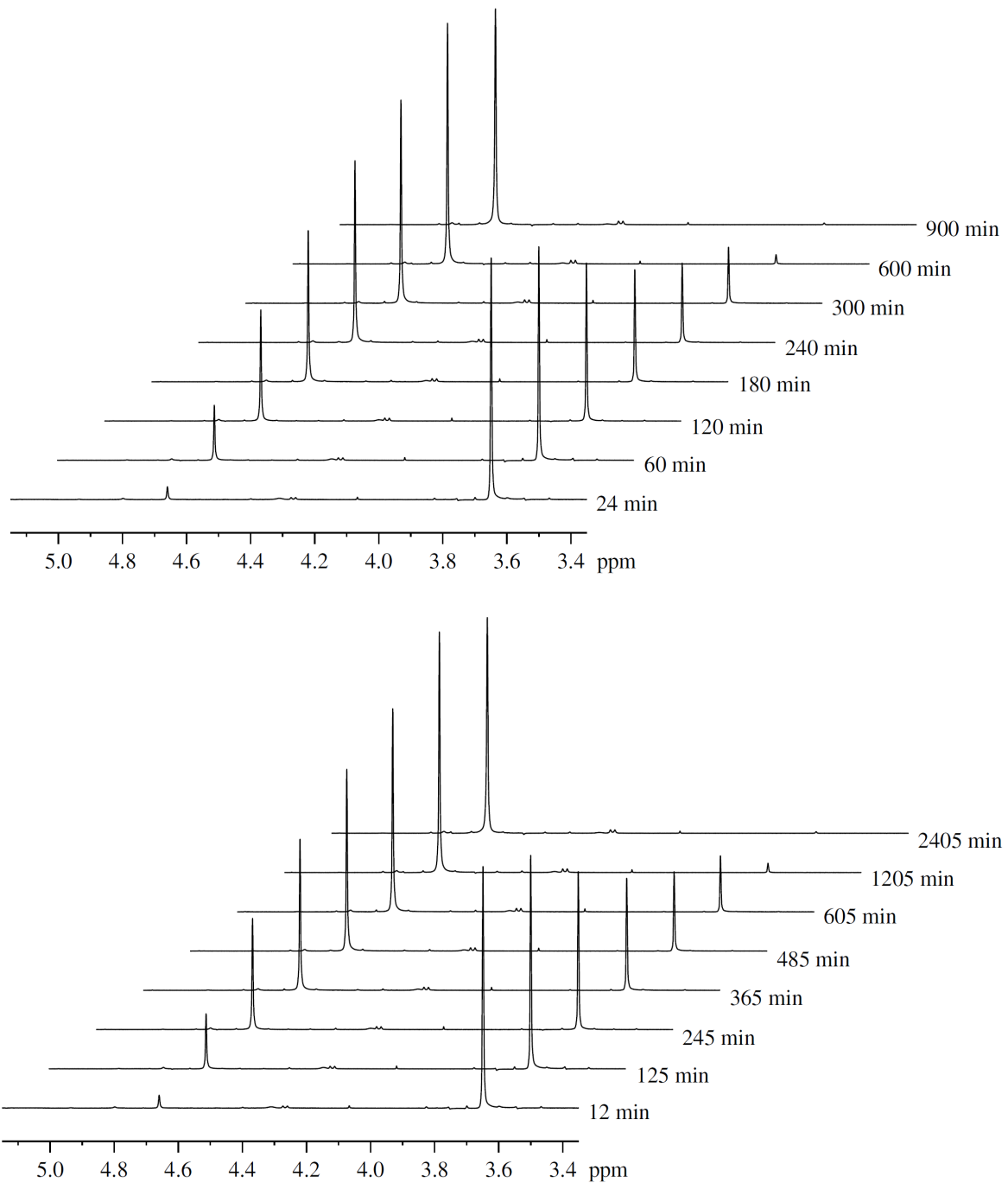
Um genauere Informationen zur Aktivität von  $[\text{Ni}_2({}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** bzw.  $\{({}^i\text{Pr}_2\text{Im})\}$  in den Reaktionen zu erhalten wurde jeweils  $^1\text{H-NMR}$ -Zeitverlaufsmessungen der Zyklotrimerisierungen von Benzylisocyanat in Gegenwart von **A** bzw. dem NHC durchgeführt (siehe Schema 49). Beide Reaktionen wurden bei  $23^\circ\text{C}$  in *deutero*-Benzol durchgeführt. Dabei wurde für beide Reaktionen weniger Katalysator zugesetzt als in den oben beschriebenen Reaktionen. Die Katalysatorbestückung der **A**-katalysierten Reaktion bzw. der  $\{({}^i\text{Pr}_2\text{Im})\}$ -katalysierten Reaktion betragen 0.26 mol% und 0.24 mol%.



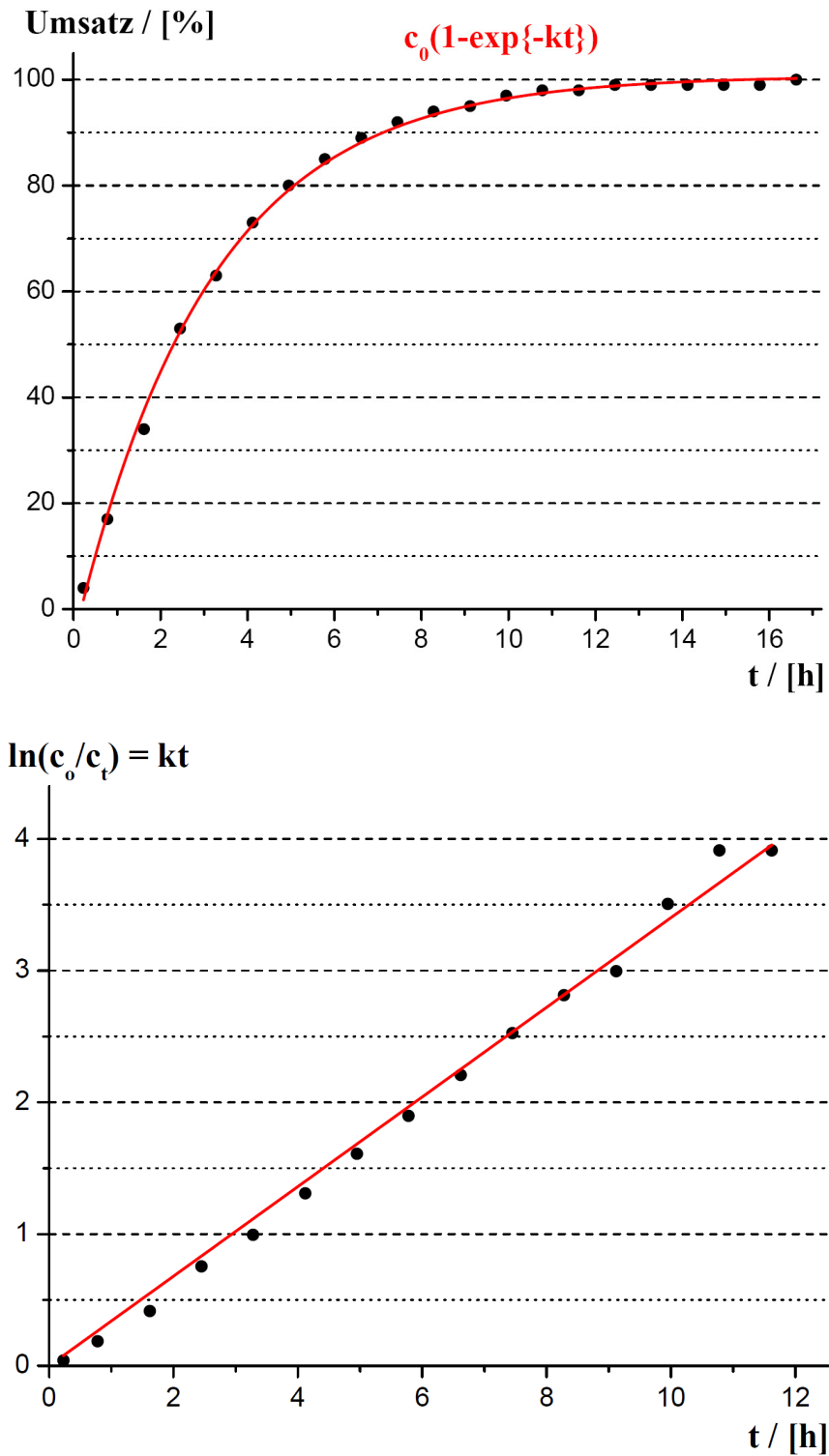
**Schema 49:** Zeitverlaufs-NMR-Experimente zur A- bzw.  $\{i\text{Pr}_2\text{Im}\}$ -katalysierten Zyklotrimerisierung von Benzylisocyanat.

In Abbildung 23 sind Ausschnitte aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der beiden Experimente zu verschiedenen Zeitpunkten im Bereich der Methylenprotonen-Resonanzen dargestellt. Als Start der Reaktion diente der Zeitpunkt der Zusammengabe. In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren sind die  $\text{CH}_2$ -Gruppen des Benzylisocyanates und 1,3,5-Tribenzylisocyanurates bei 3.64 ppm bzw. 4.67 ppm zu sehen. Im Verlauf der Reaktion ist in den Spektren eine stetige Zunahme des Produktsignals bei 4.67 ppm unter stetiger Abnahme des Eduktsignals bei 3.64 ppm ersichtlich.

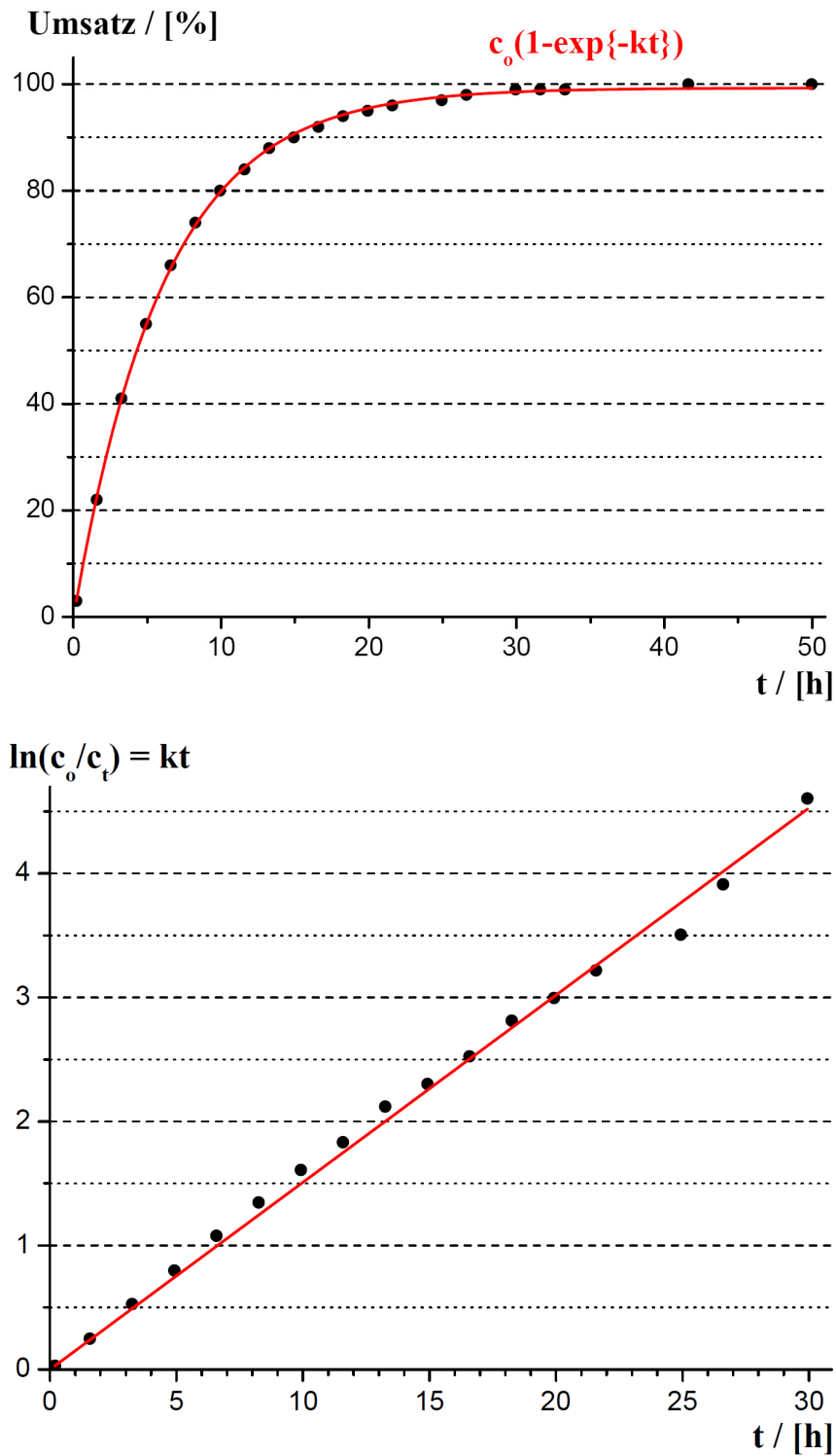
Über die Integration der  $\text{CH}_2$ -Resonanzen wurde für beide Katalysen ein Umsatz-Reaktionszeit-Diagramm erstellt. Der Umsatz wurde durch den Quotienten Produktprotonen / Gesamtprotonen berechnet. Die Auftragung von  $\ln(c_0/c_t)$  gegen die Reaktionszeit zeigt einen linearen Verlauf bis hin zu Umsätzen über 90 %. Daraus lässt sich schließen, dass beide Reaktionen nach dem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung bezüglich des Isocyanates, bei gegebener Katalysatorbeladung, verlaufen. Das Umsatz-Zeit-Diagramm und die lineare Auftragung nach dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung findet sich für die A-katalysierte Trimerisierung in Abbildung 24 und für die NHC-Katalyse in Abbildung 25.



**Abbildung 23:** Zeitverlaufs- $^1\text{H}$ -NMR-Messungen der  $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  A-katalysierten (oben, 0.26 mol%) bzw.  $\{\text{iPr}_2\text{Im}\}$ -katalysierten (unten, 0.24 mol%) Zyklotrimerisierung von Benzylisocyanat ( $\delta_{\text{H}}(\text{CH}_2) = 3.64$  ppm) zu 1,3,5-Tribenzylisocyanurat **27** ( $\delta_{\text{H}}(\text{CH}_2) = 4.67$  ppm) bei  $23^\circ\text{C}$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .



**Abbildung 24:** Oben: Umsatz-Reaktionszeit-Diagramm der  $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  A-katalysierten Zyklotrimerisierung von Benzylisocyanat. Unten: Auftragung von  $\ln(c_0/c_t)$  gegen die Reaktionszeit.



**Abbildung 25:** Oben: Umsatz-Reaktionszeit-Diagramm der  $\{^i\text{Pr}_2\text{Im}\}$ -katalysierten Zyklotrimerisierung von Benzylisocyanat. Unten: Auftragung von  $\ln(c_0/c_t)$  gegen die Reaktionszeit.

Ein Vergleich der beiden Umsatz-Zeit-Diagramme zeigt einen schnelleren Reaktionsfortschritt für die **A**-katalysierte Reaktion. Während für die Reaktion in Gegenwart von **A** nach knapp zweieinhalb Stunden einen Umsatz von 50 % erreicht, werden für Reaktion in Gegenwart von  $\{^i\text{Pr}_2\text{Im}\}$  für den selben Umsatz etwa vier Stunden und fünfzehn Minuten benötigt. Beide Reaktionen verlaufen bis hin zu über 99 % Umsatz (gerundet 100 %). In Tabelle 10 finden sich ungefähre Reaktionszeiten, die für einen Umsatz von 50, 90, 99 und gerundeten 100 % Umsatz benötigt werden.

**Tabelle 10:** Bei den Zeitverlaufs- $^1\text{H}$ -NMR-Experimenten der **A**- bzw.  $\{^i\text{Pr}_2\text{Im}\}$ -katalysierten Zyklotrimerisierung von Benzylisocyanat beobachteter prozentaler Umsatz pro Zeit.

Umsatz / [%]	Zeit (Katalysator: <b>A</b> )	Zeit (Katalysator: $\{^i\text{Pr}_2\text{Im}\}$ )
50	2 h 30 min	4 h 15 min
90	7 h	15 h
99	12 h	30 h
100 (gerundet)	16 h 30 min	40 h

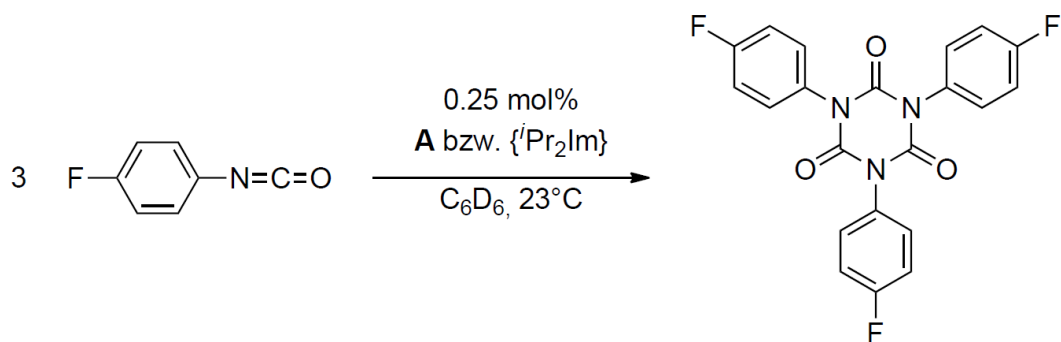
Die Analyse der Kinetik dieser Reaktionen (ausführlich im Anhang dargestellt) ergibt für die Reaktion in Gegenwart von **A** eine Geschwindigkeitskonstante, bezogen auf das Trimer von  $k = 0.3511 \pm 0.0050 \text{ h}^{-1}$  mit einer dazugehörigen Halbwertszeit von  $\tau_{1/2} = 1.9740 \pm 0.0287 \text{ h}$ . Die Berechnung der Umsatzfrequenz (= turnover frequency, TOF) pro Nickel-Bis(carben)-Komplexfragment ergibt für diese Reaktion  $\text{TOF} = 48.7111 \pm 0.6992 \text{ h}^{-1}$ .

Die Auswertung der kinetischen Daten für die NHC-katalysierte Reaktion führt zu einer Geschwindigkeitskonstante von  $k = 0.1638 \pm 0.0014 \text{ h}^{-1}$  mit einer dazugehörigen Halbwertszeit von  $\tau_{1/2} = 4.2328 \pm 0.0376 \text{ h}$ . Die Umsatzfrequenz pro NHC ist im Rahmen der Standard-Abweichung dieselbe wie für ein  $\{\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\}$ -Komplexfragment und beläuft sich auf  $\text{TOF} = 49.2184 \pm 0.4334 \text{ h}^{-1}$ .

Dieses Ergebnis ist auffällig und könnte Indiz für eine Ligand-vermittelte Katalyse im Falle des Einsatzes des Nickel-Komplexes als Katalysator sein. Deshalb wurde in

weiteren Zeitverlaufs-NMR-Experimenten die katalytischen Aktivitäten von **A** und  $\{^i\text{Pr}_2\text{Im}\}$  in der Trimerisierung von 4-Fluorphenylisocyanat untersucht.

Die beiden untersuchten Reaktionen wurden ebenfalls in *deutero*-Benzol bei 23°C durchgeführt. Bei beiden Experimenten wurden 0.25 mol% Katalysator eingesetzt (siehe Schema 50).



**Schema 50:** Zeitverlaufs-NMR-Experimente zur **A**- bzw.  $\{^i\text{Pr}_2\text{Im}\}$ -katalysierten Zyklotrimerisierung von 4-Fluorphenylisocyanat.

Aufgrund der schlechten Löslichkeit des gebildeten Isocyanurates **30** (Größenordnung: 10 mg pro mL  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) wurde ein interner Standard ( $\text{C}_6\text{F}_6/\text{C}_6\text{D}_6$ -Gemisch in einer abgeschmolzenen Kapillare) verwendet. Der Startzeitpunkt der Katalyse wurde nach der Aufnahme des jeweils ersten NMR-Spektrums gesetzt. Der jeweilige Umsatz wurde über das Verhältnis der Integration der Edukt-Resonanz zum internen Standard in den  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren bestimmt. Dabei wurde die Quantifizierbarkeit, die durch die Integration erhaltenen Werte gewährleistet, indem die *d1*-Zeit auf 20 Sekunden gesetzt wurde. In Abbildung 26 sind exemplarisch für beide Reaktionen  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der **A**-katalysierten Reaktion zu zwei unterschiedlichen Zeitpunkten dargestellt.

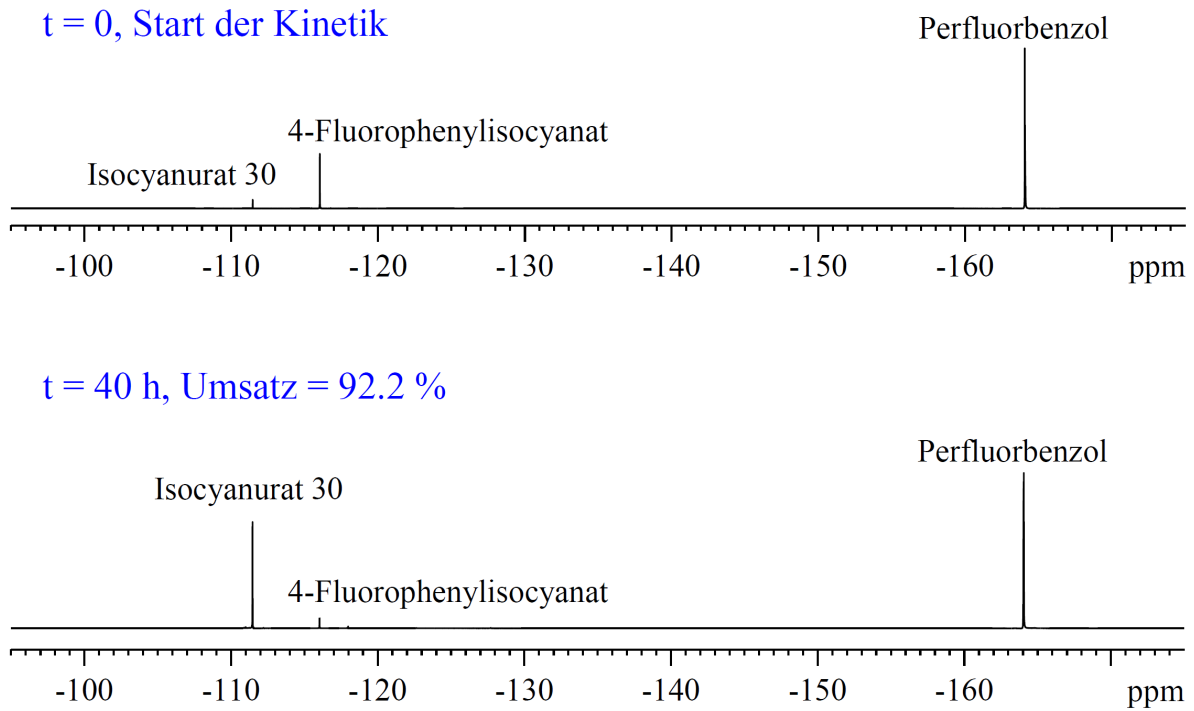
Die jeweiligen Umsatz-Zeit-Diagramme mit den dazugehörigen Auftragungen von  $\ln(c_0/c_t)$  gegen die Reaktionszeit finden sich für die Komplex-katalysierte Reaktion in Abbildung 27 und für die NHC-katalysierte Reaktion in Abbildung 28.

Aus den Umsatz-Zeit-Diagrammen ist ersichtlich, dass die Halbwertszeit der Nickel-katalysierten Reaktion in etwa 5 Stunden und 30 Minuten beträgt, während für einen 50 %igen Umsatz der NHC-katalysierten Reaktion ca. 2 Stunden 30 Minuten benötigt werden. Die Auftragungen von  $\ln(c_0/c_t)$  gegen die Zeit verlaufen linear bis zu etwa einem Umsatz von 50 % (vgl. jeweils rote Geraden). Anschließend fällt die Katalysatoraktivität in beiden Reaktionen ab, was sich in einer geringeren Steigung der „gefitteten“ Gerade der Daten bis zu einem Umsatz von 90 % äußert (vgl. jeweils blaue Geraden).

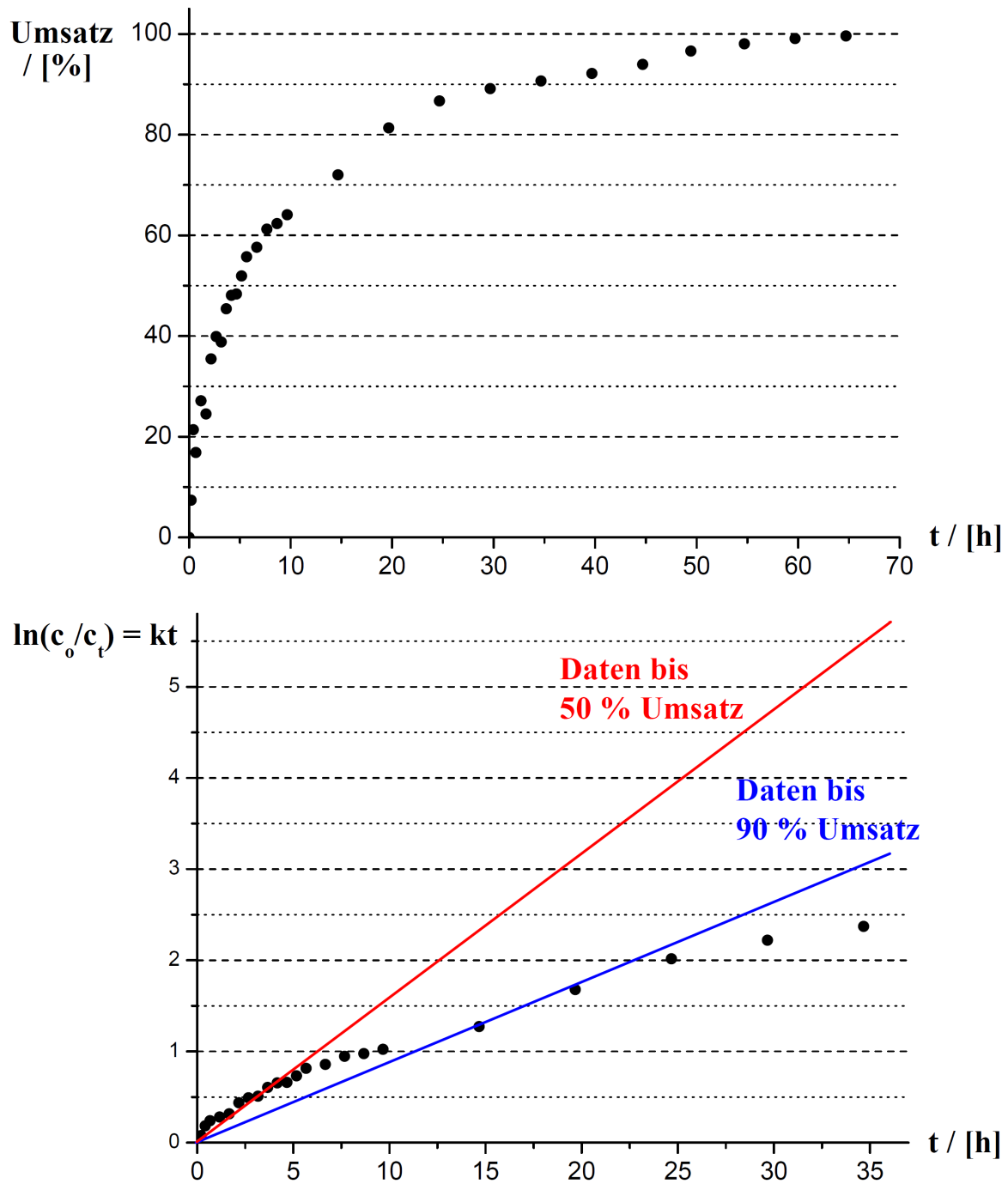
Die Auswertungen der kinetischen Daten (bis 50% Umsatz, siehe Anhang) ergibt für die **A**-katalysierte Reaktion eine Geschwindigkeitskonstante von  $k_{50} = 0.1586 \pm 0.0077 \text{ h}^{-1}$  mit einer Halbwertszeit von  $\tau_{1/2} = 4.3698 \pm 0.2214 \text{ h}$ . Aus der Geschwindigkeitskonstante lässt sich die Umsatzfrequenz pro  $\{\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\}$ -Komplexfragment von  $\text{TOF}_{50} = 22.884 \pm 1.104 \text{ h}^{-1}$  errechnen.

Die Geschwindigkeitskonstante der  $\{\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im}\}$ -katalysierten Reaktion beträgt hingegen  $k_{50} = 0.3151 \pm 0.0115 \text{ h}^{-1}$  und die Halbwertszeit beläuft sich auf  $\tau_{1/2} = 2.1996 \pm 0.0834 \text{ h}$ . Dies entspricht einer im Vergleich zur **A**-katalysierten Reaktion in etwa vierfachen Umsatzfrequenz pro NHC von  $\text{TOF}_{50} = 90.927 \pm 3.321 \text{ h}^{-1}$ .

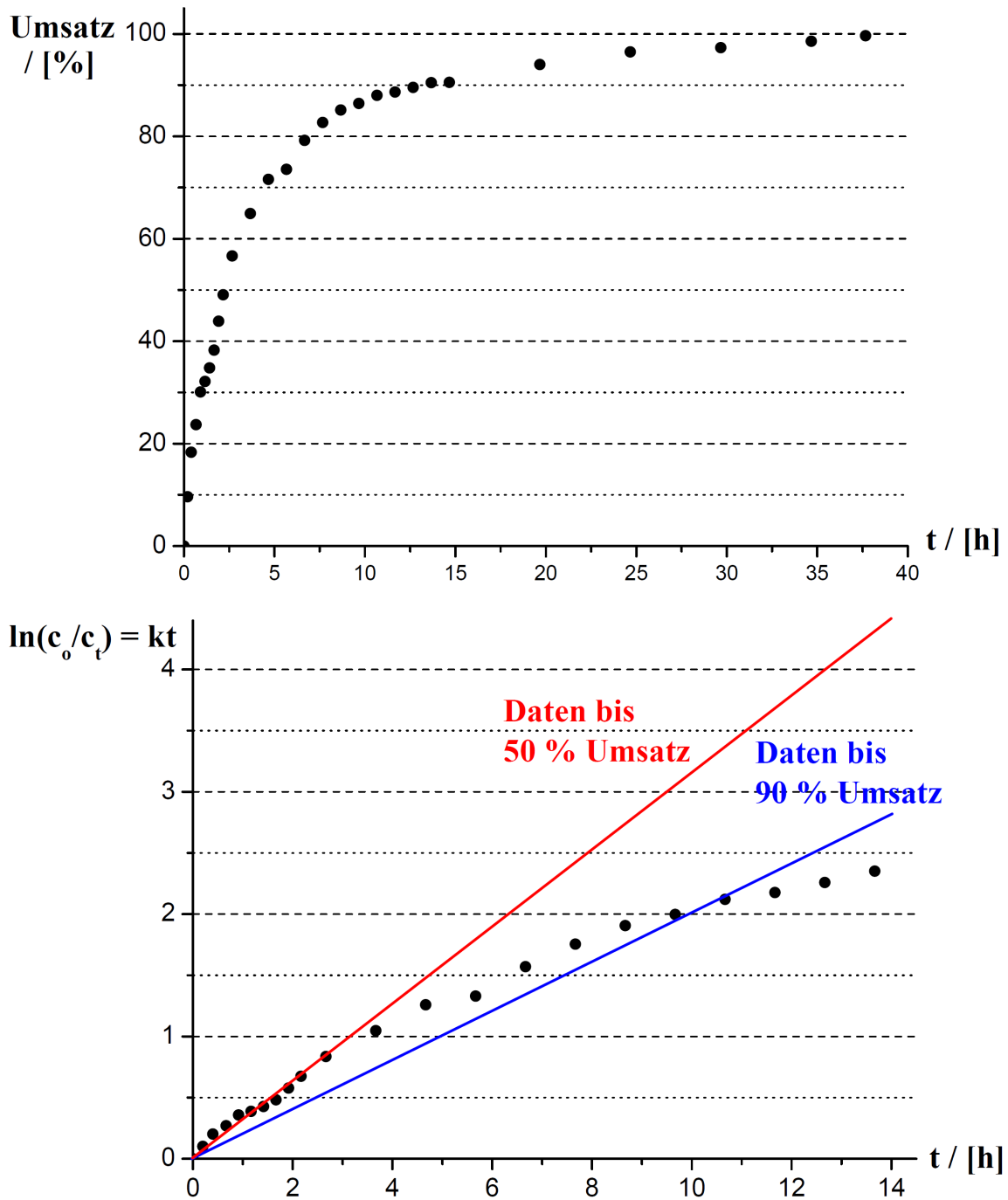




**Abbildung 26:**  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren ( $d_1 = 20$  Sekunden) zu verschiedenen Zeitpunkten der A-katalysierten (0.25 mol%) Zyklotrimerisierung von 4-Fluorophenylisocyanat bei  $23^\circ\text{C}$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  mit internem Standard.



**Abbildung 27:** A-katalysierte Zyklotrimerisierung von 4-Fluorophenylisocyanat (0.25 mol%, 23°C,  $C_6D_6$ ). Oben: Umsatz-Zeit-Diagramm (bestimmt über das Integrationsverhältnis der Edukt-Resonanz (-116.03 ppm) zum internen Standard ( $C_6F_6$ -Kapillare, -164.06 ppm) in den  $^{19}F$ -NMR-Spektren). Unten: Auftragung von  $\ln(c_0/c_t)$  gegen die Reaktionszeit.



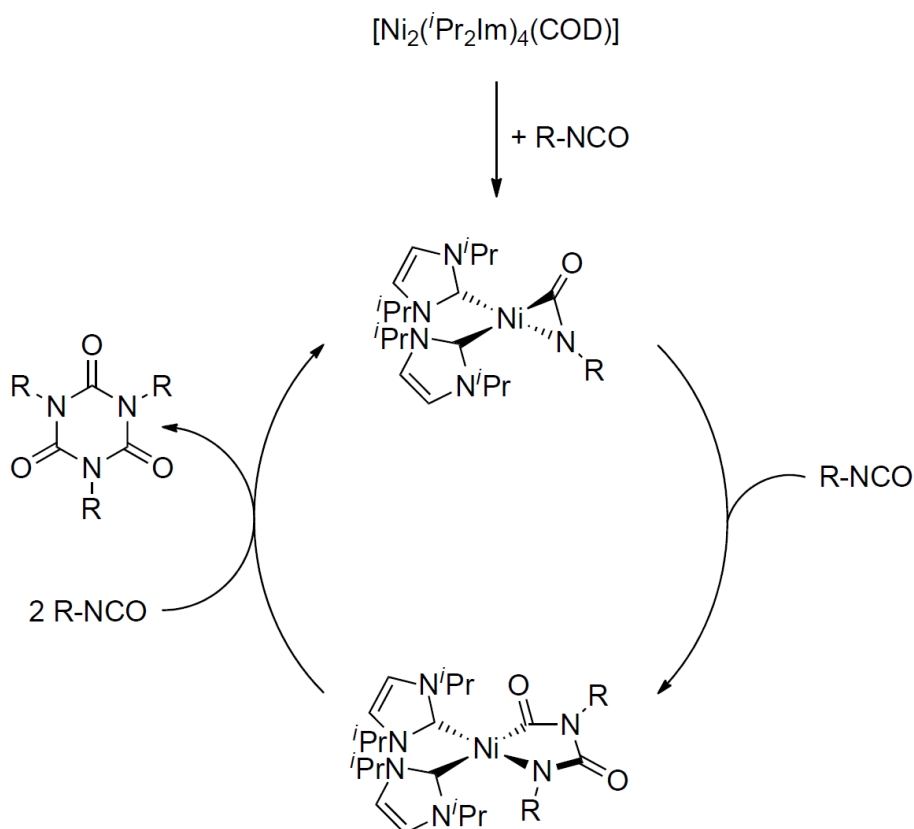
**Abbildung 28:**  $\{^i\text{Pr}_2\text{Im}\}$ -katalysierte Zyklotrimerisierung von 4-Fluorophenylisocyanat (0.25 mol%, 23°C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ). Oben: Umsatz-Zeit-Diagramm (bestimmt über das Integrationsverhältnis der Edukt-Resonanz (-116.03 ppm) zum internen Standard ( $\text{C}_6\text{F}_6$ -Kapillare, -164.06 ppm) in den  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren). Unten: Auftragung von  $\ln(c_0/c_t)$  gegen die Reaktionszeit.

### 3.2.10 Schlussfolgerungen für den Mechanismus der A-katalysierten Trimerisierung

Durch die kinetischen Untersuchungen der Zyklotrimerisierungen von Benzyl- bzw. 4-Fluorophenylisocyanat wurde gezeigt, dass das Komplexfragment  $\{\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\}$  in der Reaktion von Benzylisocyanat im Rahmen der Standardabweichungen auffälligerweise dieselbe Umsatzfrequenz wie das Carben  $\{\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im}\}$  aufweist. Für die Trimerisierung von 4-Fluorophenylisocyanat wurde für das Carben eine wesentlich höhere Umsatzrate beobachtet. Diese Ergebnisse stellen die Fragestellung nach der eigentlichen katalytisch aktiven Spezies in den A-katalysierten Reaktionen in den Vordergrund.

Theoretisch sind zwei Möglichkeiten denkbar, zum einen ein Metall-vermittelter Mechanismus, in dem das Nickel-Komplexfragment  $\{\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\}$  über die beobachteten Isocyanat- und Di(isocyanat)-Komplexe katalysiert und zum anderen ist eine Metall-freie Katalyse nicht auszuschließen. Im Falle der Organo-katalysierten Reaktion muss eine Carben-Abspaltung von A oder einem der Folgeprodukte stattfinden, um das katalytisch aktive NHC  $\{\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im}\}$  freizusetzen.

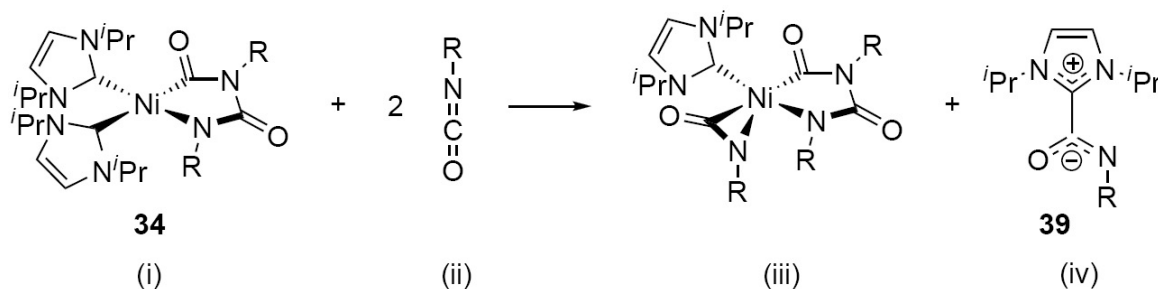
Viele der bisher diskutierten Befunde weisen darauf hin, dass, das Nickel-Komplexfragment selbst die katalytisch aktive Spezies ist. Durch stöchiometrische Reaktionen von A mit verschiedenen Isocyanaten wurden definierte Isocyanat- und Di(isocyanat)-legierte Komplexe dargestellt. Es wurde gezeigt, dass diese Verbindungen ihrerseits ebenfalls effektive Katalysatoren für die Trimerisierungsreaktionen sind. In Reaktionen von A mit einem Überschuss Benzyl- bzw. 4-Fluorophenylisocyanat konnten neben den entsprechenden Isocyanuraten die beschriebenen Di(isocyanat)-Komplexe **34** und **35** beobachtet werden. Dies könnte die Vermutung nahelegen, dass diese Nickela-Fünfringe den Ruhezustand der Metall-vermittelten Katalyse darstellen. In keinem Fall konnte die Anwesenheit von unkoordiniertem NHC bzw. vom NHC-Isocyanat-Addukt **39**, dessen Bildung seinerseits der Ruhezustand (= resting state) der NHC-katalysierten Trimerisierung von Benzylisocyanat ist, nachgewiesen werden.



**Schema 51:** Möglicher Mechanismus der  $\{\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\}$ -katalytischen Trimerisierungsreaktion von organischen Isocyanaten zu 1,3,5-trisubstituierten Isocyanuraten.  
R = organischer Rest.

Die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen zeigen allerdings eine beträchtlich hohe katalytische Aktivität des Carbens  $\{\text{iPr}_2\text{Im}\}$  im Vergleich zu **A**. Da eine Carben-Abspaltung von **A** oder einem der Folgeprodukte nicht experimentell nachgewiesen werden konnte, wurde eine mögliche Nickel-NHC-Bindungsspaltung mit quantenchemischen Methoden untersucht. Dazu wurden die Energien, die an der Reaktion beteiligten Moleküle berechnet, welche in Schema 52 dargestellt sind. Dabei erscheint eine potentielle NHC-Abspaltung aus einem Di(isocyanat)-Komplex am wahrscheinlichsten, da dieser Komplex-Typ nach katalytischen Reaktionen NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde. Als Produkt wurde das NHC-Addukt

**39** gewählt, da dieses seinerseits der Ruhezustand der NHC-katalysierten Reaktion ist.



**Schema 52:** Reaktionsgleichung zur energetischen Abschätzung der Nickel-NHC-Bindungsspaltungsreaktion (für R = CH<sub>2</sub>Ph und mit (i) **34**, (ii) Benzylisocyanat, (iii) [Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)( $\eta^2$ -OC=NCH<sub>2</sub>Ph)( $\kappa^2$ -N,C-N(PhCH<sub>2</sub>)C(O)N(PhCH<sub>2</sub>)C(O))]) und (iv) **39**).

Die quantenmechanischen Berechnungen ergaben für diese Reaktion bei 298.15 K eine Reaktionsenthalpie von  $\Delta H = + 1.89 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  und eine Gibbs Energie (= freie Reaktionsenthalpie) von  $\Delta G = + 1.94 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (eine ausführliche Darstellung der Ergebnisse findet sich im Anhang). Diese leicht endergonische Reaktion stellt ein Gleichgewicht bei Raumtemperatur dar. Die Gleichgewichtskonstante beträgt bei 25°C etwa 0.46. Diese Werte sind nicht absolut, da in den Rechnungen z. B. keine Lösungsmittelleffekte berücksichtigt worden sind. Während der Katalyse liegt dabei ein Überschuss an Isocyanat vor, der das Gleichgewicht nach Le Chatelier auf die Produkt-Seite verlagert. Zusätzlich wird auf der Produktseite das NHC-Addukt abgezogen, da es seinerseits die Trimerisierung katalysiert. Gegen Ende der Reaktion scheint, durch die geringe Konzentration des Isocyanates eine Rekombination zum Metalla-Zyklus von Vorteil zu sein.

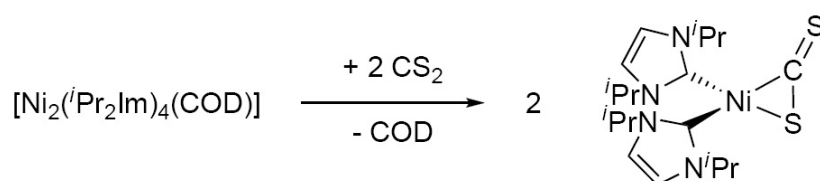
Auf diese Weise scheint es durchaus möglich, dass nicht nur ein aus dem Komplex [Ni<sub>2</sub>(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>4</sub>(COD)] **A** freigesetztes Nickel-Bis(carben)-Komplexfragment die Trimerisierung katalysiert, sondern es erscheint ebenso möglich, dass ein aus einem

Nickel-Komplex freigesetztes Carbenmolekül für die katalytische Aktivität der Metall-Verbindungen verantwortlich. Die Ergebnisse dieser quantenchemischen Untersuchungen erklären eindeutig ein Vorliegen eines Gleichgewichtes unter den Bedingungen der Katalyse.

3.2.11 Reaktivität von  $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** gegenüber Heterothioallen

Um die Reaktivität von **A** gegenüber anderen Heteroallen zu untersuchen wurde der Komplex **A** in einem ersten Versuch mit  $\text{CO}_2$  zur Reaktion gebracht. Aus dieser Reaktion resultiert ein unlöslicher Rückstand, der in Lösung nicht NMR-spektroskopisch charakterisiert werden konnte.

Die Reaktion von  $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** mit zwei Äquivalenten Kohlenstoffdisulfid in Toluol bei Raumtemperatur führt zur Bildung eines Komplexes mit *side on* koordiniertem Kohlenstoffdisulfid-Liganden  $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-S=CS})]$  **41** (siehe Abbildung 53).

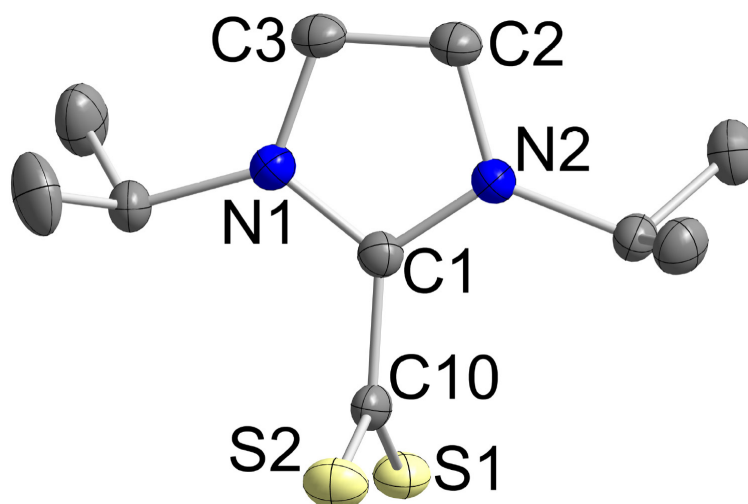


**Schema 53:** Stöchiometrische Umsetzung von  $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** mit zwei Äquivalenten  $\text{CS}_2$ .

Der resultierende Komplex konnte in einer Ausbeute von 71 % isoliert werden und wurde mittels Elementaranalyse und Protonen-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die Ergebnisse der CHN-Analyse stehen im Einklang mit der Bildung von Verbindung **41**. Das Protonenspektrum zeigt zwei Dubletts der Methylprotonen (0.95 und 0.98 ppm), Septetts der Methinprotonen (4.44 und 5.31 ppm) und zwei Singuletts der Rückgratprotonen (5.80 und 6.05 ppm). Dieses Aufspaltungsmuster ist charakteristisch für verzerrt tetraedrisch koordinierte *side on* Komplexe des Typs  $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-A=B})]$ , bei denen die A=B-Einheit in Lösung nicht um die Ni-A=B-Kernverbindungsachse rotiert. Ein eindeutiger Beweis für die Bildung dieses Komplexes mittels Kristall-Strukturanalyse konnte nicht erbracht werden.

Bei Versuchen  $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-S=CS})]$  **41** zu kristallisieren wurden Kristalle der Verbindung  $\{(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{CS}_2\}$  **42** aus der Mutterlösung einer Reaktion von  $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** mit einem Überschuss  $\text{CS}_2$  erhalten. Die durch Abkühlen





**Abbildung 29:** ORTEP Diagramm der Molekülstruktur von  $\{('Pr_2Im) \cdot \underline{CS}_2\}$  **42** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1-N1 1.344(4), C1-N2 1.339(4), C1-C10 1.488(4), C10-S1 1.670(3), C10-S2 1.672(3), N2-C1-N1 108.1(3), N2-C1-C10 126.2(3), N1-C1-C10 125.4(3), C1-C10-S1 116.1(2), C1-C10-S2 113.4(2), S1-C10-S2 130.5(2).

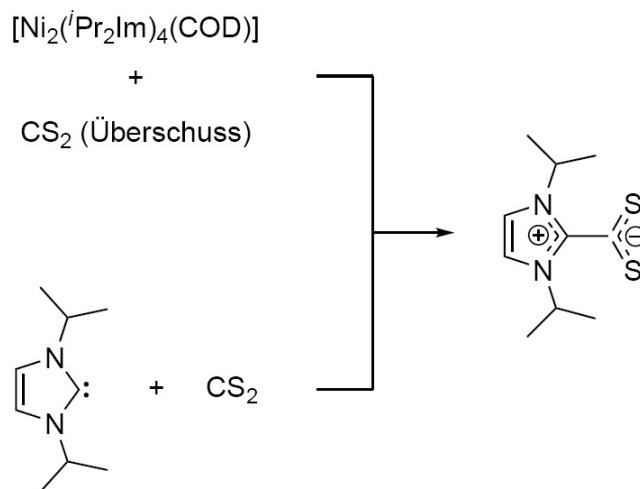
einer gesättigten Lösung in THF erhaltenen Einkristalle waren zur Kristallstrukturanalyse geeignet. Das Ergebnis der Strukturanalyse ist in Abbildung 29 dargestellt und belegt die Bildung des zwitterionischen NHC- $\underline{CS}_2$ -Addukts  $\{('Pr_2Im) \cdot \underline{CS}_2\}$  **42** (= 1,3-Di-*iso*-propyl-imidazolium-2-carbodithiolat). Die Strukturanalyse des gebildeten Zwitterions zeigt eine Delokalisierung der positiven Ladung in der N1-C1-N2-Einheit und eine Delokalisierung der negativen Ladung in der S1-C10-S2-Einheit. Die Bindungslängen vom Kohlenstoffatom C1 zu den Stickstoffatomen N1 und N2 der Imidazolin-Einheit sind annähernd gleich lang und betragen C1-N1 1.344(4) und C1-N2 1.339(4) Å. Die Dithiocarboxylat-Einheit zeigt ebenfalls annähernd gleich lange Bindungen vom Kohlenstoffatom C10 zu den Schwefelatomen S1 und S2 (C10-S1 1.670(3) und C10-S2 1.672(3) Å). Diese Abstände entsprechen C(sp<sup>2</sup>)-S-Doppelbindungen (1.671 Å).<sup>[279]</sup> Die Bindungsverhältnisse

der Imidazoliniumeinheit sind denjenigen des Adduktes  $\{(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{PhCH}_2\text{NCO}\}$  **40** ähnlich. Der Bindungslänge C1-C10 beträgt 1.488(4) Å und ist geringfügig kürzer als in Verbindung **40** (1.516 Å). Die Ebene durch die CS<sub>2</sub>-Einheit (C10, S1, S2) steht näherungsweise im rechten Winkel zu der Ringebene der Imidazoliniumeinheit (C1, N1, C2, C3, N2), der Winkel beträgt 87.552(131)°.

Derartige CS<sub>2</sub>-Addukte N-Heterocyclischer Carbene, Imidazolium-2-dithiocarboxylate bzw. Imidazolidinium-2-dithiocarboxylate sind seit den frühen 1970er Jahren bekannt<sup>[367,370,371,375,385–401]</sup> und finden Anwendung als ionische Flüssigkeiten,<sup>[391]</sup> Organo-Katalysatoren<sup>[392]</sup> und als Ausgangsverbindungen für *in situ* generierte NHC-Metall-Komplexe in der Katalyse.<sup>[402]</sup>

Die Bildung von  $\{(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{CS}_2\}$  **42** durch die Reaktion von  $[\text{Ni}_2(i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** mit einem Überschuss Kohlenstoffdisulfid (siehe Schema 54) kann NMR-spektroskopisch verfolgt werden.

Um die NMR-spektroskopischen Daten zu interpretieren, wurde die Verbindung **42** durch die Umsetzung von  $\{i\text{Pr}_2\text{Im}\}$  mit CS<sub>2</sub> synthetisiert (siehe Schema 54).



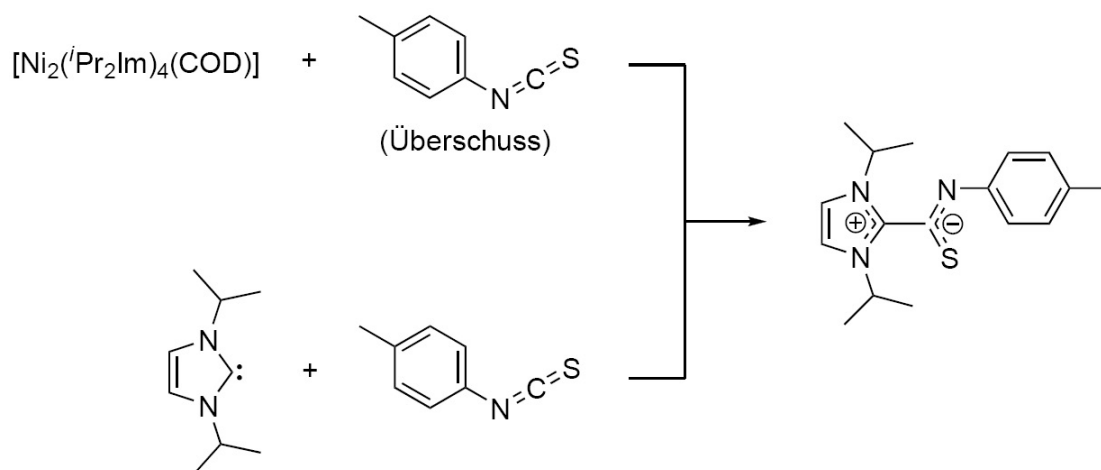
**Schema 54:** Darstellungen von  $\{(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{CS}_2\}$  **42** (= 1,3-Di-*iso*-propyl-imidazolium-2-carbodithiolat) durch stöchiometrische Umsetzung von  $[\text{Ni}_2(i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** mit einem Überschuss CS<sub>2</sub> bzw. durch Reaktion von  $\{i\text{Pr}_2\text{Im}\}$  mit CS<sub>2</sub>.

Die von Reaktion von  $\{i\text{Pr}_2\text{Im}\}$  mit einem geringen Überschuss CS<sub>2</sub> verläuft quanti-

tativ zur Bildung von **42**. Die Verbindung wurde in einer sehr guten Ausbeute von 93 % isoliert und mittels Elementaranalyse, EI-Massenspektrometrie, IR-,  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die Ergebnisse der CHNS-Analyse stimmen gut mit den berechneten Werten überein und im Massenspektrum wurden neben dem  $\text{M}^+$ -Molekülion weitere charakteristische Molekülionenfragmente detektiert. Im IR-Spektrum finden sich charakteristische Schwingungsbanden für die  $\text{CS}_2$ -Einheit und die NHC-Einheit. Das Protonen-NMR-Spektrum zeigt einen NHC-Signalsatz, ein Dublett der Methylprotonen (0.81 ppm), ein Septett der Methinprotonen (4.74 ppm) und ein Singulett der Rückgratprotonen (5.73 ppm). Das Kohlenstoff-NMR-Spektrum zeigt je eine Resonanz der Kohlenstoffatome der Methylgruppen (22.0 ppm), der Methingruppen (49.8 ppm) und der Rückgrateinheit (113.4 ppm). Die Resonanz des Imidazoliumkohlenstoffatoms C1 wurde bei 145.5 ppm und die Resonanz des Kohlenstoffatoms C10 der Dithiocarboxylateinheit wurde bei 225.4 ppm detektiert.

Die beschriebene Instabilität der Nickel-Carben-Bindung des Nickel-Bis(carben)-Komplexfragmentes in Anwesenheit eines Überschusses  $\text{CS}_2$  ist bemerkenswert. Im Falle verschiedener Umsetzungen von **A** mit organischen Isocyanaten wurde keine Nickel-Carben-Bindungsspaltung beobachtet (siehe oben). Um diese Reaktivität gegenüber Thioheteroallen genauere zu untersuchen, wurden Umsetzungen von **A** mit 4-Tolyliothiocyanat durchgeführt.

4-Tolyliothiocyanat zeigt eine ähnliche Reaktivität gegenüber  $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** wie  $\text{CS}_2$ . Bei der Umsetzung von  $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** mit einem Überschuss 4-Tolyliothiocyanat bei Raumtemperatur in Toluol wurde die Bildung von  $\{(^i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot 4\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{NCS}\}$  **43** (= 1,3-Di-*iso*-propyl-*N-p*-tolyl-imidazolium-2-carbimidothioat) beobachtet (siehe Schema 55).



**Schema 55:** Darstellungen von  $\{(\text{iPr}_2\text{Im})\cdot 4\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{NCS}\}$  **43** (= 1,3-Di-*iso*-propyl-*N-p*-tolyl-imidazolium-2-carbimidothioat) durch stöchiometrische Umsetzung von  $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** mit einem Überschuss 4-Tolylisothiocyanat bzw. durch Reaktion von  $\{\text{iPr}_2\text{Im}\}$  mit 4-Tolylisothiocyanat.

Durch Umkristallisieren des Reaktionsgemisches in Benzol wurden Kristalle erhalten von denen eine Strukturanalyse durchgeführt wurde. Das Ergebnis der Strukturbestimmung lässt aufgrund der schlechten Gütefaktoren keine seriöse Diskussion der Molekülstruktur zu, jedoch bestätigte sie die Bildung des NHC-Isothiocyanat-Addukts  $\{(\text{iPr}_2\text{Im})\cdot 4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{NCS}\}$  **43**.

Um die Bildung der Verbindung **43** NMR-spektroskopisch nachzuweisen, wurde sie durch Reaktion von  $\{\text{iPr}_2\text{Im}\}$  mit 4-Tolylisothiocyanat synthetisiert (siehe Schema 55) und anschließend charakterisiert. Die Verbindung konnte in einer Ausbeute von 58 % isoliert werden und wurde mittels Elementaranalyse, EI-Massenspektrometrie, IR-,  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die Ergebnisse der CHNS-Analyse stimmen gut mit den berechneten Werten überein und im Massenspektrum wurde das Molekülion detektiert. Das IR-Spektrum der Verbindung zeigt Schwingungsbanden, die im für  $\{\text{iPr}_2\text{Im}\}$  und 4-Tolylisothiocyanat charakteristischen Bereich liegen. Die Integration der Signale im Protonenspektrum stimmt ebenfalls mit der Bildung von **43** überein. Die NMR-Spektren zeigen analog zu den bereits

diskutierten NHC-Heteroallen-Addukten einen NHC-Signalsatz und den Signalsatz des Heteroallens. Im Protonen-NMR-Spektrum wurde für die Methylprotonen ein Dublett (0.95 ppm), für die Methinprotonen ein Septett (5.04 ppm) und für die Rückgratprotonen ein Singulett (6.03 ppm) detektiert, zusätzlich zu den Resonanzen der Arylprotonen wurde ein Singulett der Methylprotonen (2.21 ppm) der Tolygruppe gefunden. Neben den vier Resonanzen der Arylkohlenstoffatome (115.8, 124.2, 129.2 und 132.9 ppm) zeigt das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum Resonanzen für die Kohlenstoffatome der *iso*-Propyl-Methylgruppen (22.2 ppm) und der *p*-Tolyl-Methylgruppe (23.2 ppm), für die Methineinheit (50.3 ppm) und die Rückgrateinheit (114.6 ppm). Die Resonanz des Imidazoliumkohlenstoffatoms das an das Kohlenstoffatom der NCS-Gruppe bindet, wurde bei 149.6 ppm gefunden und die Resonanz des Kohlenstoffatoms der NCS-Einheit wurde bei 166.6 ppm detektiert. Die für **43** erhaltenen spektroskopischen Daten sind zu denen der bereits diskutierten NHC-Heteroallen-Addukten **40** und **42** ähnlich. Ein Vergleich der drei Verbindungen zeigt eine relativ geringe Schwankungsbreite der Kohlenstoffresonanzen der an das Heteroallen bindenden Imidazolium-Kohlenstoffatome in einem Bereich von 145.5 - 149.6 ppm, während die Resonanzen der bindenden Heteroallen-Kohlenstoffatome stark variieren (NCO-Addukt **40**: 156.1 ppm,  $\text{CS}_2$ -Addukt **42**: 225.4 ppm und NCS-Addukt **43**: 166.6 ppm).

NHC-Isothiocyanat-Addukte sind seit den frühen 1970er Jahren bekannt und wurden ebenfalls erstmalig in der Arbeitsgruppe um Regitz synthetisiert.<sup>[367-370,403-410]</sup> Eine derartige Reaktivität von Substraten gegenüber Übergangsmetall-NHC-Komplexen ist interessant und bisher nicht beobachtet worden. Die beschriebene Bildung der NHC-Heterothioallen-Addukte aus Reaktionen der Heterothioallene mit **A** erfordert die Bindungsspaltung des Carbenkohlenstoffatoms vom Nickelatom.

### 3.3 Stöchiometrische und katalytische Aktivierung von Element-Wasserstoff-Bindungen

#### 3.3.1 Untersuchungen zur Si-H-Aktivierung von Hydrosilanen

Die Chemie von Übergangsmetall-Komplexen mit Metall-Silizium-Bindungen hat sich, aufgrund der damit verbundenen katalytischen Anwendungen, in den letzten Jahrzehnten schnell weiterentwickelt.<sup>[411–427]</sup> Die damit verbundenen Anwendungen in der Homogenkatalyse sind vielfältig und schließen neben den Hydrosilylierungsreaktionen, die von enormem industriellem Interesse sind, auch Silylierungsreaktionen von Alkenen und Alkinen mit Hydro- und Vinylsilanen, Bissilylierungsreaktionen, dehydrogenative Kupplungsreaktionen von Hydrosilanen, Kupplungsreaktionen von Olefinen mit Hydro- und Vinylsilanen, Silylcarbonylierungsreaktionen, Silyl(hydro)formylierungsreaktionen und Metathesereaktionen von siliziumhaltigen Olefinen ein. Bei all diesen katalytischen Prozessen, außer bei den Metathesereaktionen, treten intermediär Übergangsmetall-Komplexe mit Metall-Silizium-Bindungen und/oder Metall-Wasserstoff-Bindungen auf. Die Chemie von Metall-Silyl-Komplexen oder anderer relevanten Metall-Komplexen in diesen katalytischen Transformationen, ist in vielen Fällen sehr gut untersucht worden.<sup>[428–441]</sup> Diese katalytischen Reaktionen werden allerdings hauptsächlich von Edelmetallen wie Platin, Iridium und Rhodium dominiert. Die mit diesen Metallen verbundenen Kosten und Probleme bei der Entsorgung haben zur Suche nach alternativen Katalysatoren geführt.

Man kennt im Falle des Nickels Komplexe, welche Reaktionen von Hydrosilanen, wie Hydrosilylierungsreaktionen, Bissilylierungsreaktionen und dehydrogenative Kupplungsreaktionen katalysieren.<sup>[442–452]</sup> Nickel-Komplexe finden ebenfalls Einsatz in Multikomponentenreaktionen wie der reduktiven Kupplung von Alkinen und Aldehyden mit Silanen.<sup>[453,454]</sup>

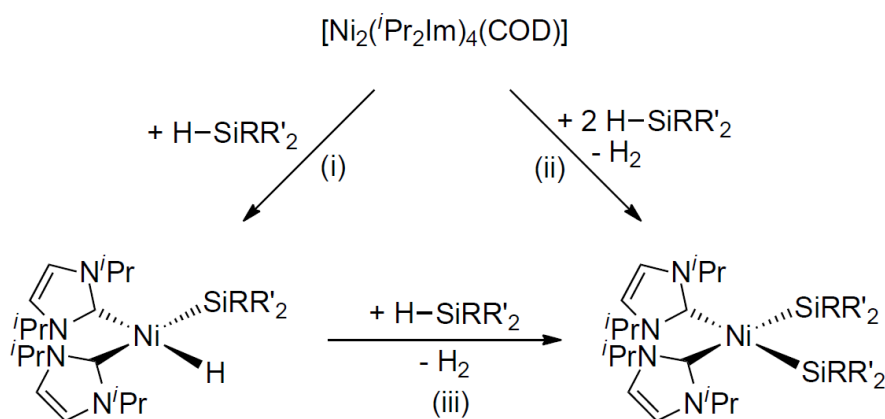
Es wird allgemein angenommen, dass während all diesen katalytischen Reaktionen Nickel-Silyl-Komplexe aus der Reaktion von Hydrosilanen und einer Nickel(0)-

Spezies gebildet werden. Allerdings ist das Wissen über Nickel-Silyl- und Nickel-Hydro-Silyl-Komplexe sehr limitiert. In einer grundlegenden Arbeit aus der Mitte der 1970er Jahre berichteten Lappert und Speier, dass die Reaktion von  $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4]$  mit Hydrosilanen des Typs  $\text{H}_n\text{SiPh}_{4-n}$  zu „pyrophoren, intensiv gefärbten“ Verbindungen führt.<sup>[455]</sup> Es wurde angenommen, dass es sich bei den Verbindungen um paramagnetische tetraedrische Nickel(II)-Komplexe handelt. Sie wurden allerdings nicht isoliert und charakterisiert. Wird die Reaktion mit Phenylchlorsilan anstatt Hydrosilanen durchgeführt, wird die dinukleare Nickel(I)-Verbindung  $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]_n$  gebildet, während die Reaktion von  $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4]$  mit Phenyltrichlorsilan zu dem  $\mu$ - $\text{SiCl}_2$ -verbrücktem dinuklearen Komplex  $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{SiCl}_2]_2$  führt. Nickel-Silyl- und Nickel-Hydrido-Silyl-Komplexe scheinen gemeinhin weniger stabil zu sein als die sehr gut untersuchten Platin-Silyl-Systeme.<sup>[456–473]</sup>

Der Einsatz von chelatisierenden Phosphan-Liganden ermöglichte die Isolierung von Nickel-Silyl-Komplexen, die durch Reaktionen von entsprechenden Nickel-Komplexen mit Hydrosilanen gebildet werden. Chelatisierenden Phosphane scheinen die Stabilität von Nickel-Silyl-Komplexen zu erhöhen. Mit dieser Strategie konnte die Gruppe um Tanaka Produkte aus Reaktionen von Nickel-Komplexen mit mehrfach-silylierten Verbindungen wie 1,2-Disilylbenzol, 1-Dimethylsilyl-2-silylbenzol und Bis(2-silylphenyl)silan, die einzigartige Vorläuferverbindungen für zweizählige und dreizählige Silyl-Liganden sind, isolieren.<sup>[474–477]</sup> Illuc und Hillhouse berichteten über die Synthese und Strukturen von mononuklearen Nickel(II)-Hydrido-Silyl-Komplexen des Typs  $[\text{Ni}(\text{dtbpe})(\mu\text{-H})\text{SiAr}_2\text{X}]$ , die durch den chelatisierenden zweizähligen Phosphan-Ligand 1,2-Bis(di-*tert*-butylphosphino)ethan (= dtbpe) stabilisiert sind.<sup>[478]</sup> Kürzlich veröffentlichten Mindiola *et al.* eine Arbeit über die die Synthese der Pincer-Komplexe  $[(\text{PNP})\text{Ni}(\text{SiH}_2\text{Ph})]$  und  $[(\text{PNP})\text{Ni}(\text{SiHPh}_2)]$  (mit  $\text{PNP}^- = \text{N}[2\text{-P}^i\text{Pr}_2\text{-4-MeC}_6\text{H}_3]_2^-$ ) aus dem Hydrido-Komplex  $[(\text{PNP})\text{Ni}(\text{H})]$ .<sup>[479,480]</sup>

### 3.3.2 Übersicht zur Reaktivität von $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** gegenüber Hydrosilanen

Die Reaktionen von  $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** mit Hydrosilanen des Typs  $\text{HSiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$  führt abhängig von der Stöchiometrie und von sterischem Anspruch zur Bildung von gelben, pyrophoren Nickel-Hydrido-Silyl-Komplexen des Typs  $\text{cis}-[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{SiRR}'_2)(\text{H})]$  (für  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{R}' = \text{Ph}$  **43**;  $\text{R} = \text{R}' = \text{Ph}$  **46**;  $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $\text{R}' = \text{H}$  **49**) und zur Bildung von gelben bzw. orangefarbenen, pyrophoren Bis(silyl)-Komplexen des Typs  $\text{cis}-[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{SiRR}'_2)_2]$  (für  $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $\text{R}' = \text{H}$  **50**;  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{R}' = \text{Ph}$  **51** und  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{R}' = \text{Me}$  **52**). Eine Übersicht ist in Schema 56 gegeben.

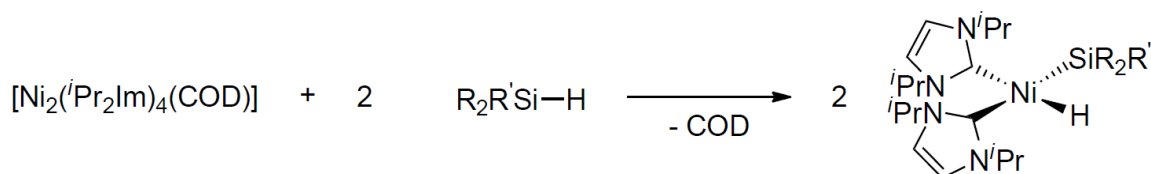


**Schema 56:** Übersicht zu Reaktivität von  $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** gegenüber Hydrosilanen. Reaktion (i): Darstellung der Hydrido-Silyl-Komplexe des Typs  $\text{cis}-[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{SiRR}'_2)(\text{H})]$  durch Reaktion von **A** mit Hydrosilanen (für  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{R}' = \text{Ph}$  **43**;  $\text{R} = \text{R}' = \text{Ph}$  **46**;  $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $\text{R}' = \text{H}$  **49**). Reaktion (ii): Darstellung der Bis(silyl)-Komplexe des Typs  $\text{cis}-[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{SiRR}'_2)_2]$  durch Reaktion von **A** mit Hydrosilanen (für  $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $\text{R}' = \text{H}$  **50**;  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{R}' = \text{Ph}$  **51** und  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{R}' = \text{Me}$  **52**). Reaktion (iii): Bildung des Bis(silyl)-Komplexes  $\text{cis}-[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{SiH}_2\text{Ph})_2]$  **49** durch Reaktion von  $\text{cis}-[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{SiH}_2\text{Ph})(\text{H})]$  **50** mit Phenylsilan.



## 3.3.3 Bildung der Nickel-Hydrido-Silyl-Komplexe

Die Reaktionen von  $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** mit zwei Äquivalenten Diphenylmethylsilan bzw. Triphenylsilan führt zur Bildung von *cis*- $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{SiMePh}_2)(\text{H})]$  **43** bzw. *cis*- $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{SiPh}_3)(\text{H})]$  **46** (siehe Schema 57). Die Reaktionen verlaufen quantitativ auf der NMR-Skala und die Produkte können in exzellenten Ausbeuten isoliert werden (91 % **43** und 97 % **46**). Durch Umsetzungen von  $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** oder Umsetzungen von **43** und **46** mit einem signifikanten Überschuss Diphenylmethylsilan bzw. Triphenylsilan konnte, bei hohen Temperaturen bzw. durch Bestrahlung der Reaktionsgemische mit Breitband-UV-Strahlung, keine Bildung der entsprechenden Bis(silyl)-Komplexe beobachtet werden.

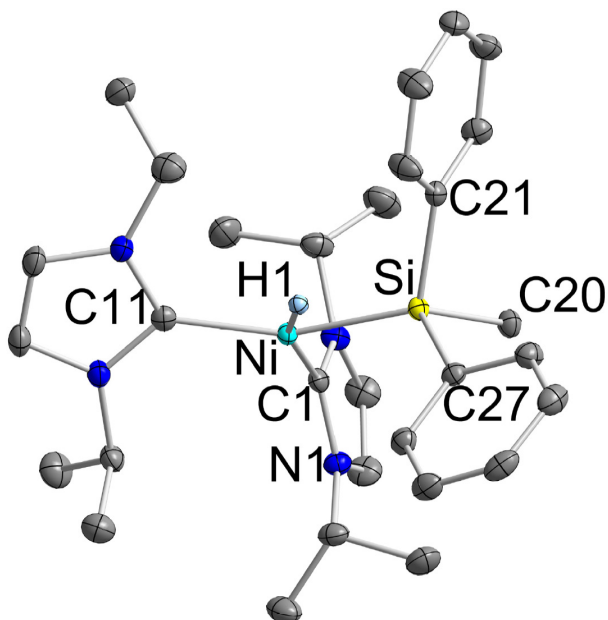


**Schema 57:** Bildung der Hydrido-Silyl-Komplexe *cis*- $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{SiMePh}_2)(\text{H})]$  **43** und *cis*- $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{SiPh}_3)(\text{H})]$  **46**.

Die Hydrido-Silyl-Komplexe **43** und **46** wurden mittels CHN-Analyse, IR-,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Von beiden Verbindungen konnten zusätzlich Kristall-Strukturanalysen angefertigt werden.

Die Ergebnisse der Elementaranalysen und die Integrationen der Protonen-NMR-Spektren bestätigen die Bildung der Verbindungen **43** und **46**. Die Nickel-Hydrid-Streckschwingungen finden sich in den IR-Spektren bei 1833 (**43**) und 1821  $\text{cm}^{-1}$  (**46**). Die Resonanzen der Hydrid-Wasserstoffatome wurden in den Protonen-NMR-Spektren bei -9.20 (**43**) und -9.81 ppm (**46**) detektiert und die Siliziumatome der Silylgruppen zeigen in den  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren Signale bei -8.8 (**43**) und -5.7 ppm (**46**).

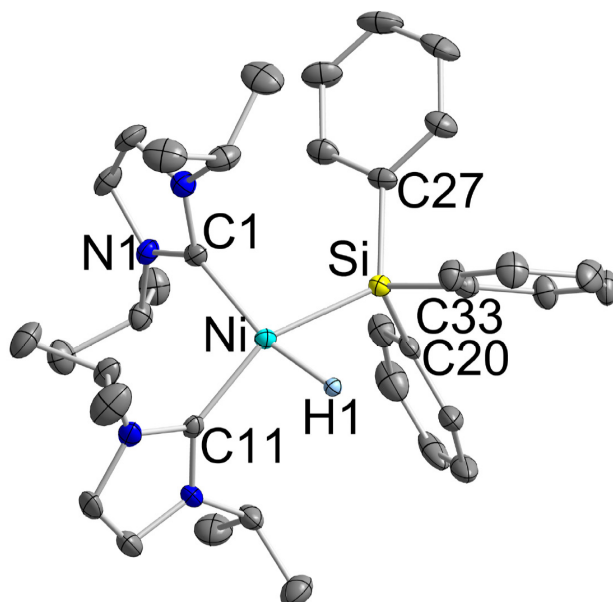
Kristall-Strukturanalysen der Komplexe *cis*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiMePh<sub>2</sub>)(H)] **43** (siehe Abbildung 30) und *cis*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiPh<sub>3</sub>)(H)] **46** (siehe Abbildung 31) konnten an Einkristallen, welche durch Abkühlen einer gesättigten Lösung in Hexan (**43**) bzw. in Toluol (**46**) auf -30°C erhalten wurden, durchgeführt werden.



**Abbildung 30:** ORTEP Diagramm der Molekülstruktur von *cis*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiMePh<sub>2</sub>)(H)] **43** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome an den Kohlenstoffatomen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. H1 wurde frei verfeinert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni-C1 1.880(1), Ni-C11 1.946(1), Ni-Si 2.195(1), Ni-H1 1.462(16), Si-C20 1.913(1), Si-C21 1.909(1), Si-C27 1.912(1), Si-H1 1.979(16), C1-Ni-C11 110.16(6), C1-Ni-Si 96.52(4), C1-Ni-H1 157.368(4), C11-Ni-H1 92.3(6), C11-Ni-Si 152.18(4), Si-Ni-H1 61.7(6), C20-Si-C27 104.04(6), C20-Si-Ni 116.99(5), C21-Si-C27 102.64(6), C21-Si-C20 102.28(6), C21-Si-Ni 113.63(4), C27-Si-Ni 115.41(4), C20-Si-H1 157.5(5), C21-Si-H1 90.0(5), C27-Si-H1 91.3(5).

Die Ergebnisse dieser Strukturanalysen zeigen zwei isostrukturelle Nickel-

Komplexe, in denen die Nickelatome verzerrt quadratisch planar von zwei NHC-Liganden in *cis*-Konfiguration, einem Silyl-Liganden und einem Hydrid-Liganden koordiniert werden.



**Abbildung 31:** ORTEP Diagramm der Molekülstruktur von *cis*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiPh<sub>3</sub>)(H)] **46** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome an den Kohlenstoffatomen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. H1 wurde frei verfeinert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni-C1 1.897(2), Ni-C11 1.935(2), Ni-Si 2.2017(6), Ni-H1 1.44(2), Si-C20 1.905(2), Si-C27 1.904(2), Si-C33 1.927(2), Si-H1 2.0976(1), C1-Ni-C11 102.01(9), C1-Ni-Si 100.34(7), C1-Ni-H1 166.0(9), C11-Ni-H1 91.9(9), C11-Ni-Si 153.32(6), Si-Ni-H1 66.6(9), C20-Si-C27 107.99(10), C20-Si-C33 103.19(10), C20-Si-Ni 102.44(7), C27-Si-C33 101.91(10), C27-Si-Ni 120.30(7), C33-Si-Ni 119.44(8), C20-Si-H1 90.124(3), C27-Si-H1 90.531(3), C33-Si-H1 157.744(4).

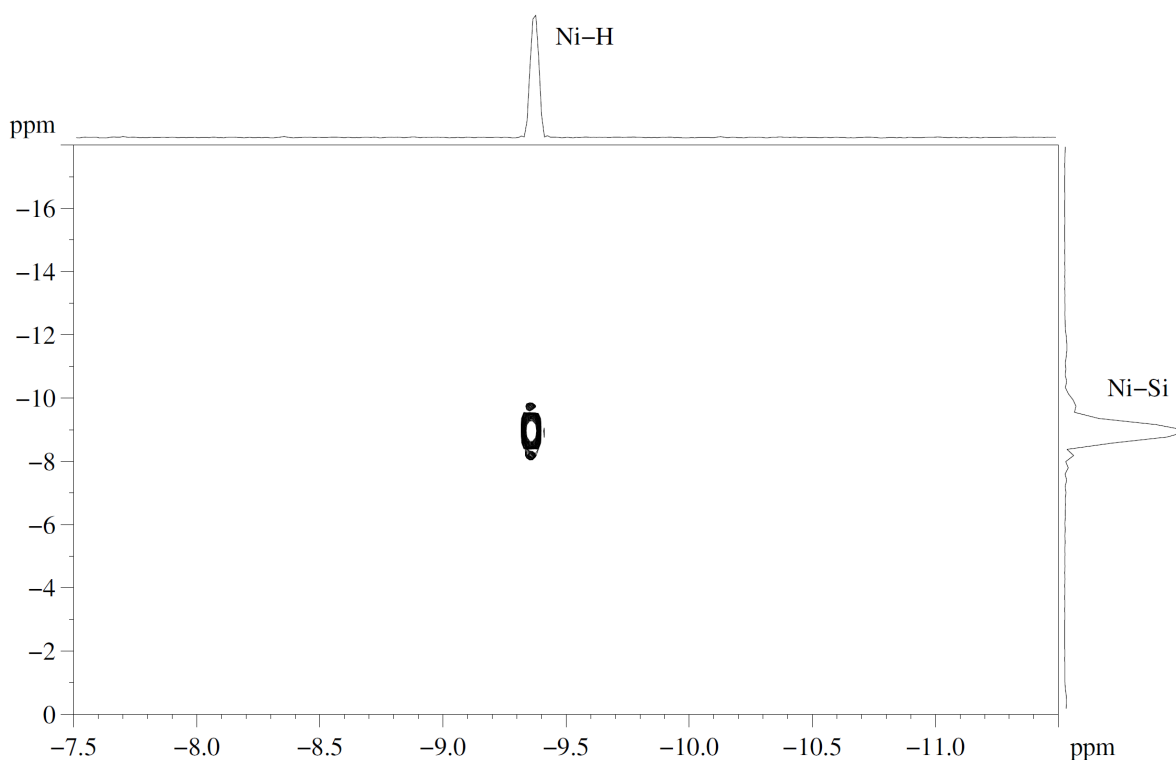
Aufgrund des starken *trans*-Effektes der Silyl-Liganden, sind die Nickel-Kohlenstoff-Abstände in *trans*-Position zu den Silyl-Liganden (Ni-C11 1.946(1) **43** und

1.935(2) Å **46**) signifikant länger als diejenigen Abstände in *trans*-Position zu den Hydrid-Liganden (Ni-C1 1.880(1) Å **43** und 1.897(2) Å **46**). Die Nickel-Silizium-Abstände liegen im typischen Bereich<sup>[474–480]</sup> und betragen Ni-Si 2.195(1) Å (**43**) und Ni-Si 2.2017(6) Å (**46**). Die Abstände der Nickelatome zu den frei verfeinerten Wasserstoffatomen betragen Ni-H1 1.462(16) Å (**43**) und 1.44(2) Å (**46**) und die Abstände der Siliziumatome zu den Wasserstoffatomen sind Si-H1 1.979(16) Å (**43**) und 2.0976(1) Å (**46**). Im Vergleich dazu beträgt die Summe der van der Waals Radien von Silizium und Wasserstoff 3.2 Å.<sup>[481]</sup>

Silizium-Wasserstoff-Abstände in einem Bereich von 1.6 - 1.9 Å werden üblicherweise Komplexen mit einer  $\sigma$ -Silan-Koordination (=  $\eta^2$ -Silan-Komplex) zugeordnet, während Abstände bis zu 2.4 Å auf sekundäre Wechselwirkungen zwischen dem Siliziumatom und dem benachbarten Hydrid hinweisen.<sup>[435,482–485]</sup> Die beobachteten Werte der Komplexe **43** und **46** sind etwas länger, verglichen mit denen von  $\sigma$ -Silan-Komplexen und sind charakteristisch für starke sekundäre Wechselwirkungen zwischen Silizium- und Wasserstoffatomen (stark: 1.9-2.1 Å und schwach: 2.1-2.4 Å). Diese Wechselwirkungen werden als dative Bindung H $\rightarrow$ Si beschrieben, die dem Siliziumatom hypervalenten Charakter verleiht.<sup>[485]</sup> Es herrscht keine klare Abgrenzung der verschiedenen Bindungssituationen von Hydrido-Silyl-Komplexen. Der Übergang von  $\sigma$ -Komplexen hin zur oxidativen Addition über Komplexe mit immer schwächer werdenden sekundären Wechselwirkungen verläuft fließend.<sup>[485]</sup> Dabei können verschiedene Hydrido-Silyl-Metall-Komplexe als „Schnappschüsse“ von verschiedenen Stadien entlang der Reaktionskoordinate zur oxidativen Addition der Si-H-Bindung an ein Metallatom angesehen werden.<sup>[486]</sup>

Die gefundenen Koordinationsumgebungen um die Nickelatome weichen deutlich von der idealen quadratisch planaren Anordnung ab und sind in Richtung tetraedrischer Koordination verzerrt. Die Winkel C1-Ni-C11, zwischen den Carbenkohlenstoffatomen, sind signifikant aufgeweitet und betragen 110.16(6)° (**43**) und 102.01(9)° (**46**). Die Winkel von den Siliziumatomen zu den *cis*-ständigen Carbenkohlenstoffatomen sind ebenfalls aufgeweitet und betragen C1-Ni-Si 96.52(4)° (**43**) und

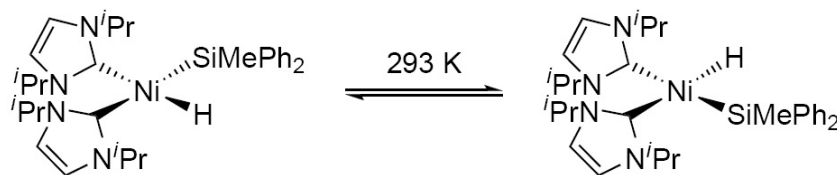
100.34(7)° (**46**) während sich die Winkel zu den *trans*-ständigen Carbenkohlenstoffatomen auf C11-Ni-Si 152.18(4) (**43**) und 153.32(6)° (**46**) belaufen. Die Winkel von den hydridischen Wasserstoffatomen zu den Siliziumatomen betragen Si-Ni-H1 61.7(6) (**43**) und 66.6(9)° (**46**), bedingt durch sekundäre Wechselwirkungen, wesentlich kleiner als 90°. Die Winkel zwischen den Ebenen durch die Silizium-, Nickel- und Wasserstoffatome (Si, Ni, H1) und durch die Ebenen um die Nickelatome und die Kohlenstoffatome der NHC-Liganden (Ni, C1, C11) betragen 10.987 (**43**) und 16.415° (**46**). Das bedeutet, dass die Koordination des Komplexes mit dem sterisch anspruchsvolleren Triphenylsilyl-Ligand mehr in Richtung einer tetraedrischen Koordination verdreht ist.



**Abbildung 32:** Kreuzpeak zwischen Hydrid- und Silizium-Resonanz im  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ -2D-HMOC-Spektrum von *cis*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiMePh<sub>2</sub>)(H)] **43** (Toluol, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-Kapillare, 298 K).

In  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ -2D-HMQC-Experimenten der Komplexe  $\text{cis-}[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{SiMePh}_2)(\text{H})]$  **43** und  $\text{cis-}[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{SiPh}_3)(\text{H})]$  **46**, die in Lösung in Toluol mit einer abgeschmolzenen  $\text{C}_6\text{D}_6$  Kapillare durchgeführt wurden, wurde eine aktive Kopplung der hydridischen Wasserstoffatome zu den Siliziumatomen beobachtet (siehe exemplarisch für **43** in Abbildung 32). Die Si-H Kopplungskonstanten  $J_{\text{SiH}}$ , die in den Protonenspektren als Siliziumsatelliten beobachtet werden können, betragen bei beiden Komplexen 11 Hz. Sie sind somit kleiner als man sie in typischen  $\eta^2\text{-H-SiR}_3$  Komplexen findet<sup>[435]</sup> und charakteristisch für  $^2\text{J}$ -Kopplungen über H-Metall-Si-Verknüpfungen.<sup>[435,473]</sup>

Die *cis*-konfigurierten Hydrido-Silyl-Komplexe **43** und **46** weisen ein dynamisches Verhalten in Lösung auf. Aufgrund des gegenseitigen Positionswechsels von Silyl- und Hydrido-Ligand im Mittel auf der NMR-Zeitskala bei 298 K, wie in Schema 58 dargestellt, sind die NHC-Liganden magnetisch äquivalent und man kann bei dieser Temperatur nur einen NHC-Signalsatz beobachten.

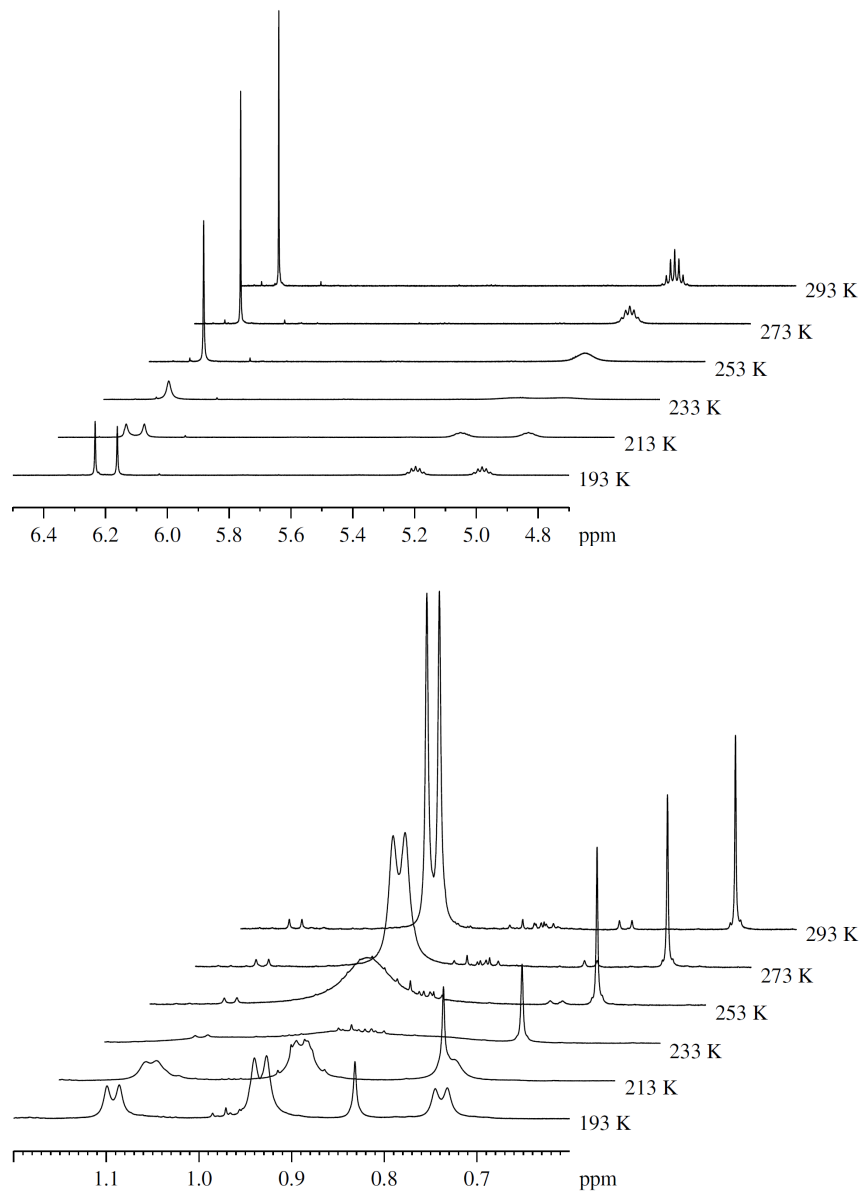


**Schema 58:** Dynamischer Austausch von  $\text{cis-}[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{SiMePh}_2)(\text{H})]$  **43** bei 298 K in Lösung.

Dieser Austausch kann prinzipiell über verschiedene Intermediate verlaufen. Denkbar sind dabei zum einen die Bildung eines intermediären  $\sigma$ -Komplexes des Typs  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-H-SiR}_3)]$  ( $\sigma$ -Rotation), zum anderen ein Prozess mit intramolekularem NHC-Positionswechsel der formal durch eine Nickel-Carben-Bindungsspaltung von statten geht, oder durch einen intramolekularen reduktiven Eliminierungs-oxidativen Additions Zyklus des Hydrosilans verlaufen. Da kein unkoordiniertes Silan oder unkoordiniertes 1,3-Di-*iso*-propyl-imidazolin-2-yliden in den NMR-

Spektren dieser Verbindung beobachtet werden konnte, kann über ein  $\sigma$ -Intermediat  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-H-SiMePh}_2)]$  spekuliert werden. In der Literatur finden sich Beispiele für derartige  $\sigma$ -Rotationen bei Komplexen die im Grundzustand keine  $\sigma$ -E-H-Bindungen aufweisen.<sup>[482,487]</sup> Perutz und Mitarbeiter lieferten, im Falle von Platin-Komplexen des Typs *cis*- $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2(\text{SiR}_3)(\text{H})]$ , eine schlüssige Begründung, dass für diese Komplexe die reduktive Silan-Eliminierung für diesen Austausch verantwortlich ist.<sup>[471]</sup>

Die  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen deshalb für **43** und **46** bei Raumtemperatur jeweils einen Signalsatz der NHC-Liganden. Die Methylgruppen der *iso*-Propylgruppen zeigen bei Raumtemperatur jeweils nur eine breite Resonanz im Protonen-NMR-Spektrum (0.99 ppm **43** und 0.91 ppm **46**) und eine Resonanz im Kohlenstoff-NMR-Spektrum (23.0 ppm **43** und **46**). Für die Methineinheiten der *iso*-Propylgruppen findet sich jeweils ein Septett in den Protonen-NMR-Spektren (5.12 **43** und 5.15 ppm **46**) und eine Resonanz in den Kohlenstoff-NMR-Spektren (51.4 **43** und 51.6 ppm **46**). Analog werden je ein Singulett der Rückgrateinheiten in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (6.38 ppm **43** und **46**) und in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (115.0 **43** und 115.6 ppm **46**) detektiert. Die Resonanzen der Carbenkohlenstoffatome wurden bei 198.0 (**43**) und 196.8 ppm (**46**) in den Kohlenstoff-NMR-Spektren detektiert. Neben vier Kohlenstoff- und drei Wasserstoff-Resonanzen der Phenylgruppen die für beide Verbindungen detektiert wurden, wurden für Verbindung **43** ein Singulett bei 0.76 ppm im Protonen-NMR-Spektrum und eine Resonanz bei 4.8 ppm im Kohlenstoff-NMR-Spektrum gefunden, die von der Silyl-Methylgruppe resultieren. Durch ein Tieftemperatur-NMR-Experiment von *cis*- $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{SiMePh}_2)(\text{H})]$  **43** konnte dieser Austauschprozess auf der NMR-Zeitskala verlangsamt werden und die *cis*-Konfiguration des Komplexes auch spektroskopisch belegt werden (siehe Abbildung 33). Da die beobachtete  $\sigma$ -Rotation bei Raumtemperatur schneller verläuft als es mittels NMR-Spektroskopie aufgelöst werden kann, sieht man in den NMR-Spektrum lediglich einen gemittelten NHC-Signalsatz.



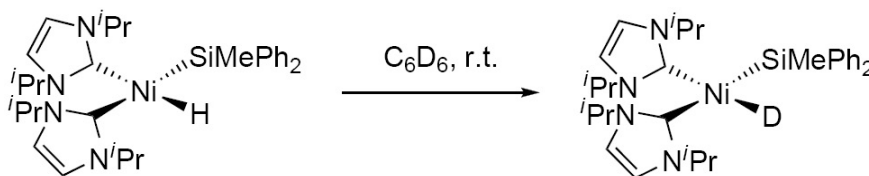
**Abbildung 33:** Tieftemperatur <sup>1</sup>H-NMR-Experiment von *cis*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiMePh<sub>2</sub>)(H)] **43** in Toluol-*d*<sub>8</sub>. Unterschreiten der thermischen Aktivierungsbarriere der Rotation der NHC-Liganden in *cis*-Konfiguration (reversibel). Oben links: Ausschnitt des Bereiches der Rückgratprotonen und der Methinprotonen der *iso*-Propylgruppe. Oben rechts: Ausschnitt des Bereiches der Rückgratprotonen. Unten: Ausschnitt des Bereiches der Methylprotonen der *iso*-Propylgruppe und der Silylgruppe.



Das Spektrum bei 293 K zeigt ein leicht verbreitertes Dublett (0.99 ppm), ein Septett (6.37 ppm) und ein Singulett (6.37 ppm) der NHC-Liganden. Die Koaleszenztemperaturen für diesen dynamischen Prozess, liegen für die Rückgratprotonen zwischen 233 und 253 K und für die Methinprotonen zwischen 253 und 273 K. Dies entspricht einer Aktivierungsbarriere von  $51.1 \pm 3.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (Berechnung siehe Anhang).<sup>[488,489]</sup>

Bei tiefen Temperaturen zeigt das Protonenspektrum zwei Signalsätze der chemisch inäquivalenten, *cis*-konfigurierten NHC-Liganden (siehe Abbildung 33). Das Molekül hat eine starre Konformation, da die thermische Energie unter der Aktivierungsbarriere des dynamischen Austauschprozesses liegt. Man beobachtet bei 193 K drei Dubletts der Methylprotonen der *iso*-Propylgruppe bei 1.09, 0.93 und 0.74 ppm im Integrationsverhältnis 1 : 2 : 1, zwei Septetts der Methinprotonen bei 5.20 und 4.98 ppm und zwei Singulett der Rückgratprotonen bei 6.23 und 6.16 ppm. Abbildung 33 zeigt bei 193 K neben den NHC-Resonanzen noch das Singulett der Silyl-Methylgruppe bei 0.83 ppm.

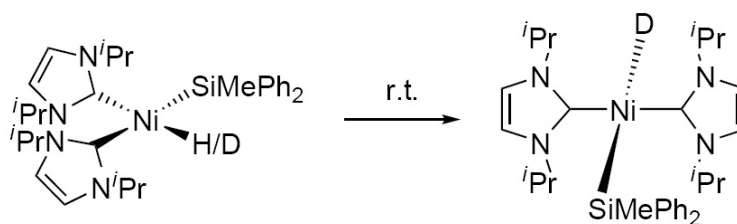
Wird eine NMR-Probe von *cis*-[Ni(<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiMePh<sub>2</sub>)(H)] in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei Raumtemperatur gelagert, so kann unter Bildung der deuterierten Verbindung *cis*-[Ni(<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiMePh<sub>2</sub>)(D)] **44**, eine Abnahme des Hydridsignals im Protonenspektrum beobachtet werden, das nach spätestens 24 Stunden Lagerung komplett verschwunden ist. Die Bildung des Komplexes *cis*-[Ni(<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiMePh<sub>2</sub>)(D)] **44** resultiert vermutlich aus einer H-D-Austauschreaktion des Hydrid-Liganden mit *deutero*-Benzol (siehe Schema 59).



**Schema 59:** Bildung von *cis*-[Ni(<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiMePh<sub>2</sub>)(D)] **44** durch H-D-Austauschreaktion von *cis*-[Ni(<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiMePh<sub>2</sub>)(H)] **43** mit *deutero*-Benzol bei Raumtemperatur.

Die Signallagen in den NMR-Spektren des Deuterido-Komplexes *cis*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiMePh<sub>2</sub>)(D)] **44** unterscheiden sich kaum von dem des Hydrido-Komplexes *cis*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiMePh<sub>2</sub>)(H)] **43**. Liegen beide Verbindungen nebeneinander vor, so findet man zwei ineinanderliegende Septetts der unterschiedlichen Verbindungen bei 5.12 ppm und zwei verschiedene Singulets der Methylgruppe am Siliziumatom bei 0.76 ppm für Verbindung **43** und bei 0.77 ppm für Verbindung **44** im Protonenspektrum. Die restlichen Resonanzen des Protonenspektrums zeigen keine Duplizierung der Signale.

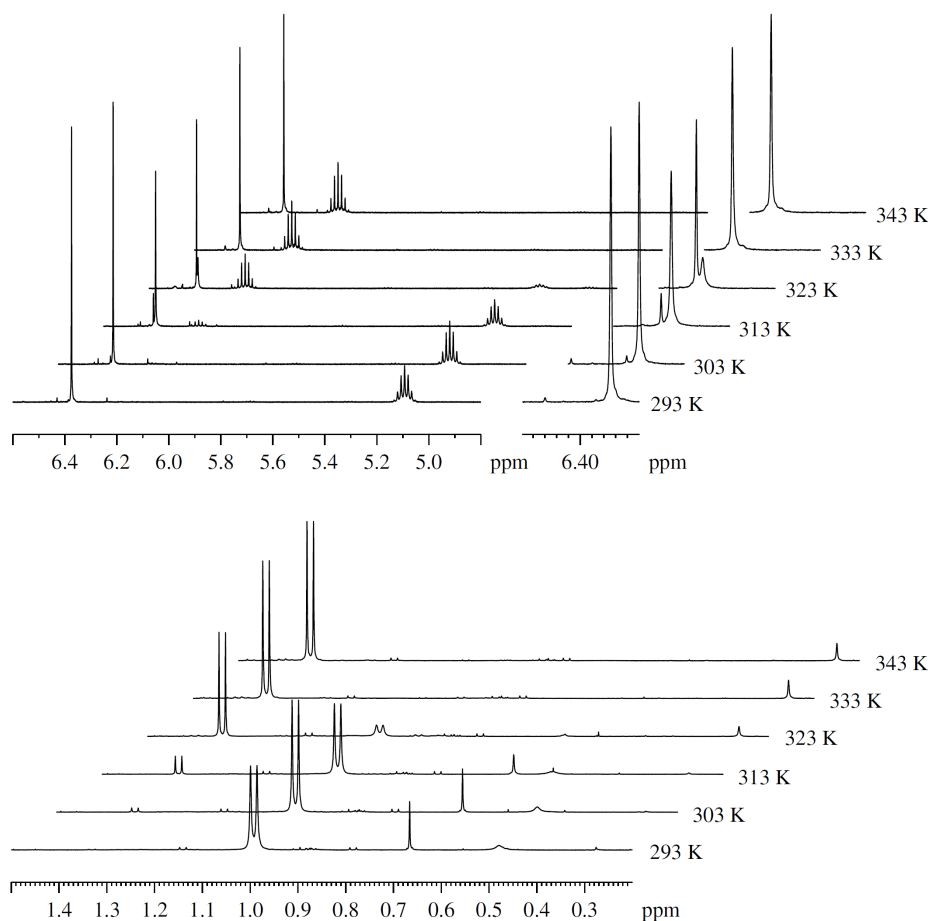
Neben der H-D-Austauschreaktion wird durch Lagerung von *cis*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiMePh<sub>2</sub>)(H)] **43** im gelösten Zustand (Toluol und Benzol) ein weiterer Prozess beobachtet. Es handelt sich um eine irreversible *cis-trans*-Isomerisierungsreaktion zum *trans*-konfigurierten Hydrido-Silyl-Komplex (siehe Schema 60).



**Schema 60:** Bildung von *trans*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiMePh<sub>2</sub>)(D)] **44** durch irreversible *cis-trans*-Isomerisierungsreaktion von **43** bzw. **44**.

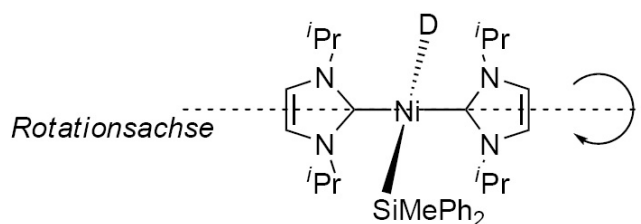
Diese irreversible *cis-trans*-Umlagerung konnte ebenfalls in einem NMR-Experiment bei variabler Temperatur beobachtet werden (siehe Abbildung 34). Dazu wurde eine NMR-Probe von *cis*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiMePh<sub>2</sub>)(H)] **43** in *deutero*-Toluol in 10 K Schritten von 293 K auf 343 K erwärmt und die entsprechende Temperatur wurde jeweils etwa 15 Minuten gehalten. Während bei 293 K ausschließlich der *cis*-konfigurierte Komplex vorhanden ist, kann ab 303 K die Bildung des *trans*-konfigurierten Komplexes beobachtet werden. In dem Temperaturbereich von 303 bis 323 K liegen beide

Isomere nebeneinander vor. Ab einer Temperatur von 333 K (entspricht in etwa einer Stunde bei gemittelt 318 K) ist eine vollständige Umwandlung vom *cis*-Komplex **43** zum *trans*-Komplex **45** abgeschlossen. Die Methyl- und Methinprotonen der *iso*-Propylgruppe, sowie die Methylprotonen des Silyl-Liganden werden durch diese Umwandlung signifikant verschoben. Die chemische Verschiebung der Rückgratprotonen ändert sich nur geringfügig (vgl. Abbildung 34).



**Abbildung 34:** Hochtemperatur <sup>1</sup>H-NMR Experiment: Umwandlung von *cis*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiMePh<sub>2</sub>)(H)] **43** in *trans*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiMePh<sub>2</sub>)(D)] **45** (Toluol-*d*<sub>8</sub>). Oben: Ausschnitt des Bereiches der Rückgratprotonen und der Methinprotonen der *iso*-Propylgruppe. Unten: Ausschnitt des Bereiches der Methylprotonen der *iso*-Propylgruppe und der Silylgruppe.

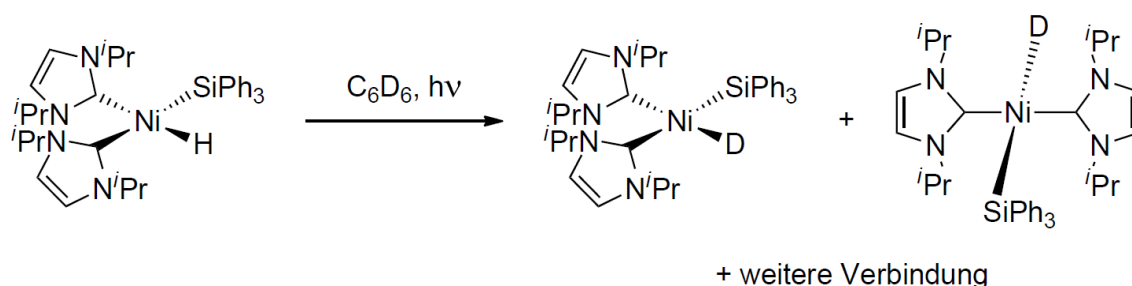
Die NMR-Spektren des trans-konfigurierten Komplexes *trans*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiMePh<sub>2</sub>)(D)] **45** zeigen je einen Signalsatz der chemisch äquivalenten NHC-Liganden. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von *trans*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiMePh<sub>2</sub>)(D)] **45** zeigt bei Raumtemperatur ein Singulett der Methylprotonen am Silyl-Ligand bei 0.28 ppm (vgl. 0.76 ppm **43**) und drei Resonanzen der Arylprotonen. Der Diphenylmethylsilyl-Ligand weist im Kohlenstoffspektrum eine Resonanz des Methylkohlenstoffatoms bei 2.3 ppm (vgl. 4.8 ppm **43**) und vier Resonanzen der Phenylkohlenstoffatome auf. Die NHC-Liganden zeigen ein Dublett der Methylprotonen bei 1.32 ppm (vgl. 0.99 ppm **43**) und ein Septett der Methinprotonen der *iso*-Propylgruppe bei 6.24 ppm (vgl. 6.38 ppm **43**) und ein Singulett der Rückgratprotonen bei 6.38 ppm (vgl. 6.38 ppm **43**). Analog findet sich je eine Resonanz der NMR-spektroskopisch äquivalenten Kohlenstoffatome im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum. Die Resonanzen der Methylkohlenstoffatome wurden bei 23.5 ppm (vgl. 23.0 ppm **43**), die der Methinkohlenstoffatome bei 51.7 ppm (vgl. 51.4 ppm **43**), die der Rückgratkohlenstoffatome bei 115.2 ppm (vgl. 115.0 ppm **43**) und die Carbenkohlenstoffresonanzen bei 185.7 ppm (vgl. 198.0 ppm **43**) detektiert. Die Resonanzen der Silylgruppen der beiden Isomere im <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum unterscheiden sich signifikant, für den *trans*-konfigurierten Komplex **45** wurde eine Resonanz bei -23.2 ppm beobachtet, während der *cis*-konfigurierte Komplex **43** eine Resonanz bei -8.8 ppm aufweist. Das Aufspaltungsmuster der NHC-Liganden in den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren ist charakteristisch für Komplexe des Typs *trans*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(X)<sub>2</sub>]. Die Spektren zeigen NMR-spektroskopisch äquivalente Methylgruppen, was auf die freie Rotation der NHC-Liganden um die Nickel-Carbenkohlenstoff Bindung zurückzuführen ist (siehe Schema 61).



**Schema 61:** Freie Rotation der NHC-Liganden um die Nickel-Carbenkohlenstoff Bindung von *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiMePh<sub>2</sub>)(D)] **45** in Lösung.

Diese thermisch induzierte *cis-trans*-Isomerisierung zeigt, dass die *trans*-Konfiguration thermodynamisch stabiler ist als die *cis*-Konfiguration. Bei der Reaktion von [Ni<sub>2</sub>(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>4</sub>(COD)] **A** mit Diphenylmethylsilan bildet sich zuerst *cis*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiMePh<sub>2</sub>)(H)] **43**, das kinetische Produkt, das sich dann in *deutero*-Benzol-Lösung das thermodynamische Produkt *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiMePh<sub>2</sub>)(D)] **45** umwandelt. Dies ist, nach bestem Kenntnisstand der Literatur, das erste Beispiel für eine derartige *cis trans*-Umwandlung eines Silyl-Hydrido-Komplexe des Nickels. Duckett, Perutz *et al.* beobachteten analoge, thermisch induzierte Umwandlungen für Hydrido-Chlorosilyl-Platin-Komplexe des Typs [Pt(PCy<sub>3</sub>)(SiR<sub>3</sub>)(H)] (mit SiR<sub>3</sub> = SiMe<sub>2</sub>Cl, SiMeCl<sub>2</sub> und SiCl<sub>3</sub>).<sup>[473]</sup>

Eine analoge Reaktivität des Triphenylsilyl-Komplexes *cis*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiPh<sub>3</sub>)(H)] **46** bezüglich von H-D-Austauschreaktionen und *cis-trans*-Isomerisierung konnte ebenfalls beobachtet werden. Wird eine Lösung der Verbindung **46** in *deutero*-Benzol für 22 Stunden bei Raumtemperatur gelagert, beträgt die Integration des Hydridsignals 82.6 % bei -9.81 ppm. Es bilden sich weitere Hydridspezies, die jeweils eine Resonanz bei -0.86 ppm (4.6 %), -7.21 ppm (2.8 %), -25.02 ppm (2.0 %) und -26.15 ppm (4.8 %) zeigen und nicht eindeutig charakterisiert werden konnten. Bei einer mehrstündigen Bestrahlung von *cis*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiPh<sub>3</sub>)(H)] **46** in *deutero*-Benzol mit Breitband-UV-Strahlung wurde ein Verbindungsgemisch aus mindestens vier Verbindungen erhalten (siehe Schema 62), davon konnten *cis*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiPh<sub>3</sub>)(H)] **46**, *cis*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiPh<sub>3</sub>)(D)] **47** und *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiPh<sub>3</sub>)(D)] **48** zugeordnet werden.



**Schema 62:** Bildung von *cis*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiPh<sub>3</sub>)(D)] **47** und *trans*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiPh<sub>3</sub>)(D)] **48** durch Bestrahlung einer Lösung von *cis*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiPh<sub>3</sub>)(H)] **46** in *deutero*-Benzol.

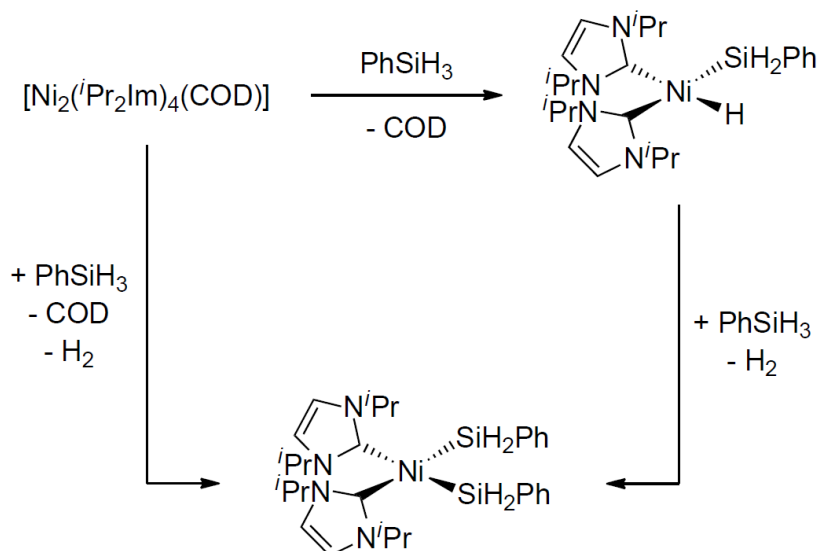
Das Protonenspektrum des Produktgemisches zeigt überlagerte Signalsätze der Verbindungen *cis*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiPh<sub>3</sub>)(H)] **46** und *cis*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiPh<sub>3</sub>)(D)] **47**. Wie oben für Diphenylmethylsilyl-Komplex *cis*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiMePh<sub>2</sub>)(H)] **43** beschrieben, finden sich zwei unterschiedlich große ineinander liegende Septetts der Methinprotonen der *iso*-Propylgruppe das kleinere bei 5.15 ppm (**46**) und das größere bei 5.14 ppm (**47**), während die Rückgratprotonen und die Methylprotonen der NHC-Liganden keine Duplizierung der Signale aufweisen. Das Hydridsignal hat eine Integration von 33.4 % relativ zu den *iso*-Propyl-Methylprotonen (0.93 ppm).

Neben diesen beiden Verbindungen beinhaltet das Protonenspektrum einen NHC-Signalsatz des *trans*-konfigurierten Komplex *trans*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiPh<sub>3</sub>)(D)] **48**. Der *trans*-Triphenylsilyl-Komplex **48** zeigt ein analoges Aufspaltungsmuster der NHC-Ligandsignale zum oben beschriebenen *trans*-Komplex *trans*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiMePh<sub>2</sub>)(D)] **45**. Man findet im Protonenspektrum des *trans*-Triphenylsilyl-Komplex **48** ein Dublett bei 1.27 ppm der Methylprotonen (vgl. 1.32 ppm **45**), ein Septett bei 5.65 ppm der Methinprotonen (vgl. 6.24 ppm **45**) und ein Singulett der Rückgratprotonen bei 6.43 ppm (vgl. 6.38 ppm **45**) mit dem passenden Integrationsverhältnis 24 : 4 : 4 Protonen. Das stöchiometrische Verhältnis von *trans*-Komplex **48** zu den *cis*-Komplexen **46** und **49** der Probe beträgt 1.0 : 2.0

(Integration der Dubletts bei 1.27 und 0.93 ppm).

In der oben erwähnten Arbeit von Duckett, Perutz *et al.* beschreiben die Autoren photochemisch induzierte *cis-trans*-Umwandlungen von verschiedenen Hydrido-Silyl-Platin-Komplexen des Typs  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)(\text{SiR}_3)(\text{H})]$ , die thermisch keine Umwandlung zeigen und vermuten einen pseudo-tetraedrischen Übergangszustand für diesen Prozess.<sup>[473]</sup>

Die Reaktion  $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** mit substöchiometrischen Mengen Phenylsilan (weniger als 4.0 Äquivalente) führt zu unvollständiger Umsetzung zum Bis(silyl)-Komplex *cis*- $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{SiH}_2\text{Ph})_2]$  **50** mit der Bildung des Hydrido-Silyl-Komplex  $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{SiH}_2\text{Ph})(\text{H})]$  **49** (siehe Schema 63). Das Produktgemisch bildet sich ebenfalls bei zur geringer Reaktionszeit und zeigt neben den Resonanzen des Bis(silyl)-Komplexes **50** eine Hydridresonanz in Form eines Singuletts bei -14.21 ppm im Protonenspektrum. Dieses Signal verschwindet, wird das Produktgemisch erneut mit Phenylsilan zu Reaktion gebracht. Versuche zur Isolierung des Hydrido-Silyl-Komplexes  $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{SiH}_2\text{Ph})(\text{H})]$  **49** in reiner Form scheiterten. Trotzdem zeigen diese Befunde, dass die Bildung der Bis(silyl)-Komplexe über Hydrido-Silyl-Komplexe als Intermediate verläuft.



**Schema 63:** Bildung des Bis(silyl)-Komplexes  $\text{cis}-[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{SiH}_2\text{Ph})_2]$  **50** und des Hydrido-Silyl-Komplexes  $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{SiH}_2\text{Ph})(\text{H})]$  **49**

### 3.3.4 Bildung der Nickel-Bis(silyl)-Komplexe

Wie oben bereits erwähnt reagiert  $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** mit den sterisch weniger anspruchsvollen Silanen Phenylsilan, Diphenylsilan und Dimethylsilan zu Bis(silyl)-Komplexen des Typs  $\text{cis}-[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2]$  (für  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ ,  $\text{R}^3 = \text{Ph}$  **50**;  $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Ph}$  **51** und  $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Me}$  **52**).

Die im folgenden beschriebenen Bis(silyl)-Komplexe wurde erstmals von Thomas Schaub im Rahmen seiner Dissertation im Arbeitskreis dargestellt.<sup>[490]</sup> Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Synthesen modifiziert, wodurch die Ausbeute an isolierter Substanz bei zwei Verbindungen gesteigert werden. Zusätzlich wurden die Reaktionsprodukte eindeutig charakterisiert und die Reaktivitäten der Verbindungen untersucht.

Die Reaktionen von **A** mit vier Äquivalenten (oder einem Überschuss) Phenylsilan bzw. Diphenylsilan führt bei Raumtemperatur, unter Wasserstoffbildung, glatt zur Bildung der Bis(silyl)-Komplexe  $\text{cis}-[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{SiH}_2\text{Ph})_2]$  **50** bzw.  $\text{cis}-[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{SiHPh}_2)_2]$  **51**, die in guten Ausbeuten isoliert wurden (**50**: 67 % und **51**:



82 %). Direkt nach Zugabe des entsprechenden Silans zu einer Lösung bzw. Suspension von **A** ist die Wasserstoffbildung ersichtlich. Die analoge Reaktion von **A** mit dem bei Raumtemperatur gasförmigen Dimethylsilan, wurde mit einem signifikanten Überschuss des Silans durchgeführt. Der so gebildete Bis(dimethylsilyl)-Komplex *cis*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] **52** konnte aufgrund der guten Löslichkeit in gängigen Lösungsmitteln in einer vergleichsweise geringeren Ausbeute von 54 % isoliert werden. Allerdings verläuft diese Reaktion, wie die Reaktionen mit Phenylsilan und Diphenylsilan quantitativ im NMR-Maßstab.

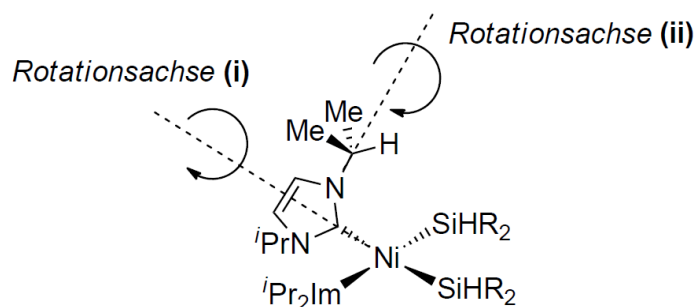
Die isolierten Bis(silyl)-Komplexe wurden mittels CHN-Analyse, IR-, <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}- und <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie sowie durch Einkristall-Strukturanalyse charakterisiert.

Die Ergebnisse der Elementaranalysen und die Integrationen der Protonen-NMR-Spektren bestätigen die Bildung der Komplexe **50**, **51** und **52**.

Die IR-Spektren der Verbindungen zeigen die Si-H-Streckschwingungen bei 1985 und 2035 cm<sup>-1</sup> für **50**, bei 2037 cm<sup>-1</sup> für **51** und bei 1978 cm<sup>-1</sup> für **52**.

Das Protonen- und Kohlenstoff-NMR-Spektrum des Bis(phenylsilyl)-Komplexes *cis*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>] **50** zeigt, charakteristisch für *cis*-konfigurierte Komplexe des Typs [Ni(NHC)<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>] zwei Resonanzen der chemisch inäquivalenten Methylgruppen der NHCs. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wurden die Resonanzen der NHC-Liganden in Form von zwei Dubletts der Methylprotonen bei 0.77 und 1.15 ppm, einem Septett der Methinprotonen bei 4.49 ppm und einem Singulett der Rückgratprotonen bei 7.27 ppm detektiert. Die Resonanzen der Methylkohlenstoffatome im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum finden sich bei 22.0 und 22.8 ppm, die Methinkohlenstoffe bei 51.1 ppm, die Rückgratkohlenstoffe bei 117.4 ppm und die Carbenkohlenstoffatome wurden bei 190.1 ppm detektiert. Die Phenylsilyl-Liganden zeigen im Protonenspektrum neben drei Resonanzen der Arylprotonen ein Singulett der Silylwasserstoffe bei 3.97 ppm und im Kohlenstoffspektrum die vier Signale der Arylkohlenstoffatome. Die Resonanz der Siliziumatome im <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum wurde als Triplett mit einer <sup>1</sup>J<sub>SiH</sub>-Kopplungskonstante von 149.9 Hz bei 29.1 ppm detektiert.

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Bis(diphenylsilyl)-Komplexes  $\text{cis-}[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{SiHPh}_2)_2]$  **51** und des Bis(dimethylsilyl)-Komplexes  $\text{cis-}[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{SiHMe}_2)_2]$  **52** zeigen bei Raumtemperatur NMR-spektroskopisch äquivalente Methylgruppen der NHC-Liganden. Die Resonanzen der NHC-Methylprotonen in den Protonenspektren finden sich für Komplex **51** bei 0.62 ppm und für Komplex **52** bei 1.04 ppm als stark verbreitete Signale. Die entsprechenden Methyl-Kohlenstoffresonanzen finden sich bei 22.8 ppm (**51**) und bei 23.0 ppm (**52**) in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren. Diese Verbreiterung der Methylresonanzen der NHCs deutet auf einen dynamischen Prozess in Lösung hin. Prinzipiell sind zwei dynamische Prozesse vorstellbar, die zur NMR-spektroskopischen Äquivalenz führen. Zum einen kann es sich um die Rotation der NHC-Liganden um die Nickel-Kohlenstoff Bindung (siehe Schema 64 Rotation (i)) handeln, zum anderen bewirkt die Rotation der *iso*-Propylgruppen am Ligand (siehe Schema 64 Rotation (ii)) ein derartiges Aufspaltungsmuster. Beide Prozesse sind nicht unterscheidbar, da sie ein identisches Aufspaltungsmuster der restlichen Resonanzen bewirken. Vermutlich ist die Rotation des *iso*-Propyl-Substituenten um den N-C-Bindungsachse mit einer niedrigeren Rotationsbarriere verbunden.



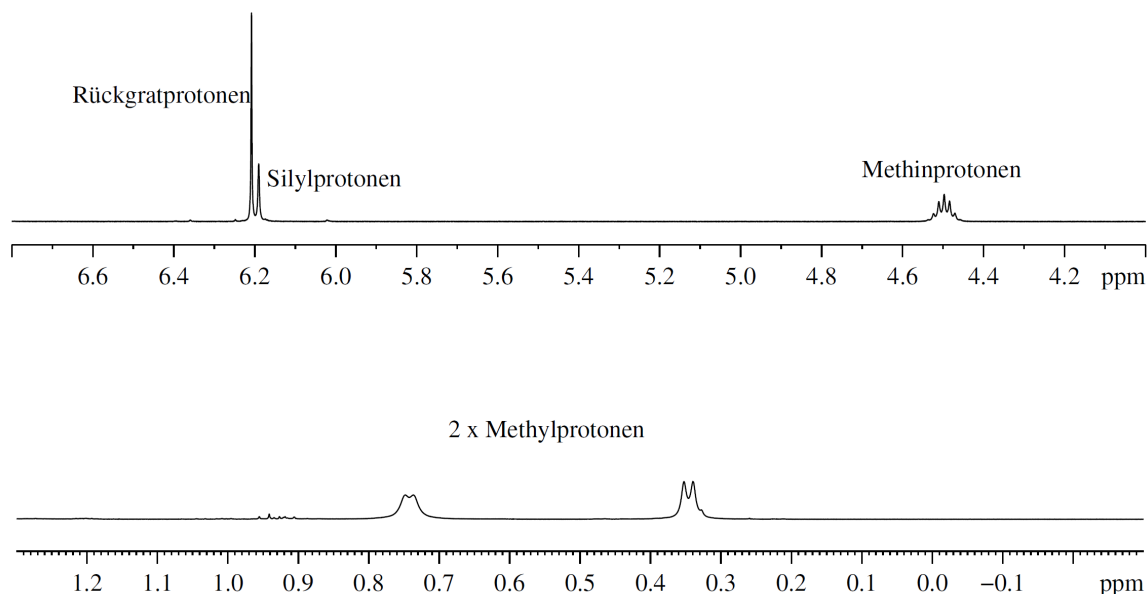
**Schema 64:** Freie Rotation der NHC-Liganden um die Nickel-Carbenkohlenstoff Bindung (i) und Rotation der *iso*-Propylgruppe der NHC-Liganden (ii) in Lösung (Für R = Ph **51** und Me **52**).

Die restlichen Resonanzen der NHC-Liganden der Verbindungen in diesen Spektren

sind scharf aufgelöst und zeigen keine Besonderheiten. Die Methinprotonen wurden als Septetts bei 4.63 (**51**) und bei 5.10 ppm (**52**) und die Rückgratprotonen als Singulets bei 6.31 (**51**) und bei 6.36 ppm (**52**) detektiert. Die Kohlenstoff-NMR-Spektren der Verbindungen zeigen die Resonanzen der Methinkohlenstoffatome bei 51.6 (**51**) und bei 51.3 ppm (**52**), die Resonanzen der Rückgratkohlenstoffatome bei 116.7 (**51**) und bei 115.4 ppm (**52**) und die Cabenkohlenstoff-Resonanzen bei 192.7 (**51**) und bei 197.7 ppm (**52**).

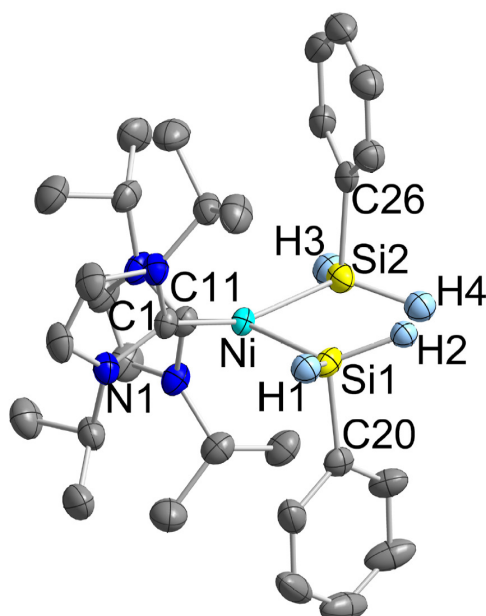
Die Diphenylsilyl-Liganden des Komplexes **51** zeigen neben den drei Resonanzen der Arylprotonen ein Singulett des Wasserstoffatoms am Siliziumatom bei 5.96 ppm im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum mit Siliziumsatelliten, die eine Kopplungskonstante von  $^1J_{\text{SiH}} = 167.9$  Hz aufweisen. Die Siliziumresonanz wurde bei 4.7 ppm im Silizium-NMR-Spektrum detektiert und das Kohlenstoff-NMR-Spektrum zeigt die vier charakteristische Resonanzen der Arylkohlenstoffatome.

Die Dimethylsilyl-Liganden des Komplexes **52** zeigen im Protonen-NMR-Spektrum das Dublett der Methylprotonen bei 0.61 ppm und das Septett des Silylwasserstoffs bei 4.40 ppm mit einer Kopplungskonstante von  $^3J_{\text{HH}} = 4.1$  Hz. Die Resonanz des Silylwasserstoffs zeigt Siliziumsatelliten, die eine Kopplungskonstante von  $^1J_{\text{SiH}} = 146.1$  Hz aufweisen. Die Siliziumresonanz wurde bei -12.6 ppm im  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum detektiert und die Resonanzen der Silylmethylkohlenstoffatome wurden bei 2.4 ppm im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum gefunden.



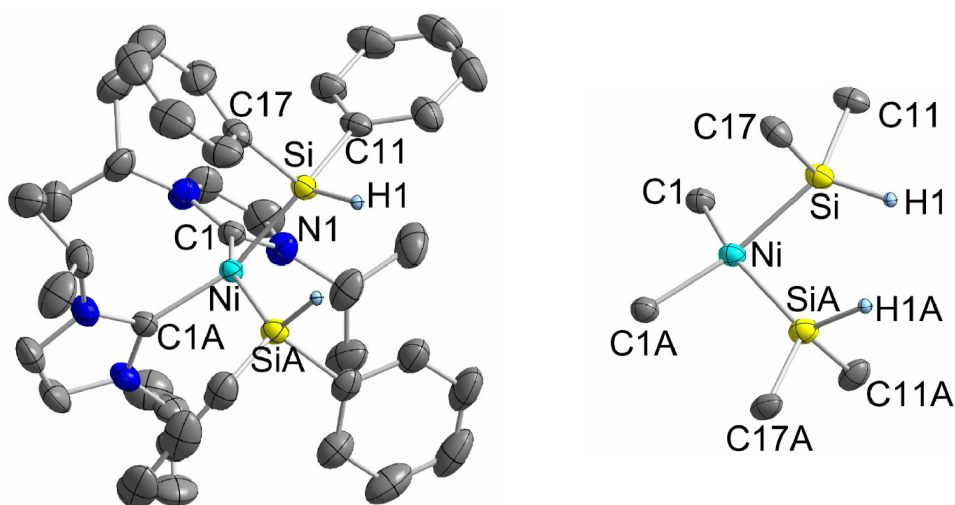
**Abbildung 35:** Tieftemperatur <sup>1</sup>H-NMR von *cis*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiHPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] **51** (Toluol-*d*<sub>8</sub>, 233 K). Oben: Ausschnitt des Bereiches der Rückgrat-, Silyl und der *iso*-Propyl Methinprotonen. Unten: Ausschnitt des Bereiches der *iso*-Propyl Methylprotonen.

Die Strukturanalysen der Bis(silyl)-Komplexe **50**, **51** und **52** belegen die *cis*-Konfiguration der NHC-Liganden im Festkörper (siehe unten). Um diese für **51** und **52** in Lösung nachzuweisen, wurde, exemplarisch für beide Verbindungen, ein Tieftemperatur-NMR-Experiment von *cis*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiHPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] **51** durchgeführt (siehe Abbildung 35). Dazu wurde eine in *deutero*-Toluol gelöste Probe in 10 K Schritten in einem Temperaturbereich von 203 bis 303 K gemessen. Das Experiment belegt eine *cis*-Konfiguration von **51** knapp unterhalb der Raumtemperatur. Die Veränderung der Resonanzen bei einer Temperaturänderung erfolgt reversibel. Das <sup>1</sup>H-NMR Spektrum zeigt bei 223 K zwei Dubletts bei 0.32 und 0.72 ppm für die Methylprotonen der *iso*-Propylgruppe, die sich bei höheren Temperaturen verbreitert. Die Koaleszenztemperatur liegt in einem Bereich zwischen 283 und 293 K, bei 303 K wird eine breite Resonanz bei 0.64 ppm beobachtet.



**Abbildung 36:** ORTEP Diagramm der Molekülstruktur von *cis*-[Ni(<sup>*t*</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>] **50** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome an den Kohlenstoffatomen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die Silyl-Wasserstoffatome wurden frei verfeinert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni-C1 1.911(3), Ni-C11 1.909(3), Ni-Si1 2.2201(10), Ni-Si2 2.2232(10), C1-Ni-C11 99.41(12), Si1-Ni-Si2 83.92(4), C1-Ni-Si2 157.24(9), C1-Ni-Si1 93.08(9), C11-Ni-Si1 156.89(9), C11-Ni-Si2 91.60(9), Ni-Si1-C20 101.11(9), Ni-Si2-C26 104.28(10).

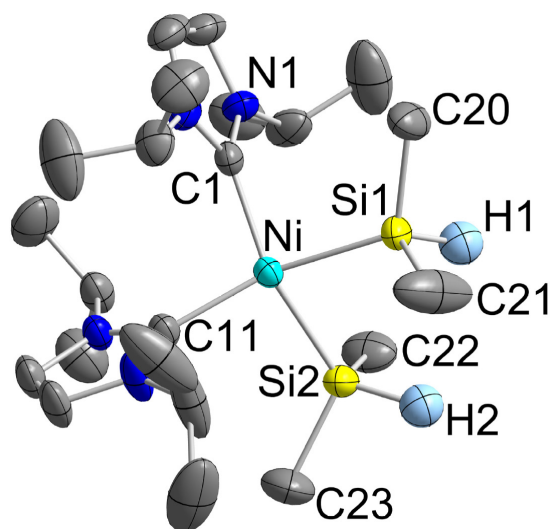
Die Kristall-Strukturanalysen der Bis(silyl)-Komplexe bestätigen die *cis*-Konfiguration der Carben- bzw. der Silyl-Liganden für die Bis(silyl)-Komplexe [Ni(<sup>*t*</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>] **50**, [Ni(<sup>*t*</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiHPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] **51** und [Ni(<sup>*t*</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] **52** im Festkörper. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Abkühlen einer in Diethylether gesättigten Lösung (**50** und **52**) bzw. gesättigten Lösung in Toluol / <sup>*n*</sup>Pentan (1 : 1) (**51**) auf -40°C erhalten werden. Die Molekülstrukturen der Bis(silyl)-Komplexe **50**, **51** und **52** im Festkörper sind in den Abbildungen 36, 37 und 38 dargestellt.



**Abbildung 37:** ORTEP Diagramm der Molekülstruktur von *cis*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiHPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] **51** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Links: Gesamtes Molekül ohne Darstellung der Wasserstoffatome. Rechts: Vereinfachte Ansicht auf den Moleküllernen, die NHC-Liganden sind durch Darstellung des Carben-Kohlenstoffatoms vereinfacht, die Phenylringe am Silizium sind durch Darstellung der *ipso*-Kohlenstoffatome vereinfacht. Die Silyl-Wasserstoffatome wurden frei verfeinert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni-C1 1.936(4), Ni-Si 2.2451(11), C1-Ni-C1A 97.7(2), Si-Ni-C1A 155.31(1), Si-Ni-SiA 81.59(5), Si-Ni-C1 95.05(1), Ni-Si-C11 122.80(12), Ni-Si-C17 99.73(12).

Die Ergebnisse zeigen vierfach koordinierte Nickel-Komplexe in denen das Nickelatom von je zwei NHC- und zwei Silyl-Liganden koordiniert wird. Bei allen Komplexen weichen die Koordinationspolyeder deutlich von einer ideal quadratisch planaren Anordnung ab und sind in Richtung eines Tetraeders verzerrt. Die Ebenen durch die Carbenkohlenstoffatome und die Nickelatome weisen bezüglich der Ebenen durch die Siliziumatome und die Nickelatome Winkel von 30.34° (**50**), 33.47° (**51**) und 33.66° (**52**) auf und liegen zwischen den Werten, die für eine ideal quadratisch planare Geometrie (0°) und eine ideal tetraedrische Geometrie (90°)

gefunden werden.



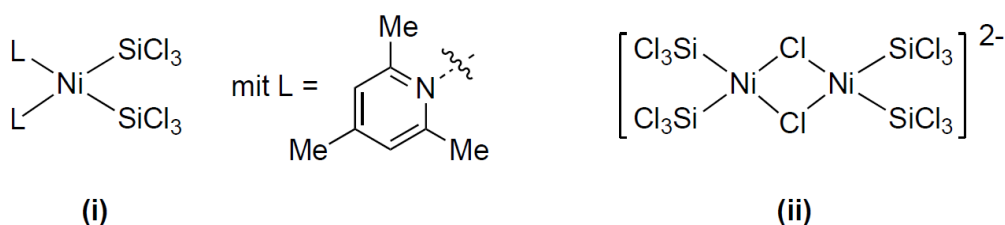
**Abbildung 38:** ORTEP Diagramm der Molekülstruktur von *cis*-[Ni(*t*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] **52** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome an den Kohlenstoffatomen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die Silyl-Wasserstoffatome wurden frei verfeinert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni-C1 1.928(2), Ni-C11 1.921(2), Ni-Si1 2.2419(10), Ni-Si2 2.2442(8), C1-Ni-C11 100.74(9), Si1-Ni-Si2 81.33(3), C1-Ni-Si1 92.61(7), C11-Ni-Si2 94.80(8), Si2-Ni-C1 152.03(7), C11-Ni-Si1 156.87(7), Ni-Si1-C20 116.96(10), Ni-Si1-C21 112.16(16), Ni-Si2-C22 119.82(11), Ni-Si2-C23 105.45(10).

Die Nickel-Kohlenstoff-Abstände der Komplexe liegen in einem Bereich von 1.909(3) und 1.936(4) Å und die Nickel-Silizium-Abstände variieren zwischen 2.2201(10) und 2.2451(11) Å. Die C-Ni-C-Winkel sind leicht aufgeweitet und betragen 99.41(12)° (**50**), 97.7(2)° (**51**) und 100.74(9)° (**52**), wobei die Si-Ni-Si-Winkel kleiner sind und 83.92(4)° (**50**), 81.59(5)° (**51**), und 81.33(3)° (**52**) betragen. Diese kleinen Winkel führen zu erwähnenswert kurzen Silizium-Silizium-Abständen von 2.971 Å (**50**), 2.934 Å (**51**) und 2.923 Å (**52**). Diese Abstände weisen stark auf eine attraktive Wechselwirkung

der beiden Siliziumatome in allen drei Komplexen hin. Die gefundenen Werte liegen zwischen dem doppelten Van-der-Waals-Radius von Silizium ( $= 4.2 \text{ \AA}$ )<sup>[481]</sup> und dem typischen Bereich für Si-Si-Bindungen in azyklischen Disilanen, die in der Literatur je nach sterischem Anspruch der Substituenten grob zwischen 2.3 und 2.5  $\text{\AA}$  variieren.<sup>[491–499]</sup>

Ein Vergleich der Molekülstrukturen der Phenyl-substituierten Verbindung *cis*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiHPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] **51** mit dem Methyl-substituierten Komplex *cis*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] **52** zeigt, dass die Geometrie im Großen und Ganzen nicht stark vom sterischen Anspruch der Silyl-Liganden beeinflusst wird.

Strukturell ähnliche Bis(silyl)-Komplexe mit nicht-chelatisierenden Silyl-Liganden des Typs *cis*-[ML<sub>2</sub>(SiR<sub>3</sub>)] sind für Palladium<sup>[500–502]</sup> und Platin<sup>[456–464]</sup> bekannt. Im Falle des Nickels kennt man lediglich zwei Beispiele, die Trichlorosilyl-Liganden tragen, den Bis(collidin)-Komplex Bis(2,4,6-trimethylpyridin)-bis(trichlorosilyl)-nickel(II)<sup>[503]</sup> und den anionischen, dinuklearen Komplex Bis(2,6-di-*tert*-butylpyridinium)bis( $\mu^2$ -chloro)-bis(trichlorosilyl)-nickel(II)<sup>[504]</sup> die vergleichbar mit den diskutierten Komplexen **50-54** sind; beide sind in Schema 65 dargestellt.



**Schema 65:** Literaturbekannte Nickel-Bis(silyl)-Komplexe. (i) Bis(2,4,6-trimethylpyridin)-bis(trichlorosilyl)-nickel(II)<sup>[503]</sup> und (ii) Bis(2,6-di-*tert*-butylpyridinium)bis( $\mu^2$ -chloro)-bis(trichlorosilyl)-nickel(II).<sup>[504]</sup>

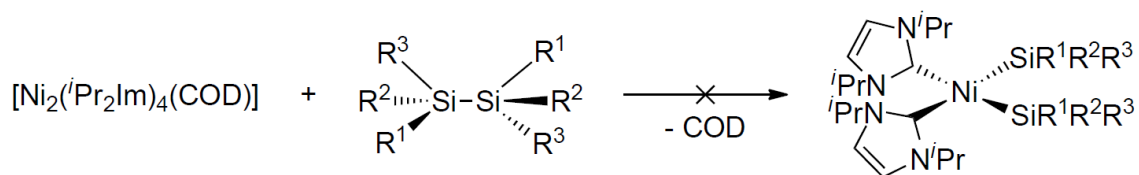
Der anionische Komplex (siehe Schema 65 (ii)) zeigt im Vergleich zu den hier gefundenen Werten des Si-Si-Abstandes für die Verbindungen **50 - 52** einen etwas längeren Abstand von 3.067  $\text{\AA}$ .



### 3.3.5 Untersuchungen zur Si-Si-Bindungsaktivierung von Disilanen

Die oxidative Addition von Disilanen an Übergangsmetall-Komplexfragmente unter Si-Si-Bindungsspaltung ist ein wichtiger Elementarschritt in katalytischen Transformationen von Disilanen, wie zum Beispiel der Hydrierung zu Hydrosilanen<sup>[505–514]</sup> oder Bissilylierungsreaktionen von ungesättigten Substraten.<sup>[515–520]</sup>

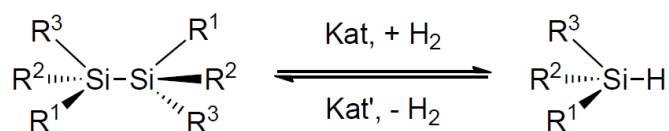
Beim Versuch den dinuklearen Komplex  $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** mit verschiedenen Disilanen (Hexaphenyldisilan, 1,2-Dimethyl-1,1,2,2-tetraphenyldisilan, 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-diphenyldisilan und Hexamethyldisilan) in siedendem Benzol über mehrere Tage zur Reaktion zu bringen, konnte keine Bildung der entsprechenden Bis(silyl)-Komplexe beobachtet werden (vgl. Schema 66). Die untersuchten Disilane zeigten sich unter den gewählten Reaktionsbedingungen inert gegenüber der Insertion des  $\{\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\}$ -Komplexfragmentes in die Si-Si-Bindung.



**Schema 66:** Stöchiometrische Umsetzung von  $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** mit Disilan ( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Ph}$ ;  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}$  und  $\text{R}^3 = \text{Me}$ ;  $\text{R}^1 = \text{Ph}$  und  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Me}$ ;  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Me}$ ).

### 3.3.6 Untersuchungen zur Dehydrokupplung von Hydrosilanen zu Disilanen

Die katalytische dehydrogenative Kupplung (= Dehydrokupplung) von Hydrosilanen zu Disilanen stellt formal die Rückreaktion zur Hydrierung von Disilanen zu Hydrosilanen dar (vgl. Schema 67).<sup>[505]</sup>

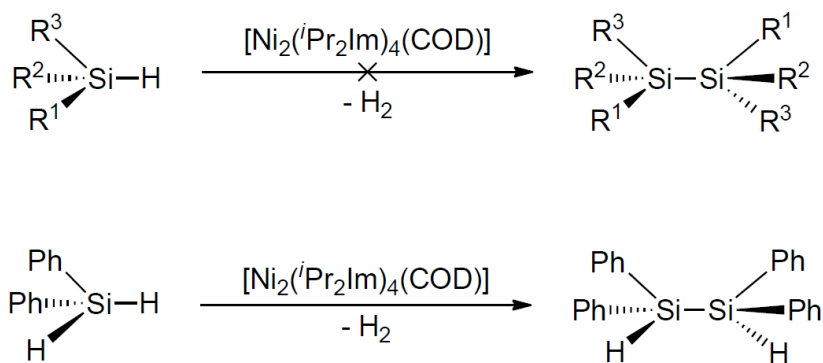


**Schema 67:** Formales Gleichgewicht zwischen Disilanen und Wasserstoff mit Hydrosilanen. Hinreaktion: Katalytische Hydrierung von Disilanen. Rückreaktion: Katalytische Dehydrokupplung von Hydrosilanen.  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 =$  beliebiger Substituent, Kat und Kat' Katalysatoren.

Dehydrokupplungen von Hydrosilanen wurden erstmals von Harrod *et al.* untersucht.<sup>[521–524]</sup> Als Katalysatoren für diese Reaktionen nutzten sie verschiedene Titanocen- und Zirconocen-Derivate. Obwohl inzwischen eine Vielzahl anderer Übergangsmetall-Katalysatoren<sup>[525–548]</sup> für diese Reaktionen bekannt sind, stellen Gruppe-4-Metall-Komplexe<sup>[549–565]</sup> immer noch die am besten untersuchten Vertreter dar.

Kürzlich publizierte die Arbeitsgruppe um Abu-Omar einen Artikel, in dem sie den Einsatz des dinuklearen Ni(I)-Komplexes  $[\{\text{Ni}(\text{dippe})\}_2(\mu_2\text{-H})_2]$  (dippe = 1,2-Bis(di-*iso*-propylphosphino)ethan) als Katalysator zur Dehydrokupplung von Phenylsilan und Phenylmethylsilan zu Polysilanen beschreiben.<sup>[525]</sup>

In einer Versuchsreihe wurden Lösungen verschiedener Hydrosilane (Triphenylsilan, Triethylsilan, Diphenylmethylsilan, Phenylmethylsilan) mit 5 mol%  $[\text{Ni}_2(\textit{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** für mehrere Tage in refluxierendem *deutero*-Benzol umgesetzt. Anschließend durchgeführte NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass  $[\text{Ni}_2(\textit{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** die Dehydrokupplung der eingesetzten, tertiären Silane unter den gewählten Bedingungen nicht katalysiert (siehe Schema 68), da keine Bildung der entsprechenden Disilane beobachtet werden konnte.



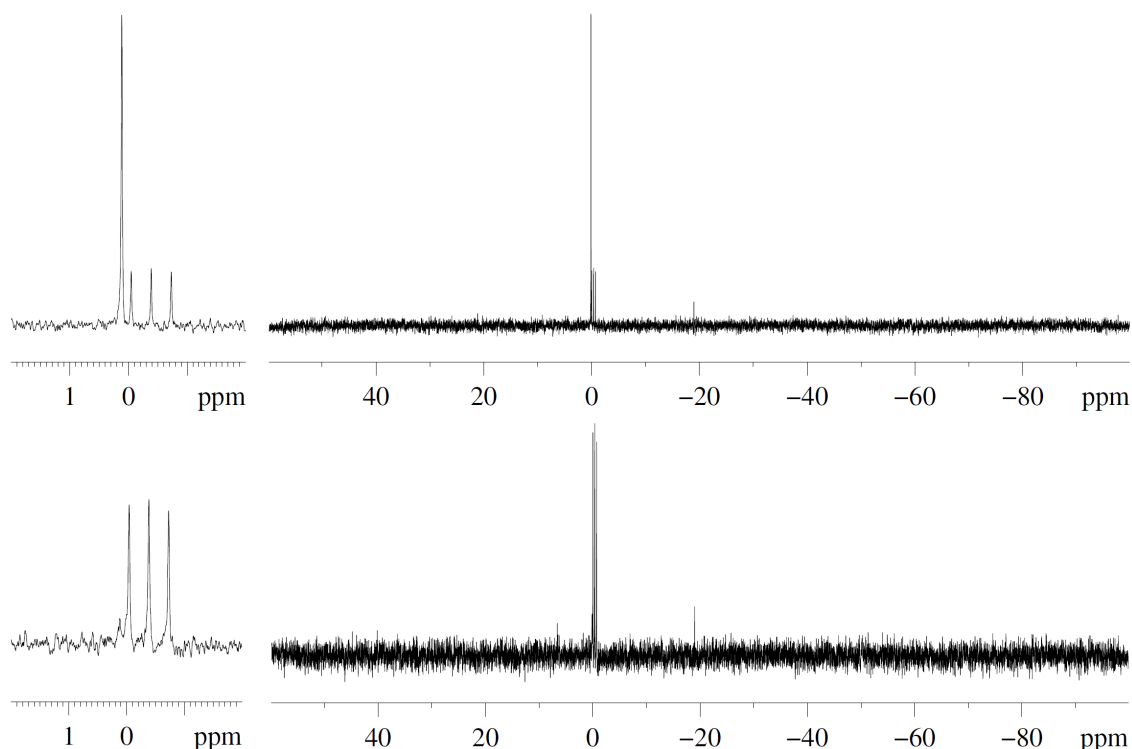
**Schema 68:** Versuchsreihe zur  $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  A katalysierten (5.0 mol%) Dehydrokupplung von Hydrosilanen.  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Ph}$ ;  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Et}$ ;  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}$  und  $\text{R}^3 = \text{Me}$ ;  $\text{R}^1 = \text{Ph}$  und  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Me}$ ;  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}$  und  $\text{R}^3 = \text{H}$ .

Das  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum einer analogen Umsetzung von Diphenylsilan mit 4.97 mol%  $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  A zeigte nach einem Tag Lagerung bei Raumtemperatur drei Resonanzen. Neben der Resonanz des freien Diphenylsilans (-33.5 ppm) und der Resonanz der Bis(silyl)-Verbindung *cis*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{SiHPh}_2)_2]$  **51** (4.7 ppm) wurde eine Siliziumspezies mit einer chemischen Verschiebung von -34.9 ppm detektiert. Es handelt sich vermutlich um 1,1,2,2-Tetraphenyldisilan **53** (siehe Schema 68), da sich in der Literatur eine chemische Verschiebung für die Verbindung von -34.4 ppm findet (THF, mit  $\text{D}_2\text{O}$  für Lock).<sup>[566]</sup> Zusätzlich konnte die Verbindung durch GC-MS-Untersuchungen der Reaktionslösung nachgewiesen werden. Durch die Integration der Silylprotonen-Resonanzen des Diphenylsilans (Singulett bei 5.07 ppm) und der Silylprotonen (Singulett bei 5.47 ppm) des 1,1,2,2-Tetraphenyldisilans, konnte allerdings lediglich ein Umsatz von 6.6 % zum Disilan beobachtet werden. Durch anschließens Erwärmen der Probe für drei Tage auf 80°C stieg die Intensität dieser Resonanz relativ zum Diphenylsilan-Signal und im Silizium-NMR-Spektrum war die Bildung einer weiteren Silizium-Verbindung mit einer chemischen Verschiebung von -2.9 ppm zu sehen, dabei sollte es sich um den *trans*-konfigurierten Nickel-Bis(silyl)-Komplex *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{SiHPh}_2)_2]$  **54** handeln. Das dazugehörige Protonen-NMR-Spektrum zeigt ein Dublett bei 0.97

ppm der *iso*-Propyl-Methylgruppe, ein Septett der *iso*-Propyl-Methin-Einheit bei 5.05 ppm, die Resonanz der Silylprotonen als Singulett bei 5.39 ppm und ein Singulett für die Rückgratprotonen bei 6.47 ppm. Die Integration dieser Signale entspricht den erwarteten Werten. Mit der Bildung des *trans*-konfigurierten Bis(diphenylsilyl)-Komplexes wurde eine Abnahme der Intensitäten des *cis*-konfigurierten Komplexes beobachtet. Vor dem Erwärmen wurden lediglich Spuren des *trans*-Komplexes **54** im Protonen-NMR-Spektrum detektiert, während die Komplexe nach dreitägigem Erwärmen im Verhältnis 4 : 1 (*trans* : *cis*) vorliegen. Der Umsatz der Dehydrokupplung stieg durch das Erwärmen auf lediglich 8.6 % an. Unter den durchgeführten Reaktionsbedingungen zeigte **A** eine vergleichsweise schlechte katalytische Aktivität in der Dehydrokupplung von Diphenylsilan zum korrespondierenden Disilan. Die Umsatzzahl (= TON) dieser Katalyse beträgt 0.864 pro Nickel-Bis(carben)-Fragment. Es liegt die Vermutung nahe, dass die Bildung des *trans*-konfigurierten Bis(silyl)-Komplexes bei erhöhten Temperaturen einen Deaktivierungsschritt für den beobachteten dehydrogenativen Kupplungsprozess darstellt.

### 3.3.7 [Ni<sub>2</sub>(*i*-Pr<sub>2</sub>Im)<sub>4</sub>(COD)] **A**-katalysierte H-D-Isotopen-Austausch-Reaktionen

In dieser Versuchsreihe zeigten verschiedene NMR-Spektren Umsetzung von Triethylsilan mit katalytischen Mengen **A** in *deutero*-Benzol als Lösungsmittel die Bildung einer neuen Spezies in den <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren. Die entstandene Verbindung weist eine Drei-Linien-Resonanz im Silizium-NMR-Spektrum bei -0.4 ppm mit einer Kopplungskonstante von 27.3 Hz auf. Die Intensität dieses Signals nahm im Verlauf der Reaktion stetig zu, während die Intensität der Edukt-Resonanz (0.1 ppm) stetig abnahm. In Abbildung 39 sind zwei <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR Spektren der Reaktion zu verschiedenen Zeitpunkten dargestellt.

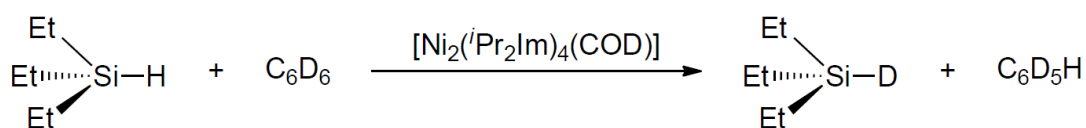


**Abbildung 39:**  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren der  $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  A-katalysierten H-D-Isotopen-Austausch-Reaktion (5.00 mol%). Oben: Spektren zum frühen Zeitpunkt der Katalyse; unten: späterer Zeitpunkt. Links: Ausschnitt des Bereiches der D-SiEt<sub>3</sub>-Resonanz (t,  $^1J_{\text{SiD}} = 27.3$  Hz, -0.4 ppm) und H-SiEt<sub>3</sub> (s, 0.1 ppm) Resonanz; rechts: Übersichtsspektren.

Die Protonenspektren der Reaktion zeigten eine stetige Abnahme der Silylprotonen-Resonanz bei 3.86 ppm die von einer stetigen Zunahme des Restprotonensignals des *deutero*-Benzols begleitet wurde. Die gebildete Verbindung ist *deutero*-Triethylsilan (DSiEt<sub>3</sub>). Dies konnte neben den spektroskopischen Daten durch GC-MS-Untersuchungen nachgewiesen werden. Während HSiEt<sub>3</sub> im Massenspektrum einen  $[\text{M}]^+$ -Molekülionenpeak von 116 m/z aufweist, zeigt DSiEt<sub>3</sub> den Molekülionenpeak bei 117 m/z und andere charakteristische Fragmente, die Deuterium enthalten, waren ebenfalls um eine Massenzahl erhöht.

Der Komplex A katalysiert einen Wasserstoff-Deuterium-Isotopenaustausch von *deutero*-Benzol mit dem Silylproton von Triethylsilan bei Raumtemperatur (siehe

Schema 69). Die Effizienz dieser Reaktion ist bei Raumtemperatur sehr gering, mit 2.03 mol% **A** sind bei 23°C nach 64 Stunden etwa 35 % des Silans deuteriert. Eine längere Reaktionszeit zeigte keinen weiteren Fortschritt der Reaktion, was ein starkes Indiz für die Deaktivierung der katalytischen Spezies ist. Wird die Reaktion mit 5.00 mol% Katalysatorbestückung durchgeführt, so kann nach 44 Stunden, ein höherer Umsatz von etwa 44 % beobachtet werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt neben der Katalysatorbestückung stark von der Temperatur ab, da eine effizientere Katalyse bei erhöhten Temperaturen stattfindet.

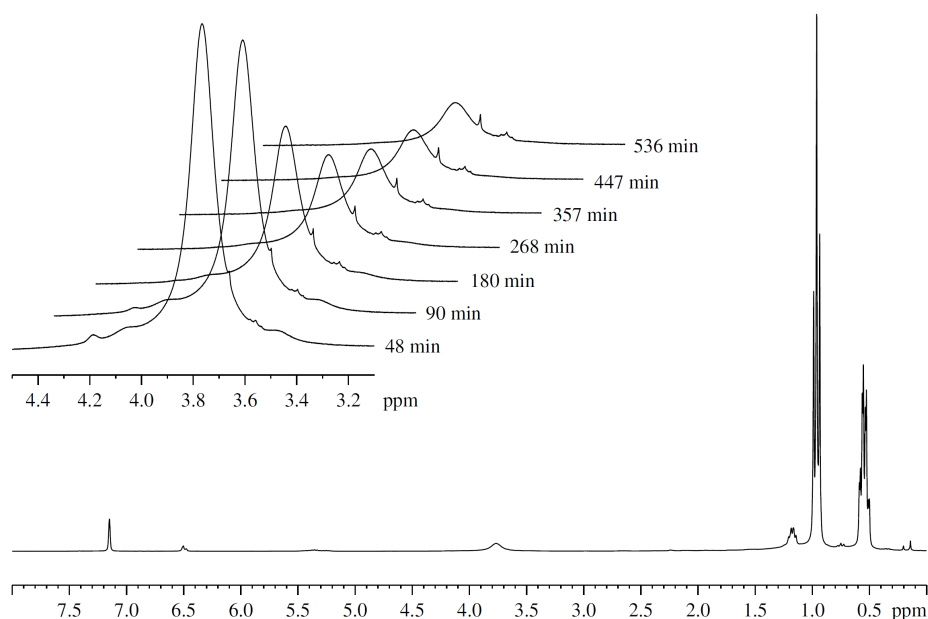


**Schema 69:**  $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  A katalysierte H-D-Austausch-Reaktion von Triethylsilan zu *deutero*-Triethylsilan in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (Reaktionsbedingungen siehe Text).

Sowohl aus Sicht der Grundlagen-Forschung als auch bezüglich ihrer Anwendung herrscht ein reges Interesse an selektiven, katalytischen H/D-Austausch-Prozessen die unter milden oder moderaten Reaktionsbedingungen ablaufen.<sup>[567]</sup> Deuterierte und Tritiierte Verbindungen finden Einsatz in der NMR-Spektroskopie, in der Medizinischen Forschung sowie in der Arzneimittelforschung.<sup>[568]</sup> Isotopen-markierte Verbindungen werden oft bei Untersuchungen von Reaktionsmechanismen, Metabolismen oder für Pharmakinetische Studien verwendet.<sup>[568]</sup> Übergangsmetall-katalysierte H/D-Austausch-Reaktionen werden in der Regel mit  $\text{D}_2$  oder in deuterierten Lösungsmitteln wie *deutero*-Benzol oder -Aceton, in manchen Fällen  $\text{D}_2\text{O}$  oder *deutero*-Methanol unter meist sehr hohen Temperaturen und hohen Katalysatorbestückungen durchgeführt.<sup>[567,569]</sup> Unterschiedliche Ruthenium-, Rhodium- und Iridium-Komplexe zeigten bereits ein vielversprechendes Potential als Katalysatoren für H-D-Isotopen-Austausch-Reaktionen.<sup>[567-577]</sup>

Um die Kinetik dieses katalytischen Prozesses genauer zu untersuchen wurde eine

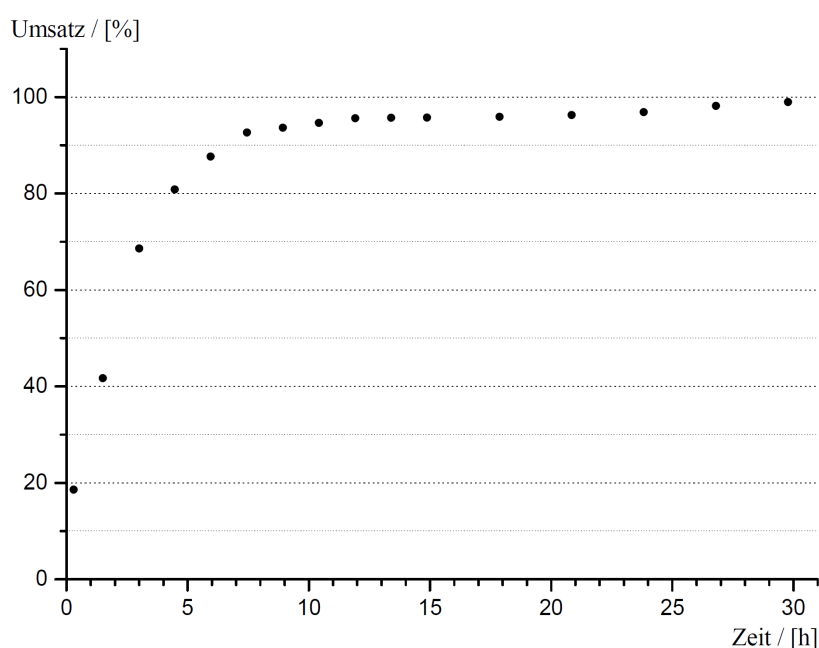
$^1\text{H}$ -NMR-Zeitverlaufsmessung einer Reaktion mit einem Überschuss *deutero*-Benzol (5.0 Äquivalente, entspricht 30.0 Äquivalente Deuterium) bei  $70^\circ\text{C}$  und 2.03 mol% **A** durchgeführt. Die NMR-Spektren zu verschiedenen Zeitpunkten der Reaktion sind in Abbildung 40 dargestellt und in Abbildung 41 findet sich das Umsatz-Zeit-Diagramm dieser Reaktion.



**Abbildung 40:**  $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A**-katalysierte H-D-Isotopen-Austausch-Reaktion (Durchführung im NMR-Rohr mit 5.0 Äquivalente  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $70^\circ\text{C}$ , 2.03 mol% **A**). Oben: Zeitverlaufs- $^1\text{H}$ -NMR-Spektren im Bereich des Silanprotons. Unten: Übersichtsspektrum, 14 Minuten nach Reaktionsbeginn.

Aus dem Umsatz-Reaktionszeit-Diagramm ist zu ersehen, dass nach knapp zwei Stunden 50 % des Silans deuteriert wurden, 90 % Umsatz sind nach knapp sieben Stunden erreicht. Ein quantitativer Umsatz kann auch nach über 30 Stunden nicht beobachtet werden, was mit der stochastischen Verteilung von Wasserstoff und Deuterium im Reaktionsgemisch zusammenhängen kann, da Produkt und Edukte in solchen Reaktionen im Gleichgewicht stehen (sog. Isotopengleichgewicht).<sup>[482]</sup> Aufgrund von Nullpunkts-Energie-Effekten sind H-D-Isotopen-Austausch-Reaktionen

nahezu, aber nicht ganz thermoneutral.<sup>[578]</sup> Dies führt dazu, dass die Lage der Gleichgewichte nicht exakt statistisch bezüglich der Konzentration von Wasserstoff und Deuterium ist.<sup>[578]</sup> Zusätzlich findet man bei derartigen Reaktionen kinetische Isotopen-Effekte.<sup>[578]</sup> Beispielsweise verläuft die Reaktion von *deutero*-Methan mit Wasserstoff langsamer als die Reaktion von Methan mit Deuterium und die Aktivierungsenergie für die Reaktion von <sup>n</sup>Hexan-*d*<sub>12</sub> mit Wasserstoff auf Palladium-Oberflächen ist um etwa 4 kJ·mol<sup>-1</sup> höher als die Reaktion von <sup>n</sup>Hexan mit Deuterium.<sup>[578]</sup>



**Abbildung 41:** Darstellung des Umsatzes in Abhängigkeit zur Reaktionszeit der  $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  A-katalysierte H-D-Isotopen-Austausch-Reaktion (Durchführung im NMR-Rohr mit 5.0 Äquivalente  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 70°C, 2.03 mol% A).

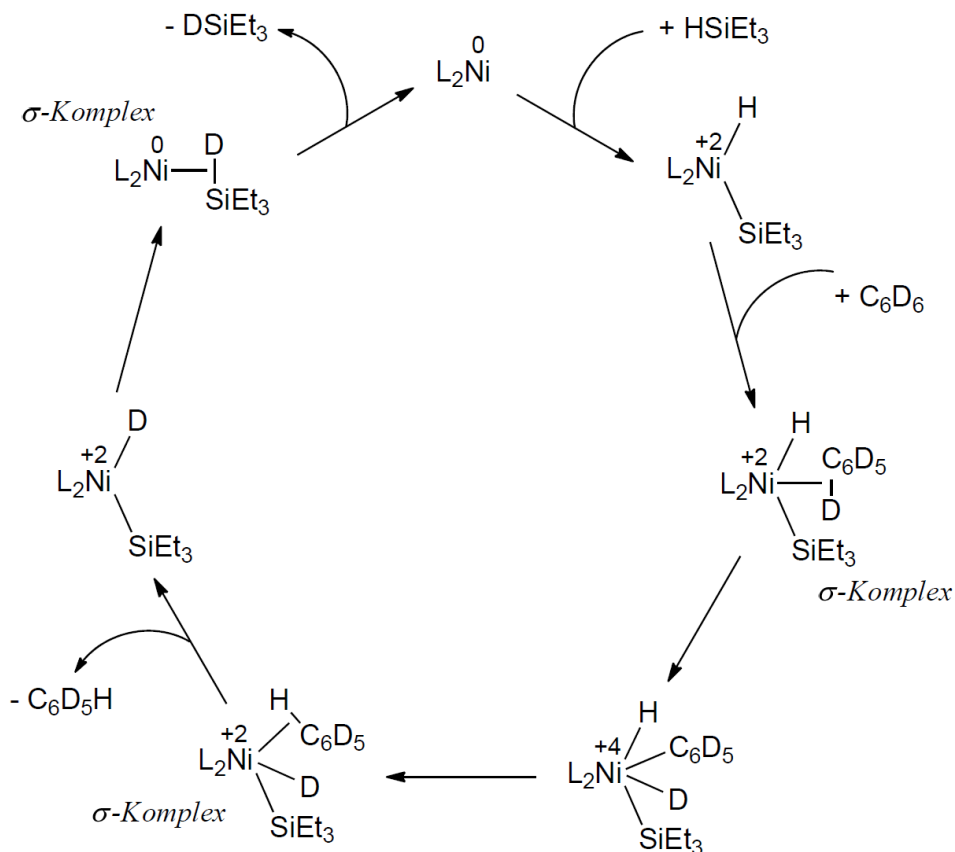
In einem weiteren Experiment wurde die Isotopen-Transfer-Reaktion bei 80°C und 2.00 mol% A durchgeführt, das Triethylsilan destillativ abgetrennt und erneut mit  $\text{C}_6\text{D}_6$  in Anwesenheit von 2.00 mol% A bei 80°C umgesetzt. Nach zweimaligem



Durchlaufen der Katalyse wurde ein Protonen- und ein Deuterium-NMR-Spektrum aufgenommen. Das Protonen-NMR-Spektrum zeigt einen Umsatz von 84.6 % (im Vergleich zur gemittelten Integration der CH<sub>2</sub>- und CH<sub>3</sub>-Resonanzen). Im <sup>2</sup>D{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum finden sich neben dem Singulett des Silyl-Deuteriumatoms (3.88, <sup>1</sup>J<sub>SiD</sub> = 27.3 Hz) ebenfalls Resonanzen, die im charakteristischen Methyl-Bereich bei 0.90 ppm (CH<sub>2</sub>D) und Methylen-Bereich bei 0.47 ppm (CHD) liegen. Das Integrationsverhältnis dieser Resonanzen beträgt 0.94 : 1.02 : 1.00 (0.47, 0.90 und 3.88 ppm).

Diese Isotopen-Austausch-Reaktion von HSiEt<sub>3</sub> zu DSiEt<sub>3</sub> mit *deutero*-Benzol als Deuteriumquelle kann prinzipiell über verschiedene Mechanismen ablaufen. Aus sterischen und energetischen Gründen kann ein Mechanismus (dargestellt in Schema 70) der über eine zeitgleiche oxidative Addition der Si-H- und C-D-Bindung, unter Ausbildung einer Nickel(IV)-Spezies, mit anschließender reduktiven Eliminierung, stattfindet, höchstwahrscheinlich ausgeschlossen werden.

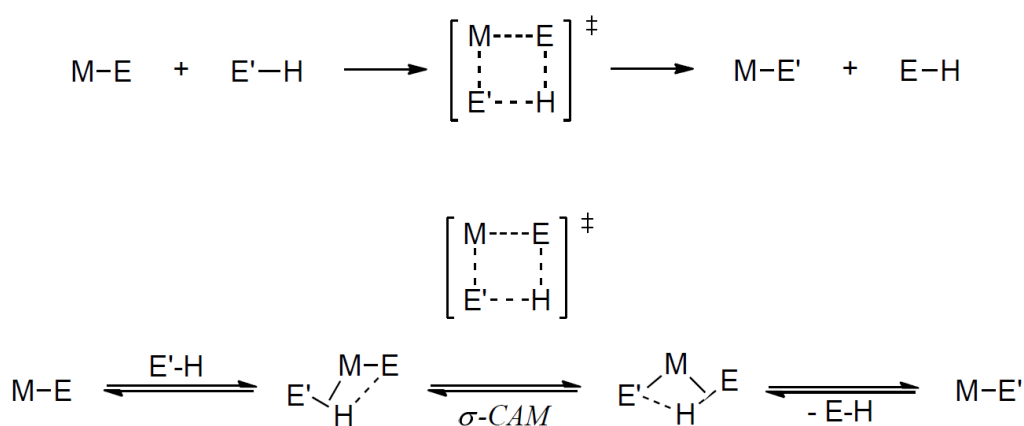
Der gezeigte Mechanismus besteht aus der oxidativen Addition des tertiären Silans an das {Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>}-Komplexfragment, wobei sich die Oxidationsstufe des Nickels von 0 auf +2 ändert, die von einer oxidativen Addition des *deutero*-Benzols unter Ausbildung einer hexa-koordinierten Nickel(IV)-Spezies gefolgt wird. Durch anschließende reduktive Eliminierung des C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>H und des *deutero*-Silans wird das katalytisch aktive Nickel(0)-Bis(carben)-Komplexfragment {Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>} regeneriert.



**Schema 70:** Metathesereaktion bestehend aus oxidativer Addition und anschließender reduktiver Eliminierung.

Dieser Mechanismus ist unwahrscheinlich, da die Oxidationsstufe +4 für Nickel-Komplexe im Vergleich zu Palladium- und Platin-Komplexen wesentlich seltener beobachtet wird.<sup>[579]</sup> Ni(IV)-Verbindungen sind äußerst reaktiv, sehr starke Oxidationsmittel und können z. B. durch Fluorieren von Nickel unter strikt wasserfreien Bedingungen dargestellt werden können.<sup>[579–590]</sup> Eine C-D-Bindungsspaltung die der Si-H-Aktivierung vorausgeht ist unwahrscheinlich, da eine Bindungsinsertion von Nickel-Bis(carben)-Fragmenten in C-H- bzw. C-D-Bindungen bisher unter verschiedensten Bedingungen nicht beobachtet wurde. Eine reduktive Eliminierung des *deutero*-Silans, die der reduktiven Eliminierung von  $C_6D_5H$  vorausgeht erscheint ebenfalls unwahrscheinlich.

Wesentlich wahrscheinlicher ist ein  $\sigma$ -Bindungsmetathese-Mechanismus oder ein  $\sigma$ -Komplex-vermittelter Mechanismus (=  $\sigma$ -CAM-Mechanismus), bei denen formal durch die Ausbildung eines Vierzentren-Übergangszustandes die Oxidationszahl des Übergangsmetalls unverändert bleibt.<sup>[482]</sup> Der Unterschied zwischen beiden Mechanismen besteht darin, dass der  $\sigma$ -Bindungsmetathese-Mechanismus typischerweise durch einen Vierzentren-Übergangszustand dargestellt wird (vgl. Schema 71), während beim  $\sigma$ -CAM-Mechanismus diskrete  $\sigma$ -Komplexe als Intermediate auftreten (siehe Schema 71).



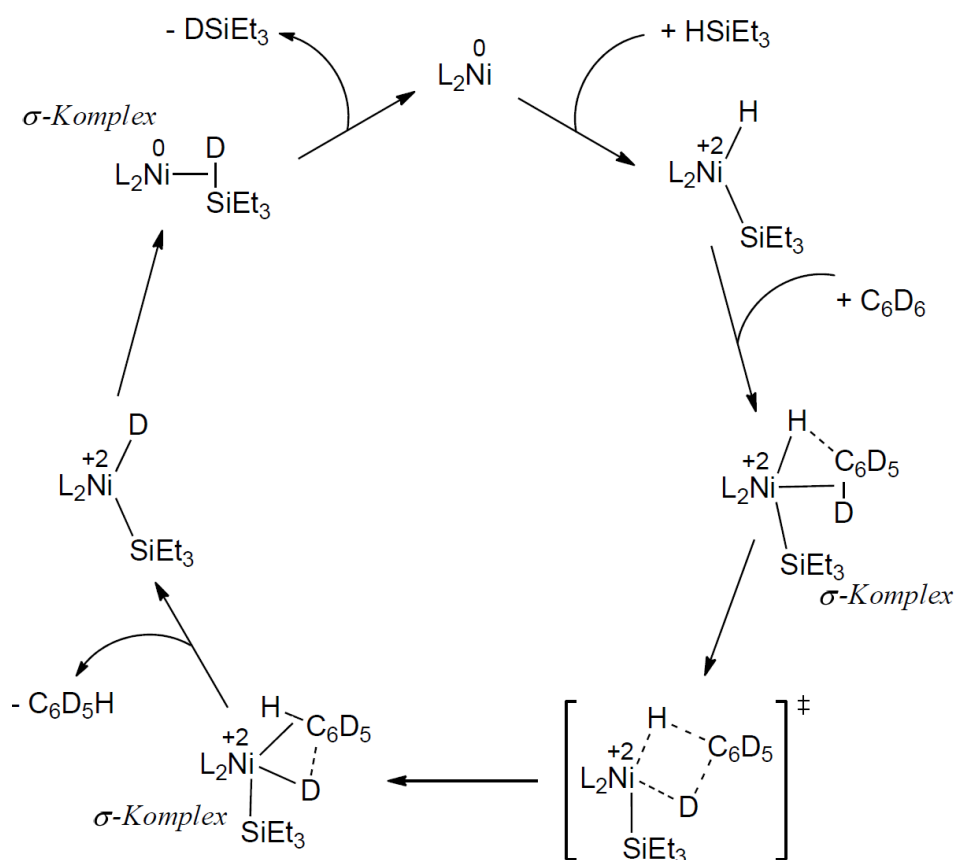
**Schema 71:** Oben: Allgemeine Formulierung einer  $\sigma$ -Metathese. Unten: Allgemeine Formulierung eines  $\sigma$ -Komplex-vermittelten-Mechanismus. mit M = Übergangsmetall-Komplexfragment, E und E' = Hauptgruppen-Verbindungsfragment wie z. B. CR<sub>3</sub>, SiR<sub>3</sub>, BR<sub>2</sub> oder H.

Isotopen-Austausch-Phänomene werden in der Literatur häufig als entscheidender Beweis für das Vorliegen von  $\sigma$ -Komplexen erbracht.<sup>[482]</sup>

In Schema 72 ist ein  $\sigma$ -CAM-Mechanismus für die A-vermittelte Isotopen-Austausch-Reaktion von Triethylsilan mit *deutero*-Benzol dargestellt. Dieser Mechanismus kommt unter Formulierung eines Vierzentren-Übergangszustandes, ohne die intermediäre Bildung einer Nickel(IV)-Verbindung aus. Das Nickelatom durchläuft während des Katalyse-Zyklus die Oxidationsstufen +2 und 0, was konform mit allen

vorhergehenden Untersuchungen an Nickel-Bis(carben)-Systemen der Arbeitsgruppe ist.

Die Formulierung dieses Zyklus ist spekulativ, eine genaue Untersuchung des katalytischen Prozesses kann wohl nur mit Hilfe von aufwendigen quantenchemischen Rechnungen durchgeführt werden. Derartige Untersuchungen an anderen Systemen zeigten, dass solche Analysen extrem umfangreich und komplex sind und in der Regel  $\sigma$ -CAM-Schritte,  $\sigma$ -Bindungsrotationen sowie  $\eta^2$ -Benzol-Komplexe enthalten. [482,591-593]



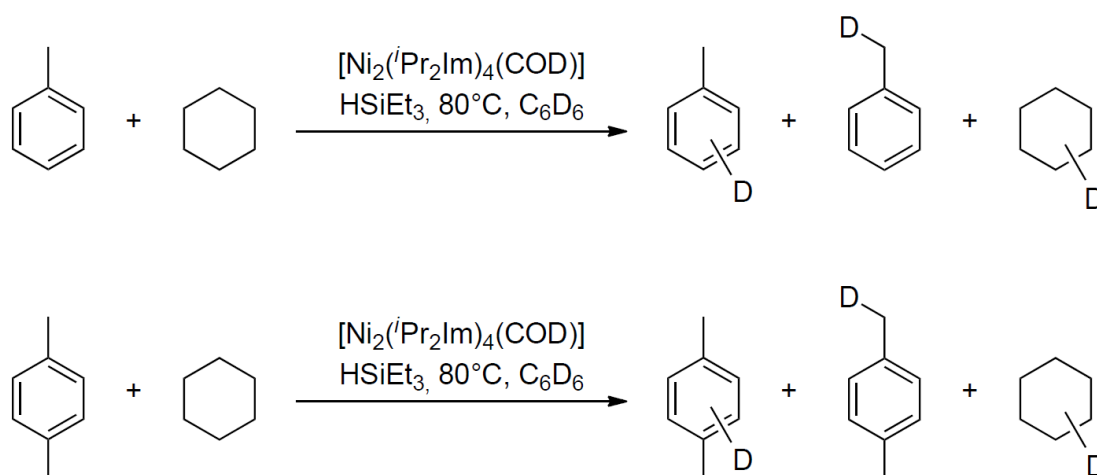
**Schema 72:** Posutlierter Mechanismus der H-D-Isotopen-Austausch-Reaktion bestehend aus oxidativen Additions-Schritten,  $\sigma$ -Komplex-vermittelter Metathese und anschließenden reduktiven Eliminierungs-Schritten.

Der vorgestellte katalytische Prozess enthält Si-H- und C-H-Bindungsaktivierungsschritte. Stöchiometrische C-H-Bindungsaktivierungsreaktionen durch Nickelverbindungen und die Anwendung in katalytischen Transformationen sind bekannt.<sup>[594-596]</sup> Typische Metall-Komplexe, die zur C-H-Aktivierung genutzt werden, sind Komplexe des Rhodiums, Iridiums, Rutheniums, Palladiums und Platins. Das Forschungsgebiet der selektiven Funktionalisierung von C-H-Bindungen wurde unter anderem 2010 in einem Sonderheft von *Chemical Reviews* thematisiert.<sup>[594-613]</sup>

In Anlehnung an zwei Publikationen, die aus einer Kooperation der Gruppen um Leitner und Milstein resultierten,<sup>[567,569]</sup> wurde die Aktivität des vorgestellten H-D-Austausch-Prozesses zwischen C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> und HSiEt<sub>3</sub> in Transfer-Deuterierungsreaktionen auf andere Substrate untersucht. Die Autoren dieser Arbeiten berichteten über effektive katalytische H-D-Austausch-Reaktionen unter moderaten Bedingungen zwischen D<sub>2</sub>O<sup>[569]</sup> bzw. C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>,<sup>[567,569]</sup> die sie als Deuteriumquellen nutzten, und verschiedenen aromatischen Verbindungen. Als Katalysator für diese Transformationen wurde der Ru-PNP-Pincer-Komplex [Ru(dtbpmp)( $\eta^2$ -H<sub>2</sub>)(H)<sub>2</sub>] (mit dtbpmp = 2,6-Bis((di-*tert*-butylphosphino) methyl)pyridin) eingesetzt.<sup>[567,569]</sup> Begleitend durchgeführte DFT-Rechnungen zeigten, dass der Schlüsselschritt für die Austauschprozesse eine  $\sigma$ -Bindungsmetathese war.<sup>[567,569]</sup>

In einer Versuchsreihe wurden die Deuterium-Transfer-Reaktionen von C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (5.7 Äq) auf Toluol (1.0 Äq.) bzw. *p*-Xylol (1.0 Äq.) in Gegenwart von Cyclohexan, katalysiert durch [Ni<sub>2</sub>(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>4</sub>(COD)] **A** (0.95 mol%) und HSiEt<sub>3</sub> als Kokatalysator (6.28 mol%), auf Selektivität und Effizienz untersucht. Die Proben wurden dazu auf 80°C erhitzt und in regelmäßigen Zeitabständen wurden Protonen-NMR-Spektren aufgenommen. Die Spektren zeigten, dass die Reaktionen unter diesen durchgeführten Bedingungen sehr langsam ablaufen. In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren konnte ein kontinuierliches Ansteigen des Benzol-Restprotonensignals und eine Verringerung der Signalintensitäten der restlichen Resonanzen beobachtet werden. Nachdem die Proben für insgesamt zwei Monate erhitzt wurden und keine Veränderung der Intensitäten der Protonenresonanzen mehr zu beobachten war (De-

aktivierung des Katalysators), wurden Deuterium-NMR-Spektren aufgenommen. Diese Spektren zeigten, dass der Deuterium-Übertrag unselektiv auf alle Positionen der Substrate, des Cyclohexans und des Triethylsilans stattfand. Neben den Deuterium-Resonanzen des jeweiligen Arylkerns konnten ebenfalls Resonanzen im Bereich der Benzylpositionen und Cyclohexylpositionen, sowie der Ethylgruppen des Silans und des Silyl-Deuteriums beobachtet werden (siehe Schema 73). Dies implementiert, dass der Isotopen-Austausch unselektiv an Wasserstoffatomen die an  $sp^2$ -Aryl-Kohlenstoffatomen,  $sp^3$ -Benzyl-Kohlenstoffatomen,  $sp^3$ -Alkyl-Kohlenstoffatomen und Siliziumatomen gebunden sind, stattfindet.



**Schema 73:** Transfer-Deuterierung von Toluol bzw. *p*-Xylol in Gegenwart von Cyclohexan mit *deutero*-Benzol als Deuteriumquelle. Reaktionsbedingungen: 0.95 mol%  $[Ni_2(iPr_2Im)_4(COD)]$  A, 6.28 mol%  $Et_3SiH$ , 5.67 Äq.  $C_6D_6$ ,  $80^\circ C$ .

### 3.3.8 Übergangsmetall-katalysierte Hydrosilylierungsreaktionen

Die im Moment wohl ausführlichste Übersicht über verschiedene Aspekte von Hydrosilylierungsreaktionen (im Englischen „hydrosilylation“ oder „hydrosilation“) ist die Neuauflage des Buches „Hydrosilylation - A Comprehensive Review on Recent Advances“ von Bogdan Marciniak<sup>[426]</sup> aus dem Jahr 2009.<sup>[411,417,420,424,425,450,614–627]</sup>

Unter Hydrosilylierungen versteht man im Allgemeinen die Additionsreaktionen von organischen und anorganischen Hydrosilanen auf Mehrfachbindungen ungesättigter Substrate.<sup>[426]</sup> Diese Mehrfachbindungen umfassen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppel- und Dreifachbindungen, Heteroatom-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen (z. B. C-O und C-N) sowie Heteroatom-Heteroatom-Mehrfachbindungen (z. B. N-N und N-O).<sup>[426]</sup>

Hydrosilylierungsreaktionen sind nicht nur essentielle Reaktionen in der Organosilizium-Chemie, sondern finden ebenfalls Einsatz in der Organischen Chemie (z. B. durch anschließende Silaetherspaltung zum Alkohol), sowie in der Dendrimer- und Polymer-Chemie.<sup>[426,628]</sup> Die Vielzahl von bekannten Katalysatoren und die breite Substratvielfalt beeinflussen die Regio- und Stereoselektivitäten, einschließlich der Enantioselektivitäten dieser Additionsreaktionen.<sup>[426,628]</sup>

Das erste Beispiel einer Hydrosilylierungsreaktion von Sommer *et al.* stammt aus dem Jahr 1947.<sup>[629]</sup> In dieser Arbeit beschreiben die Autoren die Reaktion zwischen 1-Octen und Trichlorsilan in Gegenwart von Diacetylperoxid. Zehn Jahre später, 1957, entdeckten Speier *et al.*, dass Hexachloroplatinsäure eine geeignete Vorläuferverbindung eines Platin-Katalysators für Hydrosilylierungsreaktionen ist.<sup>[630]</sup> Diese Arbeit stellt den Grundstein für Übergangsmetall-katalysierte Hydrosilylierungsreaktionen dar. Bis heute wurden hunderte von  $d^8$ -Pt(II)- und  $d^{10}$ -Pt(0)-Komplexe als Katalysatoren in der Hydrosilylierung eingesetzt.<sup>[426]</sup> Der sogenannte „Speier-Katalysator“ (Hexachloroplatinsäure in *iso*-Propanol) ist neben dem „Karsted-Katalysator“ ( $[\text{Pt}\{(\text{CH}_2\text{CHSiMe}_2)_2\text{O}\}]_3$ ) dabei wohl der am meist-verwendete Katalysator.<sup>[631]</sup>

Der Einsatz von Nickel-Komplexen als Katalysatoren in diesen Reaktionen ist überaus selten, verglichen mit Komplexen anderer Metalle wie Platin, Rhodium und

Iridium.<sup>[480]</sup> Man kennt allerdings vereinzelt Nickel-Katalysatoren, welche für Hydrosilylierungen von Olefinen,<sup>[447,632–642]</sup> Alkinen<sup>[449,643–645]</sup>,  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden,<sup>[646,647]</sup> Aldehyden<sup>[480,648]</sup> und Ketonen<sup>[480,648]</sup> genutzt werden.

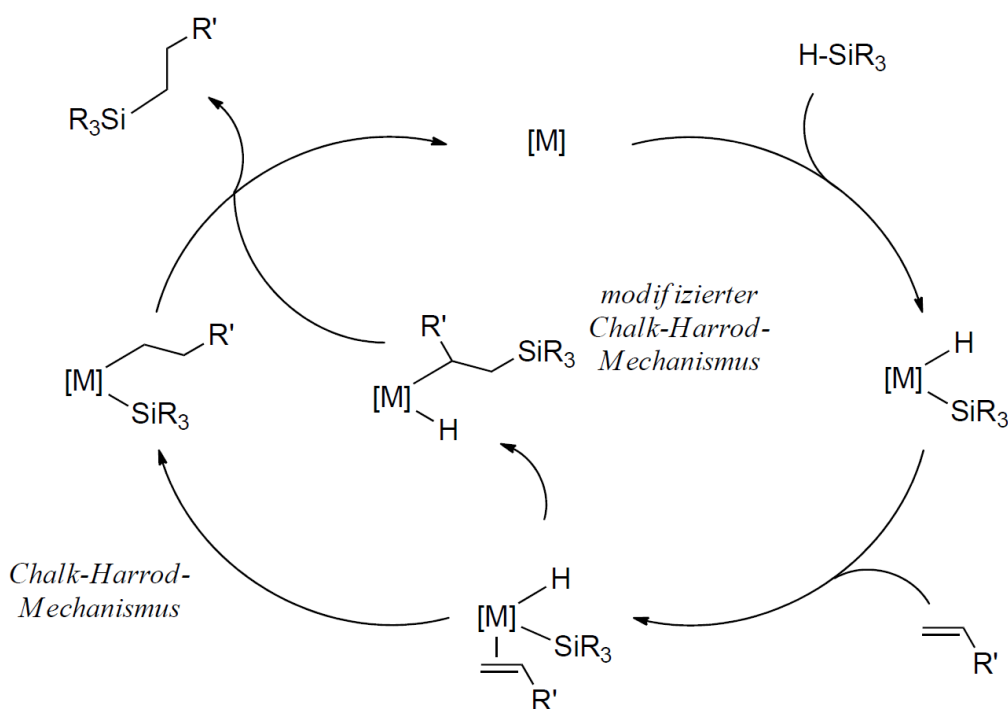
### 3.3.9 Mechanistische Aspekte von Übergangsmetall-katalysierten Hydrosilylierungsreaktionen

Abhängig von der Wahl des Katalysators und der Substrate können Übergangsmetall-katalysierte Hydrosilylierungsreaktionen über verschiedene Mechanismen ablaufen.<sup>[426]</sup> Späte Übergangsmetalle katalysieren die Hydrosilylierungsreaktion von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen über oxidative Additionsschritte, meist unter Bildung von Hydrido-Silyl-Komplexen, während für frühe Übergangsmetalle ein  $\sigma$ -Bindungsmetathese-Mechanismus zur Knüpfung der Si-C-Bindung führt.<sup>[426]</sup> In der Literatur findet sich eine Vielzahl von Untersuchungen dieser Mechanismen.

Chalk und Harrod postulierten 1965 erstmals einen Mechanismus für Hydrosilylierungsreaktionen von Olefinen (siehe Schema 74).<sup>[649]</sup> Der vorgeschlagene Mechanismus wurde in der Literatur für einige Zeit generalisiert und liefert eine qualitativ rationelle Begründung für das Auftreten dieser Reaktionen.<sup>[426]</sup> Spätere Untersuchungen zeigten, dass die reduktive Eliminierung von Alkylsilanen aus verschiedenen Alkyl-Silyl-Metall-Komplexen in stöchiometrischen Reaktionen schwer nachzuvollziehen waren. Deshalb wurde gute 10 Jahre nach der „Einführung“ des konventionellen Chalk-Harrod-Mechanismus ein modifizierter Mechanismus postuliert, der ebenfalls in Schema 74 dargestellt ist.<sup>[650]</sup> Der Unterschied beider Mechanismen liegt in der Insertion der olefinischen Doppelbindung. Während aus der Insertion in die Nickel-Wasserstoff-Bindung im Falle des klassischen Chalk-Harrod-Mechanismus ein Alkyl-Silyl-Metall-Komplex entsteht, der reduktiv Alkylsilan eliminiert, inseriert das Olefin im Falle des modifizierten Mechanismus in die Metall-Silizium-Bindung, wobei ein Alkyl-Hydrido-Metall-Komplex entsteht, der



formal ein Alkyl reaktiv eliminiert. Quantenchemische Berechnungen sowie experimentelle Untersuchungen an verschiedenen Systemen belegten in der nachfolgenden Zeit die Richtigkeit beider Mechanismen, abhängig vom Metall-Komplex und den Substraten.<sup>[426,651]</sup> Verschiedene andere Varianten von Chalk-Harrod-Mechanismen, die zu einer *syn*-Addition der Si-H-Bindung an das ungesättigte Substrat über eine „inner sphere“-Mechanismus führen,<sup>[628,652]</sup> wurden von Duckett und Perutz 1992 diskutiert.<sup>[653]</sup>



**Schema 74:** Chalk-Harrod-Mechanismus und modifizierter Chalk-Harrod-Mechanismus für Hydrosilylierung von Vinylderivaten (mit  $[M]$  = katalytisch aktives Übergangsmetallfragment und  $R, R'$  = beliebiger Substituent).

Die Untersuchungen zu Mechanismen von Hydrosilylierungsreaktionen sind noch nicht abgeschlossen. In der aktuellen Literatur finden sich regelmäßig neue Beiträge zu diesem Thema. Eine ausführliche Darlegung aller mechanistischen Aspekte übersteigt den Rahmen der vorliegenden Arbeit. Es sei an dieser Stelle noch angemerkt,

dass sich aktuell viele Studien mit Silylen-Intermediaten in Hydrosilylierungsreaktionen, die durch doppelte Si-H-Bindungsaktivierung entstehen, und dem damit verbundenen sogenannten Glaser-Tilley-Mechanismus befassen.<sup>[426,628,654–663]</sup>

### 3.3.10 $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ A-katalysierte Hydrosilylierungsreaktionen

Dr. Thomas Schaub illustrierte anhand von zwei Beispielen, im Rahmen seiner Doktorarbeit<sup>[490]</sup> in der Arbeitsgruppe, dass  $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  A Hydrosilylierungsreaktionen katalysieren kann. Er zeigte in dieser Arbeit, dass die Hydrosilylierung von Diphenylacetylen mit Dimethylphenylsilan unter Verwendung von 6 mol% A als Katalysator bei Raumtemperatur innerhalb von acht Stunden zu einem quantitativen Umsatz zu 1-Dimethylphenylsilyl-1,2-diphenylethen führt. Des Weiteren zeigte er, dass die Reaktion von Acetophenon mit Dimethylphenylsilan ebenfalls unter Verwendung von 6 mol% A nach zehn Stunden bei 80°C einen vollständigen Umsatz zum resultierenden Silaether als Stereoisomeren-Gemisch liefert.

Im Rahmen dieser Arbeit werden im Folgenden aufbauende, systematische Untersuchungen zu A-katalysierten Hydrosilylierungsreaktion verschiedener Substrate besprochen.

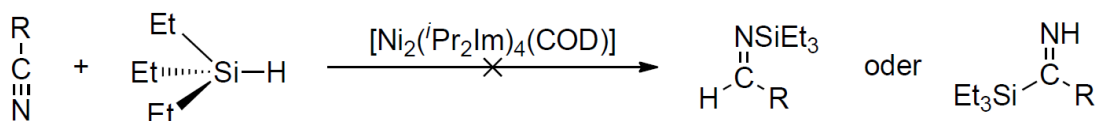
Dazu wurden in einer ersten Versuchsreihe verschiedene Substrate mit Triethylsilan in Anwesenheit von katalytischen Mengen A in  $\text{C}_6\text{D}_6$  umgesetzt. In Kapitel 3.3.7 wurden die H-D-Isotopenaustausch-Reaktionen zwischen Triethylsilan und *deutero*-Benzol besprochen. Der Einsatz von Triethylsilan in den vorgestellten Hydrosilylierungsreaktionen erschien im Kontext einer möglichen Deuterium-Übertragung auf die umgesetzten, ungesättigten Substrate von besonderem Interesse. Eine Übersicht zu dieser Versuchsreihe findet sich in Tabelle 11.

**Tabelle 11:** Versuchsreihe zu **A**-katalysierten Hydrosilylierungsreaktionen verschiedener ungesättigter Substrate mit Triethylsilan in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (r.t. = Raumtemperatur).

Substrat (Produkt)	Katalysatorbestückung / [mol%]	T / [°C]	Zeit / [h]	Umsatz / [%]
Benzylcyanid	0.68	80	120	0
Benzonitril	0.68	80	120	0
Azobenzol	0.68	r.t.	24	0
Azobenzol ( <b>57</b> )	0.68	80	48	quantitativ
Benzaldehyd	2.28	r.t.	24	0
Benzaldehyd ( <b>58</b> )	2.28	80	72	quantitativ
Aceton ( <b>59</b> )	2.28	r.t.	24	18.2
Aceton ( <b>59</b> )	2.28	80	5	quantitativ
Acetophenon	2.28	r.t.	24	0
Acetophenon ( <b>60</b> )	2.28	80	72	quantitativ
Benzophenon	2.28	r.t.	24	0
Benzophenon ( <b>61</b> )	2.28	80	72	quantitativ
2-Butin ( <b>62</b> )	2.28	r.t.	16	quantitativ
Tolan	2.28	r.t.	24	0
Tolan ( <b>63</b> )	2.28	80	48	42.0

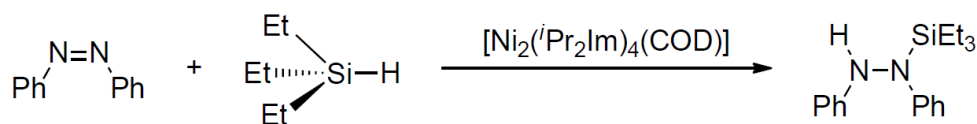
Alle durchgeführten Versuche organische Nitrile mit Triethylsilan in Gegenwart von **A** zu hydrosilylieren scheiterten. Dazu wurden Benzylcyanid bzw. Benzonitril je mit einem und zwei Äquivalenten Triethylsilan in Anwesenheit von 0.68 mol% **A** in refluxierendem *deutero*-Benzol umgesetzt. Als nach fünf Tagen kein Umsatz des Alkyl- bzw. Arylcyanids zu den entsprechenden Produkten einer Hydrosilylierung zu erkennen war, wurden die Versuche abgebrochen (siehe Schema 75). Es kann darüber spekuliert werden, ob die Reaktionen der Nitrile mit **A** das katalytisch

aktive Nickel-Bis(carben)-Fragment  $\{\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\}$  durch eine irreversible oxidative Addition der C-C-Bindung,<sup>[107]</sup> wie sie in der Einleitung vorgestellt wurde, deaktiviert. In diesem Kontext ist es erwähnenswert, dass anhand der NMR-Spektren der vier Umsetzungen ebenfalls keine H-D-Isotopenaustauschreaktion zwischen  $\text{C}_6\text{D}_6$  und Triethylsilan (siehe oben) beobachtet werden konnte.



**Schema 75:** Umsetzung von organischen Nitrile mit Triethylsilan in Anwesenheit von  $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A**. Reaktionsbedingungen: 0.68 mol% **A**,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $80^\circ\text{C}$ , fünf Tage.

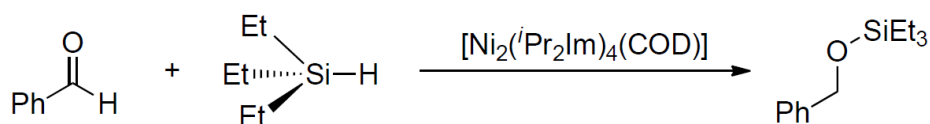
Der Nickel-Komplex  $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** katalysiert die Hydrosilylierungsreaktion von Azobenzol mit Triethylsilan (siehe Schema 76). In einem Experiment wurden dazu Azobenzol und Triethylsilan (1:1) mit einer Katalysatorbestückung von 0.68 mol% in  $\text{C}_6\text{D}_6$  umgesetzt. Die Umsetzung zeigte nach einem Tag Lagerung bei Raumtemperatur keine Bildung eines Hydrosilylierungsprodukts. Nach anschließendem Erwärmen der Probe auf  $80^\circ\text{C}$  wurde nach 48 Stunden NMR-spektroskopisch ein quantitativer Umsatz zu 1,2-Diphenyl-1-triethylsilyl-hydrazin **57** beobachtet.



**Schema 76:**  $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  A-katalysierte (0.68 mol%) Hydrosilylierung von Azobenzol mit Triethylsilan. Reaktionsbedingungen:  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $80^\circ\text{C}$ , quantitativer Umsatz zu 1,2-Diphenyl-1-triethylsilyl-hydrazin  $\{(\text{Ph})(\text{H})\text{N-N}(\text{Ph})(\text{SiEt}_3)\}$  **57** nach spätestens 48 Stunden.

**A** eignet sich als Katalysator zur Hydrosilylierung  $\text{C}=\text{O}$ -Doppelbindungen von Aldehyden und Ketonen. Alle durchgeführten Reaktionen zeigten dabei die chemoselektive Addition des Silylrestes an das Sauerstoffatom der Carbonylfunktion.

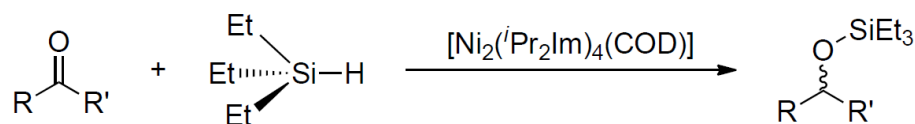
Die Reaktion von Benzaldehyd mit Triethylsilan (1:1) in Anwesenheit von 2.28 mol% **A** lieferte nach spätestens 72 Stunden bei  $80^\circ\text{C}$  einen quantitativen Umsatz zum Benzyl-(triethylsilyl)-ether (siehe Schema 77). Eine Hydrosilylierungsreaktion bei Raumtemperatur konnte nicht beobachtet werden. Die Integration im Protonenspektrum des auf die Doppelbindung addierten Protons (s, bei 4.70 ppm) beträgt lediglich 79.0 % des erwarteten Wertes. Daraus lässt sich schließen das teilweise Deuterium-Übertragung unter den durchgeführten Reaktionsbedingungen stattfand.



**Schema 77:**  $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  A-katalysierte (2.28 mol%) Hydrosilylierung von Benzaldehyd mit Triethylsilan. Reaktionsbedingungen:  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $80^\circ\text{C}$ , quantitativer Umsatz zu Benzyl-(triethylsilyl)-ether  $\{\text{PhCH}_2\text{OSiEt}_3\}$  **58** nach spätestens 72 Stunden.

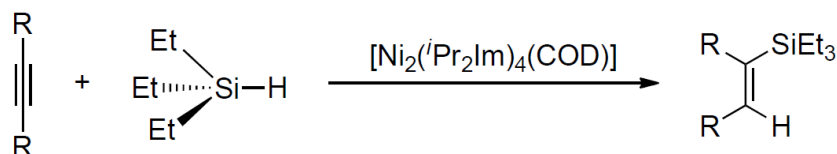
Analog zur katalytischen Aktivität von **A** in der Hydrosilylierung von Benzaldehyd,

konnte eine katalytische Aktivität in den durchgeführten Hydrosilylierungsreaktionen von Ketonen mit Triethylsilan beobachtet werden. Dabei wurden verschiedene Ketone (Aceton, Acetophenon und Benzophenon) mit Triethylsilan (1:1) in Gegenwart von 2.28 mol% **A** zunächst bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach 24 Stunden Lagerung der Reaktionslösungen wurde für die Aceton-Umsetzung ein Umsatz von 18.2 % zu Dimethylmethoxytriethylsilan {Me<sub>2</sub>HCOSiEt<sub>3</sub>} **59** beobachtet, während in den anderen Umsetzungen bei Raumtemperatur NMR-spektroskopisch keine Bildung der Hydrosilylierungsprodukte beobachtet werden konnte. Die Reaktionen verliefen quantitativ zu den Produkten der Hydrosilylierung bei 80°C. Vollständige Reaktionen zu Dimethylmethoxytriethylsilan {Me<sub>2</sub>HCOSiEt<sub>3</sub>} **59**, Triethyl(1-phenylethoxy)silan {PhMeHCOSiEt<sub>3</sub>} **60** und Diphenylmethoxytriethylsilan {Ph<sub>2</sub>HCOSiEt<sub>3</sub>} **61** wurden nach spätestens fünf Stunden im Falle der Aceton-Reaktion bzw. nach spätestens 72 Stunden im Falle der Reaktionen mit Acetophenon und Benzophenon beobachtet. Die Reaktion von Acetophenon mit Triethylsilan lieferte ein Stereoisomerengemisch. Während die Hydrosilylierungsreaktion von Aceton analog zu der Umsetzung mit Benzaldehyd partielle Deuteriosilylierung zeigte, die Integration des auf die Doppelbindung addierten Protons (s, bei 4.70 ppm) betrug 79.0 %, konnte für die anderen Ketone keine Deuteriosilylierung beobachtet werden.



**Schema 78:**  $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  A-katalysierte Hydrosilylierung (2.28 mol%) von Ketonen (R = R' = Me: Aceton, R = Me und R' = Ph: Acetophenon, R = R' = Ph: Benzophenon) mit Triethylsilan zu den Silaethern (Dimethylmethoxytriethylsilan  $\{\text{Me}_2\text{HCOSiEt}_3\}$  **59**, Triethyl(1-phenylethoxy)silan  $\{\text{PhMeHCOSiEt}_3\}$  **60** und Diphenylmethoxytriethylsilan  $\{\text{Ph}_2\text{HCOSiEt}_3\}$  **61**) bei 80°C in  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Quantitativer Umsatz nach spätestens 5 Stunden (**59**) bzw. 72 Stunden (**60** und **61**).

Bei A-katalysierten (2.28 mol%) Hydrosilylierungsreaktionen von den Alkinen 2-Butin und Tolan mit Triethylsilan wurden chemo- und stereoselektiv die E-konfigurierten Alkene Triethyl-[(1E)-1-methyl-1-propen-1-yl]-silan  $\{\text{E}-(\text{Me})(\text{H})\text{C}=\text{C}(\text{Me})(\text{SiEt}_3)\}$  **62** und (E)-(1,2-Diphenylethenyl)-triethylsilan  $\{\text{E}-(\text{Ph})(\text{H})\text{C}=\text{C}(\text{Ph})(\text{SiEt}_3)\}$  **63** gebildet (siehe Schema 79). Die katalytische Aktivität von A zeigt in diesen Reaktionen eine sehr starke Abhängigkeit von den Substraten. Während die Reaktion von 2-Butin nach 16 Stunden bei Raumtemperatur einen vollständigen Umsatz zum Hydrosilylierungsprodukt zeigte, konnte für die Reaktion von Tolan mit Triethylsilan nach 24 Stunden bei Raumtemperatur kein Umsatz beobachtet werden. Nachdem die Umsetzung anschließend für 48 Stunden auf 80°C erwärmt wurde, zeigten die NMR-Spektren einen Umsatz von 42.0 %. Die Integration des addierten Protons für Verbindung **62** (quart quart bei 5.86 ppm) beträgt 80.8 % und für Verbindung **63** (s bei 5.75 ppm) 98.0 %. Umsetzungen von 2-Butin und Tolan mit einem zweifachen Überschuss Triethylsilan führten selbst nach zweitägigem Erwärmen auf 80°C nicht zur Bildung von doppelt-silylierten Verbindungen, allerdings war in beiden Fällen ein H-D-Isotopenaustausch des überschüssigen Triethylsilans mit *deutero*-Benzol feststellbar.

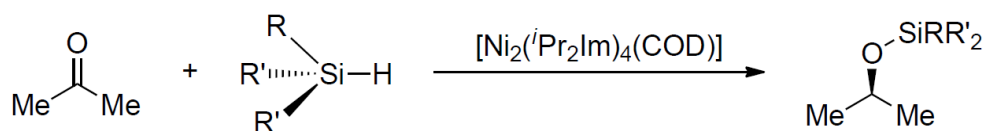


**Schema 79:**  $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  A-katalysierte Hydrosilylierung (2.28 mol%) von Alkinen (R = Me: 2-Butin und R = Ph: Tolan) mit Triethylsilan zu (E)-konfigurierten Alkenylsilanen (Triethyl-[(1E)-1-methyl-1-propen-1-yl]-silan {E-(Me)(H)C=C(Me)(SiEt<sub>3</sub>)} **62** und (E)-(1,2-Diphenylethenyl)-triethyl-silan {E-(Ph)(H)C=C(Ph)(SiEt<sub>3</sub>)} **63**). Reaktionsbedingungen: **62**: C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, Raumtemperatur, quantitativer Umsatz nach spätestens 16 Stunden; **63**: C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 80°C, 48 Stunden, 42.0 % Umsatz.

Die ausschließliche Bildung der *syn*-Additionsprodukte der Hydrosilylierungsreaktionen von Alkinen mit Triethylsilan impliziert einen „inner-sphere“ Koordinations/Insertions-Mechanismus.<sup>[652]</sup> Für Platin-Katalysatoren, die ebenfalls eine hohe Selektivität bezüglich der Bildung von *cis*-Additionsprodukten aufweisen, wurde ein Chalk-Harrod-Mechanismus, ähnlich dem oben dargestellten, postuliert.<sup>[426,649]</sup>

In einer zweiten Versuchsreihe wurde Aceton mit verschiedenen Silanen (Triethylsilan, Diphenylmethylsilan, Dimethylphenylsilan, Diphenylsilan und Phenylsilan) in Gegenwart von 1.00 mol% **A** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei 80°C umgesetzt (siehe Schema 80).





**Schema 80:**  $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  A-katalysierte (1.00 mol%) Hydrosilylierungsreaktionen von Aceton mit verschiedenen Silanen (Für  $\text{R} = \text{R}' = \text{Et}$ : Triethylsilan;  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{R}' = \text{Ph}$ : Diphenylmethylsilan;  $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $\text{R}' = \text{Me}$ : Dimethylphenylsilan;  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{R}' = \text{Ph}$ : Diphenylsilan und  $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $\text{R}' = \text{H}$ : Phenylsilan) zu den Silaethern (Dimethylmethoxytriethylsilan  $\{\text{Me}_2\text{HCOSiEt}_3\}$  **59**, Dimethylmethoxydiphenylmethylsilan  $\{\text{Me}_2\text{HCOSiMePh}_2\}$  **64**, Dimethylmethoxyphenyldimethylsilan  $\{\text{Me}_2\text{HCOSiMe}_2\text{Ph}\}$  **65**, Dimethylmethoxydiphenylsilan  $\{\text{Me}_2\text{HCOSiHPh}_2\}$  **66** und Dimethylmethoxyphenylsilan  $\{\text{Me}_2\text{HCOSiH}_2\text{Ph}\}$  **67**) in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei  $80^\circ\text{C}$ .

Die Ergebnisse dieser Umsetzungen sind in Tabelle 12 zusammengefasst. Die Umsetzung von Triethylsilan und Aceton verlief nach spätestens drei Stunden vollständig zum Dimethylmethoxytriethylsilan  $\{\text{Me}_2\text{HCOSiEt}_3\}$  **59**. Die Integration über die Resonanz des Methin-Protons im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktion betrug 84.4 %. Bei den restlichen Hydrosilylierungsreaktionen mit den anderen Silanen konnte keine partielle Deuteriosilylierung beobachtet werden. Die katalytischen Aktivitäten von **A** in diesen Reaktionen zeigten eine starke Abhängigkeit vom eingesetzten Silan. Während die Reaktionen von Dimethylphenylsilan und Diphenylsilan nach 30 Minuten quantitativ verliefen, konnte bei der Umsetzung mit Phenylsilan nach vier Stunden ein Umsatz von 70.0 % festgestellt werden.

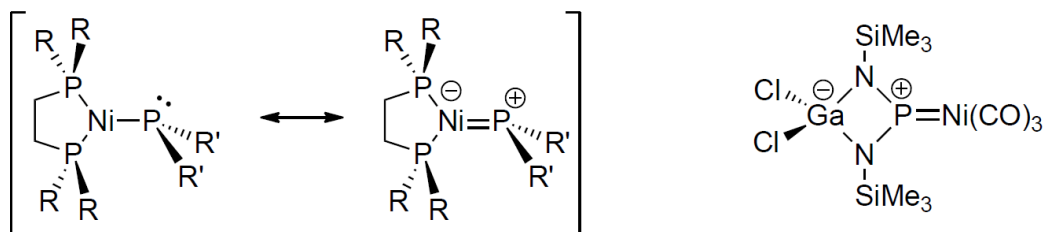
**Tabelle 12:** Versuchsreihe zu **A**-katalysierten (1.00 mol%) Hydrosilylierungsreaktionen von Aceton mit verschiedenen Silanen in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei 80°C.

Silan (Produkt)	Zeit / [min]	Umsatz / [%]
Triethylsilan ( <b>59</b> )	180	quantitativ
Diphenylmethylsilan ( <b>64</b> )	60	quantitativ
Dimethylphenylsilan ( <b>65</b> )	30	quantitativ
Diphenylsilan ( <b>66</b> )	30	quantitativ
Phenylsilan ( <b>67</b> )	240	70.0

Zusammenfassend zeigten die Versuche zu **A**-katalysierten Hydrosilylierungsreaktionen, dass **A** ein geeigneter Katalysator zur Hydrosilylierung von N-N-Doppelbindungen von Azoverbindungen, C-O-Doppelbindungen von Aldehyden und Ketonen, sowie C-C-Dreifachbindungen von Alkinen ist. Der Nickelkomplex **A** zeigte keine katalytische Aktivität in Hydrosilylierungsreaktionen von C-N-Dreifachbindungen von Aryl- und Alkylnitrilen. Die bei der Hydrosilylierungsreaktion von Alkinen entstandenen Alkenylsilane zeigten sich ebenfalls inert bezüglich einer Hydrosilylierung der C-C-Doppelbindung in Gegenwart eines Überschuss Triethylsilan. In den Reaktionen mit Triethylsilan fanden abhängig vom Substrat neben der Hydrosilylierung für Benzaldehyd, Aceton und 2-Butin eine zeitgleiche Deuteriosilylierung statt. In allen Fällen betrug der Anteil an Deutero-Verbindung etwa 20 %.

### 3.3.11 Übergangsmetall-Phosphanido-Komplexe

Die gebräuchlichsten Darstellungsmethoden von Übergangsmetall-Komplexen mit terminalen Phosphanido-Liganden des Typs  $\text{PR}_2^-$  sind wohl Substitutionsreaktionen an Metall-Chlorid-Komplexen mit Alkalimetall-Phosphaniden bzw. Umsetzungen von primären und sekundären Phosphanen, die *in situ* deprotoniert werden.<sup>[664–667]</sup> Die Insertion von Metall-Komplexfragmenten in die P-H-Bindung primärer und sekundärer Phosphane ist für bestimmte Metalle, wie z. B. Platin<sup>[665]</sup> oder Iridium<sup>[668,669]</sup> vor allem aber eher für d-elektronenarme Übergangsmetalle bekannt.<sup>[670]</sup> Stöchiometrische P-H-Aktivierungsreaktionen von Nickel-Komplexen im Sinne einer Insertion eines Nickel-Komplexfragments in die P-H-Bindung eines primären oder sekundären Phosphans sind bislang unbekannt und über strukturell charakterisierte Hydrido-Phosphanido-Komplexe des Nickels wurde bisher noch nicht berichtet. In der Literatur ist allerdings eine beschränkte Anzahl von Nickel(I)-Phosphanido-Komplexen beschrieben, welche durch Reaktionen von Nickel-Chlorid-Komplexen mit Alkalimetall-Phosphaniden dargestellt wurden (vgl. Schema 81 links).



**Schema 81:** Links: Mit chelatisierenden Phosphanliganden stabilisierte Nickel(I)-Komplexe<sup>[671–673]</sup> (R = verschiedene Substituenten), rechts: 1,3-Diaza-2λ<sup>2</sup>-phosphonia-4λ<sup>4</sup>-gallatacyclobutan-Nickel-tri(carbonyl).<sup>[674]</sup>

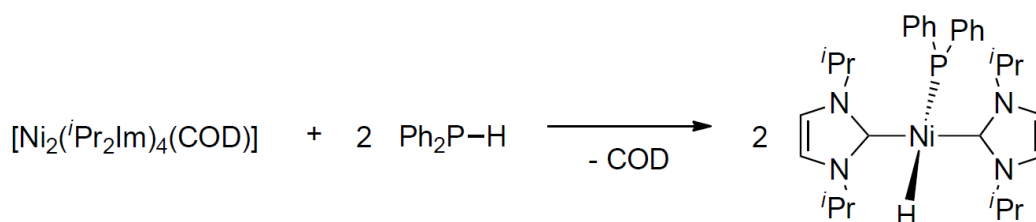
Im Jahr 1969 berichteten Schmitz-DuMont *et al.* über die Reaktion von Tetra(amin)nickel(II)rhodanid  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{SCN})_2]$  mit  $\text{KPH}_2$  in flüssigem Ammoniak die zu  $[\text{Ni}(\text{PH}_2) \cdot n(\text{NH}_3)]$  als unlösliches Reaktionsprodukt führte.<sup>[675]</sup> Darauffolgend publizierte Schäfer, im Jahr 1979, die Synthese des ersten Nickel-Komplexes

der eine terminale Phosphanidogruppe trägt.<sup>[671]</sup> Die publizierte Verbindung  $[\text{Ni}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]$  wurde dabei aus der Reaktion von  $[\text{Ni}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)(\text{Cl})]$  mit  $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2$  erhalten.<sup>[671]</sup> Im Jahr 1987 konnten Schäfer *et al.* in einer weiteren Arbeit einen analogen Dicyclohexylphosphinoethan-stabilisierten Nickel-Komplex erstmals strukturell charakterisieren.<sup>[672]</sup> Der Nickel(I)-Komplex  $[\text{Ni}(\text{dcpe})\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]$  (dcpe = 1,3-Bis-(di-cyclohexyl)phosphino-ethan) wurde durch eine analoge Reaktion von  $[\text{Ni}(\text{dcpe})(\text{Cl})_2]$  mit  $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2$  dargestellt. Die Bildung verlief dabei vermutlich durch eine zweifache Substitution der Chloroliganden über die Nickel(II)-Zwischenstufe  $[\text{Ni}(\text{dcpe})\{\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ , die unter teilweise radikalischer Spaltung zum Nickel(I)-Phosphanido-Komplex führt. Die Strukturanalyse des Komplexes zeigt einen terminalen Phosphanidoliganden mit einem pyramidalisierten Phosphoratom, wobei der Nickel-Phosphor-Abstand 2.225(2) Å betrug.<sup>[672]</sup> Hillhouse *et al.* publizierten 2002 den isostrukturellen Komplex  $[\text{Ni}(\text{dtbpe})\text{P}(\text{tBu})_2]$  (mit dtbpe = 1,3-Bis-(di-tert-butyl)phosphino-ethan) für den ein vergleichbarer Ni-P-Abstand zum terminalen Phosphanido-Liganden, der ebenfalls ein pyramidalisiertes Phosphoratom aufweist, von 2.2077(12) Å gefunden wurde.

Niecke und Mitarbeiter charakterisierten einen Phosphenium-Nickel-Tri(carbonyl)-Komplex, gezeigt in Schema 81 rechts, mit einem planaren Heterocyclobutan-Phosphenium-Ligand der fast in einer Ebene mit dem Nickelatom liegt (Winkelsumme um das Phosphoratom 357.2°).<sup>[674]</sup> Für diese Verbindung, die durch eine Umsetzung von 1,3-Diaza-2λ<sup>2</sup>-phosponia-4λ<sup>4</sup>-gallatacyclobutan mit Nickel-tetra(carbonyl) dargestellt wurde, wurde ein merklich kürzerer Nickel-Phosphor-Abstand von 2.123(3) Å gefunden. Phosphenium-Liganden sind formal je nach Zählweise 4-Elektronen- bzw. 3-Elektronen-Donorliganden, da das freie Elektronenpaar mit einem geeigneten Metall-Akzeptor-Grenzorital in Wechselwirkung treten kann.

### 3.3.12 Reaktivität von $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** gegenüber sekundären Phosphanen

Die Reaktion des dinuklearen Komplexes  $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** mit zwei Äquivalenten oder einem Überschuß Diphenylphosphan ( $\text{HPPh}_2$ ) führt zur Bildung des Nickel-Hydrido-Phosphanido-Komplexes  $\text{trans}-[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{PPh}_2)(\text{H})]$  **67** (siehe Schema 82). Im Gegensatz zu den bereits vorgestellten Reaktionen von **A** mit Diphenylmethyl- und Triphenylsilan, in denen die Si-H-Bindungsaktivierungsprodukte in Form *cis*-konfigurierter Komplexe des Typs  $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{SiR}_3)(\text{H})]$  erhalten wurden, ist das Reaktionsprodukt der P-H-Aktivierung **76** *trans*-konfiguriert. Durch ein NMR-Experiment konnte gezeigt werden, dass die Reaktion bei Raumtemperatur nach wenigen Minuten quantitativ (bezüglich **A**) verläuft. Die Ausbeute an isolierter Substanz betrug nach der Aufarbeitung 96 %.



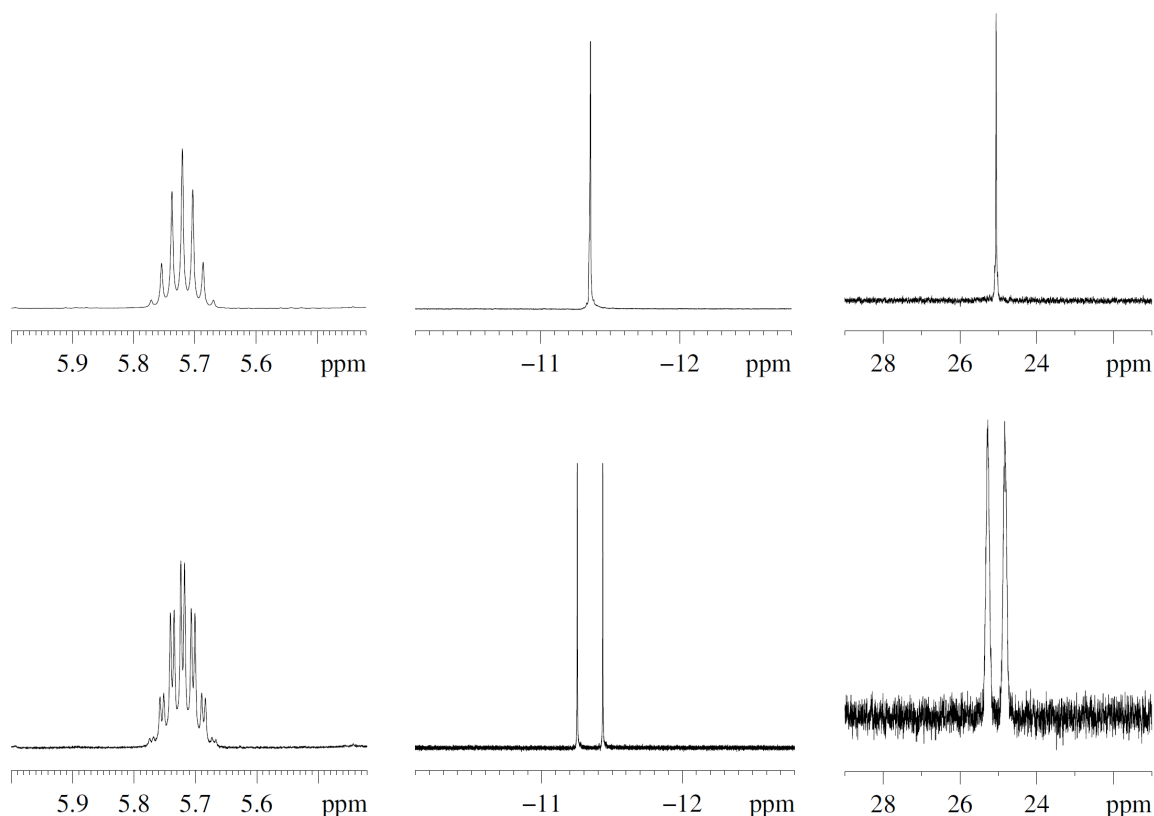
**Schema 82:** Bildung von  $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{PPh}_2)(\text{H})]$  **67** durch stöchiometrische Umsetzung von  $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** mit Diphenylphosphan.

Die Verbindung wurde mittels CHN-Analyse, IR- und NMR-Spektroskopie ( $^1\text{H}$ -,  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -,  $^{31}\text{P}$ - und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR) sowie durch die Anfertigung einer Kristall-Strukturanalyse charakterisiert.

Das Ergebnis aus der CHN-Analyse, sowie das Verhältnis der Integrationen über die einzelnen Resonanzen in den Protonen-NMR-Spektren stehen im Einklang mit der Bildung von  $\text{trans}-[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{PPh}_2)(\text{H})]$  **67**.

Die Protonen-NMR-Spektren ( $^1\text{H}$  und  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ ) und das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum

zeigen jeweils ein Aufspaltungsmuster, welche charakteristisch für das Vorliegen *trans*-konfigurierter Komplexe des Typs *trans*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(X)(Y)] sind. In den NMR-Spektren sind Kopplungen vom <sup>31</sup>P-Isotop zu den NHC-Liganden sowie zum Hydrid-Ligand und den Phenyl-Substituenten des Phophanido-Ligandes zu finden.



**Abbildung 42:** Ausschnitte aus verschiedenen NMR-Spektren von [Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>)(H)] **67** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23°C). Links, oben: *iso*-Propyl-Methin-Bereich im <sup>1</sup>H{<sup>31</sup>P}-NMR-Spektrum. Links, unten: *iso*-Propyl-Methin-Bereich im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum. Mitte, oben: Hydrid-Bereich im <sup>1</sup>H{<sup>31</sup>P}-NMR-Spektrum. Mitte, unten: Hydrid-Bereich im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum. Rechts, oben: Phosphor-Resonanz im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum. Rechts, unten: Phosphor-Resonanz im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum.

Der Hydrido-Ligand weist im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein Dublett bei -11.34 ppm mit ei-

ner  ${}^2J_{HP}$ -Kopplungskonstante von 72.6 Hz auf, während im Phosphor-entkoppelten  ${}^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei -11.31 ppm detektiert wurde (vgl. Abbildung 42). Die  ${}^2J_{PC}$ -Kopplung konnte analog dazu  ${}^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum in Form von duplizierten Multipletts bei 25.1 ppm beobachtet werden. Das Protonen-entkoppelte Phosphor-Resonanz-Spektrum zeigt bei der gleichen chemischen Verschiebung ein Singulett (vgl. Abbildung 42).

Die beiden Methylresonanzen der *iso*-Propylgruppe sind in den Protonenspektren (1.17 und 1.29 ppm) und im  ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (22.1 und 23.2 ppm) stark verbreitert.

Im  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wurde für die Methinprotonen der *iso*-Propylgruppe ein dupliziertes Septett mit einer  $J_{HP}$ -Kopplungskonstante von 2.4 Hz und einer charakteristischen  ${}^3J_{HH}$ -Kopplung 6.8 Hz bei 5.77 ppm detektiert, während das  ${}^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum ein einfaches Septett bei gleicher chemischer Verschiebung und gleicher  ${}^3J_{HH}$ -Kopplung zeigt. Der Betrag der  $J_{HP}$ -Kopplungskonstante von 2.4 Hz ist vergleichsweise zu groß für eine  ${}^5J_{HP}$ -Kopplung. In der Regel werden  ${}^4J_{HP}$ -Kopplung nur noch in Molekülen mit steifen „W-Konfigurationen“, welche allerdings äußerst selten sind, beobachtet.<sup>[676]</sup> Dies läßt die Spekulation über eine Kopplungsmechanismus durch den Raum zu („through space coupling“). Die Methin-Einheit zeigt im Kohlenstoff-NMR-Spektrum ebenfalls ein Dublett mit einer  $J_{PC}$ -Kopplungskonstante von 5.5 Hz. Die  ${}^2J_{PC}$ -Kopplung zum Carben-Kohlenstoffatom bei 189.3 ppm beträgt 11.4 Hz. Beide Beträge der PC-Kopplungskonstanten sind eher vergleichbar mit vierfach substituierten Phosphor-Verbindungen, wie beispielsweise Triphenylphosphanoxid ( ${}^2J_{PC} = 9.8$  Hz und  ${}^4J_{PC} = 2.8$  Hz) oder dem Tetraphenylphosphonium-Kation ( ${}^2J_{PC} = 10.9$  Hz und  ${}^4J_{PC} = 2.9$  Hz), als mit dreifach koordinierten Phosphor-Verbindungen wie Triphenylphosphan, das höhere Kopplungskonstanten für  ${}^2J_{PC}$ -Kopplung und geringere  ${}^4J_{PC}$ -Kopplungskonstanten von 19.6 Hz bzw 0.3 Hz aufweist.<sup>[676]</sup>

Die Resonanzen der Rückgrats weisen keine Besonderheiten auf, im  ${}^1\text{H}$ - und  ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wurde jeweils ein Singulett bei 6.37 ppm bzw. 115.9 ppm

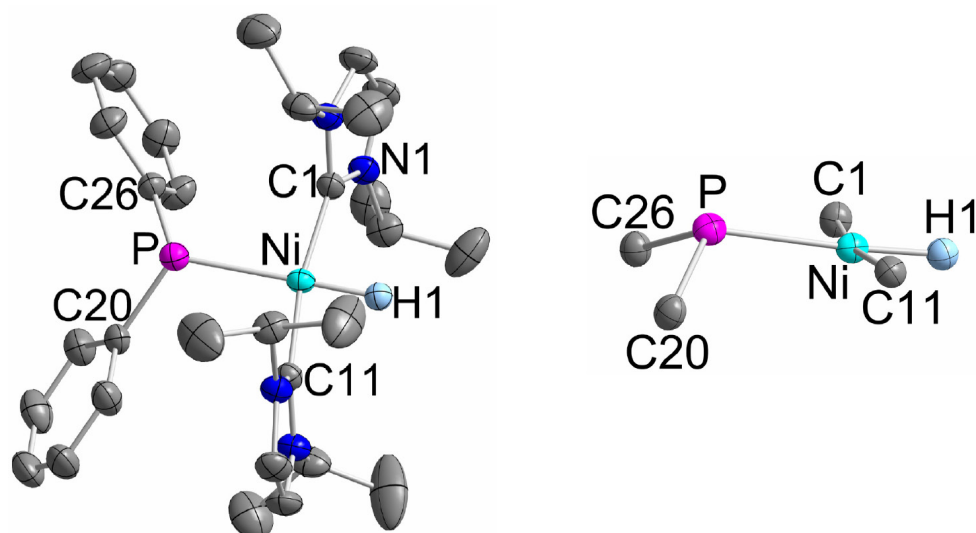
detektiert. Die Rückgrat-Einheit zeigt keine Kopplung mit dem Phosphoratom des Phosphanido-Liganden. Dies ist konform mit der Annahme einer „through space“-Kopplung im Falle der Methin-Einheit, da die Kopplung vom Phosphor zu beiden Gruppen über die gleiche Anzahl von Bindungen stattfinden müsste. Die Phenyl-Substituenten am Phosphor-Atom weisen Resonanzen und Kopplungskonstanten im erwarteten Bereich auf.<sup>[676]</sup>

Das IR-Spektrum der Verbindung zeigt keine Bande im Bereich zwischen 1750 und 1900  $\text{cm}^{-1}$  in dem die Nickel-Wasserstoff-Streckschwingung anderen Hydrido-Nickel-Verbindungen detektiert wurde (vgl. *cis*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiMePh<sub>2</sub>)(H)] **44** 1833  $\text{cm}^{-1}$ , *cis*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiPh<sub>3</sub>)(H)] **47** 1820  $\text{cm}^{-1}$  und *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(H)] 1808  $\text{cm}^{-1}$ ).<sup>[110]</sup> Die Stärke der Nickel-Wasserstoff-Bindung wird vermutlich durch den *trans*-ständigen Phosphanido-Liganden beeinflusst, woraus eine Verschiebung der Bande resultiert.

Die Strukturanalyse der Verbindung konnte an Einkristallen, welche durch Abkühlen einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung in Toluol auf -30°C erhalten wurden, durchgeführt werden. Das Ergebnis der Strukturanalyse, dargestellt in Abbildung 43, bestätigt die aus den spektroskopischen Daten ersichtliche Bildung des Hydrido-Phosphanido-Komplex [Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>)(H)] **67**. Dies ist das erste Beispiel eines strukturell charakterisierten Hydrido-Phosphido-Komplexes des Nickels.

Die Strukturanalyse zeigt einen verzerrt quadratisch planaren Nickelkomplex, in dem das Nickelatom von zwei NHC-Liganden in *trans*-Stellung zueinander, einem Hydrido-Liganden und einem Phosphanido-Liganden koordiniert wird. Die Carben-Liganden sind leicht zum Wasserstoffatom hin und vom Phosphido-Ligand weg abgewinkelt, was anhand der Winkel C1-Ni-H1 86.7(10)°, C11-Ni-H1 83.2(10)° und C11-Ni-P 94.45(4)°, C1-Ni-P 95.44(5)° ersichtlich ist. Die vier an das Nickelatom koordinierende Liganden liegen nahezu ideal planar in einer Ebene, die Winkelsumme um das Nickelatom beträgt 359.8°.





**Abbildung 43:** ORTEP Diagramm der Molekülstruktur von  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{PPh}_2)(\text{H})]$  **67** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Links: Gesamtes Molekül. Rechts: Vereinfachte Ansicht auf den Moleküllernen, die NHC-Liganden sind durch Darstellung des Carben-Kohlenstoffatoms vereinfacht, die Phenylringe am Phosphor sind durch Darstellung der *ipso*-Kohlenstoffatome vereinfacht. Die Wasserstoffatome an den Kohlenstoffatomen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. H1 wurde frei verfeinert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni-C1 1.8781(15), Ni-C11 1.8740(14), Ni-P 2.2507(6), Ni-H1 1.40(2), P-C20 1.8385(16), P-C26 1.8449(16), C1-Ni-C11 169.53(6), C1-Ni-P 95.44(5), C11-Ni-P 94.45(4), C1-Ni-H1 86.7(10), C11-Ni-H1 83.2(10), P-Ni-H1 175.3(9), C20-P-C26 101.72(7), C20-P-Ni 113.15(5), C26-P-Ni 110.75(5).

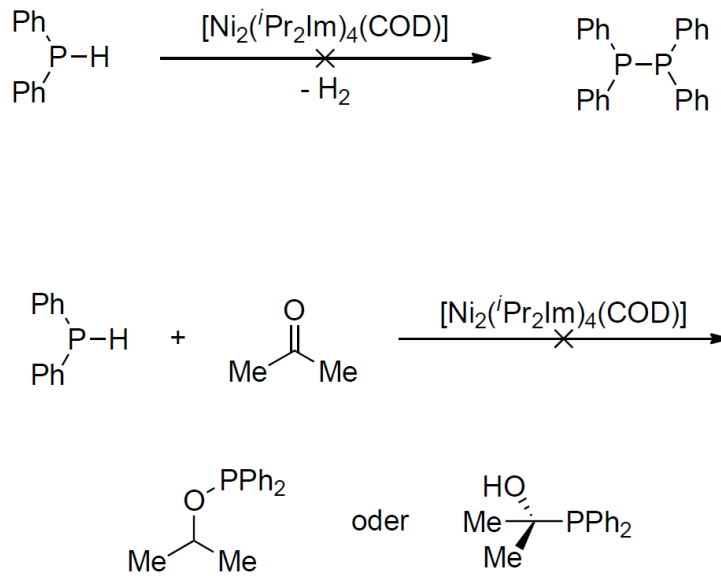
Die Abstände vom Nickelatom zu den NHC-Liganden sind nahezu äquidistant (Ni-C1 1.8781(15) und Ni-C11 1.8740(14) Å), der Abstand vom Nickelatom zum frei verfeinerten Wasserstoffatom beträgt 1.40(2) Å. Der Nickel-Wasserstoff-Abstand ist geringfügig kürzer im Vergleich mit den Abständen die für die *cis*-konfigurierten Hydrido-Silyl-Komplexe  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{SiMePh}_2)(\text{H})]$  **44** (Ni-H1: 1.462(16) Å) und  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{SiPh}_3)(\text{H})]$  **47** (Ni-H1: 1.44(2) Å) gefunden wurde. Der

Abstand vom Nickelatom zum pyramidalisierten Phosphoratom der  $\text{PR}_2$ -Einheit beträgt 2.2507(6) Å und ist vergleichbar mit den von Schäfer *et al.* und Hillhouse *et al.* publizierten Nickel(I)-Phosphido-Komplexen  $[\text{Ni}(\text{dcpe})\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]^{[672]}$  (Ni- $\text{P}_{\text{Phosphanido}}$  2.225(2) Å) und  $[\text{Ni}(\text{dtbpe})(\text{P}^t\text{Bu}_2)]^{[673]}$  (Ni- $\text{P}_{\text{Phosphanido}}$  2.2077(12) Å) gefundenen Werten. Im Vergleich dazu variiert der Nickel-Phosphor-Abstand in Nickel-Phosphan-Komplexen in einem Bereich von 2.18-2.24 Å.<sup>[674]</sup> Der gefundene Wert stimmt gut mit dem Linus Pauling vorhergesagten Wert (Summe der Kovalenzradien mit einer Korrektur die von der Elektronegativität abhängt) von 2.23 Å für Nickel-Phosphor-Einfach-Bindungen überein.<sup>[677]</sup> Die Winkelsumme um das Phosphoratom beträgt 325.62° und ist wesentlich geringer als 344° die für  $[\text{Ni}(\text{dtbpe})(\text{P}^t\text{Bu}_2)]$  gefunden wurde, d. h. Komplex **67** zeigt eine stärkere Pyramidalisierung des Phosphoratoms.

Erste Versuche zur Applikation der beschriebenen P-H-Aktivierung in katalytischen Transformationen waren erfolglos.

Der Nickel-Komplex  $[\text{Ni}_2(i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** ist inaktiv als Katalysator in der Dehydrokupplung<sup>[678-682]</sup> im Falle des Diphenylphosphans unter den durchgeführten Reaktionsbedingungen. Bei der Umsetzung von **A** (6.21 mol%) mit einem Überschuss Diphenylphosphan in refluxierendem Benzol konnte NMR-spektroskopisch nach vier Tagen keine dehydrogenative Kupplung zum Tetraphenyldiphosphan beobachtet werden (vgl. Schema 83).

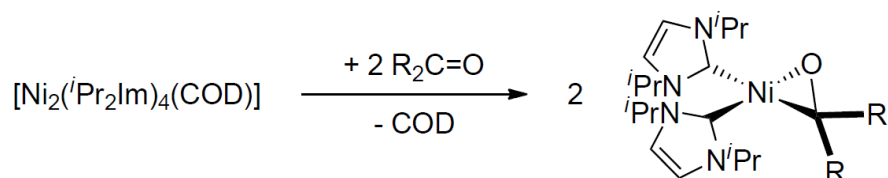
In einem ersten Versuch  $[\text{Ni}_2(i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** als Katalysator für die Hydrophosphanierungsreaktion<sup>[652,683-697]</sup> von Aceton mit Diphenylphosphan konnte unter den durchgeführten Reaktionsbedingungen keine katalytische Aktivität von **A** in dieser Reaktion beobachtet werden (vgl. Schema 83). Bei der Umsetzung von Aceton mit 1.00 Äquivalenten Diphenylphosphan in Gegenwart von **A** (0.99 mol%) in siedendem Benzol konnte NMR-spektroskopisch nach drei Tagen keine Bildung eines Hydrophosphanierungsproduktes detektiert werden.



**Schema 83:** Untersuchungen zur Anwendung der beschriebenen P-H-Aktivierungsreaktion in katalytischen Transformationen. Oben: Versuch zur Dehydrokupplung von Diphenylphosphan (6.21 mol% **A**, siedendes Benzol, vier Tage). Unten: Versuch zur Hydrophosphanierung von Aceton (1.00 Äq. Diphenylphosphan, 0.99 mol% **A**, siedendes Benzol, drei Tage).

3.3.13 Synthese und Charakterisierung von  $\eta^2$ -gebundenen Keton-Komplexen

Durch Reaktionen bei Raumtemperatur von  $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** mit organischen Ketonen werden bei Zugabe schnell Komplexe des Typs  $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-O}=\text{CR}_2)]$  mit *side on* gebundenen Ketonen gebildet (für  $\text{R} = \text{Me}$  **68** und  $\text{R} = \text{Ph}$  **69**, siehe Schema 84).



**Schema 84:** Bildung von Nickel-Komplexen des Typs  $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-O}=\text{CR}_2)]$  (für  $\text{R} = \text{Me}$  **68** und  $\text{R} = \text{Ph}$  **69**).

Der im folgenden beschriebene Benzophenon-Komplex wurde erstmals von Thomas Schaub in seiner Dissertation im Arbeitskreis vorgestellt.<sup>[490]</sup> Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte die Ausbeute an isolierter Substanz gesteigert werden und die Verbindung strukturell und elementar-analytisch charakterisiert werden. Beide Keton-Komplexe wurden auf ihre photolytische Stabilität bezüglich einer möglichen C-C-Bindungsaktivierung durch Insertion des Nickel-Komplexfragments  $\{\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\}$  in die C-(C=O) Bindung untersucht (siehe unten). Des Weiteren wurden die Reaktivitäten der Verbindungen gegenüber Hydrosilanen und -Phosphanen untersucht (siehe unten).

NMR-Experimenten zu Folge verlaufen die Reaktionen zu den Nickela-Cyclooxirane quantitativ und die Verbindungen **68** und **69** können in moderaten Ausbeuten isoliert werden (62 und 64%).

Die Reinheit der isolierten Verbindungen wurde mittels CHN-Analysen, die in gutem Einklang mit den berechneten Werten stehen, überprüft.

Die IR-Spektren der isolierten Verbindungen weisen keine Bande im für unkoordinierte Ketone und Aldehyde charakteristischen Bereich von  $1670$  bis  $1740 \text{ cm}^{-1}$

der C=O-Streckschwingung auf.<sup>[698,699]</sup> Durch die Koordination an das {Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>}-Komplexfragment verschiebt sich die C-O-Streckschwingung zu niedrigeren Wellenzahlen und kann nicht mehr eindeutig zugeordnet werden. Dies kann durch die Rückbindung von besetzten d-artigen Grenzorbitalen des Komplexfragmentes in anti-bindende Orbitale der C-O-Doppelbindung, die zur Schwächung der Bindung führt, erklärt werden.<sup>[700]</sup>

Die Protonen-NMR-Spektren zeigen neben einem Singulett der Aceton-Methylgruppe (1.75 ppm) im Falle von Verbindung **68** bzw. drei Resonanzen im charakteristischen Arylprotonen-Bereich (7.07, 7.20 und 8.10 ppm) im Falle von Verbindung **69**, zwei NHC-Signalsätze von NMR-spektroskopisch inäquivalenten *i*Pr<sub>2</sub>Im-Liganden. In Tabelle 13 sind die chemischen Verschiebungen der NHC-Resonanzen der Verbindungen in den Protonen-Resonanz-Spektren gegenübergestellt. Beide Verbindungen zeigen im Vergleich nur geringfügig Unterschiede.

**Tabelle 13:** Vergleich der chemischen Verschiebung/[ppm] der NHC-Resonanzen in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Komplexe mit η<sup>2</sup>-gebundenen Carbonyl-Liganden (Gemessen in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei 23°C).

Ligand	d, 12 H, <i>i</i> Pr-CH <sub>3</sub>	d, 12 H, <i>i</i> Pr-CH <sub>3</sub>	sept, 2 H, <i>i</i> Pr-CH
(η <sup>2</sup> -O=CMe <sub>2</sub> )	1.10	1.12	5.76
(η <sup>2</sup> -O=CPh <sub>2</sub> )	0.79	1.13	5.35
Ligand	sept, 2 H, <i>i</i> Pr-CH	s, 2 H, CHCH	s, 2 H, CHCH
(η <sup>2</sup> -O=CMe <sub>2</sub> )	5.82	6.41	6.46
(η <sup>2</sup> -O=CPh <sub>2</sub> )	5.71	6.25	6.43

In analoger Weise finden sich in den <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren der Verbindungen neben den Resonanzen der η<sup>2</sup>-gebundenen Carbonyl-Liganden zwei Sätze von NMR-spektroskopisch inäquivalenten NHC-Liganden. Die chemischen Verschiebungen der Resonanzen beider Verbindungen sind in Tabelle 14 dargestellt. Neben dem

oben diskutierten Einfluss auf die Lage der C-O-Schwingungsfrequenz hat die Rückbindung vom  $\{\text{NiL}_2\}$ -Komplexfragment in antibindende Orbitale der C-O-Bindung einen erheblichen Einfluss auf die chemische Verschiebung der Carbonylresonanz. Durch die Rückbindung werden die Resonanzen der Carbonyl-Kohlenstoffatome stark zu hohem Feld verschoben, und finden sich für den Aceton-Komplex bei 73.3 und für den Benzophenon-Komplex bei 80.2 ppm. Im Vergleich dazu findet sich die Carbonylresonanz für freies Aceton in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei 204.4 ppm<sup>[701]</sup> im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Dieses Phänomen kann durch die Erhöhung der relativen Elektronendichte am Kohlenstoffatom erklärt werden.

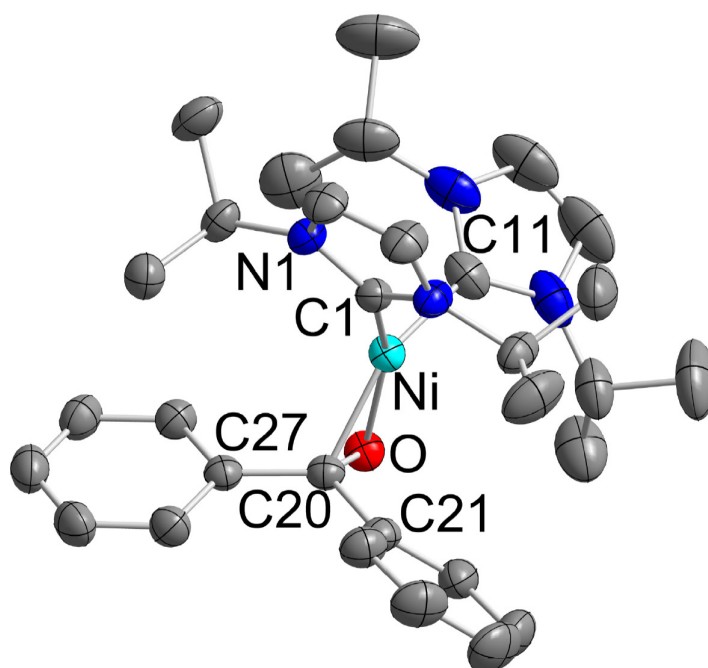
**Tabelle 14:** Vergleich der chemischen Verschiebung/[ppm] ausgewählter Resonanzen der Komplexe mit  $\eta^2$ -gebundenen Carbonyl-Liganden in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (Gemessen in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei 23°C).

Ligand	$^i\text{Pr-CH}_3$	$^i\text{Pr-CH}_3$	$^i\text{Pr-CH}$	$^i\text{Pr-CH}$	CO
$(\eta^2\text{-O=CMe}_2)$	23.4	23.5	50.7	50.8	73.3
$(\eta^2\text{-O=CPh}_2)$	22.9	23.4	51.3	51.4	80.2

Ligand	NCCN	NCCN	NCN	NCCN
$(\eta^2\text{-O=CMe}_2)$	115.0	115.1	196.0	199.7
$(\eta^2\text{-O=CPh}_2)$	115.4	115.9	194.6	194.8

Die durch die spektroskopischen Untersuchungen gezeigte Bildung von Komplexen des Typs  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-O=CR}_2)]$  wurde zusätzlich durch eine Strukturanalyse der Verbindungen **69** bestätigt. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Abkühlen einer mit der Aceton-Verbindung **68** gesättigten THF-Lösung bzw. einer mit der Benzophenon-Verbindung **69** gesättigten Diethylether-Lösung auf  $-30^\circ\text{C}$  erhalten werden. Die Strukturanalyse des Aceton-Komplexes **68** wurde aufgrund fehlender Vollzähligkeit der beobachteten Reflexe nicht in die vorliegende Arbeit aufgenommen.



**Abbildung 44:** ORTEP Diagramm der Molekülstruktur von  $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-O}=\text{CPh}_2)]$  **69** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni-C1 1.8885(18), Ni-C11 1.935(2), Ni-C20 1.9504(17), Ni-O 1.8825(13), O-C20 1.346(2), C1-Ni-C11 106.25(8), C1-Ni-C20 110.74(7), C11-Ni-C20 142.69(8), C1-Ni-O 151.80(6), C11-Ni-O 101.92(7), C20-Ni-O 41.08(6), C20-O-Ni 72.17(9), O-C20-Ni 66.75(9), C(21)-C(20)-C(27) 121.38(15).

Das Ergebnis der Strukturanalyse von **69** zeigt ein verzerrt quadratisch planar koordiniertes Nickelatom, welches durch zwei NHC-Liganden und die Carbonyl-Funktion des Benzophenon-Ligandens koordiniert wird (siehe Abbildung 44). Die CO-Einheit liegt nahezu ideal in der Ebene die durch die Carben-Kohlenstoffatome und das Nickelatom aufgespannt wird. Der Winkel zwischen dieser Ebene (durch Ni, C1, C11) und der Ebene durch das Nickelatom und die Carbonyl-Einheit (Ni, C20, O) beträgt  $5.603^\circ$ . Der Nickel-Kohlenstoff-Abstand im Nickela-Oxiran (Ni-C20)

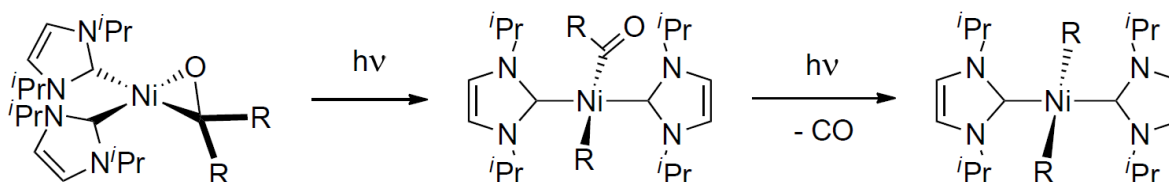
ist mit 1.9504(17) Å länger als der Nickel-Sauerstoff-Abstand (Ni-O), der 1.8825(13) Å beträgt. Analog zu  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-OC=N(4-FC}_6\text{H}_4))] \mathbf{31}$  sind die Abstände des Nickelatoms zu den Carbenkohlenstoffatomen unterschiedlich lang (Ni-C1 1.8885(18) und Ni-C11 1.935(2) Å), wobei der längere Abstand in *trans*-Position zum Kohlenstoffatom C20 beobachtet wird. Aus der *side on* Koordination der C-O-Einheit die eine Bindungslänge von 1.346(2) Å aufweist, der im Bereich zwischen einer C-O-Doppel- und -Einfach-Bindung liegt,<sup>[279]</sup> resultiert ein kleiner C20-Ni-O Winkel von 41.08(6)°. Die anderen Winkel um das Nickelatom sind dadurch weit größer als 90° und betragen zwischen den zwei Carbenkohlenstoffatomen (C1-Ni-C11) 106.25(8)° und zwischen den entsprechenden Carben-Kohlenstoffatomen zum Sauerstoffatom bzw. Carbonyl-Kohlenstoffatom 101.92(7) (für C11-Ni-O) bzw. 110.74(7)° (für C1-Ni-C20). Durch die Koordination des  $\{\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2\}$ -Komplexfragments an die C-O-Doppelbindung resultiert eine Abwinklung der CPh<sub>2</sub>-Einheit bezüglich des Vektors durch die Carbonylgruppe. Die Ebene durch die *ipso*-Kohlenstoffatome der Phenyl-Substituenten und das Carbonylatom (C20, C21, C27) weist zum C20-O-Vektor einen Winkel von 27.041(6)°.



### 3.3.14 Untersuchung zur photolytischen Stabilität der $\eta^2$ -gebundenen Keton-Komplexe

Die Insertion von Metall-Komplex-Fragmenten in C-C-Bindungen finden oft an Substraten statt, die befähigt sind, das Metallatom in die räumliche Nähe der zu spaltenden Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung zu bringen.<sup>[702-708]</sup> Dies kann beispielsweise durch Präkoordination an funktionelle Gruppen des Substrats, oder durch eine vorhergehende C-H-Aktivierung realisiert werden. In der Vergangenheit wurde mehrfach demonstriert, dass organische Carbonylverbindungen geeignete Modell-Substrate für C-C-Bindungsaktivierungen sind.<sup>[709-720]</sup>

Durch Bestrahlung von Lösungen der vorgestellten Keton-Komplexe des Typs  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-O=CR}_2)]$  mit Breitband-UV-Strahlung wurde ein Verbindungsgemisch aus den eingesetzten Keton-Komplexen und anderen definierten Verbindungen erhalten. Die beobachteten photo-induzierten Prozesse resultieren bei Breitbandbestrahlung nicht in der selektiven Bildung einer einzelnen Verbindung. Die NMR-Spektren nach verschiedenen Bestrahlungs-Intervallen zeigen Mischungen verschiedener Verbindungen. Dabei konnten Verbindungen mit einem Aufspaltungsmuster das charakteristisch für unsymmetrische-substituierte Komplexe des Typs *trans*- $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{X})(\text{Y})]$  und symmetrische-substituierte Komplexe des Typs *trans*- $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{X})_2]$  sind, beobachtet werden. Eine Bildung des Bis(carbonyl)-Komplexes  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{CO})_2]$ <sup>[106]</sup> oder die Abspaltung des freien Carbens, kann aufgrund der chemischen Verschiebungen der beobachteten Resonanzen ausgeschlossen werden.



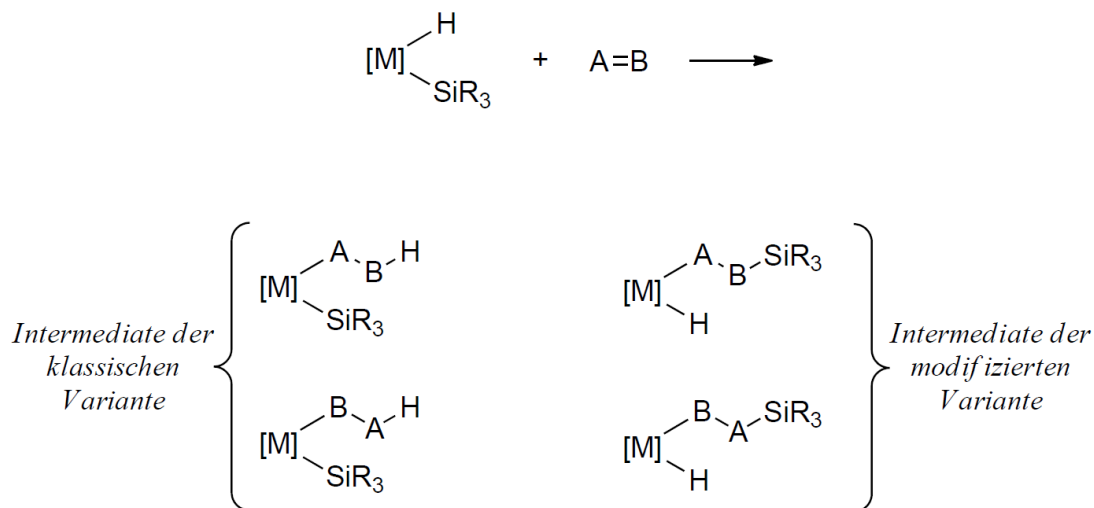
**Schema 85:** Mögliche photolytisch-induzierte C-C-Bindungsaktivierung von Ketonen mit anschließender Decarbonylierung (R = Me und Ph).

In Schema 85 sind mögliche Produkte dieser Bestrahlungsexperimente dargestellt. Die NMR-Spektren der resultierenden Verbindungen sind im Kapitel Experimenteller Teil beschrieben. Im Kontext einer möglichen C-C-Bindungsaktivierung der C-C-Bindung am Carbonylkohlenstoff scheint die Bildung von Acyl-Aryl- (im Falle des Benzophenon-Komplexes **69**) bzw. Acyl-Alkyl-Nickel-Bis(carben)-Komplexen (im Falle des Aceton-Komplexes **68**) des Typs  $trans\text{-}[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\underline{\text{C}}(\text{O})\text{R})(\text{R})]$  plausibel. Wie bereits in Kapitel 3.1.14 gezeigt werden konnte, sind Acyl-Komplexe des Typs  $trans\text{-}[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\underline{\text{C}}(\text{O})\text{R})(\text{R})]$  unter photolytischen Bedingungen labil. Aus einer Decarbonylierung der Acyl-substituierten Verbindungen können Di-Alkyl- (**68**) bzw. Di-Aryl-Komplexe (**69**) entstehen, die in den NMR-Spektren als Komplexe des Typs  $trans\text{-}[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{X})_2]$  gefunden werden können. Diese Untersuchungen sind erste Hinweise dafür, dass Ketone geeignete Substrate für die C-C-Bindungsaktivierungsreaktionen sein könnten. Genauere Untersuchungen im Rahmen folgender Arbeiten müssen zeigen inwiefern sich verschiedene Ketone zur selektiven C-C-Aktivierung eignen.

### 3.3.15 Untersuchungen zur stöchiometrischen Bindungsinsertion von organischen Ketonen in Nickel-Wasserstoff-, Nickel-Silizium- und Nickel-Phosphor-Bindungen

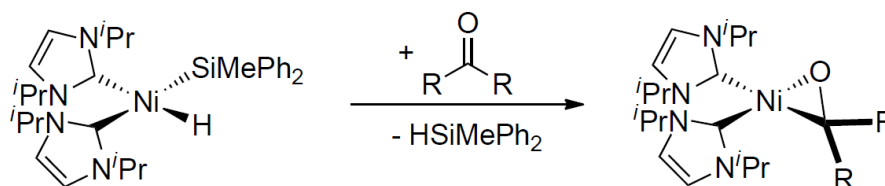
In Kapitel 3.3.9 wurde bereits die klassische und die modifizierte Variante des Chalk-Harrod-Mechanismus für die Hydrosilylierung von ungestättigten Substraten vorgestellt (vgl. Schema 74). Sowohl der klassische, als auch der modifizierte Mechanismus beinhalten im ersten Schritt des Katalysezyklus die oxidative Addition der Si-H-Bindung an das katalytisch aktive Metall-Komplexfragment unter Bildung von Hydrido-Silyl-Komplexen, wie es im Rahmen dieser Arbeit bereits für den Nickel-Komplex  $[\text{Ni}_2(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** dargelegt wurde. Als zweiter Schritt erfolgt die Insertion des ungestättigten Substrats in die Metall-Wasserstoff-Bindung (im Fall der klassischen Variante) bzw. in die Metall-Silizium-Bindung (im Fall der modifizierten Variante). Werden dabei unsymmetrische, ungestättigte Substrate eingesetzt, so ist prinzipiell die Bildung von vier verschiedenen Isomeren, wie in Schema 86 gezeigt, vorstellbar. Diese gezeigten Verbindungen setzten sich formal aus je einem Äquivalent Metall-Komplexfragment, Silan und ungesättigtem Substrat zusammen. Um zu überprüfen ob ein solches Intermediat in stöchiometrischen Reaktionen fassbar ist, wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei verschiedene Strategien verfolgt. Zum einen wurde der Hydrido-Silyl-Komplex  $\textit{cis}\text{-}[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{SiMePh}_2)(\text{H})]$  **43** mit stöchiometrischen Mengen an Aceton bzw. Benzophenon zur Reaktion gebracht und zum anderen wurden die Keton-Komplexe  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-O=CMe}_2)]$  **68** und  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-O=CPh}_2)]$  **69** in stöchiometrischen Reaktionen mit verschiedenen Hydrosilanen umgesetzt. Ketone scheinen geeignete Modell-Substrate für die Insertion in eine Nickel-Element-Bindung zu sein. Zum einen dürften Carbonyl-Verbindungen im Vergleich mit Alkinen und Alkenen aus kinetischer Sicht geeigneter sein, da der fehlende Substituent am Sauerstoff aus sterischen Gründen eine Insertion erleichtern könnte. Zum anderen könnte aus thermodynamischer Sicht die Insertion eines Ketons im Vergleich zu Alkinen oder Alkenen begünstigt sein, zumindest im Fall einer Insertion in die Nickel-Silizium Bindung unter Bildung

eines Alkyl-Hydrido-Komplexes, vergleicht man die Bindungsstärken (= Bindungsdissoziationsenergie) der Si-O-Bindung (z. B. Si-O  $513 \pm 11$  KJ für  $\text{Me}_3\text{Si-O-Me}$ )<sup>[132]</sup> mit der Si-C-Bindung (z. B. Si-C  $394 \pm 8$  KJ für  $\text{Me}_3\text{Si-CH}_3$ ).<sup>[132]</sup>



**Schema 86:** Verschiedene denkbare Isomere, die durch Insertion eines beliebigen, unsymmetrischen, ungestättigten Substrats (A=B) in die Metall-Wasserstoff-Bindung (klassischen Variante des Chalk-Harrord-Mechanismus) bzw. Metall-Silizium-Bindung (modifizierte Variante des Chalk-Harrord-Mechanismus) von Hydrido-Silyl-Komplexen gebildet werden können (mit [M] = Metall-Komplexfragment, R = beliebiger Substituent).

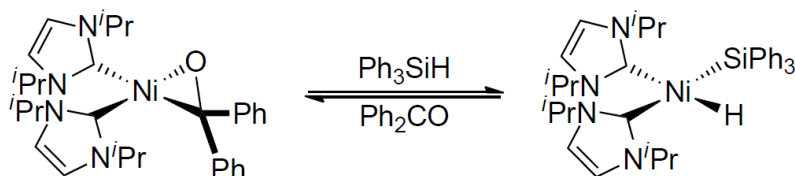
Die Reaktion des Hydrido-Silyl-Komplexes  $\text{cis-}[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{SiMePh}_2)(\text{H})]$  **43** mit stöchiometrischen Mengen der Ketone Aceton und Benzophenon resultierte in Liganden-Austauschreaktionen. Anstelle einer Insertion der C-O-Einheit in die Ni-H-Bindung bzw. Ni-Si-Bindung, wurde in glatten Reaktionen bei Raumtemperatur die Bildung der *side on* koordinierten Keton-Komplexe  $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-O=CMe}_2)]$  **68** und  $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-O=CPh}_2)]$  **69** beobachtet (siehe Schema 87).



**Schema 87:** Reaktion des Hydrido-Silyl-Komplexes  $cis\text{-}[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{SiMePh}_2)(\text{H})]$  **43** mit den Ketonen Aceton und Benzophenon ( $\text{R} = \text{Me}$  und  $\text{Ph}$ ).

Die Umsetzungen des Aceton-Komplexes  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-O}=\text{CMe}_2)]$  **68** mit verschiedenen Silanen (Diphenylsilan, Diphenylmethylsilan und Triethylsilan) bzw. Umsetzungen des Benzophenon-Komplexes  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-O}=\text{CPh}_2)]$  **69** mit verschiedenen Silanen (Dimethylphenylsilan, Diphenylmethylsilan) zeigten bei Raumtemperatur sowie bei  $80^\circ\text{C}$  (katalytische Bedingungen) keine Reaktion. Lediglich bei der Umsetzung von  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-O}=\text{CPh}_2)]$  **69** mit Triphenylsilan konnte eine Reaktion beobachtet werden. Nach 17 Stunden bei  $80^\circ\text{C}$  war in den NMR-Spektren eine Mischung des Triphenylsilyl-Komplexes  $cis\text{-}[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{SiPh}_3)(\text{H})]$  **46** und des Benzophenon-Komplexes  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-O}=\text{CPh}_2)]$  **69** im Verhältniss 10 : 6 zu beobachten (vgl. Schema 88).

Abgesehen von diesem Gleichgewicht zwischen  $cis\text{-}[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{SiPh}_3)(\text{H})]$  **46** und  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-O}=\text{CPh}_2)]$  **69**, zeigen diese Umsetzungen, dass die Keton-Komplexe im Allgemeinen thermodynamisch stabiler sind als die entsprechenden Hydrido-Silyl- bzw. Bis(silyl)-Komplexe.



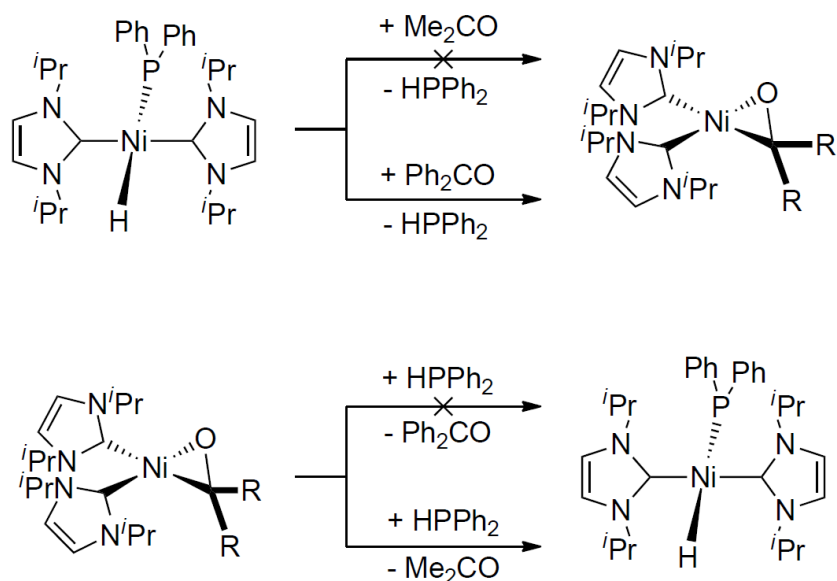
**Schema 88:** Umsetzung des Benzophenon-Komplexes  $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-O=CPh}_2)]$  **69** mit Triphenylsilan. Reaktionsbedingungen: 17 Stunden,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $80^\circ\text{C}$ . Beobachtetes stochiometrisches Verhältnis zwischen Hydrido-Silyl-Komplex und Keton-Komplex in etwa 10 : 6.

In analogen Reaktionen der Keton-Komplexe **68** und **69** mit Diphenylphosphan bzw. in Reaktionen des Hydrido-Phosphanido-Komplexes *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{PPh}_2)(\text{H})]$  **67** mit Ketonen konnte ebenfalls keine Bildung eines möglichen Intermediates der Hydrophosphanierung beobachtet werden. Die Ergebnisse aus dieser Versuchsreihe sind in Schema 89 zusammengefasst.

Während die Reaktion des Aceton-Komplexes  $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-O=CMe}_2)]$  **69** mit einem Äquivalent Diphenylphosphan bei Raumtemperatur einen quantitativen Umsatz zum Hydrido-Phosphido-Komplex *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{PPh}_2)(\text{H})]$  **67** zeigte, wurde in der Umsetzung des Benzophenon-Komplexes  $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-O=CPh}_2)]$  **69** mit einem Äquivalent Diphenylphosphan nach 17 Stunden bei  $80^\circ\text{C}$  kein Umsatz zum Hydrido-Phosphido-Komplex **67** beobachtet.

Analog dazu zeigte die Umsetzung des *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{PPh}_2)(\text{H})]$  **67** mit Aceton nach 17 Stunden bei  $80^\circ\text{C}$  keinen Austausch der Liganden, während bei der Umsetzung mit Benzophenon nach 90 Minuten bei Raumtemperatur eine glatte Ligandenaustausch-Reaktion zum Benzophenon-Komplex  $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-O=CPh}_2)]$  **69** stattfand.

Die beschriebenen Reaktionen ermöglichen eine Aussage über die relative thermodynamische Stabilität der drei beteiligten Nickel-Komplexe. Die relative thermodynamische Stabilität der Komplexe steigt in der Reihe  $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-O=CMe}_2)]$  **68** < *trans*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{PPh}_2)(\text{H})]$  **67** <  $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-O=CPh}_2)]$  **69** an.



**Schema 89:** Stöchiometrische Umsetzungen des Hydrido-Phosphido-Komplexes *trans*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>)(H)] **67** mit Ketonen und stöchiometrische Umsetzungen von Keton-Komplexen [Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-O=CR<sub>2</sub>)] (R = Me **68** und R = Ph **69**) mit Diphenylphosphan. Reaktionsbedingungen siehe Text.

Zusammenfassend konnte durch alle in diesem Kapitel vorgestellten Experimente keine Bildung eines möglichen Chalk-Harrod-Intermediates von Hydrosilylierungsreaktionen bzw. Hydrophosphanierungsreaktionen beobachtet werden. Diese Experimente erlauben keine Aussage über den mechanistischen Verlauf der in Kapitel 3.3.10 vorgestellten Hydrosilylierungsreaktionen. Ein Chalk-Harrod-artiger Mechanismus kann durch diese Experiment nicht ausgeschlossen werden.

## 3.4 Aktivierung von weißem Phosphor

### 3.4.1 Aktivierung von weißem Phosphor durch Übergangsmetall-Komplexe

Weißer Phosphor ( $P_4$ ) ist die Ausgangsverbindung für die Darstellung von Organophosphorverbindungen im Großmaßstab und somit von enormem industriellen Interesse.<sup>[721–727]</sup> Die derzeit gebräuchlichen Verfahren zur Darstellung von organischen und anorganischen Phosphorderivaten basieren auf Chlorierung bzw. Oxychlorierung im ersten Syntheseschritt. Die Aktivierung von  $P_4$  durch Übergangsmetalle<sup>[722,723,728–732]</sup> ist ein Hoffnungsträger im Hinblick auf Syntheseverfahren von Organophosphorverbindungen, die  $PCl_3$ ,  $PCl_5$  bzw.  $POCl_3$  als Ausgangsstoff vermeiden.<sup>[730,733–735]</sup>

Die Anfänge der Koordinationschemie mit weißem Phosphor gehen auf die Arbeiten von Ginsberg *et al.* zurück, die Anfang der 1970er Jahre erstmals über die Synthese von Phosphor-Rhodium-Komplexen des Typs  $[Rh(L)_2(Cl)(P_4)]$  (mit L = Arsin oder Phosphin) berichteten.<sup>[736,737]</sup> Diese grundlegenden Arbeiten regten schnell das Interesse von vielen Arbeitsgruppen an. Darauf folgend zeigte eine Vielzahl von Publikationen, dass Reaktionen von Übergangsmetallverbindungen mit weißem Phosphor zur Transformationen des  $P_4$ -Tetraeders in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen führen. Die durch zur Aggregation und Fragmentation des weißen Phosphors zugänglichen Verbindungen umfassen zahlreiche  $P_n$ -Komplexe mit Phosphoreinheiten von  $P_1$  bis hin zu  $P_{29}$ -Polyphosphor-Liganden.<sup>[722,723,728–733]</sup> Von gesteigertem synthetischen Interesse sind dabei Verbindungen die ein oder zwei Phosphoratome tragen.<sup>[725]</sup> Verschiedene Arbeiten aus der Gruppe um Cummins zeigten bereits, dass  $P_1$ -,  $P_2$ - und  $P_3$ -Niob-Komplexe als Phosphor-Transfer-Reagenzien auf organische Substrate und anorganische Substrate sowie Metall-Komplexe eingesetzt werden können.<sup>[724,734,738–740]</sup>

Neben dem Einsatz von Übergangsmetall-Komplexen in Reaktionen mit weißem Phosphor, finden sich in der Literatur aus jüngerer Zeit Berichte über Reaktionen mit verschiedenen Hauptgruppenverbindungen.<sup>[721,725,741–749]</sup> Unter diesen Verbin-



dungen finden sich Carbene<sup>[725,743]</sup> und carbenartige Verbindungen wie Silylene,<sup>[744]</sup> Diphosphenium-Kationen ( $\text{PR}_2^+$  mit  $\text{R} = \text{Br}, \text{I}$  oder  $\text{Ph}$ )<sup>[741,748,749]</sup> und Aluminium(I)-Verbindungen,<sup>[747]</sup> sowie das kinetisch stabilisierte Dithallen ( $\text{ArTlTlAr}$ ) (mit  $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)_2$ )<sup>[745]</sup> und der Hypersilyl-Komplex  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiK}([\text{18-Krone-6})]$ .<sup>[742]</sup>

Das Ziel weißen Phosphor in katalytischen Transformationen zu nutzen, ist bei weitem noch nicht in dem Maße umgesetzt, wie es wünschenswert wäre.<sup>[721]</sup> Cummins *et al.* berichteten kürzlich über die Reaktionen von  $\text{P}_4$  mit Butadien bzw. 2,3-Dimethylbutadien, die photolytisch aktiviert, zu bityklischen Diphosphanen in moderaten Ausbeuten führten. Bei diesen Reaktionen wird das  $\text{P}_4$ -Molekül durch die photolytische Anregung zu  $\text{P}_2$ -Einheiten gespalten die mit den Dienen zu den Diels-Alder-Zykloadditionsprodukten reagieren.<sup>[750,751]</sup>

Der symmetrische Abbau des  $\text{P}_4$ -Tetraeders zu  $\text{P}_2$ -Einheiten in Gegenwart von Metall-Komplexen, führt oft zu Diphosphor-Liganden, die zwei Metallatome im  $\mu_2, \eta^{2:2}$ -Modus verbrücken.<sup>[722]</sup> Viele Berichte über Metall-Komplexe mit Diphosphoreinheiten stammen aus der Arbeitsgruppe um Scherer. Scherer *et al.* isolierten den ersten  $\text{P}_2$ -Komplex  $[\{\text{Mo}_2(\text{CO})_2(\text{Cp})\}_2(\mu_2, \eta^{2:2}\text{-P}_2)]$  aus einer Reaktion des dimeren Molybdän-Komplex  $[\text{Mo}_2(\text{CO})_5(\text{Cp})_2]$  mit weißem Phosphor.<sup>[752]</sup> In einer weiterführenden Arbeit aus demselben Jahr zeigten die Autoren, dass die  $\text{P}_2$ -Einheit durch die freien Elektronenpaare an den Phosphoratomen zur Koordination an weitere Metallfragmente befähigt ist.<sup>[753]</sup> Durch Umsetzungen des  $\text{P}_2$ -Komplexes mit zwei Äquivalenten  $[\text{Cr}(\text{CO})_5 \cdot (\text{thf})]$  bzw. einem Äquivalent des dinuklearen Komplex  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-Br})_2 \cdot (\text{thf})_2]$  erhielten sie die entsprechenden tetranuklearen Komplexe. Das Strukturmotiv der  $\mu_2, \eta^{2:2}$ -verbrückenden  $\text{P}_2$ -Hantel ist auch für Metall-Komplexe der 10. Gruppe bekannt. Während für Nickel nur ein Beispiel (siehe unten) publiziert wurde und keines für Palladium bekannt ist, kennt man mehrere Beispiele für Homologe Verbindungen des Platins.<sup>[754-757]</sup> Schäfer und Mitarbeiter berichteten über die Synthese von Chelat-stabilisierten dinuklearen Komplexen des Typs  $[\{\text{Ni}(\text{chelate})\}_2(\mu_2, \eta^{2:2}\text{-P}_2)]$  (für chelat: depe 1,2-Bis(diethylphosphino)ethan, dcpe

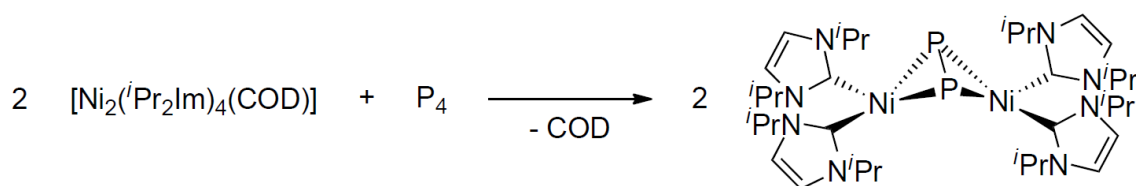
1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan und dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan durch Umsetzungen der entsprechenden Nickel-Dichlorid-Chelat-Komplexe mit Bis(trimethylsilyl)phosphan.<sup>[758]</sup> Die Strukturanalyse des depe-Komplexes zeigte für diesen Komplex eine P-P-Bindungslänge zwischen typischen P-P-Einfachbindungen und -Doppelbindungen von 2.12 Å. Eine spätere Arbeit von Schäfer *et al.* zeigte, dass analoge Komplexe des Typs  $[\{\text{Ni}(\text{L})_2\}_2(\mu_2, \eta^{2:2}\text{-P}_2)]$  (mit L = Triethylphosphan und Tri(*n*-Butyl)phosphan) mit nicht-chelatisierenden Phosphanen, die bei tiefen Temperaturen NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurden, weniger stabil sind als die Chelatverbindungen und sich beim Versuch der Isolierung unkontrolliert zersetzen.<sup>[759]</sup>

Schäfer *et al.* beschrieben später die Synthese von P<sub>2</sub>-Platin-Komplexen des Typs  $[\{\text{Pt}(\text{L})_2\}_2(\mu_2, \eta^{2:2}\text{-P}_2)]$  (Mit L = Triphenylphosphan und Triethylphosphan) die ebenfalls durch die Reaktionen der Bis(phosphan)-Platin-Dichloride mit Lithium-Bis(trimethylsilyl)phosphid gebildet wurden.<sup>[757]</sup> Kürzlich berichteten Le Floch, Mézailles *et al.* über die Synthese von  $[\{\text{Pt}(\text{dppp})\}_2(\mu_2, \eta^{2:2}\text{-P}_2)]$  (dppp = 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan) aus der Reaktion des Tolan-Komplexes  $[\text{Pt}(\text{dppp})(\text{PhCCPh})]$  mit weißem Phosphor.<sup>[756]</sup> Bei dieser Reaktion beobachteten die Autoren die Bildung von rotem Phosphor als Nebenprodukt. Ein erster Versuch einen analogen Pt-Komplex durch die Reaktion von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  mit P<sub>4</sub> zu synthetisieren endete in der Bildung einer nicht genauer beschriebenen Platin-Phosphanido-Spezies. Die Strukturanalyse zeigte eine P-P-Abstand ähnlich der oben beschriebenen Nickelverbindung von 2.125(2) Å für  $[\text{Pt}_2(\text{dppp})_2(\mu_2, \eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ .

### 3.4.2 Reaktivität von $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ A gegenüber weißem Phosphor

Die Reaktion von  $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  A mit 0.5 Äquivalenten weißem Phosphor bei tiefen Temperaturen und langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur führt zur Bildung von  $[\{\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\}_2(\mu_2, \eta^{2:2}\text{-P}_2)]$  (siehe Schema 90). In einem ersten Versuch A mit P<sub>4</sub> zur Reaktion zu bringen, wurden die beiden Feststoffe in der Glovebox

in einen Schlenk gegeben, worauf eine sofortige Rauchentwicklung unter Bildung eines schwarzen, klebrigen Feststoffs stattfand. Wird die Reaktion in Lösung bei tiefen Temperaturen durchgeführt, kann das orangefarbene Produkt in einer guten Ausbeute isoliert (87 %) werden.  $[\{\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\}_2(\mu_2,\eta^{2:2}\text{-P}_2)]$  **70** ist hydrolyse- und oxidationsempfindlich, kann allerdings unter inerten Bedingungen für längere Zeit in Lösung (Kohlenwasserstoffe und Ether) und als isolierte Substanz gelagert werden.



**Schema 90:** Stöchiometrische Umsetzung von  $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  mit weißem Phosphor.

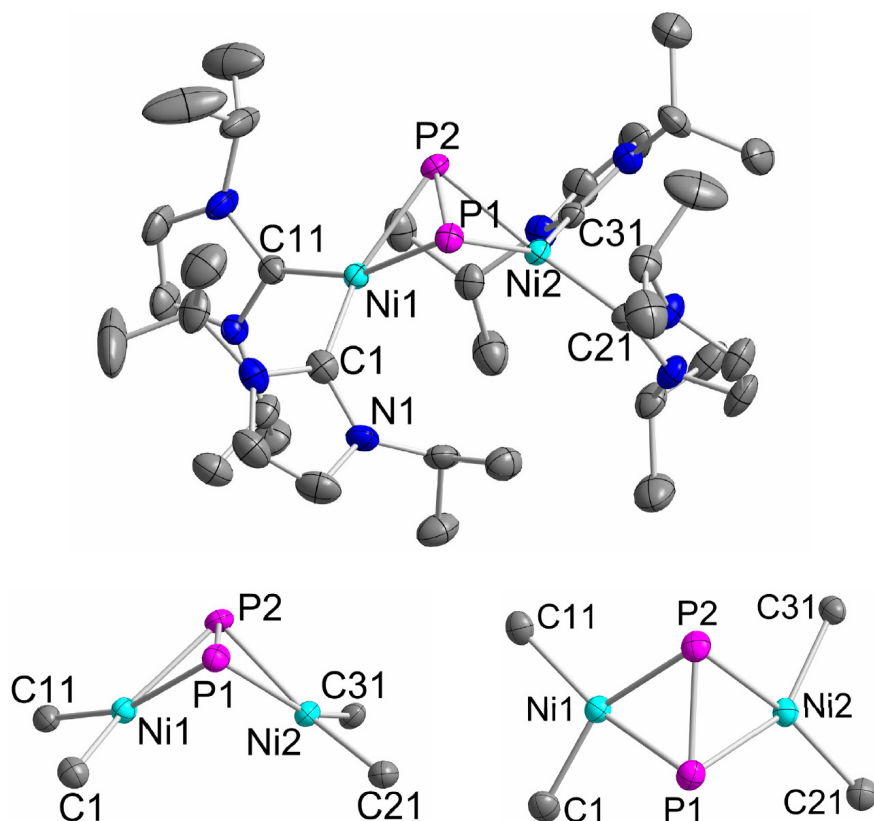
Die Verbindung **70** wurde mittels Elementaranalyse, MS-, IR- und multinuklearer NMR-Spektroskopie ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ) sowie Einkristall-Strukturanalyse charakterisiert.

Das Ergebnis der CHN-Analyse, sowie die Integration der Signale im Protonen-NMR-Spektrum stehen im Einklang mit der in Schema 90 formulierten Bildung von  $[\{\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\}_2(\mu_2,\eta^{2:2}\text{-P}_2)]$  **70**. Im  $^{31}\text{P}$  Spektrum zeigt die  $\text{P}_2$ -Einheit ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von 62.0 ppm. Das Protonen- sowie das Kohlenstoff-Resonanz-Spektrum zeigen bei Raumtemperatur teilweise verbreiterte Signale, was auf ein dynamisches Verhalten der Verbindung in Lösung hinweist. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt signifikant verbreiterte Resonanzen der *iso*-Propylgruppe und ein scharfes Singulett der Rückgratprotonen bei 6.51 ppm. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung ist eine verbreiterte Resonanz der *iso*-Propyl-Methylgruppe (23.5 ppm), eine scharfe Resonanz der *iso*-Propyl-Methingruppe (50.3 ppm), eine verbreiterte Resonanz der Rückgrateinheit (115.9 ppm) zu sehen.

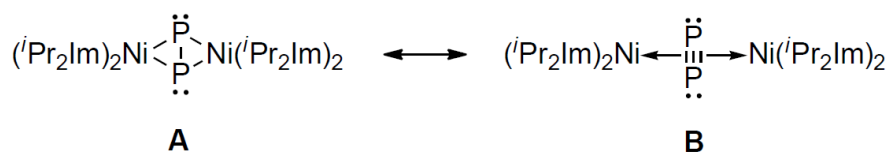
Die Carben-Kohlenstoffresonanz wurde als scharfes Triplet bei 200.8 ppm mit einer Kopplungskonstante von  ${}^2J_{CP} = 8.5$  Hz detektiert. Im EI-Massenspektrum der Verbindung wurde der  $[M]^+$ -Molekülionenpeak nicht detektiert, allerdings konnten verschiedene charakteristische Molekülionenfragmente beobachtet werden, die die  $P_2$ -Einheit enthalten.

Einen endgültigen Beweis für die Bildung des dinuklearen Diphosphor-verbrückten Komplex  $[\{Ni(^iPr_2Im)_2\}_2(\mu_2, \eta^{2:2}-P_2)]$  **70** wird durch die Strukturanalyse erbracht (siehe Abbildung 45). Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung konnten durch Abkühlen einer gesättigten Lösung in Toluol auf  $-30^\circ C$  nach mehreren Wochen erhalten werden.

Das Ergebnis der Strukturanalyse weist Ähnlichkeiten mit der oben erwähnten Molekülstruktur von  $[\{Ni(depe)\}_2(\mu_2, \eta^{2:2}-P_2)]$  auf.<sup>[758]</sup> Die  $\mu_2, \eta^{2:2}-P_2$ -Einheit verbrückt zwei Nickel-Bis(carben)-Komplexfragmente mit einem Faltungswinkel zwischen den Nickelatomen und der  $P_2$ -Einheit von  $79.933(48)^\circ$  (Ni1-P1-P2 und Ni2-P1-P2). Für die Verbindung  $[\{Ni(depe)\}_2(\mu_2, \eta^{2:2}-P_2)]$  wurde ein etwas größerer Winkel von  $95.4 \text{ \AA}$  gefunden.<sup>[758]</sup> Die Nickelatome sind stark verzerrt quadratisch planar von den zwei Phosphoratomen und je zwei NHC-Liganden koordiniert. Die P1-Ni-P2 Winkel sind mit rund  $56^\circ$  viel kleiner als die anderen Winkel um das Nickelatom. Diese kleinen Winkel resultieren aus einer P-P-Bindungslänge von  $2.095(2) \text{ \AA}$ , die in einem Bereich zwischen P-P-Einfachbindungen ( $2.20-2.25 \text{ \AA}$ ) und P-P-Doppelbindungen ( $2.00-2.05 \text{ \AA}$ ) liegt.<sup>[758]</sup> Vergleichbar dazu ist der für  $[\{Ni(depe)\}_2(\mu_2, \eta^{2:2}-P_2)]$  gefundene Wert von  $2.12 \text{ \AA}$ .<sup>[758]</sup> Dieser Abstand deutet auf einen Mehrfachbindungsanteil der P-P-Bindung hin und stützt die partielle Formulierung der mesomeren Grenzformel B in Schema 91.



**Abbildung 45:** ORTEP Diagramm der Molekülstruktur von  $[\{\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\}_2(\mu_2, \eta^{2:2}\text{-P}_2)]$  **70** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Oben: Gesamtes Molekül ohne Darstellung der Wasserstoffatome. Unten: Verschiedene Ansichten auf den Molekülkern, die NHC-Liganden sind durch Darstellung des Carben-Kohlenstoffatoms vereinfacht. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni1-C1 1.893(6), Ni1-C11 1.918(5), Ni2-C21 1.929(5), Ni2-C31 1.921(5), Ni1-P1 2.2314(15), Ni1-P2 2.2536(15), Ni2-P1 2.2599(15), Ni2-P2 2.2138(14), P1-P2 2.095(2), Ni1-Ni2 3.0347(9), C1-Ni1-C11 100.6(2), C1-Ni1-P1 94.63(17), C1-Ni1-P2 150.31(17), C11-Ni1-P1 160.33(16), C11-Ni1-P2 108.18(17), P1-Ni1-P2 55.70(6), C21-Ni2-C31 103.7(2), C21-Ni2-P1 108.53(18), C21-Ni2-P2 161.36(17), C31-Ni2-P1 146.80(15), C31-Ni2-P2 90.99(16), P2-Ni2-P1 55.84(5), P2-P1-Ni1 62.69(6), P2-P1-Ni2 60.96(5), Ni1-P1-Ni2 85.02(5), P1-P2-Ni1 61.61(6), P1-P2-Ni2 63.19(5), Ni2-P2-Ni1 85.58(5).



**Schema 91:** Mesomere Grenzformeln von  $[\{\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\}_2(\mu_2, \eta^{2:2}\text{-P}_2)]$  **70**

Die vier NHC-Liganden sind bezüglich der  $\text{Ni}_2\text{P}_2$ -Einheit in einer „Schaufelrad“-Orientierung angeordnet. In Abbildung 45 ist das linkshändig-helikale  $\Lambda$ -Isomer dargestellt, in der Einheitszelle finden sich, gegeben durch die Raumgruppe  $Iba2$ , ebenso viel rechtshändige  $\Delta$ - wie linkshändige  $\Lambda$ -Isomere. Die Ebenen durch die NHC-Fünfringe weisen zu den jeweiligen Ebenen durch die Nickel- $\text{P}_2$ -Einheiten (d.h.  $\text{Ni1-P1-P2}$  und  $\text{Ni2-P1-P2}$ ) Schnittwinkel zwischen  $47.018(172)$  und  $81.811(150)^\circ$  auf. Die Abweichung zur ideal planaren Koordination der zwei Nickelatome ist sehr gering, die Schnittwinkel der Ebene durch die Carbenkohlenstoffatome und das Nickelatom mit der jeweilig angrenzenden Ebene durch das Nickelatom und die Phosphoratome betragen  $12.522(193)$  (für  $\text{C1-C11-Ni1}$  und  $\text{P1-P2-Ni1}$ ) und  $11.613(148)^\circ$  (für  $\text{C21-C31-Ni2}$  und  $\text{P1-P2-Ni2}$ ). Die Winkelsummen um die Nickelatome betragen im Rahmen der Standardabweichungen  $360^\circ$ .

Die Abstände der Nickelatome zu den Carbenkohlenstoffatomen liegen im erwarteten Bereich und variieren zwischen  $1.893(6)$  und  $1.929(5)$  Å. Für die Verbindung  $[\{\text{Ni}(\text{depe})\}_2(\mu_2, \eta^{2:2}\text{-P}_2)]$  wurden die Nickel-Phosphorabstände zur  $\text{P}_2$ -Einheit in einem engen Bereich von  $2.231(5)$  bis  $2.238(5)$  Å gefunden, hier liegen die ermittelten Abstände in einem vergleichbaren Bereich zwischen  $2.2138(14)$  und  $2.2599(15)$  Å. Aufgrund eines Nickel-Nickel Abstands von knapp über  $3.0$  Å kann eine Nickel-Nickel-Bindung ausgeschlossen werden.

Die beschriebene Verbindung grenzt sich deutlich von den bekannten Tetraedran- $\text{Ni}_2\text{P}_2$ -Komplexen, die Ni-Ni-Bindung als zentrales Strukturelement aufweisen, ab. Die Gruppe um Scherer fand einen wesentlich kürzeren Ni-Ni-Abstand von  $2.571(1)$  Å für den Tetraedran-Komplex  $[\{\text{Ni}(\text{Pr}_4\text{C}_5\text{H})\}_2(\mu_2, \eta^{2:2}\text{-P}_2)]$  ( $\text{Pr}_4\text{C}_5\text{H}$

= Tetra-*iso*-propyl-cyclopentadienyl).<sup>[760]</sup> Für die von Scheer *et al.* publizierten Ni<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>- und Ni<sub>2</sub>P<sub>2</sub>W<sub>2</sub>-Komplexe  $[\{\text{Ni}(\text{Cp}^*)\}_2(\mu_2, \eta^2\text{-P}_2)\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$  und  $[\{\text{Ni}(\text{Cp}^*)\}_2(\mu_2, \eta^2\text{-P}_2)\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$  (Cp\* = Pentamethylcyclopentadienyl) wurden ähnliche Ni-Ni-Abstände gefunden, die von 2.53 bis 2.57 Å reichen.<sup>[761–763]</sup>

Im Rahmen des vorliegenden Kapitels konnte gezeigt werden das sich der Komplex **A** zur Darstellung neuartiger Nickel-Phosphor-Verbindungen durch Reaktionen mit elementarem Phosphor eignet. Nachfolgende Untersuchungen zur Reaktivität des dargestellten Komplexes **70** lässt auf interessante Eigenschaften der Verbindung hoffen und stehen derzeit noch aus.

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Allgemeine Bemerkungen

#### 4.1.1 Arbeitstechnik

Sofern nicht explizit in der Versuchsdurchführung vermerkt, wurden alle Arbeitsschritte bei Raumtemperatur durchgeführt. Aufgrund der Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit vieler eingesetzter und dargestellter Verbindungen wurden alle Arbeitsvorgänge, die diese Verbindungen involvierten, unter Luftausschluss durchgeführt. Hierzu wurden sämtliche Reaktions- und Vorratsgefäße über Schlauchverbindungen an eine Hochvakuumapparatur angeschlossen, dreimal bis zu einem Druck von  $10^{-2}$  bis  $10^{-3}$  mbar evakuiert und unter Argonatmosphäre gesetzt. Das verwendete Argon wurde durch Überleiten über Diphosphorpentoxid auf Bimsstein sowie durch Waschen mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet (Universität Karlsruhe) oder ohne weitere Trocknung verwendet (Universität Würzburg). Die Einwaage der Feststoffe erfolgte unter Argonatmosphäre in verschiedenen Gloveboxen der Firma BRAUN oder über klassische Schlenktechnik.

#### 4.1.2 Lösungsmittel

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren gereinigt, getrocknet und mit Argon gesättigt, vor ihrer Verwendung frisch abdestilliert oder in Schlenkgefäßen unter Inertgasatmosphäre aufbewahrt.<sup>[764]</sup> Tetrahydrofuran (THF), Diethylether (Et<sub>2</sub>O), 1,2-Dimethoxyethan (DME), Toluol und Benzol wurden über Natrium und Benzophenon getrocknet (Ketyltrocknung). <sup>n</sup>Hexan und <sup>n</sup>Pentan wurden über Lithiumaluminiumhydrid, Dichlormethan und Chloroform über Calciumhydrid getrocknet.



### 4.1.3 Startmaterialien

Alle Startmaterialien wurden von kommerziellen Quellen, meist von der Firma ABCR, bezogen und wurden in der Regel ohne weitere Reinigungsschritte eingesetzt.

### 4.1.4 Analytische Methoden

#### **Mikroelementaranalysen**

An der Universität Karlsruhe wurden die Elementaranalysen durch Verbrennungsanalyse mit dem Gerät ELEMENTAR VarioEL V2.10 (C, H, N) und an der Universität Würzburg mit dem Gerät ELEMENTAR Vario Micro Cube (C, H, N, S) bestimmt. Die Angaben erfolgen in Gewichtsprozent.

#### **GC-MS-Untersuchungen**

An der Universität Karlsruhe wurden die GC-MS-Untersuchungen an einem AGILENT TECHNOLOGIES 6890N Network GC System, das mit einem AGILENT 5973 Mass Selective Detektor ausgestattet war, durchgeführt. Es wurde eine Silica-Kapillarsäule von HEWLETT PACKARD, HP-5MS mit 30 m Länge und einem Innendurchmesser von 0.25 mm verwendet. Als Trägergas diente Helium mit einer Durchflussrate von 50 mL/min. Die Starttemperatur von 120°C wurde drei Minuten gehalten, anschließend wurde mit einer Heizrate von 15 K/min auf 280°C erhitzt und 20 Minuten gehalten. An der Universität Würzburg erfolgten die Untersuchungen an einem VARIAN 320-MS-Massenspektrometer (70 eV), dem ein VARIAN 450-GC-Gaschromatograph vorgeschaltet war, durchgeführt. Der Gaschromatograph war mit einer 30 m langen VARIAN factor FOUR Silica-Kapillarsäule ausgestattet, die einen Innendurchmesser von 0.25 mm hatte. Als Trägergas diente Helium mit einer Durchflussrate von 1 mL/min. Die Starttemperatur von 80°C wurde zwei Minuten gehalten, anschließend wurde mit einer Heizrate von 20 K/min auf 280°C erhitzt und 10 Minuten gehalten. Die Splitverhältnisse wurden individuell auf die Konzentrationen der Proben abgestimmt. In der Regel wurde Diethylether als Lösungsmittel gewählt.

#### 4.1.5 Spektroskopische Untersuchungen

**EI-MS-Spektren** wurden an einem VARIAN MAT 3830 (70 eV, Quelltemperatur variabel) aufgenommen. Die Probenvorbereitung für die Elektronenstoßionisation (EI) erfolgte durch Einschmelzen der festen Probensubstanz unter Argon in eine Kapillare.

#### Infrarotspektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit den Geräten BRUKER Vertex 70 FT-IR und NICOLET 380 FT-IR als KBr-Pressling oder mit einer ATR-Einheit gemessen. Bei den Angaben wurden folgende Zuordnungen getroffen: sehr stark (vs), stark (s), mittel (m), schwach (w), sehr schwach (vw), breit (br).

#### Kernresonanzspektroskopie

Die NMR-Spektren wurden an der Universität Karlsruhe mit dem Gerät AC 400 der Firma BRUKER bei 298 K aufgenommen. In Würzburg wurden die Spektren mit den Geräten Avance 200, DRX-300, Avance 400 und Avance 500 der Firma BRUKER bei 296 K aufgenommen. Alle Spektren wurden entsprechend der Empfehlung durch IUPAC referenziert.<sup>[765]</sup> Die chemische Verschiebung  $\delta$  wird in ppm angegeben und bezieht sich auf Tetramethylsilan ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ), auf 85%ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $^{31}\text{P}$ ),  $\text{Cl}_3\text{CF}$  ( $^{19}\text{F}$ ) und auf  $\text{Me}_2\text{Se}$  ( $^{77}\text{Se}$ ) als externen Standard, als interner Standard dienen die Restprotonensignale der deuterierten Lösungsmittel für die Protonen-NMR-Spektren ( $^1\text{H}$ :  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 7.15 ppm,  $\text{DMSO-}d_6$  2.50 ppm,  $\text{Toluol-}d_8$  2.10 ppm,  $\text{Aceton-}d_6$  2.05 ppm,  $\text{THF-}d_8$  1.73 ppm,  $\text{D}_2\text{O}$  4.84 ppm) und die Resonanzen des natürlich auftretenden  $^{13}\text{C}$ -Isotops in den Kohlenstoff-NMR-Spektren ( $^{13}\text{C}$ :  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 128.03 ppm,  $\text{DMSO-}d_6$ , 39.57 ppm,  $\text{Toluol-}d_8$  20.47 ppm,  $\text{Aceton-}d_6$  29.87 ppm,  $\text{THF-}d_8$  67.45 ppm). Alle im Folgenden aufgeführten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sind  $^1\text{H}$ -Breitband entkoppelt. Die Kopplungskonstanten (J) werden in Hertz [Hz] ohne Berücksichtigung des Vorzeichens angegeben. Für die Abkürzungen der Multiplizitäten wurden folgende Abkürzungen getroffen: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quin =

Quintett, sext = Sextett, sept = Septett, m = Multiplett, br = breit. Zur Zuordnung der NMR-Signale werden folgende Abkürzungen verwendet: aryl = aromatisches Proton oder Kohlenstoffatom; tiefgestelltes i, o, m und p = aromatisches Proton oder Kohlenstoffatom in *ipso*-, *ortho*-, *meta*- und *para*-Stellung; CHCH = Protonen im Rückgrat der NHC-Liganden, NCCN = Kohlenstoffatome im Rückgrat der Carben-Liganden; NCN = Carben-Kohlenstoffatom. Proben von hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Verbindungen wurden grundsätzlich unter Inertgasbedingungen abgefüllt und die NMR-Rohre abgeschmolzen.

### **NMR-Zeitverlaufsmessungen und Experimente bei variabler Temperatur (VT-NMR)**

Für temperaturabhängige Zeitverlaufs-Messungen wurden die Proben in das Spektrometer gegeben, wobei der Probenkopf zuvor auf die gewünschte Temperatur gebracht wurde. Für Zeitverlaufsmessungen wurden NMR-Rohre mit Septen oder abgeschmolzene NMR-Rohre verwendet. Es wurden die oxidations- bzw. hydrolyseempfindlichen Reaktanden gelöst und unter inerten Bedingungen abgefüllt. Die Reaktionspartner wurden dann gelöst und direkt vor der Messung über ein Septum eingespritzt.

#### **4.1.6 Bemerkung zur Auswertung von Massenspektren**

Für die Nickel-Komplexfragmente wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit in der Regel auf die konventionelle [M-Fragment]<sup>+</sup>-Darstellung verzichtet. Die stattdessen verwendete Nomenklatur für häufig detektierte, charakteristische Molekülfragmente ist im Anhang dargestellt.

#### 4.1.7 Bemerkung zur Auswertung von IR-Spektren

Die Zuordnung der Schwingungsbanden in den IR-Spektren wurde lediglich für charakteristische Schwingungen mit Hilfe von in der Literatur tabellierten Werten durchgeführt.<sup>[698,699,766,767]</sup> Dabei wurden folgende Abkürzungen getroffen:  $\nu_{ij}$ : Streckerschwingung der Atome i und j (für C-H Schwingungen im Speziellen gilt  $\nu_{=CH}$ : C-H-Streckerschwingung von C-Atomen mit C-C-Doppelbindung,  $\nu_{CH}$ : C-H-Streckerschwingung von Alkanen),  $\gamma$ : Gerüstschwingungen,  $\delta$ : Deformationsschwingungen, ip: Schwingungen in der Ebene (in plane), oop: Schwingungen aus der Ebene (out of plane), sy: symmetrisch, as: antisymmetrisch.

#### 4.1.8 Bemerkung zur Auswertung von NMR-Spektren

Sofern es die Multiplizität und Intensitätsverteilung (nach Binomialverteilung) der Signale erlaubten, wurde für Spektren höherer Ordnung (z. B. die AA'BB'-Spinsysteme von Aryl-Substituenten) eine Auswertung erster Ordnung vorgenommen. Waren diese Kriterien nicht erfüllt, wurden die entsprechenden Signale als Multipletts aufgeführt. Die Resonanzen der Methinprotonen der *iso*-Propylgruppe, die in der Regel virtuelle Septetts sind (gegeben falls die Methylprotonen als Kopplungspartner magnetisch inäquivalent sind), wurden grundsätzlich als Septetts aufgeführt.

## 4.2 Darstellungen der Ausgangsverbindungen

### 4.2.1 Eduktsynthesen nach Literaturvorschrift

**Darstellung von 1,3-Di-*iso*-propyl-imidazolin-2-yliden (*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sup>[105,490]</sup>**

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C):  $\delta_H$ /ppm = 1.27 (d, 12 H,  $^3J_{HH} = 6.8$  Hz, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 4.40 (sept, 2 H,  $^3J_{HH} = 6.8$  Hz, *i*Pr-CH), 6.63 (s, 2H, CHCH).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C):  $\delta_C$ /ppm = 24.3 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 52.1 (*i*Pr-CH), 115.7

(NCCN), 211.9 (NCN).

#### Darstellung von $[\text{Ni}_2(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ [105,106,490]

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):  $\delta_{\text{H}}/\text{ppm} = 1.19$  (d, 24 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$ ), 2.21 (m, 4 H, COD- $\text{CH}_2$ ), 2.42 (d, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 10.5$  Hz, COD- $\text{CH}_2$ ), 2.89 (d, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, COD-CH) 5.51 (sept, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $\textit{i}\text{Pr-CH}$ ), 6.50 (s, 4 H, CHCH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):  $\delta_{\text{C}}/\text{ppm} = 23.8$  ( $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$ ), 32.0 (COD- $\text{CH}_2$ ), 38.6 (COD-CH), 50.6 ( $\textit{i}\text{Pr-CH}$ ), 54.6 (COD-CH), 113.9 (NCCN), 204.2 (NCN).

Als Nebenprodukt (bis zu 30 %) läßt sich zudem die mononukleare Verbindung  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{COD})]$  detektieren:

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):  $\delta_{\text{H}}/\text{ppm} = 1.18$  (d, 24 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$ ), 2.42 (s, 8 H, COD- $\text{CH}_2$ ), 4.41 (s, 4 H, COD-CH), 5.40 (sept, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $\textit{i}\text{Pr-CH}$ ), 6.48 (s, 4 H, CHCH).

#### 4.2.2 Modifizierte Synthesevorschriften

##### Darstellung von 1,3-Di-*iso*-propyl-imidazolinium-chlorid [105,490,768]

61.8 mL *iso*-Propylamin (0.72 mol) werden langsam zu einer Suspension von 21.6 g Paraformaldehyd (0.71 mol) in 120 mL Toluol getropft. Die Temperatur des Reaktionsgemisches wird dabei mit Hilfe eines Wasserbades unter 40°C gehalten. Nach vollendeter Zugabe wird 10 Minuten gerührt und danach auf 0°C abgekühlt. Anschließend werden weitere 61.8 mL *iso*-Propylamin (0.72 mol), 70 mL konzentrierte HCl-Lösung (0.72 mol) und 82.8 mL (0.72 mol) Glyoxal (40 % in Wasser) bei Raumtemperatur zugetropft. Es wird über Nacht gerührt, wobei eine dunkle Lösung entsteht. Die flüchtigen Bestandteile werden mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt. Der Rückstand wird anschließend mehrere Stunden im Ölpumpenvakuum bei 150°C getrocknet.

**Ausbeute:** 113 g (83 %) einer braunen Substanz, die spektroskopisch sauber ist und zur Darstellung des freien Carbens verwendet werden kann.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{H}}/\text{ppm} = 1.43$  (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 4.52 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}$ ), 7.47 (s, 2 H, CHCH), 8.76 (s, 1 H, NCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{C}}/\text{ppm} = 22.1$  ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 53.0 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 120.5 (NCCN), 132.5 (NCN).

#### Darstellung von $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ <sup>[490]</sup>

60.0 g  $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$  (0.23 mol), 190 mL Toluol und 150 mL 1,5-*cis,cis*-Cyclooctadien (1.20 mmol) werden in einen doppelwandigen 1 L-Zweihalskolben gegeben. Dieser wird mit Hilfe eines Kryostaten auf  $-30^\circ\text{C}$  gekühlt und ca. 15 g 1,3-Butadien werden einkondensiert. Dann wird die hellgrüne Reaktionsmischung auf  $-10^\circ\text{C}$  erwärmt. Über einen Zeitraum von etwa drei Stunden wird ein Gemisch aus 40 mL Triethylaluminium und 40 mL Toluol unter starkem Rühren zugetropft. Dabei bilden sich Ethan und Ethen, welche über einen Druckausgleich abgeführt werden. Nach vollendeter Zugabe wird noch eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt und anschließend weitere 30 Minuten bei  $0^\circ\text{C}$ . Die Reaktionsmischung wird über Nacht ohne Rühren stehen gelassen, um den Niederschlag altern zu lassen. Das hellgelbe Produkt wird abfiltriert und zweimal mit je 40 mL Toluol und zweimal mit je 40 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen. Anschließend wird das Produkt *in vacuo* getrocknet. Aus der Mutterlauge kann bei  $-40^\circ\text{C}$  eine weitere Fraktion durch Nachfällung gewonnen werden. Diese wird ebenfalls abfiltriert.

**Ausbeute:** 55 g (87 %) gelbes Pulver.

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{Ni}$  [ $275.05 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]: gefunden (berechnet): C = 69.99 (69.87), H = 8.63 (8.79).

**EI/MS**  $m/z$  (%): 274 (17.7)  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]^+$ , 166 (71.1)  $[\text{Ni}(\text{COD})]^+$ .

**IR-Spektrum** (ATR)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 408 (s), 448 (s), 489 (w), 542 (vw), 679 (vw), 752 (vs), 774 (m), 815 (m), 857 (s), 884 (vw), 940 (vw), 987 (w), 1004 (w), 1070 (w), 1147 (m), 1177 (m), 1235 (s), 1304 (w), 1325 (vs), 1372 (vw), 1432 (s), 1446 (vw), 1472 (m), 1509 (vs), 1979 (vw), 2049 (w), 2167 (w), 2283 (w), 2639 (w), 2817 (vs), 2865 (v), 2900 (m), 2926 (v), 2954 (vs), 2985 (vs), 3008 (vs), 3039 (s).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{H}}/\text{ppm} = 2.08$  (s, 16 H,  $\text{CH}_2$ ), 4.30 (s, 8 H, CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{C}}/\text{ppm} = 31.6$  ( $\text{CH}_2$ ), 90.5 (CH).

### Darstellung von Dimethylsilan<sup>[490]</sup>

Zu einer grauen Suspension von 10.1 g  $\text{LiAlH}_4$  (267 mmol) in 500 ml THF wird langsam eine Lösung aus 60 mL Dichlordimethylsilan (495 mmol) in 100 ml THF getropft. Dabei wird ein Rückflusskühler verwendet, der mit Hilfe eines Kryostaten auf  $-10^\circ\text{C}$  temperiert wird. An der Eintropfstelle ist eine Gasentwicklung zu beobachten. Das entstehende Dimethylsilan wird dabei in einer Kühlfalle, die auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt ist, aufgefangen. Nach vollständiger Zugabe wird die Reaktionsmischung für etwa zwei Stunden gelinde zum Sieden erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr beobachtet wird. Anschließend wird das Dimethylsilan in ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Schlenkrohr umkondensiert. Man erhält das Produkt als farblose Flüssigkeit (Sdp.  $-10^\circ\text{C}$  / 760 Torr).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $23^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{H}}/\text{ppm} = -0.03$  ppm (t, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 4.2$  Hz,  $^2J_{\text{HSi}} = 59.6$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 3.91 ppm (sept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 4.2$  Hz,  $^1J_{\text{HSi}} = 93.7$  Hz, Si-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $23^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{C}}/\text{ppm} = -6.9$  ppm (s,  $^1J_{\text{CSi}} = 25.5$  Hz,  $\text{CH}_3$ ).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (99 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $23^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{Si}}/\text{ppm} = -38.0$  ppm.

### Darstellung von Phenylsilan<sup>[490]</sup>

In einem 1 L Zweihalskolben mit Hahn, ausgestattet mit einem Tropftrichter und einem Rückflusskühler, werden 25.0 g (0.66 mol) Lithiumaluminiumhydrid in etwa 400 mL Diethylether suspendiert. Anschließend werden 100 g (0.47 mol) Trichlorphenylsilan langsam zugetropft. Nach vollendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch etwa zwei Stunden refluxiert, der Feststoff wird über Kieselgur abfiltriert und das Kieselgur mit etwa 200 mL Diethylether gewaschen. Nach fraktionierender Destillation erhält man das Produkt als farblose Flüssigkeit (Sdp.  $120^\circ\text{C}$  / 760 Torr).

**Ausbeute:** 26.3 g (71 %) farblose Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $23^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{H}}/\text{ppm} = 4.24$  (s, 3 H, Si-H), 7.19 (m, 3 H, aryl-

$H_{m+p}$ ), 7.47 (m, 2 H, aryl- $H_o$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 23°C):  $\delta_{\text{C}}$ /ppm = 128.2 (aryl- $C_i$ ), 128.4 (aryl- $C_{\text{tert}}$ ), 130.0 (aryl- $C_p$ ), 136.1 (aryl- $C_{\text{tert}}$ ).

$^{29}\text{Si}$ -NMR (60 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 23°C): 60.0 (quart,  $^1J_{\text{SiH}} = 200.0$  Hz).

### 4.3 Experimente zur stöchiometrischen und katalytischen Aktivierung von Kohlenstoff-Halogen-Bindungen

#### 4.3.1 Darstellungen von Produkten einer C-Cl-Bindungsaktivierung von Arylchloriden

##### Darstellung von $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(\text{Ph})]$ 1

168 mg  $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  (0.20 mmol) werden in 10 mL THF suspendiert. Anschließend werden 50  $\mu\text{L}$  Chlorbenzol (0.49 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt. Das erhaltene Pulver wird einmal mit 10 mL und einmal mit 5 mL  $^n\text{Hexan}$  gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 143 mg (75 %) gelbes Pulver.

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{ClN}_4\text{Ni}$  [ $475.72 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]: gefunden (berechnet): C = 60.39 (60.59), H = 7.89 (7.84), N = 11.50 (11.78).

**EI/MS**  $m/z$  (%): 439 (3.0)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{C}_6\text{H}_5)]^+$ , 397 (35.5)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})]^+$ , 362 (68.2)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]^+$ , 245 (7.6)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{Cl})]^+$ , 229 (100.0)  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHHIm})(\text{C}_6\text{H}_5)]^+$ , 210 (16.9)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})]^+$ , 187 (54.5)  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHHIm})(\text{Cl})]^+$ , 168 (71.5)  $[\text{Ni}(^i\text{PrHIm})]^+$ , 153 (99.7)  $[^i\text{Pr}_2\text{ImH}]^+$ , 152 (12.0)  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHHIm})]^+$ , 126 (26.5)  $[\text{Ni}(\text{Im}-\text{H}_2)]^+$ , 111 (21.9)  $[^i\text{PrHImH}]^+$ , 110 (20.3)  $[^i\text{PrHIm}]^+$ , 95 (22.2)  $[\text{CH}_3\text{CHImH}]^+$ , 69 (49.2)  $[\text{H}_2\text{ImH}]^+$ , 68 (40.8)  $[\text{H}_2\text{Im}]^+$ , 43 (28.8)  $[\text{C}_3\text{H}_8]^+$ , 41 (28.3)  $[\text{C}_3\text{H}_5]^+$ .

**IR-Spektrum** (ATR)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 452 (vw), 477 (vw), 579 (vw), 652 (vw), 673 (w), 697 (s,  $\text{Ph}-\delta_{\text{CH,oop}}$ ), 734 (m), 806 (vw), 880 (vw), 999 (vw), 1019 (w), 1057 (vw), 1079 (vw), 1131 (w), 1176 (vw), 1210 (m), 1219 (s,  $\text{NHC}-\gamma_{\text{CH}}$ ), 1302 (w), 1370 (w), 1392 (w), 1408



(w), 1425 (w), 1469 (vw), 1563 (vw), 1627 (vw), 2872 (vw,  $\nu_{CH}$ ), 2933 (vw,  $\nu_{CH}$ ), 2971 (w,  $\nu_{CH}$ ), 3045 (vw,  $\nu_{=CH}$ ), 3087 (vw,  $\nu_{=CH}$ ), 3118 (vw,  $\nu_{=CH}$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{H}}/\text{ppm} = 1.17$  (d, 12 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.56 (d, 12 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 6.25 (s, 4 H, CHCH), 6.56 (sept, 4 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}$ ), 6.78 (t, 1 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, aryl- $H_p$ ), 6.93 (m, 2 H, aryl- $H_o$ ), 7.50 (d, 2 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, aryl- $H_m$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{C}}/\text{ppm} = 23.6$  ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 25.0 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 52.7 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 116.5 (NCCN), 121.8 (aryl- $C_p$ ), 126.7 (aryl- $C_o$ ), 139.6 (aryl- $C_m$ ), 157.1 (aryl- $C_i$ ), 185.1 (NCN).

### Darstellung von $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(4\text{-Me(O)C-C}_6\text{H}_4)] \mathbf{2}$

168 mg  $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  (0.20 mmol) werden in 10 mL Toluol suspendiert. Anschließend werden 52  $\mu\text{L}$  4-Chloracetophenon (0.40 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt. Das erhaltene Pulver wird zweimal mit 10 mL  $n$ Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 176 mg (85 %) fahlgelbes Pulver.

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{26}\text{H}_{39}\text{ClN}_4\text{NiO}$  [ $517.76 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]: gefunden (berechnet): C = 60.23 (60.31), H = 7.59 (7.59), N = 10.74 (10.82).

**EI/MS** m/z (%): 481 (1.4)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(4\text{-Me(O)CC}_6\text{H}_4)]^+$ , 397 (30.6)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})]^+$ , 362 (50.4)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]^+$ , 271 (98.6)  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHHIm})(4\text{-Me(O)CC}_6\text{H}_4)]^+$ , 245 (4.2)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{Cl})]^+$ , 187 (79.8)  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHHIm})(\text{Cl})]^+$ , 153 (88.1)  $[^i\text{Pr}_2\text{ImH}]^+$ , 111 (51.1)  $[^i\text{PrHImH}]^+$ , 110 (49.0)  $[^i\text{PrHIm}]$ , 95 (72.2)  $[\text{CH}_3\text{CHImH}]^+$ , 69 (95.2)  $[\text{H}_2\text{ImH}]^+$ , 68 (69.5)  $[\text{H}_2\text{ImH}]^+$ , 43 (96.2)  $[\text{C}_3\text{H}_7]^+$ , 41 (100.0)  $[\text{C}_3\text{H}_5]^+$ .

**IR-Spektrum** (ATR)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 452 (vw), 493 (vw), 581 (w), 598 (m), 632 (vw), 646 (vw), 677 (w), 689 (w), 704 (vs), 722 (w), 736 (w), 809 (m, Aryl- $\delta_{\text{CH,oop}}$ ), 815 (m), 838 (vw), 881 (vw), 952 (w), 1009 (w), 1028 (m), 1039 (w), 1079 (w), 1135 (w), 1181 (m), 1218 (vs, NHC- $\gamma_{\text{CH}}$ ), 1275 (vs), 1302 (m), 1357 (w), 1370 (m), 1388 (w), 1407 (m), 1426

(s), 1468 (vw), 1568 (vs), 1660 (vs), 2875 (vw,  $\nu_{CH}$ ), 2933 (vw,  $\nu_{CH}$ ), 2972 (w,  $\nu_{CH}$ ), 3082 (w,  $\nu_{=CH}$ ), 3116 (vw,  $\nu_{=CH}$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{H}}$ /ppm = 1.15 (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.54 (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 2.14 (s, 3 H,  $\text{C(O)CH}_3$ ), 6.22 (s, 4 H,  $\text{CHCH}$ ), 6.48 (sept, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}$ ), 7.54 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, aryl- $H_m$ ), 7.69 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz, aryl- $H_o$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{C}}$ /ppm = 23.6 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 24.9 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 26.5 ( $\text{C(O)CH}_3$ ), 52.8 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 116.7 (NCCN), 125.5 (aryl- $C_p$ ), 132.4 (aryl- $C_o$ ), 138.9 (aryl- $C_m$ ), 173.1 (aryl- $C_i$ ), 183.5 (NCN), 197.5 ( $\text{C(O)CH}_3$ ).

### Darstellung von $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(4\text{-H(O)C-C}_6\text{H}_4)]$ 3

168 mg  $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  (0.20 mmol) werden in 10 mL Toluol suspendiert. Anschließend werden 57 mg 4-Chlorbenzaldehyd (0.40 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt. Das erhaltene Pulver wird einmal mit 10 mL und einmal mit 5 mL  $^n\text{Hexan}$  gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung können durch Abkühlen einer gesättigten Toluollösung auf  $0^\circ\text{C}$ , nach etwa zwei Wochen erhalten werden.

**Ausbeute:** 202 mg (95 %) gelbes Pulver.

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{25}\text{H}_{37}\text{ClN}_4\text{NiO}$  [ $503.73 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]: gefunden (berechnet): C = 59.88 (59.61), H = 7.41 (7.40), N = 10.81 (11.12).

**EI/MS** m/z (%): 467 (2.3)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(4\text{-H(O)CC}_6\text{H}_4)]^+$ , 397 (73.1)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})]^+$ , 362 (81.4)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]^+$ , 257 (99.3)  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHHIm})(4\text{-H(O)CC}_6\text{H}_4)]^+$ , 245 (14.6)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{Cl})]^+$ , 210 (42.0)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})]^+$ , 187 (96.9)  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHHIm})(\text{Cl})]^+$ , 168 (79.4)  $[\text{Ni}(^i\text{PrHIm})]^+$ , 153 (100)  $[^i\text{Pr}_2\text{ImH}]^+$ , 152 (41.6)  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHHIm})]^+$ , 126 (61.3)  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{Im})]^+$ , 111 (69.6)  $[^i\text{PrHImH}]^+$ , 110 (69.5)  $[^i\text{PrHIm}]^+$ , 95 (78.4)  $[\text{CH}_3\text{CHImH}]^+$ , 69 (77.9)  $[\text{H}_2\text{ImH}]^+$ , 68 (83.9)  $[\text{H}_2\text{Im}]^+$ , 43 (99.1)  $[\text{C}_3\text{H}_9]^+$ , 41 (87.9)  $[\text{C}_3\text{H}_7]^+$ .

**IR-Spektrum** (ATR)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 452 (w), 582 (w), 674 (m), 698 (vs), 715 (w), 729 (vw),

808 (s, Aryl- $\delta_{CH,oop}$ ), 832 (s), 884 (vw), 1007 (m), 1029 (s), 1044 (s), 1113 (m), 1163 (s), 1214 (vs, NHC- $\gamma_{CH}$ ), 1263 (vw), 1304 (m), 1323 (vw), 1372 (m), 1390 (m), 1412 (m), 1428 (s), 1470 (w), 1539 (s), 1568 (vs), 1659 (w), 1684 (vs), 2723 (vw), 2806 (vw), 2874 (vw,  $\nu_{CH}$ ), 2935 (vw,  $\nu_{CH}$ ), 2974 (w,  $\nu_{CH}$ ), 3116 (vw,  $\nu_{=CH}$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{H}}/\text{ppm} = 1.11$  (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.52 (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 6.20 (s, 4 H, CHCH), 6.44 (sept, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}$ ), 7.29 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, aryl- $H_m$ ), 7.72 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, aryl- $H_o$ ), 9.75 (s, 1 H, CHO).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{C}}/\text{ppm} = 23.5$  ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 24.9 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 52.8 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 116.7 (NCCN), 126.5 (aryl- $C_p$ ), 130.1 (aryl- $C_o$ ), 139.2 (aryl- $C_m$ ), 177.3 (aryl- $C_i$ ), 183.0 (NCN), 192.3 (C(O)H).

#### Darstellung von $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)]$ 4

168 mg  $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  (0.20 mmol) werden in 10 mL Toluol suspendiert. Anschließend werden 48  $\mu\text{L}$  4-Chloranisol (0.40 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt. Das erhaltene Pulver wird zweimal mit 5 mL  $n$ -Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung können durch Abkühlen einer gesättigten Lösung in THF auf  $-30^\circ\text{C}$ , nach etwa fünf Tagen erhalten werden.

**Ausbeute:** 163 mg (72 %) fahlgelbes Pulver.

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{ClN}_4\text{NiO}$  [ $505.75 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]: gefunden (berechnet): C = 59.33 (59.37), H = 7.75 (7.77), N = 11.19 (11.08).

**EI-MS**  $m/z$  (%): 469 (1.7)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe})]^+$ , 397 (31.4)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})]^+$ , 362 (46.0)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]^+$ , 259 (100)  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHHIm})(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4)]^+$ , 245 (4.7)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{Cl})]^+$ , 187 (20.1)  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHHIm})(\text{Cl})]^+$ , 168 (51.7)  $[\text{Ni}(^i\text{PrHIm})]^+$ , 153 (91.6)  $[^i\text{Pr}_2\text{Im}]^+$ , 111 (22.9)  $[^i\text{PrHImH}]^+$ , 110 (76.7)  $[^i\text{PrHIm}]^+$ , 95 (86.2)  $[\text{CH}_3\text{CHImH}]^+$ , 69 (46.7)  $[\text{H}_2\text{ImH}]^+$ , 68 (85.0)  $[\text{H}_2\text{Im}]^+$ , 43 (34.9)  $[\text{C}_3\text{H}_7]^+$ , 41 (38.9)  $[\text{C}_3\text{H}_5]^+$ .

**IR-Spektrum** (ATR)  $\nu_{max}/\text{cm}^{-1}$ : 472 (br, vs), 581 (w), 678 (vw), 694 (m), 709 (m), 739 (vw), 794 (m, Aryl- $\delta_{CH,oop}$ ), 809 (m), 1028 (s), 1094 (br, vs), 1219 (vs, NHC- $\gamma_{CH}$ ), 1262 (w), 1303 (vw), 1370 (w), 1392 (vw), 1409 (w), 1426 (w), 1478 (w).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):  $\delta_{\text{H}}/\text{ppm} = 1.19$  (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.56 (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 3.35 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.28 (s, 4 H,  $\text{CHCH}$ ), 6.56 (sept, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}$ ), 6.65 (m, 2 H, aryl- $H_o$ ), 7.25 (m, 2 H, aryl- $H_m$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):  $\delta_{\text{C}}/\text{ppm} = 23.6$  ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 25.0 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 52.7 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 113.3 ( $\text{OCH}_3$ ), 116.4 (NCCN), 126.4 (aryl- $C_p$ ), 130.1 (aryl- $C_o$ ), 139.6 (aryl- $C_m$ ), 156.7 (aryl- $C_i$ ), 185.5 (NCN).

#### Darstellung von $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(4\text{-H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4)]$ 5

168 mg  $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  (0.20 mmol) werden in 10 mL Toluol suspendiert. Anschließend werden 55 mg 4-Chloranilin (0.43 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 36 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt. Das erhaltene Pulver wird zweimal mit 5 mL  $n$ -Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung können durch Abkühlen einer gesättigten Toluollösung auf 0°C, nach etwa einer Woche erhalten werden.

**Ausbeute:** 161 mg (82 %) orangegelbes Pulver.

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{ClN}_5\text{Ni}$  [490.74  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]: gefunden (berechnet): C = 58.96 (58.74), H = 7.75 (7.80), N = 14.05 (14.27).

**EI-MS**  $m/z$  (%): 397 (12.6)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})]^+$ , 362 (22.0)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]^+$ , 245 (71.9)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{Cl})]^+$ , 244 (100.0)  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHHIm})(4\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4)]^+$ , 210 (24.8)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})]^+$ , 187 (82.1)  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHHIm})(\text{Cl})]^+$ , 168 (42.3)  $[\text{Ni}(^i\text{PrHIm})]^+$ , 153 (96.3)  $[^i\text{Pr}_2\text{ImH}]^+$ , 152 (30.2)  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHHIm})]^+$ , 126 (19.3)  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{Im})]^+$ , 111 (21.1)  $[^i\text{PrHImH}]^+$ , 110 (41.1)  $[^i\text{PrHIm}]^+$ , 95 (43.4)  $[\text{CH}_3\text{CHImH}]^+$ , 69 (78.2)  $[\text{H}_2\text{ImH}]^+$ , 68 (86.3)  $[\text{H}_2\text{Im}]^+$ , 43 (84.6)  $[\text{C}_3\text{H}_9]^+$ , 41 (98.9)  $[\text{C}_3\text{H}_7]^+$ .

**IR-Spektrum** (ATR)  $\nu_{max}/\text{cm}^{-1}$ : 404 (w), 450 (w), 519 (m), 578 (w), 637 (w), 671 (m), 696 (vs), 734 (w), 804 (s, Aryl- $\delta_{CH,oop}$ ), 882 (vw), 931 (vw), 1004 (w), 1026 (w), 1133

(m), 1176 (w), 1210 (vs, NHC- $\gamma_{CH}$ ), 1260 (m), 1305 (w), 1368 (m), 1392 (m), 1408 (m), 1423 (m), 1475 (m), 1495 (w), 1584 (w), 1624 (vw), 2872 (vw,  $\nu_{CH}$ ), 2932 (vw,  $\nu_{CH}$ ), 2972 (w,  $\nu_{CH}$ ), 3044 (vw,  $\nu_{=CH}$ ), 3211 (vw), 3305 (vw), 3414 (vw).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):  $\delta_{\text{H}}$ /ppm = 1.21 (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.57 (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 2.56 (s, 2 H,  $\text{NH}_2$ ), 6.25 (m, 2H, aryl- $\text{H}$ ), 6.30 (s, 4 H,  $\text{CHCH}$ ), 6.57 (sept, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}$ ), 7.04 (m, 2 H, aryl- $\text{H}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):  $\delta_{\text{C}}$ /ppm = 23.6 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 25.0 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 52.7 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 115.3 (aryl- $\text{C}_{\text{tert}}$ ), 116.4 (NCCN), 138.4 (aryl- $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 139.7 (aryl- $\text{C}_{\text{tert}}$ ), 142.0 (aryl- $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 186.0 (NCN).

#### Darstellung von $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(4\text{-F}_3\text{C-C}_6\text{H}_4)]$ 6

168 mg  $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  (0.20 mmol) werden in 10 mL Toluol suspendiert. Anschließend werden 90  $\mu\text{L}$  4-Chlorobenzotrifluorid (0.42 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 36 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt. Das erhaltene Pulver wird zweimal mit 5 mL  $n$ Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung kristallisieren aus der Mutterlösung bei Raumtemperatur nach etwa vier Tagen.

**Ausbeute:** 198 mg (91 %) fahlgelbes Pulver.

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{ClF}_3\text{N}_4\text{Ni}$  [543.72  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]: gefunden (berechnet): C = 55.48 (55.22), H = 6.66 (6.67), N = 10.16 (10.30).

**EI-MS**  $m/z$  (%): 397 (2.5)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})]^+$ , 362 (2.5)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]^+$ , 355 (96.7)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})(4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)]^+$ , 297 (3.1)  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHHIm})(4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)]^+$ , 245 (22.4)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{Cl})]^+$ , 210 (95.3)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})]^+$ , 187 (22.2)  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHHIm})(\text{Cl})]^+$ , 168 (53.1)  $[\text{Ni}(^i\text{PrHIm})]^+$ , 153 (8.2)  $[^i\text{Pr}_2\text{ImH}]^+$ , 152 (29.5)  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHHIm})]^+$ , 126 (91.5)  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{Im})]^+$ , 111 (57.3)  $[^i\text{PrHImH}]^+$ , 110 (70.5)  $[^i\text{PrHIm}]^+$ , 95 (88.0)  $[\text{CH}_3\text{CHImH}]^+$ , 69 (96.9)  $[\text{H}_2\text{ImH}]^+$ , 68 (97.2)  $[\text{H}_2\text{Im}]^+$ , 43 (23.0)  $[\text{C}_3\text{H}_9]^+$ , 41 (87.6)  $[\text{C}_3\text{H}_7]^+$ .

**IR-Spektrum** (ATR)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 408 (vw), 456 (vw), 516 (w), 569 (w), 583 (vw), 633 (vw), 679 (w), 708 (vs), 737 (w), 809 (s, Aryl- $\delta_{\text{CH,oop}}$ ), 884 (vw), 1010 (w), 1029 (w),

1044 (w), 1080 (w), 1136 (w), 1154 (w), 1179 (vw), 1217 (vs, NHC- $\gamma_{CH}$ ), 1263 (vw), 1304 (w), 1373 (m), 1394 (w), 1411 (m), 1428 (m), 1473 (m), 1533 (vw), 1567 (vw), 1620 (vw), 2876 (vw,  $\nu_{CH}$ ), 2935 (vw,  $\nu_{CH}$ ), 2974 (w,  $\nu_{CH}$ ), 3083 (vw,  $\nu_{=CH}$ ), 3120 (vw,  $\nu_{=CH}$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{H}}$ /ppm = 1.10 (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.52 (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 6.21 (s, 4 H, CHCH), 6.42 (sept, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}$ ), 7.10 (m, 2 H, aryl-H), 7.57 (m, 2 H, aryl-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{C}}$ /ppm = 22.7 (s,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 24.1 (s,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 52.0 (s,  $^i\text{Pr-CH}$ ), 116.0 (s, NCCN), 121.5 (quart,  $^2J_{\text{CF}} = 3.8$  Hz, aryl- $\text{C}_p$ ), 123.3 (quart,  $^1J_{\text{CF}} = 31.5$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), 125.0 (s, aryl- $\text{C}_i$ ), 138.3 (s, aryl- $\text{C}_o$ ), 166.7 (quart,  $^3J_{\text{CF}} = 1.3$  Hz, aryl- $\text{C}_m$ ), 182.5 (s, NCN).

$^{19}\text{F-NMR}$  (376 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{H}}$ /ppm = -61.26 (s).

#### Darstellung von $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)]$ 7

168 mg  $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  (0.20 mmol) werden in 10 mL Toluol suspendiert. Die gelbe Suspension wird mit Hilfe eines *iso*-Propanol/Trockeneis-Kältebades auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt. Anschließend werden 70 mg 1,4-Dichlorbenzol (0.48 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht langsam aufgetaut und weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt. Das erhaltene Pulver wird zweimal mit 5 mL  $n$ -Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung können durch Abkühlen einer gesättigten Toluollösung auf  $0^\circ\text{C}$ , nach etwa einer Woche erhalten werden.

**Ausbeute:** 179 mg (88%) fahlgelbes Pulver.

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Ni}$  [ $510.17 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]: gefunden (berechnet): C = 56.25 (56.50), H = 7.08 (7.11), N = 10.84 (10.84).

**EI-MS**  $m/z$  (%): 397 (7.8)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})]^+$ , 362 (32.8)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]^+$ , 263 (100)  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHHIm})(4\text{-ClC}_6\text{H}_4)]^+$ , 168 (41.9)  $[\text{Ni}(^i\text{PrHIm})]^+$ , 126 (37.3)  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{Im})]^+$ , 111 (13.9)  $[^i\text{PrHImH}]^+$ , 110 (7.7)  $[^i\text{PrHIm}]^+$ , 95 (16.4)  $[\text{CH}_3\text{CHImH}]^+$ , 69 (54.8)

$[\text{H}_2\text{ImH}]^+$ , 68 (14.4)  $[\text{H}_2\text{Im}]^+$ , 43 (70.2)  $[\text{C}_3\text{H}_9]^+$ , 41 (59.9)  $[\text{C}_3\text{H}_7]^+$ .

**IR-Spektrum** (ATR)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 447 (w), 502 (w), 581 (vw), 673 (w), 695 (vs), 706 (m), 799 (s, Aryl- $\delta_{\text{CH,oop}}$ ), 882 (vw), 1003 (m), 1027 (vw), 1042 (vw), 1084 (w), 1134 (vw), 1177 (vw), 1215 (vs, NHC- $\gamma_{\text{CH}}$ ), 1302 (w), 1320 (vw), 1370 (w), 1389 (w), 1407 (w), 1426 (m), 1463 (w), 2932 (vw,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 2970 (vw,  $\nu_{\text{CH}}$ ).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{H}}/\text{ppm} = 1.12$  (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.52 (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 6.23 (s, 4 H, CHCH), 6.45 (sept, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}$ ), 6.93 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz, aryl- $H_o$ ), 7.34 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz, aryl- $H_m$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{C}}/\text{ppm} = 23.5$  ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 24.9 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 52.8 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 116.6 (NCCN), 126.6 (aryl- $C_m$ ), 130.1 (aryl- $C_p$ ), 140.2 (aryl- $C_o$ ), 155.3 (aryl- $C_i$ ), 184.0 (NCN).

#### Darstellung von $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(3\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)]$ 8

168 mg  $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  (0.20 mmol) werden in 10 mL Toluol suspendiert. Die gelbe Suspension wird mit Hilfe eines *iso*-Propanol/Trockeneis-Kältebades auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt. Anschließend werden 50  $\mu\text{L}$  1,3-Dichlorbenzol (0.42 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht langsam aufgetaut und weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt. Das erhaltene Pulver wird zweimal mit 5 mL  $n$ -Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung können durch Abkühlen einer gesättigten Toluollösung auf  $0^\circ\text{C}$ , nach etwa einer Woche erhalten werden.

**Ausbeute:** 187 mg (91%) fahlgelbes Pulver.

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Ni}$  [ $510.17 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]: gefunden (berechnet): C = 56.38 (56.50), H = 7.12 (7.11), N = 10.83 (10.84).

**EI-MS** m/z (%): 397 (34.2)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})]^+$ , 362 (59.1)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]^+$ , 321 (2.5)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})(3\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)]$ , 263 (100.0)  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHHIm})(3\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)]^+$ , 187 (30.6)  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHHIm})(\text{Cl})]^+$ , 168 (59.2)  $[\text{Ni}(^i\text{PrHIm})]^+$ , 126 (18.9)  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{Im})]^+$ , 111 (29.9)

$[^i\text{PrHImH}]^+$ , 110 (17.5)  $[^i\text{PrHIm}]^+$ , 95 (41.8)  $[\text{CH}_3\text{CHImH}]^+$ , 69 (85.0)  $[\text{H}_2\text{ImH}]^+$ , 68 (40.6)  $[\text{H}_2\text{Im}]^+$ , 43 (83.4)  $[\text{C}_3\text{H}_9]^+$ , 41 (77.0)  $[\text{C}_3\text{H}_7]^+$ .

**IR-Spektrum** (ATR)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 427 (vw), 450 (vw), 539 (vw), 580 (vw), 644 (vw), 672 (w, Aryl- $\delta_{\text{CH,oop}}$ ), 690 (w), 709 (vs), 727 (s), 766 (s, Aryl- $\delta_{\text{CH,oop}}$ ), 802 (vw), 858 (vw), 881 (vw, Aryl- $\delta_{\text{CH,oop}}$ ), 990 (vw), 1028 (w), 1046 (w), 1075 (w), 1130 (w), 1176 (vw), 1218 (vs, NHC- $\gamma_{\text{CH}}$ ), 1262 (vw), 1304 (w), 1371 (w), 1393 (w), 1412 (m), 1426 (m), 1447 (w), 1461 (vw), 1539 (w), 1559 (w), 2873 (vw,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 2931 (vw,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 2973 (w,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 3082 (vw,  $\nu_{=\text{CH}}$ ), 3115 (vw,  $\nu_{=\text{CH}}$ ).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):  $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$  = 1.19 (d, 12 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.53 (d, 12 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 6.23 (s, 4H, CHCH), 6.50 (sept, 4 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}$ ), 6.65 (m, 1 H, aryl-H), 6.77 (m, 1 H, aryl-H), 7.31 (m, 1 H, aryl-H), 7.71 (m, 1 H, aryl-H).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):  $\delta_{\text{C}}/\text{ppm}$  = 23.6 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 24.9 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 52.8 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 116.7 (NCCN), 121.6 (aryl- $\text{C}_{\text{tert}}$ ), 127.3 (aryl- $\text{C}_{\text{tert}}$ ), 132.5 (aryl- $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 137.1 (aryl- $\text{C}_{\text{tert}}$ ), 138.2 (aryl- $\text{C}_{\text{tert}}$ ), 161.6 (aryl- $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 183.5 (NCN).

#### Darstellung von $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(2\text{-Cl-C}_5\text{H}_3\text{N})]$ 9

210 mg  $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  (0.25 mmol) werden in 10 mL Toluol suspendiert. Die gelbe Suspension wird mit Hilfe eines *iso*-Propanol/Trockeneis-Kältebades auf -78°C abgekühlt. Anschließend werden 74 mg 2,6-Dichlorpyridin (0.50 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht langsam aufgetaut und weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt. Das erhaltene Pulver wird zweimal mit 5 mL *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung kristallisieren aus der Mutterlösung bei Raumtemperatur nach etwa 3 Tagen.

**Ausbeute:** 201 mg (78 %) gelbes Pulver.

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{23}\text{H}_{35}\text{Cl}_2\text{N}_5\text{Ni}$  [510.16  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]: gefunden (berechnet): C = 54.60 (54.04), H = 6.91 (6.90), N = 13.52 (13.70).



**EI-MS**  $m/z$  (%): 511 (7.3)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(2\text{-ClC}_5\text{NH}_3)]^+$ , 474 (7.1)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(2\text{-ClC}_5\text{NH}_3)]^+$ , 397 (92.2)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})]^+$ , 362 (99.0)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]^+$ , 322 (8.1)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})(2\text{-ClC}_5\text{NH}_3)]^+$ , 264 (97.1)  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHHIm})(2\text{-ClC}_5\text{NH}_3)]^+$ , 245 (30.0)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{Cl})]^+$ , 210 (89.2)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})]^+$ , 187 (98.9)  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHHIm})(\text{Cl})]^+$ , 168 (98.5)  $[\text{Ni}(^i\text{PrHIm})]^+$ , 153 (100)  $[^i\text{Pr}_2\text{ImH}]^+$ , 152 (100)  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHHIm})]^+$ , 126 (93.3)  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{Im})]^+$ , 111 (94.9)  $[^i\text{PrHImH}]^+$ , 110 (93.6)  $[^i\text{PrHIm}]^+$ , 95 (95.5)  $[\text{CH}_3\text{CHImH}]^+$ , 69 (98.7)  $[\text{H}_2\text{ImH}]^+$ , 68 (93.0)  $[\text{H}_2\text{Im}]^+$ , 43 (99.1)  $[\text{C}_3\text{H}_9]^+$ , 41 (99.5)  $[\text{C}_3\text{H}_7]^+$ .

**IR-Spektrum** (ATR)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 420 (w), 455 (w), 538 (br), 576 (w), 635 (w), 670 (w), 700 (vs, Aryl- $\delta_{\text{CH,oop}}$ ), 719 (vw), 742 (s, Aryl- $\delta_{\text{CH,oop}}$ ), 784 (s), 800 (w), 882 (vw, Aryl- $\delta_{\text{CH,oop}}$ ), 973 (vw), 1026 (m), 1060 (w), 1086 (m), 1109 (m), 1118 (m), 1134 (w), 1150 (w), 1176 (vw), 1212 (s, NHC- $\gamma_{\text{CH}}$ ), 1262 (w), 1306 (w), 1329 (vw), 1370 (m), 1395 (s), 1411 (w), 1423 (m), 1464 (vw), 1516 (m), 1557 (m), 2874 (vw,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 2935 (vw), 2972 (w,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 3134 (vw,  $\nu_{=\text{CH}}$ ), 3161 (vw), 3638 (vw).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):  $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$  = 1.34 (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.60 (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 6.22 (s, 4 H, CHCH), 6.28 (dd, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $^5J_{\text{HH}} = 1.0$  Hz, aryl-H), 6.35 (t, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, aryl- $H_m$ ), 6.77 (sept, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}$ ), 7.40 (dd, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $^5J_{\text{HH}} = 1.0$  Hz, aryl-H).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):  $\delta_{\text{C}}/\text{ppm}$  = 23.8 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 24.9 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 52.6 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 115.3 (aryl- $C_{\text{tert}}$ ), 116.6 (NCCN), 132.0 (aryl- $C_{\text{tert}}$ ), 132.4 (aryl- $C_{\text{tert}}$ ), 149.4 (aryl- $C_{\text{quart}}$ ), 183.2 (NCN), 195.8 (aryl- $C_{\text{quart}}$ ).

### Darstellung von $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)]$ 10

186 mg  $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  (0.22 mmol) werden in 10 mL THF suspendiert. Anschließend werden 51  $\mu\text{L}$  4-Chlorofluorobenzol (0.48 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt. Das erhaltene Pulver wird einmal mit 5 mL und einmal mit 3 mL  $n$ -Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 194 mg (89 %) fahlgelbes Pulver.

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{ClFN}_4\text{Ni}$  [493.71  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]: gefunden (berechnet):

C = 58.33 (58.39), H = 7.37 (7.35), N = 11.36 (11.35).

**EI-MS**  $m/z$  (%): 397 (16.4)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})]^+$ , 362 (28.4)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]^+$ , 247 (100.0)  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHHIm})(4\text{-FC}_6\text{H}_4)]^+$ , 245 (3.0)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{Cl})]^+$ , 210 (7.5)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})]^+$ , 187 (8.1)  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHHIm})(\text{Cl})]^+$ , 168 (28.9)  $[\text{Ni}(^i\text{PrHIm})]^+$ , 153 (94.4)  $[\text{Pr}_2\text{ImH}]^+$ , 152 (9.3)  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHHIm})]^+$ , 126 (10.4)  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{Im})]^+$ , 111 (8.3)  $[\text{PrHImH}]^+$ , 110 (6.7)  $[\text{PrHIm}]^+$ , 95 (7.1)  $[\text{CH}_3\text{CHImH}]^+$ , 69 (21.3)  $[\text{H}_2\text{ImH}]^+$ , 68 (12.8)  $[\text{H}_2\text{Im}]^+$ , 43 (15.0)  $[\text{C}_3\text{H}_9]^+$ , 41 (13.4)  $[\text{C}_3\text{H}_7]^+$ .

**IR-Spektrum** (ATR)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 630 (vw), 645 (vw), 673 (m), 706 (vs), 734 (m), 806 (s, Aryl- $\delta_{\text{CH,oop}}$ ), 852 (vw), 880 (w), 934 (vw), 1008 (w), 1027 (w), 1041 (w), 1062 (vw), 1078 (w), 1133 (m), 1153 (m), 1176 (w), 1215 (vs, NHC- $\gamma_{\text{CH}}$ ), 1241 (vw), 1272 (vw), 1303 (m), 1370 (m), 1392 (m), 1409 (m), 1426 (s), 1471 (m), 1566 (vw), 1652 (w), 2873 (vw,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 2932 (w,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 2971 (w,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 3079 (vw,  $\nu_{=\text{CH}}$ ), 3114 (w,  $\nu_{=\text{CH}}$ ).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):  $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$  = 1.13 (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.53 (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 6.26 (s, 4H, CHCH), 6.47 (sept, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}$ ), 6.71 (m, 2 H, aryl-H), 7.25 (m, 2 H, aryl-H).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):  $\delta_{\text{C}}/\text{ppm}$  = 23.5 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 24.9 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 52.7 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 113.5 (d,  $^2J_{\text{FC}} = 17.9$  Hz, aryl- $\text{C}_m$ ), 116.6 (NCCN), 139.5 (d,  $^3J_{\text{FC}} = 5.0$  Hz, aryl- $\text{C}_o$ ), 148.7 (d,  $^4J_{\text{FC}} = 3.1$  Hz, aryl- $\text{C}_i$ ), 161.1 (d,  $^1J_{\text{FC}} = -237.7$  Hz, aryl- $\text{C}_p$ ), 184.5 (NCN).

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (376 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):  $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$  = -125.05 (m).

#### Umsetzung von $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ mit $\text{F}_5\text{C}_6\text{Cl}$

168 mg  $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  (0.20 mmol) werden in 20 mL THF suspendiert, auf -78°C abgekühlt und es werden 52  $\mu\text{L}$  Pentafluorchlorbenzol (0.40 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht langsam auf Raumtemperatur gebracht. Alle flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wird in 10 mL  $^n\text{Hexan}$  suspendiert, filtriert und der Filterkuchen *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 176 mg (78 %) bräunlich gelbes Pulver.

Die resultierende Produktmischung besteht zu 73 % aus *trans-*

$[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(\text{F}_5\text{C}_6)]$  **11**, zu 14 % aus  $\textit{trans}$ - $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})_2]$  **12** und aus zwei weiteren, nicht eindeutig identifizierten Nebenprodukten (8 % und 5 %). Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum zeigt eine Resonanz mit geringer Intensität bei -437.7 ppm, was charakteristisch für Produkte einer C-F-Aktivierungsreaktion ist. Es wird vermutet, dass es sich bei den Nebenprodukten um  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F}_5\text{C}_6)_2]$  und  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{F})(4\text{-ClF}_4\text{C}_6)]$  handelt. Auf die Isolierung der einzelnen Komponenten aus dem Produktgemisch wurde verzichtet.

**$\textit{trans}$ - $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(\text{F}_5\text{C}_6)]$  **11**:**

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 23°C):  $\delta_{\text{H}}/\text{ppm} = 1.19$  (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$ ), 1.38 (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$ ), 6.19 (s, 4H, CHCH), 6.58 (sept, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $\textit{i}\text{Pr-CH}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 23°C): 24.2 ( $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$ ), 28.4 ( $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$ ), 52.2 ( $\textit{i}\text{Pr-CH}$ ), 116.7 (NCCN), 174.1 (NCN).

$^{19}\text{F}$ -NMR (376 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 23°C):  $\delta_{\text{F}}/\text{ppm} = -116.78$  (m, 2 F, aryl- $F_o$ ), -162.82 (m, 1 F, aryl- $F_p$ ), -164.70 (m, 2 F, aryl- $F_m$ ).

**$\textit{trans}$ - $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})_2]$  **12**:**

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 23°C):  $\delta_{\text{H}}/\text{ppm} = 1.55$  (d, 24 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$ ), 6.27 (s, 4 H, CHCH), 7.02 (sept, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $\textit{i}\text{Pr-CH}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 23°C):  $\delta_{\text{C}}/\text{ppm} = 24.2$  ( $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$ ), 52.9 ( $\textit{i}\text{Pr-CH}$ ), 116.8 (NCCN), 177.8 (NCN).

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle von  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})_2]$  **12** können durch Kristallisation aus der Reaktionslösung erhalten werden.

### 4.3.2 Experimente zur $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ A-katalysierten

#### Suzuki-Miyaura-Kupplung von Arylchloriden mit Phenylboronsäure

##### Allgemeine Durchführung der Kreuzkupplungen von Chlorbenzol mit Phenylboronsäure

596 mg Phenylboronsäure (4.88 mmol, 1.0 Äq.), die eingesetzte Menge an  $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  und die jeweils eingesetzte Base werden in 20 mL Toluol suspendiert. Nach der Zugabe von 500  $\mu\text{L}$  Chlorbenzol (4.88 mmol, 1.0 Äq.) wird die Reaktionsmischung 16 Stunden auf die entsprechende Temperatur erwärmt. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wird in 60 mL  $^n\text{Hexan}$  aufgenommen und in einen Scheidetrichter überführt. Der in  $^n\text{Hexan}$  unlösliche Rückstand wird in 50 mL halbkonzentrierter wässriger Kaliumhydroxidlösung gelöst. Die organische Phase wird dreimal mit 50 mL halbkonzentrierter wässriger Kaliumhydroxidlösung ausgeschüttelt. Die vereinigten wässrigen Phasen werden fünfmal mit 50 mL  $^n\text{Hexan}$  und dreimal mit 50 mL Dichlormethan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Extrakte werden über Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und am Rotationsverdampfer eingeeengt und *in vacuo* getrocknet. Der Feststoff wird in möglichst wenig  $^n\text{Hexan}$  gelöst und auf eine Silicagelsäule aufgetragen. Es erfolgt eine säulenchromatographische Trennung mit  $^n\text{Hexan}$  als Eluent. Nach Trocknen *in vacuo* wird ein farbloser Feststoff erhalten. Die Ergebnisse der Reaktionen werden in dem Kapitel Diskussion der Ergebnisse aufgeführt.

##### Biphenyl:

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$  [ $154.21 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] : gefunden (berechnet):  
C = 93.28 (93.46), H = 6.40 (6.54), N = 0.00 (0.00).

**EI-MS** m/z (%): 154 (100)  $[\text{M}]^+$ .

**IR-Spektrum** (ATR)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 693 (vs, Ph- $\delta_{\text{CH,oop}}$ ), 725 (vs, Ph- $\delta_{\text{CH,oop}}$ ), 834 (vw), 903 (w), 1006 (w), 1041 (vw), 1091 (vw), 1112 (vw), 1170 (w), 1182 (vw), 1308 (vw), 1345 (w), 1385 (vw), 1429 (m), 1477 (m), 1516 (vw), 1570 (vw), 1597 (vw), 1650 (vw),

1691 (vw), 1748 (vw), 1797 (vw), 1878 (vw), 1952 (vw), 3034 (w,  $\nu_{=CH}$ ), 3062 (vw,  $\nu_{=CH}$ ), 3089 (vw,  $\nu_{=CH}$ ), 3111 (vw,  $\nu_{=CH}$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, Aceton- $d_6$ , 23°C):  $\delta_{\text{H}}$ /ppm = 7.31 (m, 2 H, aryl- $H_p$ ), 7.46 (m, 4 H, aryl- $H_o$ ), 7.65 (m, 4 H, aryl- $H_m$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, Aceton- $d_6$ , 23°C):  $\delta_{\text{C}}$ /ppm = 128.7 (aryl- $C_p$ ), 128.7 (aryl- $C_{tert}$ ), 130.7 (aryl- $C_{tert}$ ), 142.9 (aryl- $C_i$ ).

#### **Durchführung der $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ A-katalysierte (2.43 mol%) Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung von 4-Chlortoluol mit Phenylboronsäure**

656 mg Phenylboronsäure (5.37 mmol, 1.1 Äq.), 100 mg  $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  (119  $\mu\text{mol}$ , 2.43 mol%) und 1.64 g  $\text{KO}^t\text{Bu}$  (14.64 mmol, 3.0 Äq.) werden in 20 mL Toluol suspendiert. Nach der Zugabe von 578  $\mu\text{L}$  4-Chlortoluol (4.88 mmol, 1.0 Äq.) wird die Reaktionsmischung 16 Stunden refluxiert. Danach wird das Reaktionsgemisch schnell auf Raumtemperatur gebracht und eine Probe für die GC-MS Untersuchung wird entnommen. Das Ergebnis der Reaktion wird in dem Kapitel Diskussion der Ergebnisse aufgeführt.

4-Methyl-1,1'-biphenyl: EI-MS m/z (%): 168 (100)  $[\text{M}]^+$ .

#### **4.3.3 Experiment zur $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ A-katalysierte**

##### **Suzuki-Miyaura-Kupplung von 4-Bromtoluol mit Phenylboronsäure**

#### **Durchführung der Kreuzkupplungen von 4-Bromtoluol mit Phenylboronsäure**

656 mg Phenylboronsäure (5.37 mmol, 1.1 Äq.), 25 mg  $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  (29.8  $\mu\text{mol}$ , 0.61 mol%) und 1.64 g  $\text{KO}^t\text{Bu}$  (14.64 mmol, 3.0 Äq.) werden in 10 mL Toluol suspendiert. Nach der Zugabe von 600  $\mu\text{L}$  4-Chlortoluol (4.88 mmol, 1.0 Äq.) wird die Reaktionsmischung 16 Stunden auf refluxiert. Danach wird das Reaktionsgemisch schnell auf Raumtemperatur gebracht und eine Probe für die GC-MS Untersuchung wird entnommen. Das Ergebnis der Reaktion wird in dem Kapitel Diskussion der Ergebnisse aufgeführt.

**4-Methyl-1,1'-biphenyl: EI-MS** m/z (%): 168 (100) [M]<sup>+</sup>.

#### 4.3.4 Darstellungen von Produkten einer C-Br-Bindungsaktivierung von Arylbromiden

##### Umsetzung von A mit Brombenzol

Wird die Reaktion analog zu den Umsetzungen zu den Aktivierungsprodukten der Arylchloride bei Raumtemperatur durchgeführt (siehe oben), erhält man eine Produktmischung aus dem Primäraktivierungsprodukt [Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(Br)(Ph)], [Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(Br)<sub>2</sub>] und [Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(Ph)<sub>2</sub>]. Die Zusammensetzung der Produktmischung variiert dabei sehr stark.

[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(Br)<sub>2</sub>] **13** Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Dibromo-Verbindung können durch Kristallisation aus der Reaktionslösung erhalten werden.

**Elementaranalyse** für C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Ni [522.97 g·mol<sup>-1</sup>]: gefunden (berechnet): C = 41.34 (41.49), H = 6.17 (6.52), N = 10.71 (10.24).

**IR-Spektrum** (ATR)  $\nu_{max}/\text{cm}^{-1}$ : 709 (m), 735 (w), 833 (vw), 1005 (vw), 1032 (vw), 1135 (w), 1176 (w), 1213 (vs, NHC- $\gamma_{CH}$ ), 1309 (w), 1340 (vw), 1370 (m), 1393 (m), 1416 (m), 1429 (s), 1431 (s), 1448 (w), 1457 (w), 1465 (w), 1472 (w), 1476 (vw), 2875 (w,  $\nu_{CH}$ ), 2931 (w,  $\nu_{CH}$ ), 2972 (m,  $\nu_{CH}$ ), 3093 (vw,  $\nu_{=CH}$ ), 3122 (w,  $\nu_{=CH}$ ), 3142 (vw), 3154 (vw).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C):  $\delta_H/\text{ppm}$  = 1.51 (d, 24 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, <sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 6.28 (s, 4 H, CHCH), 6.93 (sept, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, <sup>i</sup>Pr-CH).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C):  $\delta_C/\text{ppm}$  = 23.1 (<sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 52.4 (<sup>i</sup>Pr-CH), 116.6 (NCCN).

In *deutero*-Benzol konnte aufgrund der schlechten Löslichkeit keine Resonanz für die Carben-Kohlenstoffatome detektiert werden. Die Löslichkeit in *deutero*-Aceton ist wesentlich höher.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>, 23°C):  $\delta_H/\text{ppm}$  = 1.65 (d, 24 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, <sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 6.73 (sept, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, <sup>i</sup>Pr-CH), 7.15 (s, 4 H, CHCH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, Aceton- $d_6$ , 23°C):  $\delta_{\text{C}}$ /ppm = 24.1 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 53.9 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 119.0 (NCCN), 170.4 (NCN).

#### Darstellung von $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Br})(\text{Ph})]$ 14

336 mg  $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  (0.40 mmol) werden in 120 mL  $^n\text{Hexan}$  suspendiert. Die gelbe Suspension wird mit Hilfe eines *iso*-Propanol/Trockeneis-Kältebades auf -78°C abgekühlt. Anschließend wird eine Lösung aus 85  $\mu\text{L}$  Brombenzol (0.80 mmol) in 50 mL  $^n\text{Hexan}$  langsam zugetropft. Direkt nach der Zugabe ändert sich der Gelbton des Reaktionsgemisches. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt. Das erhaltene Pulver wird einmal mit 20 mL und einmal mit 10 mL  $^n\text{Hexan}$  gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 383 mg (92 %) hellbraunes Pulver.

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{BrN}_4\text{Ni}$  [520.17  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]: gefunden (berechnet): C = 55.90 (55.42), H = 7.13 (7.17), N = 10.86 (10.77).

**EI/MS** m/z (%): 520 (1.4)  $[\text{M}]^+$ , 443 (16.5)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Br})]^+$ , 439 (3.7)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Ph})]^+$ , 362 (100)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]^+$ , 319 (3.0)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})(^i\text{PrIm})]^+$ , 291 (2.4)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{Br})]^+$ , 233 (15.3)  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHHIm})(\text{Br})]^+$ , 229 (100.0)  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHHIm})(\text{Ph})]^+$ , 210 (24.3)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})]^+$ , 168 (92.5)  $[\text{Ni}(^i\text{PrHIm})]^+$ , 153 (100)  $[^i\text{Pr}_2\text{ImH}]^+$ , 152 (26.0)  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHHIm})]^+$ , 126 (22.6)  $[\text{Ni}(\text{Im-H}_2)]^+$ , 111 (24.4)  $[^i\text{PrHImH}]^+$ , 110 (39.0)  $[^i\text{PrHIm}]^+$ , 95 (43.9)  $[\text{CH}_3\text{CHImH}]^+$ , 69 (78.5)  $[\text{H}_2\text{ImH}]^+$ , 68 (61.0)  $[\text{H}_2\text{Im}]^+$ , 43 (37.0)  $[\text{C}_3\text{H}_8]^+$ , 41 (50.5)  $[\text{C}_3\text{H}_5]^+$ .

**IR-Spektrum** (ATR)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 673 (w), 704 (s,  $\text{Ph-}\delta_{\text{CH,oop}}$ ), 734 (m,  $\text{Ph-}\delta_{\text{CH,oop}}$ ), 755 (vw), 799 (vw), 831 (vw), 881 (vw), 998 (vw), 1018 (vw), 1028 (vw), 1053 (vw), 1080 (vw), 1133 (w), 1177 (vs), 1215 (s,  $\text{NHC-}\gamma_{\text{CH}}$ ), 1247 (w), 1302 (w), 1371 (m), 1394 (m), 1412 (m), 1425 (m), 1445 (w), 1465 (w), 1513 (vw), 1530 (vw), 1562 (w), 1630 (w), 1659 (m), 2876 (vw,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 2934 (vw,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 2974 (w,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 3083 (vw,  $\nu_{=\text{CH}}$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 23°C):  $\delta_{\text{H}}$ /ppm = 1.18 (d, 12 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.56 (d, 12 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 6.22 (s, 4 H, CHCH), 6.55 (sept, 4 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.8$

Hz,  $^i\text{Pr-CH}$ ), 6.77 (m, 1 H, aryl- $H_p$ ), 7.64 (m, 2 H, aryl- $H_{tert}$ ), 7.55 (m, 2 H, aryl- $H_{tert}$ ).  
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 23°C):  $\delta_{\text{C}}/\text{ppm} = 22.9$  ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 23.9 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 52.0 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 115.9 (NCCN), 121.1 (aryl- $C_p$ ), 126.0 (aryl- $C_{tert}$ ), 138.2 (aryl- $C_{tert}$ ), 158.3 (aryl- $C_i$ ), 184.0 (NCN).

#### Darstellung von $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Br})(4\text{-Me-C}_6\text{H}_4)]$ 15

336 mg  $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  (0.40 mmol) werden in 100 mL  $^n\text{Hexan}$  suspendiert. Die gelbe Suspension wird mit Hilfe eines *iso*-Propanol/Trockeneis-Kältebades auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt. Anschließend wird eine Lösung aus 100  $\mu\text{L}$  4-Bromotoluol (0.80 mmol) in 75 mL  $^n\text{Hexan}$  langsam zugetropft. Direkt nach der Zugabe ändert sich der Gelbton des Reaktionsgemisches. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt. Das erhaltene Pulver wird einmal mit 20 mL und einmal mit 10 mL  $^n\text{Hexan}$  gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 364 mg (83 %) gelbes Pulver.

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{BrN}_4\text{Ni}$  [ $534.20 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]: gefunden (berechnet): C = 56.27 (56.21), H = 7.31 (7.36), N = 10.51 (10.49).

**EI/MS**  $m/z$  (%): 443 (5.5)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Br})]^+$ , 362 (19.2)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]^+$ , 243 (100.0)  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHHIm})(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})]^+$ , 233 (18.3)  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHHIm})(\text{Br})]^+$ , 210 (3.5)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})]^+$ , 168 (24.3)  $[\text{Ni}(^i\text{PrHIm})]^+$ , 153 (61.1)  $[^i\text{Pr}_2\text{ImH}]^+$ , 152 (5.3)  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHHIm})]^+$ , 126 (22.5)  $[\text{Ni}(\text{Im-H}_2)]^+$ , 111 (7.6)  $[^i\text{PrHImH}]^+$ , 110 (8.7)  $[^i\text{PrHIm}]^+$ , 95 (6.0)  $[\text{CH}_3\text{CHImH}]^+$ , 69 (16.1)  $[\text{H}_2\text{ImH}]^+$ , 68 (12.3)  $[\text{H}_2\text{Im}]^+$ , 43 (20.8)  $[\text{C}_3\text{H}_8]^+$ , 41 (31.5)  $[\text{C}_3\text{H}_5]^+$ .

**IR-Spektrum** (ATR)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 609 (w), 675 (s), 688 (vs), 708 (s), 735 (w), 791 (m, Ph- $\delta_{\text{CH,oop}}$ ), 816 (w), 831 (w), 881 (w), 930 (vw), 1013 (w), 1028 (w), 1045 (w), 1082 (w), 1114 (w), 1133 (m), 1185 (w), 1215 (vs, NHC- $\gamma_{\text{CH}}$ ), 1262 (vw), 1301 (w), 1369 (m), 1391 (m), 1406 (m), 1425 (m), 1466 (w), 1478 (w), 1561 (vw), 1615 (vw), 1663 (vw), 2870 (vw,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 2933 (w,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 2968 (w,  $\nu_{\text{CH}}$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 23°C):  $\delta_{\text{H}}/\text{ppm} = 1.20$  (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$ ,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ),



1.57 (d, 12 H,  $^3J_{HH} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 2.10 (s, aryl- $\text{CH}_3$ ), 6.23 (s, 4 H, CHCH), 6.58 (sept, 4 H,  $^3J_{HH} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}$ ), 6.78 (m, 2 H, aryl-H), 7.44 (m, 2 H, aryl-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 23°C):  $\delta_{\text{C}}/\text{ppm} = 20.9$  (aryl- $\text{CH}_3$ ), 22.9 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 24.0 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 52.0 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 115.8 (NCCN), 127.2 (aryl- $\text{C}_{\text{tert}}$ ), 129.4 (aryl- $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 137.9 (aryl- $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 152.6 (aryl- $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 184.4 (NCN).

#### Darstellung von $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Br})(4\text{-Me(O)C-C}_6\text{H}_4)]$ 16

336 mg  $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  (0.40 mmol) werden in 100 mL  $^n\text{Hexan}$  suspendiert. Die gelbe Suspension wird mit Hilfe eines *iso*-Propanol/Trockeneis-Kältebades auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt. Anschließend wird eine Lösung aus 160 mg 4-Bromoacetophenon (0.80 mmol) in 35 mL  $^n\text{Hexan}$  langsam zugetropft. Direkt nach der Zugabe ändert sich der Gelbton des Reaktionsgemisches. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt. Das erhaltene Pulver wird einmal mit 20 mL und einmal mit 10 mL  $^n\text{Hexan}$  gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 405 mg (90 %) gelbes Pulver.

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{26}\text{H}_{39}\text{BrN}_4\text{NiO}$  [ $562.21 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]: gefunden (berechnet): C = 55.21 (55.54), H = 7.03 (6.99), N = 9.98 (9.97).

**EI/MS**  $m/z$  (%): 520 (3.0)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Br})(\text{C}_6\text{H}_5)]^+$ , 443 (23.3)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Br})]^+$ , 362 (81.8)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]^+$ , 319 (1.4)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})(^i\text{PrIm})]^+$ , 291 (2.6)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{Br})]^+$ , 271 (100.0)  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHHIm})(\text{CH}_3(\text{O})\text{CC}_6\text{H}_4)]^+$ , 233 (24.2)  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHHIm})(\text{Br})]^+$ , 210 (11.9)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})]^+$ , 168 (37.6)  $[\text{Ni}(^i\text{PrHIm})]^+$ , 153 (89.3)  $[^i\text{Pr}_2\text{ImH}]^+$ , 152 (15.3)  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHHIm})]^+$ , 126 (18.5)  $[\text{Ni}(\text{Im-H}_2)]^+$ , 111 (12.1)  $[^i\text{PrHImH}]^+$ , 110 (16.1)  $[^i\text{PrHIm}]^+$ , 95 (15.3)  $[\text{CH}_3\text{CHImH}]^+$ , 69 (27.3)  $[\text{H}_2\text{ImH}]^+$ , 68 (31.3)  $[\text{H}_2\text{Im}]^+$ , 43 (12.1)  $[\text{C}_3\text{H}_8]^+$ , 41 (29.1)  $[\text{C}_3\text{H}_5]^+$ .

**IR-Spektrum** (ATR)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 631 (vw), 645 (vw), 676 (w), 689 (m), 702 (vs), 733 (w), 809 (m, Ph- $\delta_{\text{CH,oop}}$ ), 839 (vw), 881 (vw), 951 (w), 1009 (w), 1027 (w), 1039 (w), 1078 (w), 1134 (w), 1181 (m), 1215 (vs, NHC- $\gamma_{\text{CH}}$ ), 1274 (s), 1301 (w), 1357 (m), 1370 (m), 1391 (w), 1408 (m), 1425 (m), 1467 (vw), 1534 (w), 1567 (vs), 1660 (vs), 2874 (vw,

$\nu_{CH}$ ), 2933 (vw,  $\nu_{CH}$ ), 2971 (w,  $\nu_{CH}$ ), 3086 (vw,  $\nu_{=CH}$ ), 3116 (vw,  $\nu_{=CH}$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{H}}$ /ppm = 1.16 (d, 12 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.54 (d, 12 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 2.12 (s, 3 H,  $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ ), 6.19 (s, 4 H,  $\text{CHCH}$ ), 6.47 (sept, 4 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}$ ), 7.56 (m, 2 H, aryl- $H_m$ ), 7.74 (d, 2 H, aryl- $H_o$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{C}}$ /ppm = 22.9 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 23.9 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 25.8 ( $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ ), 52.1 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 116.1 (NCCN), 124.9 (aryl- $\text{C}_{\text{tert}}$ ), 131.7 (aryl- $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 137.5 (aryl- $\text{C}_{\text{tert}}$ ), 174.4 (aryl- $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 182.7 (NCN), 196.7 ( $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ ).

### Darstellung von $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Br})(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)]$ 17

336 mg  $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  (0.40 mmol) werden in 100 mL  $^n\text{Hexan}$  suspendiert. Die gelbe Suspension wird mit Hilfe eines *iso*-Propanol/Trockeneis-Kältebades auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt. Anschließend wird eine Lösung aus 100  $\mu\text{L}$  4-Bromoanisol (0.80 mmol) in 75 mL  $^n\text{Hexan}$  langsam zugetropft. Direkt nach der Zugabe verfärbt sich das Reaktionsgemisch braun. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt. Das erhaltene Pulver wird einmal mit 20 mL und einmal mit 10 mL  $^n\text{Hexan}$  gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 357 mg (81 %) hellbraunes Pulver.

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{BrN}_4\text{NiO}$  [ $550.20 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]: gefunden (berechnet): C = 54.41 (54.57), H = 7.18 (7.14), N = 10.13 (10.18).

**EI/MS**  $m/z$  (%): 550 (3.8)  $[\text{M}]^+$ , 259 (3.3)  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHHIm})(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe})]^+$ , 153 (16.3)  $[^i\text{Pr}_2\text{ImH}]^+$ , 152 (9.9)  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHHIm})]^+$ , 126 (2.2)  $[\text{Ni}(\text{Im-H}_2)]^+$ , 111 (14.4)  $[^i\text{PrHImH}]^+$ , 110 (16.1)  $[^i\text{PrHIm}]^+$ , 95 (27.6)  $[\text{CH}_3\text{CHImH}]^+$ , 69 (45.7)  $[\text{H}_2\text{ImH}]^+$ , 68 (20.3)  $[\text{H}_2\text{Im}]^+$ , 43 (100.0)  $[\text{C}_3\text{H}_8]^+$ , 41 (86.1)  $[\text{C}_3\text{H}_5]^+$ .

**IR-Spektrum** (ATR)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 630 (s), 675 (s), 691 (vs), 704 (vs), 732 (m), 811 (m, Ph- $\delta_{\text{CH,oop}}$ ), 846 (m), 880 (m), 926 (w), 1005 (m), 1025 (m), 1080 (w), 1132 (m), 1174 (m), 1216 (vs, NHC- $\gamma_{\text{CH}}$ ), 1258 (w), 1300 (m), 1369 (s), 1391 (s), 1405 (s), 1424 (s), 1465 (m), 1518 (w), 1595 (w), 1660 (vw), 2870 (vw,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 2932 (w,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 2969 (w,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 3135 (vw,  $\nu_{=CH}$ ).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $23^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{H}}/\text{ppm} = 1.19$  (d, 12 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.56 (d, 12 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 3.33 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.25 (s, 4 H,  $\text{CHCH}$ ), 6.55 (sept, 4 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}$ ), 6.66 (m, 2 H,  $\text{aryl-H}$ ), 7.26 (m, 2 H,  $\text{aryl-H}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $23^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{C}}/\text{ppm} = 22.9$  ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 23.9 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 52.0 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 54.4 ( $\text{OCH}_3$ ), 112.7 ( $\text{aryl-C}_{\text{tert}}$ ), 115.9 ( $\text{NCCN}$ ), 138.2 ( $\text{aryl-C}_{\text{tert}}$ ), 143.6 ( $\text{aryl-C}_{\text{quart}}$ ), 155.9 ( $\text{aryl-C}_{\text{quart}}$ ), 184.5 ( $\text{NCN}$ ).

### Darstellung von $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Br})(4\text{-MeS-C}_6\text{H}_4)]$ 18

168 mg  $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  (0.20 mmol) werden in 50 mL  $n$ -Hexan suspendiert. Die gelbe Suspension wird mit Hilfe eines *iso*-Propanol/Trockeneis-Kältebades auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt. Anschließend wird eine Lösung von 85 mg 4-Bromothioanisol (0.42 mmol) in 20 mL  $n$ -Hexan langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird gerührt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt. Das erhaltene Pulver wird zweimal mit 10 mL  $n$ -Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Braune Einkristalle der Verbindung können durch Abkühlen einer gesättigten Toluollösung auf  $0^\circ\text{C}$ , nach etwa einer Woche erhalten werden.

**Ausbeute:** 171 mg (76 %) hellbraunes Pulver.

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{BrN}_4\text{NiS}$  [ $566.26 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]: gefunden (berechnet): C = 53.43 (53.03), H = 7.07 (6.94), N = 9.68 (9.89).

**EI/MS**  $m/z$  (%): 443 (14.1)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Br})]^+$ , 362 (73.7)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]^+$ , 319 (18.6)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})(^i\text{PrIm})]^+$ , 291 (2.4)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{Br})]^+$ , 275 (82.2)  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHHIm})(\text{C}_6\text{H}_5\text{-S-CH}_3)]^+$ , 233 (12.7)  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHHIm})(\text{Br})]^+$ , 229 (87.2)  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHHIm})(\text{C}_6\text{H}_5)]^+$ , 210 (14.2)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})]^+$ , 168 (42.8)  $[\text{Ni}(^i\text{PrHIm})]^+$ , 153 (78.3)  $[^i\text{Pr}_2\text{ImH}]^+$ , 152 (24.8)  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHHIm})]^+$ , 126 (20.1)  $[\text{Ni}(\text{Im-H}_2)]^+$ , 111 (46.4)  $[^i\text{PrHImH}]^+$ , 110 (30.2)  $[^i\text{PrHIm}]^+$ , 95 (49.2)  $[\text{CH}_3\text{CHImH}]^+$ , 69 (81.4)  $[\text{H}_2\text{ImH}]^+$ , 68 (46.2)  $[\text{H}_2\text{Im}]^+$ , 43 (99.8)  $[\text{C}_3\text{H}_8]^+$ , 41 (100.0)  $[\text{C}_3\text{H}_5]^+$ .

**IR-Spektrum** (ATR)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 455 (w), 466 (w), 511 (vw), 579 (w), 698 (vs), 799 (m,  $\text{Ph-}\delta_{\text{CH,oop}}$ ), 880 (w), 1027 (m), 1096 (m), 1132 (w), 1173 (w), 1217 (vs,  $\text{NHC-}\gamma_{\text{CH}}$ ),

1262 (w), 1300 (w), 1370 (m), 1391 (w), 1407 (m), 1424 (m), 1467 (w), 1562 (vw), 2871 (vw), 2932 (w,  $\nu_{CH}$ ), 2969 (w,  $\nu_{CH}$ ), 3059 (vw,  $\nu_{=CH}$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{H}}$ /ppm = 1.18 (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.56 (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 2.04 (s, 3 H,  $\text{SCH}_3$ ), 6.23 (s, 4 H,  $\text{CHCH}$ ), 6.51 (sept, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}$ ), 7.01 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz, aryl- $H_p$ ), 7.46 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz, aryl- $H_o$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{C}}$ /ppm = 17.2 ( $\text{SCH}_3$ ), 22.9 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 23.9 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 52.0 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 116.0 (NCCN), 126.7 (aryl- $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 129.3 (aryl- $\text{C}_{\text{tert}}$ ), 138.5 (aryl- $\text{C}_{\text{tert}}$ ), 155.6 (aryl- $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 183.6 (NCN).

### Darstellung von $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Br})(4\text{-Me}_2\text{N-C}_6\text{H}_4)]$ 19

336 mg  $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  (0.40 mmol) werden in 100 mL  $^n\text{Hexan}$  suspendiert. Die gelbe Suspension wird mit Hilfe eines *iso*-Propanol/Trockeneis-Kältebades auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt. Anschließend wird eine Lösung aus 161 mg 4-Bromo-*N,N*-dimethylanilin (0.80 mmol) in 35 mL  $^n\text{Hexan}$  langsam zugetropft. Direkt nach der Zugabe verfärbt sich das Reaktionsgemisch braun. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt. Das erhaltene Pulver wird einmal mit 20 mL und einmal mit 10 mL  $^n\text{Hexan}$  gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 388 mg (86 %) hellbraunes Pulver.

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{BrN}_5\text{Ni}$  [ $563.24 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]: gefunden (berechnet): C = 55.18 (55.44), H = 7.51 (7.52), N = 12.34 (12.43).

**EI/MS**  $m/z$  (%): 443 (2.7)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Br})]^+$ , 362 (33.5)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]^+$ , 272 (11.1)  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHHIm})(\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)]^+$ , 233 (9.3)  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHHIm})(\text{Br})]^+$ , 210 (3.2)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})]^+$ , 168 (9.0)  $[\text{Ni}(^i\text{PrHIm})]^+$ , 153 (66.0)  $[^i\text{Pr}_2\text{ImH}]^+$ , 152 (2.3)  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHHIm})]^+$ , 126 (6.0)  $[\text{Ni}(\text{Im-H}_2)]^+$ , 111 (5.5)  $[^i\text{PrHImH}]^+$ , 110 (9.3)  $[^i\text{PrHIm}]^+$ , 95 (5.8)  $[\text{CH}_3\text{CHImH}]^+$ , 69 (44.6)  $[\text{H}_2\text{ImH}]^+$ , 68 (15.7)  $[\text{H}_2\text{Im}]^+$ , 43 (21.0)  $[\text{C}_3\text{H}_8]^+$ , 41 (100)  $[\text{C}_3\text{H}_5]^+$ .

**IR-Spektrum** (ATR)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 630 (w), 675 (m), 697 (vs), 729 (w), 746 (w), 794 (s,

Ph- $\delta_{CH,oop}$ ), 816 (w), 827 (w), 880 (vw), 941 (w), 1001 (w), 1028 (w), 1054 (w), 1080 (w), 1116 (w), 1133 (m), 1158 (w), 1172 (m), 1218 (vs, NHC- $\gamma_{CH}$ ), 1302 (m), 1326 (w), 1369 (m), 1388 (m), 1406 (m), 1425 (w), 1460(m), 1484 (vw), 1538 (vw), 1580 (vw), 1612 (w), 2785 (vw), 2784 (vw), 2870 (vw,  $\nu_{CH}$ ), 2932 (vw,  $\nu_{CH}$ ), 2967 (w,  $\nu_{CH}$ ), 3059 (vw,  $\nu_{=CH}$ ), 3094 (vw,  $\nu_{=CH}$ ), 3156 (vw).

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $23^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{H}}/\text{ppm} = 1.22$  (d, 12 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.58 (d, 12 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 2.52 (s, 6 H,  $\text{NCH}_3$ ), 6.27 (s, 4 H,  $\text{CHCH}$ ), 6.52 (m, 2 H, aryl- $\text{H}_m$ ), 6.58 (sept, 4 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}$ ), 7.19 (d, 2 H, aryl- $\text{H}_o$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $23^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{C}}/\text{ppm} = 22.9$  ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 24.0 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 41.2 ( $\text{NCH}_3$ ), 52.0 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 113.4 (aryl- $\text{C}_{\text{tert}}$ ), 115.8 ( $\text{NCCN}$ ), 138.5 (aryl- $\text{C}_{\text{tert}}$ ), 139.2 (aryl- $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 146.8 (aryl- $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 185.1 ( $\text{NCN}$ ).

### Darstellung von $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Br})(2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})] \mathbf{20}$

336 mg  $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  (0.40 mmol) werden in 100 mL  $^n\text{Hexan}$  suspendiert. Die gelbe Suspension wird mit Hilfe eines *iso*-Propanol/Trockeneis-Kältebades auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt. Anschließend wird eine Lösung aus 77  $\mu\text{L}$  2-Bromopyridin (0.80 mmol) in 75 mL  $^n\text{Hexan}$  langsam zugetropft. Direkt nach der Zugabe verfärbt sich das Reaktionsgemisch braun. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt. Das erhaltene Pulver wird einmal mit 20 mL und einmal mit 10 mL  $^n\text{Hexan}$  gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 363 mg (87 %) braunes Pulver.

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{BrN}_5\text{Ni}$  [ $521.16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]: gefunden (berechnet): C = 52.74 (53.01), H = 6.96 (6.96), N = 12.99 (13.44).

**EI/MS** m/z (%): 521 (1.3)  $[\text{M}]^+$ , 520 (6.6)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Br})(2\text{-C}_5\text{NH}_3)]^+$ , 443 (10.7)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Br})]^+$ , 362 (17.8)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]^+$ , 319 (1.2)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})(^i\text{PrIm})]^+$ , 291 (1.5)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{Br})]^+$ , 233 (57.2)  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHHIm})(\text{Br})]^+$ , 230 (28.0)  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHHIm})(\text{C}_5\text{NH}_4)]^+$ , 210 (5.4)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})]^+$ , 168 (17.2)  $[\text{Ni}(^i\text{PrHIm})]^+$ , 153 (100)  $[^i\text{Pr}_2\text{ImH}]^+$ , 152 (10.8)  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHHIm})]^+$ , 126 (8.2)  $[\text{Ni}(\text{Im-H}_2)]^+$ , 111 (7.6)

$[^i\text{PrHImH}]^+$ , 110 (12.2)  $[^i\text{PrHIm}]^+$ , 95 (12.9)  $[\text{CH}_3\text{CHImH}]^+$ , 69 (18.0)  $[\text{H}_2\text{ImH}]^+$ , 68 (27.9)  $[\text{H}_2\text{Im}]^+$ , 43 (10.1)  $[\text{C}_3\text{H}_8]^+$ , 41 (10.0)  $[\text{C}_3\text{H}_5]^+$ .

**IR-Spektrum** (ATR)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 673 (m), 695 (vs), 741 (w), 759 (m), 798 (vw), 818 (vw), 931 (vw), 972 (vw), 1001 (vw), 1027 (w), 1041 (vw), 1081 (w), 1107 (vw), 1133 (w), 1175 (vw), 1213 (vs, NHC- $\gamma_{\text{CH}}$ ), 1254 (vw), 1271 (vw), 1305 (w), 1324 (vw), 1370 (m), 1395 (m), 1407 (m), 1423 (m), 1436 (m), 1465 (w), 1515 (vw), 1538 (w), 1562 (w), 1605 (vw), 1663 (w), 1980 (vw), 2163 (vw), 2872 (vw,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 2935 (vw,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 2971 (w,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 3057 (vw,  $\nu_{=\text{CH}}$ ), 3127 (vw,  $\nu_{=\text{CH}}$ ).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 23°C):  $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$  = 1.28 (d, 12 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.63 (d, 12 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 6.20 (m, 1 H, aryl-H), 6.23 (s, 4 H, CHCH), 6.62 (m, 1 H, aryl-H), 6.81 (sept, 4 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}$ ), 7.56 (m, 2 H, aryl-H), 8.43 (m, 1 H, aryl-H).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 23°C):  $\delta_{\text{C}}/\text{ppm}$  = 23.2 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 23.9 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 51.8 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 115.2 (aryl- $\text{C}_{\text{tert}}$ ), 115.8 (NCCN), 129.4 (aryl- $\text{C}_{\text{tert}}$ ), 132.5 (aryl- $\text{C}_{\text{tert}}$ ), 147.6 (aryl- $\text{C}_{\text{tert}}$ ), 183.8 (NCN), 192.2 (aryl- $\text{C}_{\text{quart}}$ ).

#### 4.3.5 Experimente zur $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ A-katalysierten reduktiven Homokupplung von Brombenzol

##### Allgemeine Synthesevorschrift für die Durchführung in Toluol

Zu einer Suspension von der entsprechenden Menge  $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ , der jeweils eingesetzten Base und 500 mg elementarem Zink (7.64 mmol, 1.6 Äq.) in 10 mL Toluol werden 500  $\mu\text{L}$  Brombenzol (4.78 mmol) gegeben. Die Mischung wird 16 Stunden refluxiert. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird analog zu den  $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  A-katalysierten Suzuki-Miyaura-Kupplungsreaktionen von Chlorbenzol mit Phenylboronsäure (siehe oben) aufgearbeitet.

Zur Analytik des Biphenyls siehe oben. Die Ausbeuten an isolierter Substanz der jeweiligen Reaktionen werden in dem Kapitel Diskussion der Ergebnisse aufgeführt.

**Allgemeine Synthesevorschrift für die Durchführung in Ionischer Flüssigkeit**

5.00 g Tetra-*n*-butylammoniumbromid (15.51 mmol) werden über drei Stunden *in vacuo* bei 100°C getrocknet. Nach dem Abkühlen wird das Salz zu der entsprechenden Menge  $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  und 500 mg elementarem Zink (7.64 mmol, 1.6 Äq.) gegeben. Nach der Zugabe von 500  $\mu\text{L}$  Brombenzol (4.78 mmol) wird die Mischung für 16 Stunden auf 125°C erhitzt. Die flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wird in etwa 50 mL Wasser aufgenommen und acht mal mit 50 mL Diethylether ausgeschüttelt. Die organischen Extrakte werden vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Die erhaltene Lösung wird eingengt und anschließend wird das farblose Produkt *in vacuo* getrocknet.

Zur Analytik des Biphenyls siehe oben. Die Ausbeuten an isolierter Substanz der jeweiligen Reaktionen werden in dem Kapitel Diskussion der Ergebnisse aufgeführt.

**4.3.6 Darstellung der C-X-Bindungsaktivierungsprodukte von Benzylchlorid und -bromid****Darstellung von  $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(\text{CH}_2\text{Ph})]$  21**

168 mg  $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  (0.20 mmol) werden in 10 mL Diethylether suspendiert. Anschließend werden 54  $\mu\text{L}$  Benzylchlorid (0.40 mmol) zugegeben. Direkt nach der Zugabe verfärbt sich das Reaktionsgemisch orangefarben. Die Reaktionsmischung wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt. Das erhaltene Pulver wird einmal mit 10 mL und einmal mit 5 mL <sup>n</sup>Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 180 mg (92 %) orangefarbenes Pulver.

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung können durch Abkühlen einer bei Raumtemperatur gesättigten Toluollösung auf -30°C erhalten werden.

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{ClN}_4\text{Ni}$  [489.75  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]: gefunden (berechnet): C = 61.48 (61.31), H = 8.01 (8.03), N = 11.53 (11.44).

**IR-Spektrum** (ATR)  $\nu_{max}/\text{cm}^{-1}$ : 672 (m), 694 (s, Ph- $\delta_{CH,oop}$ ), 705 (m, Ph- $\delta_{CH,oop}$ ), 722 (w), 736 (w), 752 (w), 799 (w), 879 (vw), 999 (vw), 1027 (w), 1064 (w), 1132 (m), 1153 (vw), 1185 (w), 1215 (vs, NHC- $\gamma_{CH}$ ), 1250 (vw), 1300 (vw), 1371 (s), 1394 (s), 1425 (m), 1445 (w), 1461 (w), 1486 (vw), 1562 (w), 1613 (m), 1661 (m), 2874 (vw,  $\nu_{CH}$ ), 2935 (vw,  $\nu_{CH}$ ), 2976 (w,  $\nu_{CH}$ ), 3060 (vw,  $\nu_{=CH}$ ).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $23^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{H}}/\text{ppm} = 1.23$  (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.62 (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 2.13 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6.30 (sept, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}$ ), 6.36 (s, 4 H,  $\text{CHCH}$ ), 6.69 (m, 2 H, aryl- $H$ ), 6.89 (m, 1 H, aryl- $H_p$ ), 6.97 (m, 2 H, aryl- $H$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $23^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{C}}/\text{ppm} = 10.4$  ( $\text{CH}_2$ ), 22.6 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 24.4 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 52.0 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 115.6 (NCCN), 116.3 (aryl- $\text{C}_p$ ), 127.0 (aryl- $\text{C}_{tert}$ ), 128.1 (aryl- $\text{C}_{tert}$ ), 154.9 (aryl- $\text{C}_i$ ), 186.4 (NCN).

#### Darstellung von $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Br})(\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Ph})]$ 22

336 mg  $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  (0.40 mmol) werden in 100 mL  $n$ -Hexan suspendiert. Die gelbe Suspension wird mit Hilfe eines *iso*-Propanol/Trockeneis-Kältebades auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt. Anschließend wird eine Lösung aus 96  $\mu\text{L}$  Benzylbromid (0.80 mmol) in 75 mL  $n$ -Hexan langsam zugetropft. Direkt nach der Zugabe verfärbt sich das Reaktionsgemisch orangefarben. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und etwa 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt. Das erhaltene Pulver wird einmal mit 20 mL und einmal mit 10 mL  $n$ -Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung können durch Abkühlen einer gesättigten Toluollösung auf  $-30^\circ\text{C}$ , nach etwa zwei Wochen erhalten werden.

**Ausbeute:** 379 mg (89 %) orangefarbenes Pulver.

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{BrN}_4\text{Ni}$  [ $534.20 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]: gefunden (berechnet): C = 55.85 (56.21), H = 7.34 (7.36), N = 10.46 (10.49).

**EI/MS**  $m/z$  (%): 443 (78.7)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Br})]^+$ , 362 (79.2)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]^+$ , 319 (8.5)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})(^i\text{PrIm})]^+$ , 291 (16.8)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{Br})]^+$ , 243 (62.1)



[Ni(CH<sub>2</sub>CHHIm)(CH<sub>2</sub>Ph)]<sup>+</sup>, 233 (85.3) [Ni(CH<sub>2</sub>CHHIm)(Br)]<sup>+</sup>, 210 (51.9)  
 [Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)]<sup>+</sup>, 168 (81.9) [Ni(<sup>i</sup>PrHIm)]<sup>+</sup>, 153 (100.0) [<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>ImH]<sup>+</sup>, 152 (88.1)  
 [Ni(CH<sub>2</sub>CHHIm)]<sup>+</sup>, 126 (71.6) [Ni(Im-H<sub>2</sub>)]<sup>+</sup>, 111 (78.0) [<sup>i</sup>PrHImH]<sup>+</sup>, 110 (65.8)  
 [<sup>i</sup>PrHIm]<sup>+</sup>, 95 (78.3) [CH<sub>3</sub>CHImH]<sup>+</sup>, 69 (89.1) [H<sub>2</sub>ImH]<sup>+</sup>, 68 (88.3) [H<sub>2</sub>Im]<sup>+</sup>, 43 (81.9)  
 [C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>, 41 (78.8) [C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>.

**IR-Spektrum** (ATR)  $\nu_{max}/\text{cm}^{-1}$ : 403 (vw), 425 (vw), 450 (vw), 552 (vw), 580 (vw),  
 675 (w), 694 (vs, NHC- $\delta_{CH,oop}$ ), 703 (vs, NHC- $\delta_{CH,oop}$ ), 735 (w), 752 (w), 802 (w), 880  
 (vw), 932 (vw), 1027 (w), 1132 (w), 1176 (vw), 1214 (vs, NHC- $\gamma_{CH}$ ), 1262 (vw), 1300  
 (w), 1370 (m), 1392 (w), 1405 (w), 1424 (m), 1447 (vw), 1462 (vw), 1462 (vw), 1486  
 (vw), 1594 (vw), 2872 (vw,  $\nu_{CH}$ ), 2931 (vw,  $\nu_{CH}$ ), 2971 (w,  $\nu_{CH}$ ), 3089 (vw,  $\nu_{=CH}$ ), 3116  
 (vw,  $\nu_{=CH}$ ).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23°C):  $\delta_H/\text{ppm}$  = 1.21 (d, 12 H,  $^3J_{HH}$  = 6.8 Hz, <sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>),  
 1.61 (d, 12 H,  $^3J_{HH}$  = 6.8 Hz, <sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 2.22 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>), 6.28 (sept, 4 H,  $^3J_{HH}$  = 6.8  
 Hz, <sup>i</sup>Pr-CH), 6.36 (s, 4 H, CHCH), 6.67 (m, 2 H, aryl-H), 6.93 (m, 3 H, aryl-H).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23°C):  $\delta_C/\text{ppm}$  = 13.1 (CH<sub>2</sub>), 22.7 (<sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 24.0  
 (<sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 52.0 (<sup>i</sup>Pr-CH), 115.9 (NCCN), 116.6 (aryl-C<sub>p</sub>), 121.1 (aryl-C<sub>tert</sub>), 127.1  
 (aryl-C<sub>tert</sub>), 154.5 (aryl-C<sub>i</sub>), 186.1 (NCN).

#### 4.3.7 Experimente zur [Ni<sub>2</sub>(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>4</sub>(COD)] A-katalysierten

##### Suzuki-Miyaura-Kupplung von Benzylchlorid bzw. -bromid mit Phenylboronsäure

##### Allgemeine Durchführung der Kreuzkupplungen von Benzylchlorid bzw -bromid mit Phenylboronsäure

656 mg bzw. 1.786 g Phenylboronsäure (5.37 mmol, 1.1 Äq. bzw. 14.64 mmol, 3.0  
 Äq.), 50 mg [Ni<sub>2</sub>(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>4</sub>(COD)] (59.5  $\mu\text{mol}$ , 1.22 mol%) und 14.64 mmol (3.0 Äq.)  
 der jeweils eingesetzten Base werden in 20 mL Toluol suspendiert. Nach der Zugabe  
 des entsprechenden Benzylhalogenides (561  $\mu\text{L}$ , 4.88 mmol, 1.0 Äq. Benzylchlorid  
 bzw. 579  $\mu\text{L}$ , 4.88 mmol, 1.0 Äq. Benzylbromid) wird die Reaktionsmischung reflu-

xiert. Nach jeder Stunde wird die Reaktionsmischung schnell auf Raumtemperatur abgekühlt (*iso*-Propanol/Trockeneisbad) um eine GC-MS Probe zu entnehmen und erneut refluxiert. Die GC-MS-Untersuchungen zeigten die  $[M]^+$ -Peaks bei  $m/z = 182$  (1,2-Diphenylethan), 168 (Diphenylmethan), 164 (Benzyl-*tert*-butyl-ether) und 154 (Biphenyl). Die Ergebnisse und Reaktionsbedingungen der einzelnen Reaktionen sind in dem Kapitel Diskussion der Ergebnisse aufgeführt.

#### 4.3.8 Darstellung der C-X-Bindungsaktivierungsprodukte von Carbonsäurechloriden und Benzoylbromid

##### Darstellung von $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(\underline{\text{C}}(\text{O})\text{Ph})]$ 23

168 mg  $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  (0.20 mmol) werden in 10 mL Toluol suspendiert. Anschließend werden 110  $\mu\text{L}$  Benzoylchlorid (0.95 mmol) zugegeben. Direkt nach der Zugabe verfärbt sich das Reaktionsgemisch orangerot. Es wird 36 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt. Das erhaltene Pulver wird zweimal mit 5 mL <sup>n</sup>Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung können durch Abkühlen einer gesättigten Toluollösung auf 0°C, nach etwa einer Woche erhalten werden.

**Ausbeute:** 167 mg (83 %) orangefarbenes Pulver.

Diese Umsetzung wurde mehrfach wiederholt in verschiedenen Lösungsmitteln, bei verschiedenen Temperaturen wiederholt. Die dabei isolierten Substanzen waren immer mit  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})_2]$  (etwa 5 %) und einer zweiten Verbindung (etwa 5 %), die nicht eindeutig identifiziert werden konnte, verunreinigt. Die Variation der Temperatur und Lösemittel hatten keinen großen Einfluss auf die stöchiometrische Zusammensetzung.

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{25}\text{H}_{37}\text{ClN}_4\text{NiO}$  [ $503.73 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]: gefunden (berechnet): C = 59.46 (59.61), H = 7.44 (7.40), N = 11.36 (11.12).

**EI/MS**  $m/z$  (%): 502 (1.7)  $[M]^+$ , 426 (8.6)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(\text{COH})]^+$ , 392 (29.2)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{COH})]^+$ , 391 (14.3)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{CO})]^+$ , 362 (1.6)

$[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2]^+$ , 319 (2.0)  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\textit{i}\text{PrIm})]^+$ , 315 (2.6)  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\text{COC}_6\text{H}_5)]^+$ ,  
 314 (4.8)  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\text{COC}_6\text{H}_4)]^+$ , 273 (5.7)  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{PrHIm})(\text{PhCO})]$ , 247  
 (3.1)  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\text{Cl})(\text{COH})]$ , 245 (5.9)  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\text{Cl})]^+$ , 239 (11.7)  
 $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\text{COH})]^+$ , 239 (11.7)  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\text{COH})]^+$ , 238 (9.9)  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\text{CO})]^+$ ,  
 210 (5.9)  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})]^+$ , 187 (6.3)  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHHIm})(\text{Cl})]^+$ , 181 (33.4)  
 $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHHIm})(\text{COH})]^+$ , 180 (22.8)  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHHIm})(\text{COH})]^+$ , 168 (11.4)  
 $[\text{Ni}(\textit{i}\text{PrHIm})]^+$ , 153 (93.7)  $[\textit{i}\text{Pr}_2\text{ImH}]^+$ , 152 (6.3)  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHHIm})]^+$ , 126 (16.3)  
 $[\text{Ni}(\text{Im}-\text{H}_2)]^+$ , 111 (24.4)  $[\textit{i}\text{PrHImH}]^+$ , 110 (15.5)  $[\textit{i}\text{PrHIm}]^+$ , 105 (23.7)  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}]^+$ , 95  
 (48.8)  $[\text{CH}_3\text{CHImH}]^+$ , 69 (37.6)  $[\text{H}_2\text{ImH}]^+$ , 68 (94.3)  $[\text{H}_2\text{Im}]^+$ , 43 (12.9)  $[\text{C}_3\text{H}_8]^+$ , 41  
 (40.4)  $[\text{C}_3\text{H}_5]^+$ .

**IR-Spektrum** (ATR)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 433 (w), 460 (w), 576 (vw), 645 (s,  $\text{Ph}-\delta_{\text{CH},\text{oop}}$ ), 671  
 (m), 698 (vs,  $\text{Ph}-\delta_{\text{CH},\text{oop}}$ ), 728 (w), 773 (w), 802 (m), 841 (vw), 867 (s), 923 (vw), 1026  
 (m), 1097 (m), 1133 (m), 1148 (m), 1173 (m), 1216 (vs,  $\text{NHC}-\gamma_{\text{CH}}$ ), 1262 (w), 1301 (w),  
 1369 (w), 1391 (m), 1408 (m), 1425 (m), 1441 (w), 1468 (vw), 1572 (m), 1587 (m), 1598  
 (m), 2283 (vw), 2872 (vw,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 2940 (vw,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 2973 (w,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 3087 (w,  $\nu_{=\text{CH}}$ ), 3121  
 (w,  $\nu_{=\text{CH}}$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{H}}/\text{ppm} = 1.23$  (d, 12 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $\textit{i}\text{Pr}-\text{CH}_3$ ),  
 1.60 (d, 12 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $\textit{i}\text{Pr}-\text{CH}_3$ ), 6.42 (s, 4 H,  $\text{CHCH}$ ), 6.80 (sept, 4 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.7$   
 Hz,  $\textit{i}\text{Pr}-\text{CH}$ ), 7.03 (m, 3 H,  $\text{aryl}-\text{H}_{\text{m+p}}$ ), 8.34 (d, 2 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.5$  Hz,  $\text{aryl}-\text{H}_o$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}-\text{NMR}$  (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{C}}/\text{ppm} = 22.8$  ( $\textit{i}\text{Pr}-\text{CH}_3$ ), 24.6 ( $\textit{i}\text{Pr}-\text{CH}_3$ ),  
 51.8 ( $\textit{i}\text{Pr}-\text{CH}$ ), 116.1 (NCCN), 127.1 ( $\text{aryl}-\text{C}_{\text{tert}}$ ), 129.3 ( $\text{aryl}-\text{C}_p$ ), 129.7 ( $\text{aryl}-\text{C}_{\text{tert}}$ ), 144.0  
 ( $\text{aryl}-\text{C}_i$ ), 180.0 (NCN), 258.8 (CO).

#### Darstellung von $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(\underline{\text{C}}(\text{O})(4\text{-}^t\text{Bu}-\text{C}_6\text{H}_4))]$ 24

168 mg  $[\text{Ni}_2(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  (0.20 mmol) werden in 10 mL Toluol suspendiert.  
 Anschließend werden 90  $\mu\text{L}$  4-*tert*-Butylbenzoylchlorid (0.46 mmol) zugegeben.  
 Dabei verfärbt sich das Reaktionsgemisch augenblicklich orangefarben. Es wird  
 weitere 36 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden  
*in vacuo* entfernt. Das erhaltene Pulver wird zweimal mit 5 mL  $^n\text{Hexan}$  gewaschen

und *in vacuo* getrocknet.

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung können durch Abkühlen einer gesättigten Toluollösung auf  $-30^{\circ}\text{C}$ , nach etwa zwei Wochen erhalten werden. Die Strukturanalyse wurde aufgrund mehrfacher Fehlordnungen nicht in die vorliegende Arbeit aufgenommen.

**Ausbeute:** 224 mg (74 %) fahlgelbes Pulver.

Diese Umsetzung wurde mehrfach wiederholt in verschiedenen Lösungsmitteln, bei verschiedenen Temperaturen wiederholt. Die dabei isolierten Substanzen waren immer mit  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})_2]$  (etwa 5 %) und einer zweiten Verbindung (etwa 5 %), die nicht eindeutig identifiziert werden konnte, verunreinigt. Die Variation der Temperatur und Lösemittel hatten keinen großen Einfluss auf die stöchiometrische Zusammensetzung.

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{29}\text{H}_{45}\text{ClN}_4\text{NiO}$  [ $559.84 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]: gefunden (berechnet): C = 62.12 (62.22), H = 8.03 (8.10), N = 9.81 (10.01).

**EI-MS** m/z (%): 501 (2.2)  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(\text{COC}_6\text{H}_4)]^+$ , 426 (66.3)  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(\text{COH})]^+$ , 425 (10.8)  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(\text{CO})]^+$ , 397 (2.7)  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})]^+$ , 391 (100)  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{COH})]^+$ , 390 (96.9)  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{CO})]^+$ , 362 (9.0)  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2]^+$ , 319 (2.9)  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\textit{i}\text{PrIm})]^+$ , 315 (17.0)  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\text{COC}_6\text{H}_5)]^+$ , 314 (15.6)  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\text{COC}_6\text{H}_4)]^+$ , 313 (24.4)  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHHIm})(\text{COC}_6\text{H}_4\textit{t}\text{Bu})]$ , 274 (100.0)  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{PrHIm})(\text{COC}_6\text{H}_5\text{H})]$ , 273 (17.4)  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{PrHIm})(\text{COC}_6\text{H}_5)]$ , 247 (32.7)  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\text{COH})]^+$ , 246 (32.7)  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\text{CO})]^+$ , 245 (10.3)  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\text{Cl})]^+$ , 239 (100)  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})(\text{COH})]^+$ , 216 (3.7)  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHHIm})(\text{COH})]^+$ , 215 (5.3)  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHHIm})(\text{CO})]^+$ , 210 (26.9)  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})]^+$ , 187 (17.2)  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHHIm})(\text{Cl})]^+$ , 181 (99.3)  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{PrHIm})(\text{COH})]^+$ , 180 (69.6)  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{PrHIm})(\text{CO})]^+$ , 168 (63.9)  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{PrHIm})]^+$ , 153 (14.4)  $[\textit{i}\text{Pr}_2\text{ImH}]^+$ , 152 (18.1)  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHHIm})]^+$ , 126 (46.8)  $[\text{Ni}(\text{Im}-\text{H}_2)]^+$ , 111 (246.2)  $[\textit{i}\text{PrHImH}]^+$ , 110 (3.5)  $[\textit{i}\text{PrHIm}]^+$ , 105 (44.1)  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}]^+$ , 95 (80.1)  $[\text{CH}_3\text{CHImH}]^+$ , 69 (55.9)  $[\text{H}_2\text{ImH}]^+$ , 68 (91.6)  $[\text{H}_2\text{Im}]^+$ , 56 (95.6)  $[\text{C}_4\text{H}_8]^+$ , 43 (30.7)  $[\text{C}_3\text{H}_8]^+$ , 41 (92.1)  $[\text{C}_3\text{H}_5]^+$ .

**IR-Spektrum** (ATR)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 444 (vw), 461 (vw), 542 (vw), 579 (vw), 633 (w),

649 (m), 697 (s), 708 (s), 737 (w), 750 (vw), 775 (vw), 828 (w), 877 (s), 926 (vw), 1003 (w), 1027 (w), 1042 (w), 1084 (w), 1106 (m), 1133 (w), 1155 (w), 1179 (w), 1216 (vs, NHC- $\gamma_{CH}$ ), 1265 (w), 1303 (w), 1369 (m), 1394 (m), 1410 (m), 1427 (m), 1464 (w), 1563 (w), 1586 (m), 1606 (m), 1669 (vw), 1724 (vw), 1783 (vw), 2782 (vw,  $\nu_{CH}$ ), 2970 (w,  $\nu_{CH}$ ), 3128 (vw,  $\nu_{=CH}$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{H}}/\text{ppm} = 1.18$  (s,  $^t\text{Bu-CH}_3$ ), 1.25 (d, 12 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.62 (d, 12 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 6.25 (s, 4 H, CHCH), 6.85 (sept, 4 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}$ ), 7.30 (m, 2 H, aryl-H), 8.33 (m, 2 H, aryl-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{C}}/\text{ppm} = 22.8$  ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 24.6 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 31.3 ( $^t\text{Bu-CH}_3$ ), 34.7 ( $^t\text{Bu-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 51.8 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 116.1 (NCCN), 124.6 (aryl- $\text{C}_{\text{tert}}$ ), 127.0 (aryl- $\text{C}_{\text{tert}}$ ), 141.9 (aryl- $\text{C}_p$ ), 152.6 (aryl- $\text{C}_i$ ), 180.4 (NCN), 258.1 (CO).

### Darstellung von $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(\text{C}_6\text{F}_5\text{CO})]$ 25

168 mg  $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  (0.20 mmol) werden in 10 mL Toluol suspendiert. Anschließend werden 56  $\mu\text{L}$  Pentafluorobenzoylchlorid (0.41 mmol) zugegeben. Dabei verfärbt sich das Reaktionsgemisch dunkelbraun, es wird 36 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt. Das erhaltene Pulver wird einmal mit 10 mL und einmal mit 5 mL  $n$ -Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 190 mg (80 %) fahlgelbes Pulver.

Diese Umsetzung wurde mehrfach wiederholt in verschiedenen Lösungsmitteln, bei verschiedenen Temperaturen wiederholt. Die dabei isolierten Substanzen waren immer mit  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})_2]$  (etwa 5 %) und einer zweiten Verbindung (etwa 5 %), die nicht eindeutig identifiziert werden konnte, verunreinigt. Die Variation der Temperatur und Lösemittel hatten keinen großen Einfluss auf die stöchiometrische Zusammensetzung.

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{ClF}_5\text{N}_4\text{NiO}$  [ $593.69 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]: (berechnet): C (50.58), H (5.43), N (9.44), F (16.00). Die Elementaranalyse wurde aufgrund des hohen Fluorgehalts nicht durchgeführt werden.

**EI-MS**  $m/z$  (%): 397 (11.2)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})]^+$ , 362 (89.2)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]^+$ , 319 (2.0)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})(^i\text{PrIm})]^+$ , 245 (1.4)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{Cl})]^+$ , 210 (12.8)  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})]^+$ , 209 (34.1)  $[\text{C}_6\text{F}_5\text{CO}]^+$ , 187 (58.0)  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHHIm})(\text{Cl})]^+$ , 181 (52.7)  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHHIm})(\text{COH})]$ , 168 (41.8)  $[\text{Ni}(^i\text{PrHIm})]^+$ , 167 (3.8)  $[\text{C}_6\text{F}_5]^+$ , 153 (85.2)  $[^i\text{Pr}_2\text{ImH}]^+$ , 152 (12.1)  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHHIm})]^+$ , 126 (12.1)  $[\text{Ni}(\text{Im-H}_2)]^+$ , 111 (10.4)  $[^i\text{PrHImH}]^+$ , 110 (13.5)  $[^i\text{PrHIm}]^+$ , 95 (12.0)  $[\text{CH}_3\text{CHImH}]^+$ , 69 (26.8)  $[\text{H}_2\text{ImH}]^+$ , 68 (21.7)  $[\text{H}_2\text{Im}]^+$ , 43 (15.6)  $[\text{C}_3\text{H}_8]^+$ , 41 (14.0)  $[\text{C}_3\text{H}_5]^+$ .

**IR-Spektrum** (ATR)  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 627 (w), 646 (m), 672 (m), 701 (m), 730 (vs), 772 (m), 787 (w), 829 (w), 881 (w), 947 (vs, Aryl- $\delta_{\text{CH},\text{oop}}$ ), 1000 (m), 1041 (s), 1053 (m), 1092 (m), 1133 (m), 1175 (w), 1212 (vs, NHC- $\gamma_{\text{CH}}$ ), 1275 (w), 1304 (m), 1326 (w), 1370 (s), 1391 (s), 1412 (s), 1428 (vs), 1444 (s), 1469 (m), 1493 (s), 1514 (w), 1556 (w), 1615 (w), 2874 (w,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 2934 (w,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 2976 (w,  $\nu_{\text{CH}}$ ).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $23^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$  = 1.19 (d, 12 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.6$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.49 (d, 12 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.6$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 6.20 (s, 4 H, CHCH), 6.58 (sept, 4 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.6$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $23^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{C}}/\text{ppm}$  = 22.5 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 24.2 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 52.2 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 116.7 (NCCN).

Die Resonanzen der Perfluorphenylgruppe, des Carbonyl-Kohlenstoffatoms und des Carben-Kohlenstoffatoms konnten aufgrund der Kopplung zu den Fluoratomen nicht detektiert werden.

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (376 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $23^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{F}}/\text{ppm}$  = -164.71 (m, aryl- $F_m$ ), -162.84 (t,  $^3\text{J}_{\text{FF}} = 20.4$  Hz, aryl- $F_p$ ), -116.77 (d,  $^3\text{J}_{\text{FF}} = 25.6$  Hz, aryl- $F_o$ ).

### Darstellung von $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Br})(\underline{\text{C}}(\text{O})\text{Ph})]$ 26

168 mg  $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  (0.20 mmol) werden in 10 mL THF suspendiert. Anschließend werden 51  $\mu\text{L}$  Benzoylbromid (0.40 mmol) zugegeben. Direkt nach der Zugabe verfärbt sich das Reaktionsgemisch orangerot. Es wird 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt. Das erhaltene Pulver wird in 10 mL  $^n\text{Hexan}$  suspendiert, filtriert und anschließend mit 5

mL <sup>n</sup>Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung können durch Umkristallisieren in Benzol erhalten werden.

**Ausbeute:** 167 mg (83 %) gelbes Pulver.

**Elementaranalyse** für C<sub>25</sub>H<sub>37</sub>BrN<sub>4</sub>NiO [548.18 g·mol<sup>-1</sup>]: gefunden (berechnet): C = 59.47 (59.61), H = 6.95 (6.80), N = 10.09 (10.22).

**IR-Spektrum** (KBr)  $\nu_{max}/\text{cm}^{-1}$ : 639 (s), 670 (m), 702 (vs, Ph- $\delta_{CH,oop}$ ), 736 (m), 778 (w), 800 (w, br), 865 (s), 1001 (w), 1026 (m), 1062 (m), 1113 (w), 1145 (m), 1174 (m), 1218 (vs, NHC- $\gamma_{CH}$ ), 1261 (w), 1300 (w), 1368 (m), 1391 (m), 1412 (m), 1426 (m), 1441 (m), 1465 (w), 1569 (s), 1587 (m), 1598 (s), 2869 (w,  $\nu_{CH}$ ), 2933 (w,  $\nu_{CH}$ ), 2977 (m,  $\nu_{CH}$ ), 3095 (w,  $\nu_{=CH}$ ), 3124 (vw,  $\nu_{=CH}$ ), 3163 (vw).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23°C):  $\delta_H/\text{ppm}$  = 1.22 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, <sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 1.60 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, <sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 6.22 (s, 4 H, CHCH), 6.76 (sept, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, <sup>i</sup>Pr-CH), 6.93 (m, 1 H, aryl-H<sub>p</sub>), 7.06 (m, 2 H, aryl-H), 8.35 (m, 2 H, aryl-H).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C):  $\delta_C/\text{ppm}$  = 22.8 (<sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 24.2 (<sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 51.8 (<sup>i</sup>Pr-CH), 116.3 (NCCN), 127.3 (aryl-C<sub>tert</sub>), 127.9 (aryl-C<sub>tert</sub>), 129.9 (aryl-C<sub>tert</sub>), 143.7 (aryl-C<sub>quart</sub>), 179.7 (NCN), 259.1 (CO).

## 4.4 Experimente zur stöchiometrischen und katalytischen

### Aktivierung von Heteroallenen

#### 4.4.1 Experimente zur [Ni<sub>2</sub>(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>4</sub>(COD)] A-katalysierten Zyklotrimerisierung von organischen Isocyanaten

##### Darstellung von 1,3,5-Tribenzylisocyanurat 27

50 mg [Ni<sub>2</sub>(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>4</sub>(COD)] (59.5 μmol, 0.74 mol%) werden in 10 mL Toluol suspendiert. Anschließend wird 1.00 mL Benzylisocyanat (8.11 mmol) zugegeben. Direkt nach der Zugabe geht der Feststoff in Lösung und das Reaktionsgemisch hellt sich auf. Es wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile

des gelben Reaktionsgemisches werden *in vacuo* entfernt.

**Ausbeute:** 1.08 g (quantitativ) fahlgelbes Pulver.

Um die spektroskopisch reine Substanz noch vom Katalysator zu befreien, wird eine Säulenchromatographie mit Essigester als Eluent durchgeführt ( $R_F = 0.9$ ).

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung können durch Umkristallisieren in Benzol erhalten werden.

**Ausbeute:** 1.07 g (99 %) beigefarbenes Pulver.

**Elementaranalyse** für  $C_{24}H_{21}N_3O_3$  [ $399.44 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]: gefunden (berechnet): C = 72.26 (72.16), H = 5.38 (5.30), N = 10.40 (10.52).

**EI/MS**  $m/z$  (%): 399 (100.0)  $[M]^+$ , 308 (13.6)  $[M-CH_2C_6H_5]^+$ , 91 (99.6)  $[C_6H_5CH_2]^+$ , 77 (16.7)  $[C_6H_5]^+$ .

**IR-Spektrum** (ATR)  $\nu_{max}/\text{cm}^{-1}$ : 695 (vs), 748 (vs), 759 (s), 821 (w), 886 (w), 916 (vw), 982 (vw), 1002 (vw), 1030 (w), 1075 (m), 1105 (vw), 1162 (vw), 1177 (vw), 1206 (vw), 1263 (vw), 1287 (w), 1325 (s), 1364 (m), 1422 (s), 1446 (vs), 1495 (w), 1586 (vw), 1605 (vw), 1684 (vs), 1755 (vw), 1951 (vw), 2970 (vw), 3036 (vw), 3088 (vw).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $C_6D_6$ ,  $23^\circ\text{C}$ ):  $\delta_H/\text{ppm} = 4.67$  (s, 6 H,  $CH_2$ ), 7.02 (m, 3 H, aryl- $H_p$ ), 7.10 (m, 6 H, aryl- $H$ ), 7.61 (m, 6 H, aryl- $H$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (126 MHz,  $C_6D_6$ ,  $23^\circ\text{C}$ ):  $\delta_C/\text{ppm} = 46.2$  ( $CH_2$ ), 128.4 (aryl- $C_{tert}$ ), 128.7 (aryl- $C_{tert}$ ), 130.0 (aryl- $C_{tert}$ ), 136.7 (aryl- $C_{quart}$ ), 148.9 (CO).

**$^{15}\text{N}$ ,  $^1\text{H-COSY-NMR}$**  (51 MHz,  $C_6D_6$ ,  $23^\circ\text{C}$ ):  $\delta_N/\text{ppm} = -237.4$ .

Im Vergleich dazu  $\text{PhCH}_2\text{NCO}$ :

**$^{15}\text{N}$ ,  $^1\text{H-COSY-NMR}$**  (51 MHz,  $C_6D_6$ ,  $23^\circ\text{C}$ ):  $\delta_N/\text{ppm} = -350.0$ .

### Darstellung von 1,3,5-Triphenylisocyanurat 28

50 mg  $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  ( $59.5 \mu\text{mol}$ , 0.78 mol%) werden in 10 mL Toluol suspendiert. Anschließend wird 1 mL Phenylisocyanat (7.70 mmol) zugegeben. Nach wenigen Minuten entsteht eine orangefarbene Suspension. Es wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile der orangefarbenen Suspen-



sion werden *in vacuo* entfernt. Um die spektroskopisch reine Substanz noch vom Katalysator zu befreien, wird eine Säulenchromatographie mit Essigester als Eluent durchgeführt ( $R_F = 0.9$ ).

**Ausbeute:** 1.08 g (99 %) fahlgelbes Pulver.

**Elementaranalyse** für  $C_{21}H_{15}N_3O_3$  [ $357.36 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]: gefunden (berechnet): C = 70.42 (70.58), H = 4.28 (4.23), N = 11.73 (11.76).

**EI/MS**  $m/z$  (%): 357 (67.2)  $[M]^+$ , 238 (8.4)  $[C_{14}H_{10}N_2O_2]^+$ , 212 (4.9)  $[C_{13}H_{12}N_2O]^+$ , 119 (100.0)  $[C_5H_7N_2O]^+$ .

**IR-Spektrum** (KBr)  $\nu_{max}/\text{cm}^{-1}$ : 419 (s), 445 (s), 505 (s), 590 (vs), 616 (m), 689 (vs), 753 (vs), 813 (m), 826 (m), 918 (m), 1028 (m), 1073 (m), 1134 (m), 1155 (m), 1178 (m), 1219 (m), 1290 (m), 1314 (m), 1415 (vs), 1455 (m), 1490 (s), 1541 (w), 1559 (w), 1594 (m), 1618 (m), 1637 (m), 1647 (m), 1653 (m), 1709 (vs), 1844 (vw), 1870 (vw), 1922 (vw), 1954 (vw), 1982 (vw), 2294 (vw), 2375 (vw), 2963 (vw), 3067 (vw).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $C_6D_6$ ,  $23^\circ\text{C}$ ):  $\delta_H/\text{ppm} = 7.01$  (m, 3 H, aryl- $H_p$ ), 7.10 (m, 6 H, aryl- $H_m$ ), 7.21 (m, 6 H, aryl- $H_o$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (126 MHz,  $C_6D_6$ ,  $23^\circ\text{C}$ ):  $\delta_C/\text{ppm} = 128.9$  (aryl- $C_{tert}$ ), 129.1 (aryl- $C_{tert}$ ), 129.3 (aryl- $C_{tert}$ ), 134.6 (aryl- $C_{quart}$ ), 148.6 (CO).

**$^{15}\text{N}$ ,  $^1\text{H-COSY-NMR}$**  (51 MHz,  $C_6D_6$ ,  $23^\circ\text{C}$ ):  $\delta_N/\text{ppm} = -230.8$ .

### Darstellung von 1,3,5-Tris(4-tolyl)isocyanurat 29

50 mg  $[\text{Ni}_2(i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  ( $59,5 \mu\text{mol}$ , 0.75 mol%) werden in 10 mL Toluol suspendiert. Anschließend wird 1 mL 4-Tolylisocyanat (7.93 mmol) zugegeben. Direkt nach der Zugabe geht der Feststoff in Lösung und das Reaktionsgemisch hellt sich auf. Es wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile der gelben Lösung werden *in vacuo* entfernt. Um die spektroskopisch reine Substanz noch vom Katalysator zu befreien, wird eine Säulenchromatographie mit Essigester als Eluent durchgeführt ( $R_F = 0,9$ ).

**Ausbeute:** 1.05 g (99 %) farbloses Pulver.

**Elementaranalyse** für  $C_{24}H_{21}N_3O_3$  [ $399.44 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]: gefunden (berechnet):

C = 71.99 (72.16), H = 5.38 (5.30), N = 10.43 (10.52).

EI/MS  $m/z$  (%): 399 (11.5)  $[M]^+$ .

**IR-Spektrum** (KBr)  $\nu_{max}/\text{cm}^{-1}$ : 403 (vs), 473 (vs), 533 (m), 621 (s), 749 (w), 804 (s), 867 (w), 1022 (s), 1101 (s), 1229 (w), 1261 (s), 1384 (w), 1406 (w), 1509 (w), 1618 (vs), 1638 (s), 1773 (vw), 2029 (vw), 2170 (vw), 2854 (vw), 2919 (vw), 2963 (w), 3060 (vw), 3236 (w).

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $23^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$  = 1.98 (s, 9 H,  $\text{CH}_3$ ), 6.91 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.6 Hz, aryl- $H_m$ ), 7.16 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.6 Hz, aryl- $H_o$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $23^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{C}}/\text{ppm}$  = 21.0 ( $\text{CH}_3$ ), 128.7 (aryl- $\text{C}_o$ ), 130.0 (aryl- $\text{C}_m$ ), 132.2 (aryl- $\text{C}_p$ ), 139.0 (aryl- $\text{C}_i$ ), 149.0 (CO).

$^{15}\text{N}$ ,  $^1\text{H-COSY-NMR}$  (51 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $23^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{N}}/\text{ppm}$  = -231.1.

### Darstellung von 1,3,5-Tris(4-fluorophenyl)isocyanurat 30

50 mg  $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  (59.5  $\mu\text{mol}$ , 0.68 mol%) werden in 10 mL Toluol suspendiert. Anschließend wird 1.00 mL 4-Fluorophenylisocyanat (8.83 mmol) zugegeben. Direkt nach der Zugabe verfärbt sich die Suspension orangefarben, nach wenigen Minuten setzt eine sichtbare Feststoffentwicklung ein. Es wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile der orangegelben Suspension werden *in vacuo* entfernt. Um die spektroskopisch reine Substanz noch vom Katalysator zu befreien, wird eine Säulenchromatographie mit Essigester als Eluent durchgeführt ( $R_F = 0.9$ ).

**Ausbeute:** 1.17 mg (97 %) fahlorangefarbenes Pulver.

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_3$  [411.33  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]: gefunden (berechnet): C = 61.32 (61.32), H = 3.09 (2.94), N = 10.21 (10.22).

EI/MS  $m/z$  (%): 410 (100.0)  $[M]^+$ , 137 (51.3)  $[\text{C}_7\text{H}_4\text{FNO}]^+$ .

**IR-Spektrum** (KBr)  $\nu_{max}/\text{cm}^{-1}$ : 419 (w), 448 (w), 473 (w), 516 (w), 538 (vs), 620 (vw), 706 (vw), 756 (m), 830 (s), 862 (vw), 932 (vw), 952 (vw), 1018 (w), 1094 (w), 1156 (m), 1214 (m), 1240 (s), 1292 (vw), 1406 (vs), 1473 (s), 1508 (vs), 1541 (vw), 1560 (vw), 1577 (vw), 1604 (m), 1618 (w), 1637 (w), 1647 (w), 1655 (w), 1686 (s), 1701 (vs), 1727 (vs),

1774 (w), 1869 (vw), 1889 (vw), 2311 (vw), 2968 (vw), 3084 (vw).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $23^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{H}}/\text{ppm} = 6.73$  (m, 6 H, aryl- $H_o$ ), 6.96 (m, 6 H, aryl- $H_m$ ). Die Zuordnung bezieht sich auf das N-Atom.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $23^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{C}}/\text{ppm} = 116.4$  ( $^2J_{\text{FC}} = 23.2$  Hz, aryl- $\text{C}_m$ ), 130.1 ( $^4J_{\text{FC}} = 3.4$  Hz, aryl- $\text{C}_i\text{N}$ ), 130.6 ( $^3J_{\text{FC}} = 8.9$  Hz, aryl- $\text{C}_o$ ), 148.4 (CO), 163.0 ( $^1J_{\text{FC}} = 249.0$  Hz, aryl- $\text{C}_p\text{F}$ ).

$^{15}\text{N}$ ,  $^1\text{H-COSY-NMR}$  (51 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $23^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{N}}/\text{ppm} = -232.8$ .

$^{19}\text{F-NMR}$  (376 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $23^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{H}}/\text{ppm} = -111.46$  (s).

### **Zeitverlaufs-NMR-Experiment der $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]\text{-A}$ katalysierten (0.26 mol%) Zyklotrimerisierung von Benzylisocyanat**

Eine Maßlösung von 30 mg  $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  in 10 mL *deutero*-Benzol wird hergestellt. Von dieser Lösung werden 0.6 mL (1.8 mg  $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ , 2.14  $\mu\text{mol}$ , 0.26 mol%) unter Inertbedingungen in ein NMR-Rohr überführt, das mit einem Septum ausgestattet ist. Dann wird eine Lösung von 100  $\mu\text{L}$  Benzylisocyanat (0.811 mmol) in 300  $\mu\text{L}$  *deutero*-Benzol durch das Septum zugegeben. Der Zeitpunkt der Zugabe ist der Start der Reaktion (das erste NMR-Spektrum wurde nach 14 Minuten aufgenommen). Das Ergebnis der Reaktion wird in dem Kapitel Diskussion der Ergebnisse beschrieben.

### **Zeitverlaufs-NMR-Experiment der $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]\text{-A}$ katalysierten (0.26 mol%) Zyklotrimerisierung von Benzylisocyanat**

Eine Maßlösung von 30 mg  $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  in 10 mL *deutero*-Benzol wird hergestellt. Von dieser Lösung werden 300  $\mu\text{L}$  (900  $\mu\text{g}$   $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ , 1.07  $\mu\text{mol}$ , 0.25 mol%) unter Inertbedingungen in ein NMR-Rohr überführt, das mit einer  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{F}_6$ -Kapillare versehen wurde. Die Lösung wird in flüssigem  $\text{N}_2$  ausgefroren, das NMR-Rohr wird mit 0.1 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  gespült welches ebenfalls ausgefroren wird. Zu der erstarrten Lösung werden 48.7  $\mu\text{L}$  4-Fluorophenylisocyanat gegeben, das NMR wird erneut mit 0.2 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  gespült und die Lösung wird ausgefroren. Die

Probe wird kurz vor der NMR-Zeitverlaufs-Messung schnell auf Raumtemperatur gebracht. Die erste Messung ist der Start der Reaktion. Die Auswertung erfolgt anhand des Integrations-Verhältniss von Edukt-Signal (-116.03 ppm) zu C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>-Signal (-164.06 ppm). Für die Messung wurde die d1-Zeit auf 20 sec gesetzt. Das Ergebnis der Reaktion wird in dem Kapitel Diskussion der Ergebnisse beschrieben.

#### 4.4.2 Darstellungen von NHC-stabilisierten Nickel- $\eta^2$ -Isocyanat-Komplexen

##### Darstellung von [Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>( $\eta^2$ -OC=N(4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>))] 31

168 mg [Ni<sub>2</sub>(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>4</sub>(COD)] (0.20 mmol) werden in 10 mL Toluol suspendiert. Anschließend werden 56  $\mu$ L 4-Fluorophenylisocyanat (0.40 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt. Das erhaltene Pulver wird zweimal mit 5 mL <sup>n</sup>Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung können durch Abkühlen einer gesättigten Diethyletherlösung auf 0°C, nach etwa einer Woche erhalten werden.

**Ausbeute:** 189 mg (95 %) rotbraunes Pulver.

**Elementaranalyse** für C<sub>25</sub>H<sub>36</sub>FN<sub>5</sub>NiO [500.28 g·mol<sup>-1</sup>]: gefunden (berechnet): C = 59.59 (60.02); H = 7.25 (7.25); N = 14.08 (14.00).

**IR-Spektrum** (ATR)  $\nu_{max}/\text{cm}^{-1}$ : 440 (w), 514 (w), 538 (w), 565 (w), 671 (m), 688 (m), 734 (w), 803 (m, Aryl- $\delta_{CH,oop}$ ), 830 (m), 878 (vw), 997 (w), 1029 (w), 1079 (w), 1131 (m), 1208 (vs, NHC- $\gamma_{CH}$ ), 1334 (m), 1370 (m), 1393 (m), 1443 (w), 1463 (w), 1498 (s), 1590 (w), 1622 (m), 1665 (m,  $\nu_{CO}$ ), 2935 (vw,  $\nu_{CH}$ ), 2975 (w,  $\nu_{CH}$ ), 3089 (vw,  $\nu_{=CH}$ ).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C):  $\delta_H/\text{ppm}$  = 0.99 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, <sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 1.10 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, <sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 5.35 (sept, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, <sup>i</sup>Pr-CH), 5.50 (sept, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, <sup>i</sup>Pr-CH), 6.40 (s, 2 H, CHCH), 6.42 (s, 2 H, CHCH), 6.88 (m, 2 H, aryl-H<sub>p</sub>), 7.53 (m, 2H, aryl-H<sub>m</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C):  $\delta_C/\text{ppm}$  = 23.3 (<sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 23.3 (<sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>),

51.6 (*i*Pr-CH), 52.0 (*i*Pr-CH), 115.1 (d,  $^2J_{CF} = 22.7$  Hz, aryl- $C_m$ ), 116.0 (NCCN), 116.1 (NCCN), 121.2 (d,  $^3J_{CF} = 7.5$  Hz, aryl- $C_o$ ), 138.4 (d,  $^4J_{CF} = 2.2$  Hz, aryl- $C_i$ ), 157.4 (d,  $^1J_{CF} = 236.3$  Hz, aryl- $C_p$ ), 165.5 (NCO), 189.6 (NCN), 193.2 (NCN).

$^{19}\text{F-NMR}$  (377 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):  $\delta_H/\text{ppm} = -125.00$  (m, aryl-F).

### Darstellung von $[\text{Ni}(\textit{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-OC=N(4-MeC}_6\text{H}_4))] \mathbf{32}$

168 mg  $[\text{Ni}_2(\textit{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  (0.20 mmol) werden in 10 mL THF suspendiert. Anschließend werden 57  $\mu\text{L}$  p-Tolylisocyanat (0.40 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu dem Reaktionsgemisch werden weitere 5 ml THF zugeben. Anschließend wird über Kieselgur filtriert. Die flüchtigen Bestandteile des Filtrats werden *in vacuo* entfernt. Das erhaltene Pulver wird einmal mit 10 mL und einmal mit 5 mL  $n$ -Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 147 mg (74 %) hellbraunes Pulver.

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{26}\text{H}_{39}\text{N}_5\text{NiO}$  [ $496.31 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]: gefunden (berechnet): C = 62.87 (62.92); H = 7.93 (7.92); N = 13.85 (14.11).

**IR-Spektrum** (ATR)  $\nu_{max}/\text{cm}^{-1}$ : 476 (w), 513 (w), 576 (vw), 673 (w), 692 (m), 706 (m), 731 (m), 754 (w), 796 (w, Aryl- $\delta_{\text{CH,oop}}$ ), 879 (s), 1021 (m), 1079 (s), 1211 (vs, NHC- $\gamma_{\text{CH}}$ ), 1260 (m), 1297 (s), 1309 (s), 1370 (m), 1394 (m), 1411 (m), 1443 (w), 1463 (w), 1503 (m), 1622 (m), 1655 (m,  $\nu_{\text{CO}}$ ), 2874 (vw,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 2933 (w,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 2973 (w,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 3083 (vw,  $\nu_{=\text{CH}}$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):  $\delta_H/\text{ppm} = 1.03$  (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, *i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 1.12 (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, *i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 2.14 (s, 3 H, aryl-C- $\text{CH}_3$ ), 5.42 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, *i*Pr-CH), 5.55 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, *i*Pr-CH), 6.42 (s, 2 H, CHCH), 6.45 (s, 2 H, CHCH), 7.05 (m, 2 H, aryl- $H_p$ ), 7.64 (d, 2 H, aryl- $H_m$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):  $\delta_C/\text{ppm} = 21.1$  (aryl- $\text{C}_o\text{CH}_3$ ), 23.3 (*i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 23.4 (*i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 51.6 (*i*Pr-CH), 51.6 (*i*Pr-CH), 115.9 (NCCN), 116.0 (NCCN), 120.5 (aryl- $\text{C}_o$ ), 139.4 (aryl- $\text{C}_m$ ), 139.8 (aryl- $\text{C}_p$ ), 165.3 (NCO), 190.4 (NCN), 194.1 (NCN).

**Darstellung von  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-OC=NCy})]$  33**

168 mg  $[\text{Ni}_2(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  (0.20 mmol) werden in 10 mL THF suspendiert. Anschließend werden 56  $\mu\text{L}$  Cyclohexylisocyanat (0.44 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt. Das erhaltene Pulver wird zweimal mit 10 mL <sup>n</sup>Hexan gewaschen.

**Ausbeute:** 202 mg (94 %) orangerotes Pulver.

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{25}\text{H}_{43}\text{N}_5\text{NiO}$ : gefunden (berechnet)  $[488.33 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}]$ :  
C = 61.29 (61.49), H = 8.86 (8.88), N = 14.36 (14.34).

**IR-Spektrum** (ATR)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 430 (w), 578 (w), 607 (vw), 632 (vw), 654 (w), 684 (m), 695 (m), 708 (m), 730 (w), 757 (w), 802 (w), 845 (vw), 886 (w), 930 (vw), 1027 (w), 1083 (w), 1133 (w), 1167 (w), 1216 (vs, NHC- $\gamma_{\text{CH}}$ ), 1253 (m), 1301 (w), 1326 (w), 1341 (w), 1355 (w), 1371 (m), 1394 (m), 1409 (m), 1451 (w), 1466 (w), 1591 (m), 1665 (m,  $\nu_{\text{CO}}$ ), 2854 (w,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 2928 (m,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 2971 (w,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 3084 (vw,  $\nu_{=\text{CH}}$ ).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):  $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$  = 1.12 (d, 12 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$ ,  $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$ ), 1.16 (d, 12 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$ ,  $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$ ), 1.32 (m, 10 H, alkyl- $\text{CH}_2$ ), 3.70 (m, 1 H, alkyl- $\text{CH}$ ), 5.59 (sept, 2 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$ ,  $\textit{i}\text{Pr-CH}$ ), 5.68 (sept, 2 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$ ,  $\textit{i}\text{Pr-CH}$ ), 6.45 (s, 2 H,  $\text{CHCH}$ ), 6.50 (s, 2 H,  $\text{CHCH}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):  $\delta_{\text{C}}/\text{ppm}$  = 24.1 ( $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$ ), 24.2 ( $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$ ), 26.1 (alkyl- $\text{C}_m$ ), 27.4 (alkyl- $\text{C}_p$ ), 36.2 (alkyl- $\text{C}_o$ ), 51.8 ( $\textit{i}\text{Pr-CH}$ ), 52.5 ( $\textit{i}\text{Pr-CH}$ ), 53.8 (alkyl-CN) 116.3 (NCCN), 116.5 (NCCN), 165.0 (NCO), 193.6 (NCN), 197.0 (NCN).

**4.4.3 Darstellungen von fünfgliedrigen NHC-stabilisierten****Nickel-Di(isocyanat)-Komplexen****Darstellung von  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\kappa^2\text{-N,C-N}(\text{PhCH}_2)\text{C(O)N}(\text{PhCH}_2)\text{C(O}))]$  34**

168 mg  $[\text{Ni}_2(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  (0.20 mmol) werden in 30 mL Toluol gelöst. Anschließend werden 99  $\mu\text{L}$  Benzylisocyanat (0.80 mmol) zugegeben. Die entstandene gelbe Lösung wird etwa 30 Minuten auf 90°C erwärmt und anschließend bei Raumtempe-

ratur ohne Rühren gelagert. Nach etwa fünf Tagen fällt ein polykristalliner Feststoff aus. Der Feststoff wird abfiltriert, zweimal mit 10 mL *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Man erhält 171 mg eines orangefarbenen Pulvers der Zusammensetzung  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{N}(\text{PhCH}_2)\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{PhCH}_2)\text{C}(\text{O}))\cdot(\text{C}_7\text{H}_8)]$ . Eine zweite Fraktion (52 mg) wird durch Kristallisation bei  $-30^\circ\text{C}$  gewonnen. Die Fraktionen werden vereinigt. **Ausbeute:** 223 mg (77 %) orangegelbes Pulver.

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung können durch Umkristallisieren in Benzol erhalten werden.

Um das Toluol zu vertreiben wird der Feststoff dreimal in 50 mL THF gelöst und anschließend wieder *in vacuo* getrocknet.

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{N}_6\text{NiO}_2$  [ $629.46 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]: gefunden (berechnet): C = 65.04 (64.88), H = 7.44 (7.40), N = 13.06 (13.35).

**IR-Spektrum** (ATR)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 657 (w), 695 (vs, Ph- $\delta_{\text{CH,oop}}$ ), 725 (s, Ph- $\delta_{\text{CH,oop}}$ ), 771 (vw), 878 (vw), 950 (vs), 995 (vw), 1028 (w), 1069 (vw), 1130 (m), 1214 (vs, NHC- $\gamma_{\text{CH}}$ ), 1285 (w), 1345 (w), 1370 (m), 1390 (s), 1410 (s), 1451 (vw), 1493 (vw), 1563 (vs,  $\nu_{\text{CO}}$ ), 1631 (s,  $\nu_{\text{CO}}$ ), 1772 (vw), 2931 (vw,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 2973 (vw,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 3085 (vw,  $\nu_{=\text{CH}}$ ).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz, THF- $d_8$ ,  $23^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$  = 1.00 (br, 12 H,  $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$ ), 1.11 (d, 6 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$ ,  $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$ ), 1.22 (d, 6 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$ ,  $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$ ), 3.92 (br, 2 H,  $\text{CH}_2$  oder  $\textit{i}\text{Pr-CH}$ ), 4.40 (s, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 5.22 (br, 2 H,  $\text{CH}_2$  oder  $\textit{i}\text{Pr-CH}$ ), 5.60 (br, 2 H,  $\text{CH}_2$  oder  $\textit{i}\text{Pr-CH}$ ), 7.00 (s, 2 H,  $\text{CHCH}$ ), 7.03 (m, 2 H, aryl- $H$ ), 7.09 (s, 2H,  $\text{CHCH}$ ), 7.10 (m, 2 H, aryl- $H$ ), 7.19 (m, 2 H, aryl- $H$ ), 7.35 (m, 2 H, aryl- $H$ ), 7.47 (m, 2 H, aryl- $H$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100 MHz, THF- $d_8$ ,  $23^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{C}}/\text{ppm}$  = 22.5 ( $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$ ), 22.9 ( $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$ ), 23.2 ( $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$ ), 23.4 ( $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$ ), 43.9 ( $\text{CH}_2$ ), 52.6 ( $\textit{i}\text{Pr-CH}$ ), 52.8 ( $\textit{i}\text{Pr-CH}$ ), 52.9 ( $\text{CH}_2$ ), 117.3 (NCCN), 117.9 (NCCN), 125.6 (aryl- $\text{C}_p$ ), 126.0 (aryl- $\text{C}_p$ ), 127.3 (aryl- $\text{C}_{\text{tert}}$ ), 128.0 (aryl- $\text{C}_{\text{tert}}$ ), 128.3 (aryl- $\text{C}_{\text{tert}}$ ), 129.3 (aryl- $\text{C}_{\text{tert}}$ ), 143.2 (aryl- $\text{C}_i$ ), 147.8 (aryl- $\text{C}_i$ ), 167.7 (CO), 181.6 (CO), 185.5 (NCN), 191.9 (NCN).

#### Darstellung von $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\kappa^2\text{-N,C-N}(\text{4-FC}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{4-FC}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{O}))]$ 35

168 mg  $[\text{Ni}_2(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  (0.20 mmol) werden in 20 mL Toluol suspendiert.

Anschließend werden 91  $\mu\text{L}$  4-Fluorophenylisocyanat (0.80 mmol) zugegeben. Direkt nach der Zugabe löst sich der Feststoff auf und die Lösung verfärbt sich orangebraun. Die Reaktionsösung wird für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wird filtriert um das entstandene braune Öl zu entfernen. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt. Das erhaltenen Pulver wird zweimal mit 10 mL  $^n\text{Hexan}$  gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 220 mg (86 %) gelbbraunes Pulver.

Die entstandene Produktmischung enthält kleinere Mengen an  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{N}(\text{4-FC}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{4-FC}_6\text{H}_4))]$  (10-15 %, der Versuch wurde mehrfach wiederholt). Es erfolgt eine weitere CO-Extrusion in Lösung bei Raumtemperatur im abgeschmolzenen NMR-Rohr. Der Feststoff scheint stabil gegen CO Extrusion zu sein, Die CHN-Analyse und das IR-Spektrum zeigt keine Verunreinigung von  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{N}(\text{4-FC}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{4-FC}_6\text{H}_4))]$ .

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{F}_2\text{N}_6\text{NiO}_2$  [ $637.39 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]: gefunden (berechnet): C = 60.71 (60.30), H = 6.38 (6.33), N = 12.82 (13.19).

**IR-Spektrum** (ATR)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 608 (vw), 638 (vw), 687 (m), 697 (m), 721 (m), 737 (m), 782 (s, Aryl- $\delta_{\text{CH,oop}}$ ), 805 (m, Aryl- $\delta_{\text{CH,oop}}$ ), 828 (m), 857 (w), 877 (vw), 932 (vw), 1000 (vw), 1013 (vw), 1030 (w), 1044 (w), 1088 (m), 1103 (s), 1132 (w), 1146 (w), 1212 (vs, NHC- $\gamma_{\text{CH}}$ ), 1296 (w), 1362 (s), 1394 (w), 1409 (w), 1424 (w), 1466 (w), 1497 (vs), 1578 (vs,  $\nu_{\text{CO}}$ ), 1649 (m,  $\nu_{\text{CO}}$ ), 2872 (vw,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 2934 (vw,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 2975 (vw,  $\nu_{\text{CH}}$ ).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz, THF- $d_8$ , 23°C):  $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$  = 1.07 (d, 6 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.6 \text{ Hz}$ ,  $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$ ), 1.15 (d, 6 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$ ,  $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$ ), 1.22 (d, 6 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$ ,  $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$ ), 1.40 (d, 6 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$ ,  $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$ ), 5.29 (sept, 2 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$ ,  $\textit{i}\text{Pr-CH}$ ), 5.81 (sept, 2 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$ ,  $\textit{i}\text{Pr-CH}$ ), 6.54 (m, 2 H, aryl-H), 6.83 (m, 2 H, aryl-H), 7.00 (s, 2 H, CHCH), 7.13 (s, 2 H, CHCH), 6.13 (m, 2 H, aryl-H), 6.24 (m, 2 H, aryl-H).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100 MHz, THF- $d_8$ , 23°C):  $\delta_{\text{C}}/\text{ppm}$  = 22.4 (s,  $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$ ), 23.3 (s,  $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$ ), 23.4 (s,  $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$ ), 23.8 (s,  $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$ ), 52.4 (s,  $\textit{i}\text{Pr-CH}$ ), 53.2 (s,  $\textit{i}\text{Pr-CH}$ ), 112.9 (d,  $^2\text{J}_{\text{CF}} = 21.4 \text{ Hz}$ , aryl- $\text{C}_m$ ), 113.8 (d,  $^2\text{J}_{\text{CF}} = 22.0 \text{ Hz}$ , aryl- $\text{C}_m$ ), 117.8 (s, NCCN), 118.1 (s, NCCN), 129.6 (d,  $^3\text{J}_{\text{CF}} = 7.3 \text{ Hz}$ , aryl- $\text{C}_o$ ), 130.5 (d,  $^3\text{J}_{\text{CF}} = 8.0 \text{ Hz}$ , aryl- $\text{C}_o$ ), 136.1



(d,  $^4J_{CF} = 3.0$  Hz, aryl- $C_i$ ), 149.5 (d,  $^4J_{CF} = 2.6$  Hz, aryl- $C_i$ ), 158.4 (d,  $^1J_{CF} = -231.4$  Hz, aryl- $C_p$ ), 160.7 (d,  $^1J_{CF} = 235.4$  Hz, aryl- $C_p$ ), 164.6 (s, NCO), 179.0 (s, NCO), 183.3 (s, NCN), 190.3 (s, NCN).

$^{19}\text{F-NMR}$  (377 MHz, THF- $d_8$ , 23°C):  $\delta_H/\text{ppm} = -121.13$  (m, aryl-F),  $-125.48$  (m, aryl-F).

#### 4.4.4 Darstellung eines NHC-stabilisierten Nickel-Ureato-Komplexes

##### Darstellung von $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\kappa^2\text{-N,N-N}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)\text{C(O)N}(4\text{-FC}_6\text{H}_4))]$ 36

168 mg  $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  (0.20 mmol) werden in 20 mL Toluol suspendiert. Anschließend werden 91  $\mu\text{L}$  4-Fluorophenylisocyanat (0.80 mmol) zugegeben. Direkt nach der Zugabe löst sich der Feststoff auf und die Lösung verfärbt sich orangefarben. Die Lösung wird für wenige Minuten zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen der Reaktionsmischung fällt ein roter polykristalliner Feststoff aus. Das erhaltene Pulver wird abfiltriert, zweimal mit 10 mL  $n$ -Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 249 mg (95 %) rotes Pulver.

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung können durch langsames Abkühlen einer gesättigten Reaktionslösung von 100°C auf 80°C erhalten werden.

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{131}\text{H}_{168}\text{F}_8\text{N}_{24}\text{Ni}_4\text{O}_4$  [ $2529.65 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]: gefunden (berechnet): C = 62.05 (62.20), H = 6.68 (6.69), N = 13.47 (13.29).

**IR-Spektrum** (ATR)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 630 (vw), 689 (m), 703 (w), 731 (m), 745 (m), 768 (vw), 802 (m, Aryl- $\delta_{\text{CH,oop}}$ ), 831 (m), 862 (vw), 880 (vw), 935 (vw), 995 (vw), 1029 (vw), 1062 (vw), 1090 (w), 1128 (w), 1147 (w), 1201 (vs, NHC- $\gamma_{\text{CH}}$ ), 1305 (vs), 1375 (w), 1395 (w), 1411 (w), 1421 (w), 1488 (vs), 1504 (w), 1537 (vw), 1579 (w), 1592 (w), 1626 (m,  $\nu_{\text{CO}}$ ), 2873 (vw,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 2934 (vw,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 2979 (vw,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 3041 (vw,  $\nu_{=\text{CH}}$ ), 3084 (vw,  $\nu_{=\text{CH}}$ ), 3163 (vw).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, THF- $d_8$ , 23°C):  $\delta_H/\text{ppm} = 1.18$  (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.19 (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 5.58 (sept, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}$ ), 6.38 (m, 4 H, aryl-H), 6.59 (m, 4 H, aryl-H), 7.30 (s, 4 H, CHCH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100 MHz, THF- $d_8$ , 23°C):  $\delta_C/\text{ppm} = 23.2$  (s,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 23.3 (s,

$^i\text{Pr-CH}_3$ ), 53.3 (s,  $^i\text{Pr-CH}$ ), 113.9 (d,  $^2J_{\text{CF}} = 20.8$  Hz, aryl- $C_m$ ), 119.6 (s, NCCN), 121.7 (d,  $^3J_{\text{CF}} = 6.5$  Hz, aryl- $C_o$ ), 147.4 (d,  $^4J_{\text{CF}} = 1.9$  Hz, aryl- $C_i$ ), 155.7 (d,  $^1J_{\text{CF}} = 232.7$  Hz, aryl- $C_p$ ), 168.8 (NCO), 170.5 (NCN)

$^{19}\text{F-NMR}$  (377 MHz, THF- $d_8$ , 23°C):  $\delta_{\text{F}}/\text{ppm} = -131.09$  (m, aryl-F).

$^{15}\text{N}$ ,  $^1\text{H-COSY-NMR}$  (51 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 23°C): ( $\delta_{\text{N}}/\text{ppm} = -178.7$ ,  $\delta_{\text{H}}/\text{ppm} = 1.18$   $^i\text{Pr-CH}_3$  und N des NHCs,  $^3\text{J}$ ), ( $\delta_{\text{N}}/\text{ppm} = -178.7$ ,  $\delta_{\text{H}}/\text{ppm} = 7.30$ , CHCH und N des NHCs,  $^2\text{J}$ ), ( $\delta_{\text{N}}/\text{ppm} = -273.8$ , N vom Harnstoff-Ligand,  $\delta_{\text{H}}/\text{ppm} = 6.53$ , aryl-H,  $^3\text{J}$ ).

#### 4.4.5 Experimente zur Untersuchung verschiedener Nickel-Komplexe in der katalytischen Zyklotrimerisierung organischer Isocyanate

##### **[Ni( $^i\text{Pr}_2\text{Im}$ ) $_2(\eta^2\text{-OC=N(4-FC}_6\text{H}_4))$ ] 31-katalysierte Zyklotrimerisierung von 4-Fluorophenylisocyanat**

2 mg [Ni( $^i\text{Pr}_2\text{Im}$ ) $_2(\eta^2\text{-OC=N(4-FC}_6\text{H}_4))$ ] (4.00  $\mu\text{mol}$ , 0.45 mol%) werden in einem angesetzten NMR-Rohr in 0.5 mL *deutero*-Benzol gelöst. Nach Zugabe von 100  $\mu\text{L}$  4-Fluorophenylisocyanat (0.880 mmol) werden erneut 0.5 mL *deutero*-Benzol zugegeben um anhaftende Substanzreste in das NMR-Rohr zu spülen. Das NMR-Rohr wird abgeschmolzen. Nach spätestens 16 Stunden ist eine vollständige Umsetzung des 4-Fluorophenylisocyanates zum 1,3,5-Tris(4-fluorophenyl)isocyanurat abgeschlossen.

##### **[Ni( $^i\text{Pr}_2\text{Im}$ ) $_2(\kappa^2\text{-N,C-N(PhCH}_2\text{)C(O)N(PhCH}_2\text{)C(O))$ ] 34-katalysierte Zyklotrimerisierung von Benzylisocyanat**

2 mg [Ni( $^i\text{Pr}_2\text{Im}$ ) $_2(\kappa^2\text{-N,C-N(PhCH}_2\text{)C(O)N(PhCH}_2\text{)C(O))$ ] (3.17  $\mu\text{mol}$ , 0.39 mol%) werden in einem angesetzten NMR-Rohr in 0.5 mL *deutero*-Benzol gelöst. Nach Zugabe von 100  $\mu\text{L}$  Benzylisocyanat (0.811 mmol) werden erneut 0.5 mL *deutero*-Benzol zugegeben um anhaftende Substanzreste in das NMR-Rohr zu spülen. Das NMR-Rohr wird abgeschmolzen. Nach spätestens 16 Stunden ist eine vollständige Umsetzung des Benzylisocyanates zum 1,3,5-Tribenzylisocyanurat abgeschlossen.

**[Ni<sub>2</sub>(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>4</sub>(COD)] A-katalysierte (10 mol%) Zyklotrimerisierung von 4-Fluorophenylisocyanat**

168 mg [Ni<sub>2</sub>(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>4</sub>(COD)] (0.20 mmol, 10 mol%) werden in 10 mL Benzol suspendiert. Nach Zugabe von 227  $\mu$ L 4-Fluorophenylisocyanat (2.00 mmol) wird das Reaktionsgemisch 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung *in vacuo* entfernt und der Rückstand wird in 40 mL THF komplett gelöst. Von dieser Lösung wird 1 mL in ein angesetztes NMR-Rohr überführt, das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt und *deutero*-THF wird zum Rückstand kondensiert, wobei sich der Rückstand komplett löst. Das Ergebnis der NMR-spektroskopischen Untersuchung wird in dem Kapitel Diskussion der Ergebnisse dargelegt.

**[Ni<sub>2</sub>(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>4</sub>(COD)] A-katalysierte (10 mol%) Zyklotrimerisierung von Benzylisocyanat**

168 mg [Ni<sub>2</sub>(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>4</sub>(COD)] (0.20 mmol, 10 mol%) werden in 10 mL Benzol suspendiert. Nach Zugabe von 247  $\mu$ L Benzylisocyanat (2.00 mmol) wird das Reaktionsgemisch 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung *in vacuo* entfernt und der Rückstand wird in 40 mL komplett gelöst. Von dieser Lösung wird 1 mL in ein angesetztes NMR-Rohr überführt, das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt und *deutero*-THF wird zum Rückstand kondensiert, wobei sich der Rückstand komplett löst. Das Ergebnis der NMR-spektroskopischen Untersuchung wird in dem Kapitel Diskussion der Ergebnisse dargelegt.

**Darstellung von  $[\{\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\kappa^2\text{-N,N-N}(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)\text{C(O)N}(4\text{-MeC}_6\text{H}_4))\} \cdot \{(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)\text{HNC(O)NH}(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)\} \cdot 1.8(\text{C}_7\text{H}_8)]$  37**

168 mg [Ni<sub>2</sub>(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>4</sub>(COD)] (0.20 mmol, 2.52 mol%) werden in 20 mL Toluol suspendiert. Anschließend wird 1 mL 4-Tolylisocyanat (7.93 mmol) zugegeben. Nach wenigen Minuten setzt eine sichtbare Feststoffentwicklung ein. Es wird 24

Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wird filtriert, die Lösung wird in ein Schnappdeckelglas gegeben. Der Deckel wird mit Hilfe einer Kanüle mehrfach durchstoßen. Die Lösung wird bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach mehreren Wochen bilden sich rote, zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung mit der stöchiometrischen Zusammensetzung  $[\{\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\kappa^2\text{-N,N-N}(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)\text{C(O)N}(4\text{-MeC}_6\text{H}_4))\}\cdot\{(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)\text{HNC(O)NH}(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)\}\cdot 1.8(\text{C}_7\text{H}_8)]$ .

#### Darstellung von $\{(4\text{-FC}_6\text{H}_4)\text{HNC(O)NH}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)\}$ **38**

30 mg  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{N}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)\text{C(O)N}(4\text{-FC}_6\text{H}_4))]$  (49.2  $\mu\text{mol}$ ) werden in 2 mL THF gelöst. Zu der roten Lösung wird 1 mL etherische HCl-Lösung (0.5 M, 0.5 mmol) gegeben. Nach dem Vermischen der zwei Lösungen werden die flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt. Es wird ein orangefarbenes Pulver erhalten, das aus *trans*- $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})_2]$  **12** und  $\{(4\text{-FC}_6\text{H}_4)\text{HNC(O)NH}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)\}$  **39** besteht. Eine Trennung der zwei Komponenten wurde nicht vorgenommen.

*trans*- $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})_2]$  **12**: Analytik siehe oben.

$\{(4\text{-FC}_6\text{H}_4)\text{HNC(O)NH}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)\}$  **39**:

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, Aceton- $d_6$ , 23°C):  $\delta_{\text{H}}/\text{ppm} = 7.03$  (m, 4 H, aryl-*H*), 7.60 (m, 4 H, aryl-*H*), 8.26 (breit, 2 H, NH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, Aceton- $d_6$ , 23°C):  $\delta_{\text{C}}/\text{ppm} = 116.8$  (d,  $^2\text{J}_{\text{CF}} = 22.3$  Hz, aryl- $\text{C}_m$ ), 121.7 (d,  $^3\text{J}_{\text{CF}} = 7.7$  Hz, aryl- $\text{C}_o$ ), 138.3 (d,  $^4\text{J}_{\text{CF}} = 2.5$  Hz, aryl- $\text{C}_i$ ), 154.6 (CO), 159.9 (d,  $^1\text{J}_{\text{CF}} = 238.6$  Hz, aryl- $\text{C}_p$ ).

$^{15}\text{N}$ ,  $^1\text{H-Cosy-NMR}$  (51 MHz, Aceton- $d_6$ , 23°C): ( $\delta_{\text{N}}/\text{ppm} = -274.2$ ,  $\delta_{\text{H}}/\text{ppm} = 8.24$ , NH,  $^1\text{J}$ ).

#### 4.4.6 Experimente zur $\{\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im}\}$ -katalysierten Zyklotrimerisierung von organischen Isocyanaten

##### NMR-Zeitverlaufsmessung der $\{\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im}\}$ -katalysierten (0.24 mol%) Zyklotrimerisierung von Benzylisocyanat

Es wird eine Maßlösung von 52.8  $\mu\text{g}$   $\{^i\text{Pr}_2\text{Im}\}$  in 1.00 mL *deutero*-Benzol hergestellt ( $3.255 \cdot 10^{-1}$  mol/L), von dieser ersten Maßlösung werden 100  $\mu\text{L}$  entnommen und mit 10 mL *deutero*-Benzol verdünnt ( $3.223 \cdot 10^{-3}$  mol/L). Von dieser zweiten Maßlösung werden 600  $\mu\text{L}$  (298.0  $\mu\text{g}$   $\{^i\text{Pr}_2\text{Im}\}$ ), 1.93  $\mu\text{mol}$ , 0.24 mol%) unter Inertbedingungen in ein NMR-Rohr überführt, das mit einem Septum ausgestattet ist. Anschließend wird eine Lösung von 100  $\mu\text{L}$  Benzylisocyanat (0.811 mmol) in 300  $\mu\text{L}$  *deutero*-Benzol durch das Septum zugegeben. Der Zeitpunkt der Zugabe ist der Start der Reaktion (das erste NMR-Spektrum wurde nach 12 Minuten aufgenommen). Das Ergebnis der Reaktion wird in dem Kapitel Diskussion der Ergebnisse beschrieben.

#### **NMR-Zeitverlaufsmessung der $\{^i\text{Pr}_2\text{Im}\}$ -katalysierten (0.25 mol%) Zyklotrimerisierung von 4-Fluorophenylisocyanat**

Es wird eine Maßlösung von 52.8  $\mu\text{g}$   $\{^i\text{Pr}_2\text{Im}\}$  in 1.00 mL *deutero*-Benzol hergestellt ( $3.255 \cdot 10^{-1}$  mol/L), von dieser ersten Maßlösung werden 100  $\mu\text{L}$  entnommen und mit 10 mL *deutero*-Benzol verdünnt ( $3.223 \cdot 10^{-3}$  mol/L). Von dieser zweiten Maßlösung werden 332.6  $\mu\text{L}$  (162.9  $\mu\text{g}$   $\{^i\text{Pr}_2\text{Im}\}$ ), 1.07  $\mu\text{mol}$ , 0.25 mol%) unter Inertbedingungen in ein angesetztes NMR-Rohr überführt, das mit einer  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{F}_6$ -Kapillare versehen wurde. Die Lösung wird in flüssigem  $\text{N}_2$  ausgefroren, das NMR-Rohr wird mit 0.1 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  gespült welches ebenfalls ausgefroren wird. Zu der erstarrten Lösung werden 48.7  $\mu\text{L}$  4-Fluorophenylisocyanat gegeben, das NMR wird erneut mit 0.2 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  gespült und die Lösung wird ausgefroren. Die Probe wird kurz vor der NMR-Zeitverlaufsmessung schnell auf Raumtemperatur gebracht. Die erste Messung ist der Start der Reaktion. Die Auswertung erfolgt anhand des Integrations-Verhältniss von Edukt-Signal (-116.03 ppm) zu  $\text{C}_6\text{F}_6$ -Signal (-164.06 ppm). Für die Messung wurde die d1-Zeit auf 20 sec gesetzt. Das Ergebnis der Reaktion wird in dem Kapitel Diskussion der Ergebnisse beschrieben.

## 4.4.7 Darstellung des NHC-Isocyanat-Additionsproduktes

**Darstellung von N-benzyl-1,3-di-iso-propyl-imidazolinium-2-carbimidat  $\{^i\text{Pr}_2\text{Im}\}\cdot\text{PhCH}_2\text{NCO}$  39**

Zu einer Lösung aus 250  $\mu\text{L}$   $\{^i\text{Pr}_2\text{Im}\}$  (1.64 mmol) in 20 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  wird langsam eine Lösung von 200  $\mu\text{L}$  Benzylisocyanat (1.62 mmol) in 10 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-78^\circ\text{C}$  getropft. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt. Das erhaltene Pulver wird einmal mit 10 mL  $n$ -Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung können durch langsames Abkühlen einer heiß-gesättigten Lösung in THF auf Raumtemperatur erhalten werden.

**Ausbeute:** 419 mg (91 %) farbloses Pulver.

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}$  [ $285.38 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]: gefunden (berechnet): C = 71.28 (71.55); H = 8.19 (8.12); N = 14.59 (14.72).

**EI/MS**  $m/z$  (%): 285 (4.0)  $[\text{M}]^+$ , 180 (3.8)  $[\{^i\text{Pr}_2\text{Im}\}\cdot\text{CO}]^+$ , 152 (23.8)  $[\text{PrIm}]^+$ , 104 (23.5)  $[\text{PhCHN}]^+$ , 91 (100)  $[\text{PhCH}_2]^+$ , 77 (25.6)  $(\text{C}_6\text{H}_5)^+$ .

**IR-Spektrum** (ATR)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 704 (m), 748 (s,  $\text{Ph-}\delta_{\text{CH,oop}}$ ), 760 (m), 1076 (m), 1222 (s,  $\text{NHC-}\gamma_{\text{CH}}$ ), 1289 (m), 1310 (m), 1325 (m), 1419 (m), 1430 (m), 1456 (vs), 1472 (m), 1494 (s), 1594 (m), 1597 (vs), 1681 (s), 1683 (m), 1689 (s), 1690 (m), 2845 (w,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 2880 (w,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 2902 (w,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 2940 (w,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 2981 (m,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 3032 (m,  $\nu_{=\text{CH}}$ ), 3079 (m,  $\nu_{=\text{CH}}$ ), 3108 (w,  $\nu_{=\text{CH}}$ ).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $23^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$  = 0.91 (d, 12 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$ ,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 5.41 (s, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 5.76 (sept, 2 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$ ,  $^i\text{Pr-CH}$ ), 6.10 (s, 2 H,  $\text{CHCH}$ ), 7.04 (m, 1 H, aryl- $H_p$ ), 7.33 (m, 2 H, aryl- $H_m$ ), 7.84 (m, 2 H, aryl- $H_o$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $23^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{C}}/\text{ppm}$  = 22.3 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 50.4 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 51.0 ( $\text{CH}_2$ ), 114.6 ( $\text{NCCN}$ ), 125.6 (aryl- $\text{C}_{\text{tert}}$ ), 128.2 (aryl- $\text{C}_p$ ), 128.7 (aryl- $\text{C}_{\text{tert}}$ ), 146.2 (aryl- $\text{C}_i$ ), 148.8 ( $\text{NCN}$ ), 156.1 ( $\text{NCO}$ ).

#### 4.4.8 Experimente zur Untersuchung von $\{(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{PhCH}_2\text{NCO}\}$ in der katalytischen Zyklotrimerisierung organischer Isocyanate

##### $\{(i\text{Pr}_2\text{Im})\}$ -katalysierte (0.80 mol%) Zyklotrimerisierung von Benzylisocyanat

100  $\mu\text{L}$   $\{(i\text{Pr}_2\text{Im})\}$  (0.657 mmol) werden in 10.0 mL Toluol gelöst, von dieser Lösung wird 1.0 ml entnommen und mit 9.0 mL Toluol verdünnt. Zu der  $\{(i\text{Pr}_2\text{Im})\}$ -Toluol-Lösung (65.0  $\mu\text{mol}$ , 0.80 mol%) wird 1.00 mL Benzylisocyanat (8.11 mmol) zugegeben und es wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es wird ein quantitativer Umsatz des Benzylisocyanates beobachtet (GC-MS und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie). Die flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt.

**Ausbeute:** 1.08 g (quantitativ) farbloses Pulver.

##### $\{(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{PhCH}_2\text{NCO}\}$ -katalysierte (0.78 mol%) Zyklotrimerisierung von Benzylisocyanat

18 mg  $\{(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{PhCH}_2\text{NCO}\}$  (63.1  $\mu\text{mol}$ , 0.78 mol%) werden in 10 mL Toluol gelöst und es wird 1.00 mL Benzylisocyanat (8.11 mmol) zugegeben. Nach spätestens 24 Stunden wird ein quantitativer Umsatz des Benzylisocyanates beobachtet (GC-MS und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie). Die flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt.

**Ausbeute:** 1.08 g (quantitativ) farbloses Pulver.

##### Allgemeine Vorschrift für die Umsetzungen von $\{(i\text{Pr}_2\text{Im})\}$ mit zwei und drei Äquivalenten $\text{PhCH}_2\text{NCO}$

Zu einer Lösung aus  $\{(i\text{Pr}_2\text{Im})\}$  in 20 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  wird langsam eine Lösung von Benzylisocyanat in 10 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-78^\circ\text{C}$  getropft. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt. Das erhaltene Pulver wird einmal mit 10 mL  $n\text{Hexan}$  gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Die resultierende Produktmischung besteht aus  $\{(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{PhCH}_2\text{NCO}\}$  und 1,3,5-Tribenzylisocyanurat im eingesetzten stöchiometrischen Verhältnis.

Umsetzung 1: 125  $\mu\text{L}$   $\{(i\text{Pr}_2\text{Im})\}$  (0.82 mmol, 1.0 Äq) und 200  $\mu\text{L}$  Benzylisocyanat (1.62

mmol, 1.98 Äq).

Umsetzung 2: 125  $\mu\text{L}$   $\{^i\text{Pr}_2\text{Im}\}$  (0.82 mmol, 1.0 Äq) und 300  $\mu\text{L}$  Benzylisocyanat (2.43 mmol, 2.97 Äq).

#### 4.4.9 Darstellungen der Thioheteroallen-Verbindungen

##### Darstellung von $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-S=CS})]$ 40

168 mg  $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  (0.20 mmol) werden in 10 mL Toluol suspendiert. Anschließend werden 24  $\mu\text{L}$   $\text{CS}_2$  (0.40 mmol) zugegeben. Nach Zugabe erfolgt eine rasche Rotverfärbung und man erhält eine Lösung. Das Reaktionsgemisch wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dabei verfärbt sich die Lösung violett. Die Suspension wird filtriert und die flüchtigen Bestandteile des Filtrats werden *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wird mit 5 mL  $n$ -Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 124 mg (71 %) dunkelviolettes Pulver.

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{NiS}_2$  [ $439.31 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]: gefunden (berechnet): C = 51.89 (51.95); H = 7.09 (7.34); N = 12.60 (12.75).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{H}}$ /ppm = 0.95 (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$ ,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 0.98 (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$ ,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 4.44 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$ ,  $^i\text{Pr-CH}$ ), 5.31 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$ ,  $^i\text{Pr-CH}$ ), 5.80 (s, 2 H, CHCH), 6.05 (s, 2 H, CHCH).

##### Umsetzung von $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ mit einem Überschuss $\text{CS}_2$

168 mg  $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  (0.20 mmol) werden in 10 mL THF suspendiert. Anschließend wird 1.0 mL  $\text{CS}_2$  (10.4 mmol) zugegeben. Nachdem Reaktionsgemisch wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wird, kann die Bildung eines schwarzen Feststoff beobachtet werden. Der Feststoff wird abfiltriert und das gesättigte Filtrat bei  $0^\circ\text{C}$  gelagert. Nach drei bis vier Wochen können zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle von  $\{(^i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{CS}_2\}$  41 erhalten werden.

Wird eine analoge Umsetzung durchgeführt und nach 24 Stunden Rühren bei Raumtemperatur alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt, ist die Bildung von



$\{i\text{Pr}_2\text{Im}\} \cdot \text{CS}_2$  41  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum beobachtbar (siehe unten).

**Alternative Darstellung von 1,3-Di-*iso*-propyl-imidazolinium-2-carbodithiolat  $\{i\text{Pr}_2\text{Im}\} \cdot \text{CS}_2$  41**

1.5 mL  $\text{CS}_2$  (16.2 mmol) werden mit 5 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  verdünnt. Zu der Lösung wird ein Gemisch aus 1.6 mL  $\{i\text{Pr}_2\text{Im}\}$  (10.0 mmol) und 10 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  langsam zugetropft. Dabei bildet sich ein orangefarbener Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wird 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wird in 20 mL  $^n\text{Hexan}$  suspendiert, filtriert und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 2.13 g (93 %) beigefarbenes Pulver.

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_2$  [ $228.38 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]: gefunden (berechnet): C = 52.48 (52.59), H = 7.28 (7.06), N = 12.34 (12.27), S = 27.96 (28.08).

**EI/MS**  $m/z$  (%): 228 (99.4)  $[\text{M}]^+$ , 152 (5.8)  $[\text{M}-\text{CS}_2]^+$ , 111 (100.0)  $[i\text{PrHImH}]^+$ , 95 (33.3)  $[\text{CH}_3\text{CHImH}]^+$ , 69 (96.3)  $[\text{H}_2\text{ImH}]^+$ , 43 (76.7)  $[\text{C}_3\text{H}_8]^+$ , 41 (72.7)  $[\text{C}_3\text{H}_5]^+$ .

**IR-Spektrum** (ATR)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 715 (s), 753 (w), 802 (vw), 860 (vw), 881 (vw), 906 (w), 1038 (vs,  $\nu_{\text{CS}}$ ), 1072 (w), 1089 (vw), 1136 (w), 1167 (vw), 1183 (w), 1209 (s, NHC- $\gamma_{\text{CH}}$ ), 1261 (vw), 1300 (vw), 1318 (vw), 1339 (vw), 1367 (w), 1387 (vw), 1395 (w), 1410 (w), 1418 (vw), 1436 (w), 1462 (m), 1479 (vs), 1507 (vw), 1522 (vw), 1541 (vw), 1566 (w), 1613 (vw), 1623 (vw), 1714 (vw), 2876 (vw,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 2934 (vw,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 2977 (m,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 3043 (vw,  $\nu_{=\text{CH}}$ ), 3094 (m,  $\nu_{=\text{CH}}$ ), 3122 (vw,  $\nu_{=\text{CH}}$ ), 3156 (vw).

**$^1\text{H}$ -NMR** (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $23^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{H}}/\text{ppm} = 0.81$  (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$ ,  $i\text{Pr}-\text{CH}_3$ ), 4.74 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$ ,  $i\text{Pr}-\text{CH}$ ), 5.73 (s, 2 H, CHCH).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $23^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{C}}/\text{ppm} = 22.0$  ( $i\text{Pr}-\text{CH}_3$ ), 49.8 ( $i\text{Pr}-\text{CH}$ ), 113.4 (NCCN), 145.5 (NCN), 225.4 ( $\text{CS}_2$ ).

**Umsetzung von  $[\text{Ni}_2(i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  mit einem Überschuss 4-Tolyliothiocyanat**

50 mg  $[\text{Ni}_2(i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  (59.5  $\mu\text{mol}$ ) werden in 10 mL Toluol suspendiert. Anschließend wird 1.0 g 4-Tolyliothiocyanat (6.70 mmol) geschmolzen (Smp.  $25-26^\circ\text{C}$ ) und mit Hilfe einer Spritze zugegeben. Direkt nach der Zugabe wird ein Farbwechsel der Suspension von gelb nach braun beobachtet. Nachdem das Reaktionsgemisch 24

Stunden bei Raumtemperatur gerührt wird, werden 1.5 mL der braunen Suspension in ein NMR-Rohr überführt, alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und 0.6 mL *deutero*-Benzol zugegeben. Nach wenigen Tagen Lagerung der Benzollösung bei Raumtemperatur bilden sich zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung  $\{(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot 4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{NCS}\}$  **42**.

**Alternative Darstellung 1,3-Di-*iso*-propyl-*N-p*-tolyl-imidazolinium-2-carbimidothioat  $\{(i\text{Pr}_2\text{Im})\cdot 4\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{NCS}\}$  **42****

500  $\mu\text{L}$   $\{i\text{Pr}_2\text{Im}\}$  (3.28 mmol) werden mit 10 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  verdünnt. Zu der Lösung wird eine Lösung aus 484 mg 4-Tolyliothiocyanat  $i\text{Pr}_2\text{Im}$  (3.24 mmol) und 10 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wird in 10 mL  $^n\text{Hexan}$  suspendiert, filtriert, mit 10 mL  $^n\text{Hexan}$  gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 569 mg (58 %) fahlgelbes Pulver.

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{S}$  [ $301.45 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]: gefunden (berechnet): C = 67.69 (67.73), H = 7.59 (7.69), N = 13.80 (13.94), S = 10.43 (10.64).

**EI/MS**  $m/z$  (%): 301 (73.8)  $[\text{M}]^+$ .

**IR-Spektrum** (ATR)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 706 (s), 720 (w), 736 (w), 816 (w), 825 (w), 832 (w), 883 (vw), 936 (w), 960 (s), 1015 (w), 1080 (w), 1105 (w), 1137 (w), 1165 (s,  $\nu_{\text{CS}}$ ), 1190 (s), 1212 (vs, NHC- $\gamma_{\text{CH}}$ ), 1250 (vw), 1300 (w), 1318 (vw), 1374 (m), 1394 (w), 1418 (w), 1437 (m), 1483 (vs), 1502 (vs), 1517 (vs), 1550 (w), 1541 (w), 1559 (vw), 1576 (w), 1569 (w), 1617 (w), 1623 (w), 1627 (w), 2875 (w,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 2931 (w,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 2974 (m,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 3014 (w,  $\nu_{=\text{CH}}$ ), 3040 (w,  $\nu_{=\text{CH}}$ ), 3126 (m), 3154 (w).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $23^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$  = 0.95 (d, 12 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$ ,  $i\text{Pr-CH}_3$ ), 2.21 (s, 3 H, Toly- $\text{CH}_3$ ), 5.04 (sept, 2 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$ ,  $i\text{Pr-CH}$ ), 6.03 (s, 2H, CHCH), 7.15 (m, 1 H, aryl- $H_p$ ), 7.28 (m, 2 H, aryl- $H_m$ ), 8.46 (m, 2 H, aryl- $H_o$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $23^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{C}}/\text{ppm}$  = 22.2 ( $i\text{Pr-CH}_3$ ), 23.2 (Toly- $\text{CH}_3$ ), 50.3 ( $i\text{Pr-CH}$ ), 114.6 (NCCN), 115.8 (aryl- $\text{C}_p$ ), 124.2 (aryl- $\text{C}_{\text{tert}}$ ), 129.2 (aryl- $\text{C}_{\text{tert}}$ ), 132.9

(aryl-C<sub>i</sub>), 149.6 (NCN), 166.6 (NCS).

## 4.5 Experimente zur stöchiometrischen und katalytischen Aktivierung von Element-Wasserstoff-Bindungen

### 4.5.1 Darstellung der Hydrido-Silyl-Komplexe

#### Darstellung von *cis*-[Ni(<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiMePh<sub>2</sub>)(H)] 43

168 mg [Ni<sub>2</sub>(<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>4</sub>(COD)] (0.20 mmol) werden in 10 mL Toluol suspendiert. Anschließend werden 160 µL Diphenylmethylsilan (0.80 mmol) zugegeben, wobei sich die Lösung sofort rot verfärbt. Das Reaktionsgemisch wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt, es bleibt ein roter öliger Feststoff zurück. Dieser wird in 10 mL <sup>n</sup>Hexan aufgenommen, dabei bildet sich eine Suspension. Der Feststoff wird abfiltriert und *in vacuo* getrocknet.

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung können durch Abkühlen einer gesättigten Lösung in <sup>n</sup>Hexan auf -30°C erhalten werden.

**Ausbeute:** 204 mg (91 %) orangefarbenes Pulver.

**Elementaranalyse** für C<sub>31</sub>H<sub>46</sub>N<sub>4</sub>NiSi [561.50 g·mol<sup>-1</sup>]: gefunden (berechnet): C = 65.37 (66.31), H = 8.12 (8.26), N = 9.63 (9.98).

**IR-Spektrum** (KBr)  $\nu_{max}/\text{cm}^{-1}$ : 404 (s), 420 (s), 470 (s), 486 (s), 618 (s), 626 (s), 636 (s), 663 (m), 676 (m), 689 (s, Ph- $\delta_{CH,oop}$ ), 701 (s, Ph- $\delta_{CH,oop}$ ), 731 (s), 763 (m), 800 (w), 833 (w), 879 (w), 989 (m), 1017 (m), 1059 (m), 1108 (m), 1128 (m), 1182 (w), 1216 (vs, NHC- $\gamma_{CH}$ ), 1262 (w), 1281 (w), 1294 (w), 1366 (m), 1387 (m), 1401 (m), 1415 (m), 1425 (m), 1459 (w), 1466 (w), 1479 (vw), 1500 (vw), 1508 (vw), 1518 (vw), 1535 (vw), 1561 (vw), 1618 (m), 1638 (m), 1655 (w), 1685 (vw), 1704 (vw), 1719 (vw), 1735 (vw), 1752 (vw), 1763 (vw), 1774 (vw), 1833 (vw,  $\nu_{NiH}$ ), 2118 (vw), 2346 (vw), 2870 (w,  $\nu_{CH}$ ), 2929 (w,  $\nu_{CH}$ ), 2970 (w,  $\nu_{CH}$ ), 3044 (vw,  $\nu_{=CH}$ ), 3058 (w,  $\nu_{=CH}$ ), 3135 (vw,  $\nu_{=CH}$ ), 3161 (vw), 3240 (w), 3414 (vs), 3475 (vs), 3584 (s).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $23^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{H}}/\text{ppm} = -9.20$  (s, 1 H,  $J_{\text{SiH}} = 11$  Hz, NiH), 0.76 (s, 3 H, SiCH<sub>3</sub>), 0.99 (d, 24 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 5.12 (sept, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}$ ), 6.38 (s, 4 H, CHCH), 7.20 (m, 2 H, aryl- $H_p$ ), 7.32 (m, 4 H, aryl- $H_m$ ), 8.06 (m, 4 H, aryl- $H_o$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $23^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{C}}/\text{ppm} = 4.8$  (SiCH<sub>3</sub>), 23.0 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 51.4 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 115.0 (NCCN), 126.1 (aryl- $C_p$ ), 127.1 (aryl- $C_{\text{tert}}$ ), 136.7 (aryl- $C_{\text{tert}}$ ), 152.1 (aryl- $C_i$ ), 198.0 (NCN).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (79 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $23^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{Si}}/\text{ppm} = -8.8$ .

#### Darstellung von *cis*-[Ni( $^i\text{Pr}_2\text{Im}$ )<sub>2</sub>(SiMePh<sub>2</sub>)(D)] 44

Nach 24 Stunden Lagerung einer Lösung von *cis*-[Ni( $^i\text{Pr}_2\text{Im}$ )<sub>2</sub>(SiMePh<sub>2</sub>)(H)] in *deutero*-Benzol bei Raumtemperatur ist das Hydridsignal verschwunden, Die Reaktionsgeschwindigkeit des H-D Austausches kann durch Erwärmen der Probe beschleunigt werden.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $23^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{H}}/\text{ppm} = 0.77$  (s, 3 H, SiCH<sub>3</sub>), 0.99 (d, 24 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 5.12 (sept, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}$ ), 6.38 (s, 4 H, CHCH), 7.20 (m, 2 H, aryl- $H_p$ ), 7.32 (m, 4 H, aryl- $H_m$ ), 8.06 (m, 4 H, aryl- $H_o$ ).

#### Darstellung von *trans*-[Ni( $^i\text{Pr}_2\text{Im}$ )<sub>2</sub>(SiMePh<sub>2</sub>)(D)] 45

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, Toluol- $d_8$ ,  $23^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{H}}/\text{ppm} = 0.28$  (s, 3 H, SiCH<sub>3</sub>), 1.32 (d, 24 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 6.24 (sept, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}$ ), 6.38 (s, 4 H, CHCH), 7.16 (m, 6 H, aryl- $H_{m+p}$ ), 7.62 (m, 4 H, aryl- $H_o$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125 MHz, Toluol- $d_8$ ,  $23^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{C}}/\text{ppm} = 2.3$  (SiCH<sub>3</sub>), 23.5 ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 51.7 ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 115.2 (NCCN), 127.4 (aryl- $C_{\text{tert}}$ ), 127.5 (aryl- $C_{\text{quart}}$ ), 136.7 (aryl- $C_{\text{tert}}$ ), 148.0 (aryl- $C_{\text{quart}}$ ), 185.7 (NCN).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (99 MHz, Toluol- $d_8$ ,  $23^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{Si}}/\text{ppm} = -23.2$ .

#### Darstellung von *cis*-[Ni( $^i\text{Pr}_2\text{Im}$ )<sub>2</sub>(SiPh<sub>3</sub>)(H)] 46

168 mg [Ni<sub>2</sub>( $^i\text{Pr}_2\text{Im}$ )<sub>4</sub>(COD)] (0.20 mmol) und 105 mg Triphenylsilan (0.40 mmol) werden in 10 mL Toluol gelöst. Dabei entsteht eine gelbe Lösung, die eine Stunde

bei Raumtemperatur gerührt wird. Die flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt. Das erhaltene Pulver wird in 10 mL <sup>12</sup>C-Hexan suspendiert, filtriert, mit 5 mL gewaschen <sup>12</sup>C-Hexan und *in vacuo* getrocknet.

**Ausbeute:** 243 mg (97 %) gelbes Pulver.

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung können durch Abkühlen einer gesättigten Lösung in Toluol auf -30°C erhalten werden.

**Elementaranalyse** für C<sub>36</sub>H<sub>48</sub>N<sub>4</sub>NiSi [623.57 g·mol<sup>-1</sup>]: gefunden (berechnet): C = 69.19 (69.34), H = 7.69 (7.76), N = 8.74 (8.98).

**IR-Spektrum** (KBr)  $\nu_{max}/\text{cm}^{-1}$ : 403 (w), 471 (w), 512 (m), 618 (w), 669 (w, Ph- $\delta_{CH,oop}$ ), 701 (m, Ph- $\delta_{CH,oop}$ ), 745 (w), 806 (w), 881 (vw), 985 (s), 1122 (vs), 1185 (s), 1212 (s, NHC- $\gamma_{CH}$ ), 1242 (vs), 1308 (s), 1368 (w), 1390 (w), 1426 (w), 1460 (w), 1508 (vw), 1561 (vw), 1618 (w), 1638 (w), 1821 (vw,  $\nu_{NiH}$ ), 2024 (vw), 2344 (vw), 2359 (vw), 2871 (vw,  $\nu_{CH}$ ), 2929 (vw,  $\nu_{CH}$ ), 2970 (w,  $\nu_{CH}$ ), 3062 (vw,  $\nu_{=CH}$ )

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23°C):  $\delta_H/\text{ppm}$  = -9.81 (s, 1 H,  $J_{SiH}$  = 11 Hz, NiH), 0.93 (d, 24 H,  $^3J_{HH}$  = 6.8 Hz, <sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 5.15 (sept, 4 H,  $^3J_{HH}$  = 6.8 Hz, <sup>i</sup>Pr-CH), 6.38 (s, 4 H, CHCH), 7.19 (m, 3 H, aryl-H<sub>p</sub>), 7.25 (m, 6 H, aryl-H), 7.86 (m, 6 H, aryl-H).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23°C):  $\delta_C/\text{ppm}$  = 23.0 (<sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 51.6 (<sup>i</sup>Pr-CH), 115.4 (NCCN), 126.2 (aryl-C<sub>p</sub>), 127.0 (aryl-C<sub>tert</sub>), 136.8 (aryl-C<sub>tert</sub>), 149.7 (aryl-C<sub>i</sub>), 196.8 (NCN).

**<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR** (60 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23°C):  $\delta_{Si}/\text{ppm}$  = -5.7.

#### Bestrahlung von *cis*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiPh<sub>3</sub>)(D)] 46

Es werden 5 mg *cis*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiPh<sub>3</sub>)(H)] 46 in 0.6 mL C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gelöst, die Lösung wird mehrere Stunden mit einer UV-Lampe bestrahlt. Es bildet sich ein Produktgemisch aus mindestens vier Verbindungen. *cis*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiPh<sub>3</sub>)(H)] 46 und *cis*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiPh<sub>3</sub>)(D)] 47 konnten eindeutig identifiziert werden.

***cis*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiPh<sub>3</sub>)(D)] 47:**

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23°C):  $\delta_H/\text{ppm}$  = 0.93 (d, 24 H,  $^3J_{HH}$  = 6.8 Hz, <sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 5.14 (sept, 4 H,  $^3J_{HH}$  = 6.8 Hz, <sup>i</sup>Pr-CH), 6.38 (s, 4 H, CHCH), 7.19 (m, 3 H, aryl-H<sub>p</sub>),

7.25 (m, 6 H, aryl-H), 7.86 (m, 6 H, aryl-H).

Neben diesen zwei Verbindungen finden sich im Protonenspektrum die NHC-Signale von *trans*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiPh<sub>3</sub>)(D)] **48**:

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23°C): δ<sub>H</sub>/ppm = 1.27 (d, 24 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, <sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 5.65 (sept, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, <sup>i</sup>Pr-CH), 6.38 (s, 4 H, CHCH).

#### Umsetzung von [Ni<sub>2</sub>(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>4</sub>(COD)] mit Phenylsilan

168 mg [Ni<sub>2</sub>(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>4</sub>(COD)] (0.20 mmol) werden in 10 mL Toluol suspendiert. Anschließend werden 100 μL Phenylsilan (0.81 mmol) zugegeben, wobei sich die Lösung rot verfärbt. Nach 24 Stunden Rühren bei Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt. Es resultiert ein braunes Öl, das in 10 mL THF gelöst wird. Es werden erneut alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt. Diese Prozedur wird viermal wiederholt um die schwerflüchtigen Bestandteile zu verschleppen. Das resultierende Pulver wird in 10 mL <sup>n</sup>Hexan suspendiert und anschließend filtriert. Der Rückstand wird *in vacuo* getrocknet und man erhält 209 mg eines braunroten Pulvers.

Das erhaltene Produktgemisch besteht aus *cis*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>] **51** (Hauptprodukt, siehe unten) und [Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiH<sub>2</sub>Ph)(H)] **49** (Nebenprodukt). Wird das Reaktionsgemisch erneut mit einem Überschuss Phenylsilan umgesetzt, bildet sich *cis*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>] **51**.

Dazu werden 10 mg des erhaltenen Produktgemisches in ein NMR gegeben und in 0.5 mL C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> suspendiert. Es werden 50 μL Phenylsilan (0.40 mmol) zugegeben und nach spätestens 16 Stunden wird im Protonenspektrum ein Gemisch aus *cis*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>] **50** und überschüssigem Phenylsilan beobachtet.

[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiH<sub>2</sub>Ph)(H)] **49**:

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23°C): δ<sub>H</sub>/ppm = -14.21 (s, 1 H, NiH).

## 4.5.2 Darstellung der Bis(silyl)-Komplexe

**Darstellung von *cis*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>] 50**

420 mg [Ni<sub>2</sub>(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>4</sub>(COD)] (0.50 mmol) werden in 20 mL Toluol suspendiert. Anschließend werden 250  $\mu$ L Phenylsilan (2.00 mmol) zugegeben. Direkt nach der Zugabe beobachtet man eine Gasentwicklung (Wasserstoff). Nach 15 Minuten Rühren bei Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wird in 20 mL <sup>n</sup>Hexan suspendiert und die Suspension wird filtriert. Der Rückstand wird *in vacuo* getrocknet.

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung können durch Abkühlen einer gesättigten Diethyletherlösung auf -40°C erhalten werden.

**Ausbeute:** 390 mg (67 %) orangefarbenes Pulver.

**Elementaranalyse** für C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>N<sub>4</sub>NiSi<sub>2</sub> [577.58 g·mol<sup>-1</sup>]: gefunden (berechnet): C = 62.05 (62.38), H = 8.14 (8.03), N = 9.46 (9.70).

**IR-Spektrum** (KBr)  $\nu_{max}/\text{cm}^{-1}$ : 456 (w), 531 (w), 569 (w), 628 (vw), 678 (s), 698 (s, Ph- $\delta_{CH,oop}$ ), 731 (s, Ph- $\delta_{CH,oop}$ ), 787 (s), 879 (w), 958 (s), 991 (vw), 1019 (m), 1062 (w), 1096 (m), 1128 (m), 1215 (s, NHC- $\gamma_{CH}$ ), 1258 (w), 1292 (m), 1323 (w), 1367 (m), 1389 (s), 1406 (s), 1416 (s), 1425 (m), 1443 (w), 1464 (m), 1477 (w), 1542 (w), 1559 (w), 1580 (w), 1647 (w), 1985 (vs, br, SiH), 2035 (s, br,  $\nu_{SiH}$ ), 2868 (m,  $\nu_{CH}$ ), 2930 (m,  $\nu_{CH}$ ), 2970 (s,  $\nu_{CH}$ ), 3058 (m), 3097 (w,  $\nu_{=CH}$ ), 3130 (m,  $\nu_{=CH}$ ), 3161 (m).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 25°C):  $\delta_H/\text{ppm}$  = 0.77 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.4 Hz, <sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 1.15 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.4 Hz, <sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 3.97 (s, 4 H, SiH), 4.49 (sept, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, <sup>i</sup>Pr-CH), 7.13 (m, 6 H, aryl-*H*<sub>*m+p*</sub>), 7.27 (s, 4 H, CHCH), 7.43 (m, 4 H, aryl-*H*<sub>o</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 25°C):  $\delta_C/\text{ppm}$  = 22.0 (<sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 22.8 (<sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 51.1 (<sup>i</sup>Pr-CH), 117.4 (NCCN), 126.1 (aryl-*C*<sub>*p*</sub>), 126.7 (aryl-*C*<sub>*m*</sub>), 134.8 (aryl-*C*<sub>o</sub>), 143.8 (aryl-*C*<sub>*i*</sub>), 190.1 (NCN).

**<sup>29</sup>Si-NMR** (99 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 25°C):  $\delta_{Si}/\text{ppm}$  = -29.1 (t, <sup>1</sup>J<sub>SiH</sub> = 149.9 Hz).

**<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR** (99 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23°C):  $\delta_{Si}/\text{ppm}$  = -29.6.

**Darstellung von *cis*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiHPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] 51**

168 mg [Ni<sub>2</sub>(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>4</sub>(COD)] (0.20 mmol) werden in 10 mL Toluol suspendiert. Anschließend werden 222 µL Diphenylsilan (0.40 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 70 Stunden bei 70°C gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt. Das erhaltene Pulver wird einmal mit 7 mL <sup>n</sup>Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung können durch Abkühlen einer gesättigten Lösung in Toluol / <sup>n</sup>Pentan (1 : 1) auf -40°C erhalten werden.

**Ausbeute:** 240 mg (82 %) orangefarbenes Pulver.

**Elementaranalyse** für C<sub>42</sub>H<sub>54</sub>N<sub>4</sub>NiSi<sub>2</sub> [729.77 g·mol<sup>-1</sup>]: gefunden (berechnet): C = 68.88 (69.12), H = 7.43 (7.46), N = 7.74 (7.68).

**IR-Spektrum** (ATR)  $\nu_{max}$  / cm<sup>-1</sup>: 417 (m), 458 (w), 485 (s), 570 (vw), 675 (s, Ph- $\delta_{CH,oop}$ ), 712 (s, Ph- $\delta_{CH,oop}$ ), 757 (w), 861 (s), 1017 (w), 1087 (m), 1124 (m), 1211 (vs, NHC- $\gamma_{CH}$ ), 1260 (w), 1294 (m), 1369 (m), 1389 (s), 1404 (s), 1424 (m), 1464 (w), 1580 (vw), 2037 (m, br,  $\nu_{SiH}$ ), 2930 (w,  $\nu_{CH}$ ), 2973 (m,  $\nu_{CH}$ ), 3041 (m,  $\nu_{=CH}$ ), 3131 (w,  $\nu_{=CH}$ ).

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23°C):  $\delta_H$  / ppm = 0.62 (br, 24 H, <sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 4.63 (sept, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.1 Hz, <sup>i</sup>Pr-CH), 5.96 (s, 2 H, SiH), 6.31 (s, 4 H, CHCH), 7.14 (m, 12 H, aryl-H), 7.82 (m, 8 H, aryl-H).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>, -60°C):  $\delta_H$  / ppm = 0.33 (d, br, 12 H, <sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 0.74 (br, 12 H, <sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 4.48 (sept, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.5 Hz, <sup>i</sup>Pr-CH), 6.19 (s, 4 H, CHCH), 6.25 (s, 2 H, SiH), 7.17 (m, 12 H, aryl-H), 7.84 (br, m, 8 H, aryl-H).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23°C):  $\delta_C$  / ppm = 22.8 (<sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 51.6 (<sup>i</sup>Pr-CH), 116.7 (NCCN), 126.5 (aryl-C<sub>p</sub>), 127.3 (aryl-C<sub>tert</sub>), 136.2 (aryl-C<sub>tert</sub>), 146.9 (aryl-C<sub>i</sub>), 192.7 (NCN).

**<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR** (59 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23°C):  $\delta_{Si}$  / ppm = 4.7.

**Darstellung von *cis*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] 52**

168 mg [Ni<sub>2</sub>(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>4</sub>(COD)] (0.20 mmol) werden in 20 mL Toluol suspendiert. In die Suspension werden etwa 2.00 g Dimethylsilan (33.2 mmol) bei Raumtemperatur



eingeleitet. Dabei verfärbt sich die Suspension orangefarben und der Feststoff geht in Lösung. Das Reaktionsgemisch wird weitere 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wird in 7 mL <sup>n</sup>Hexan suspendiert, filtriert und *in vacuo* getrocknet.

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung können durch Abkühlen einer gesättigten Diethyletherlösung auf -40°C erhalten werden.

**Ausbeute:** 105 mg (54 %) gelbes Pulver.

**Elementaranalyse** für C<sub>22</sub>H<sub>46</sub>N<sub>4</sub>NiSi<sub>2</sub> [481.49 g·mol<sup>-1</sup>]: gefunden (berechnet): C = 54.74 (54.88), H = 9.54 (9.63), N = 11.32 (11.64).

**IR-Spektrum** (KBr)  $\nu_{max}/\text{cm}^{-1}$ : 369 (w), 570 (w), 622 (m), 653 (m), 675 (m), 696 (m), 717 (m), 895 (s), 1015 (m), 1129 (m), 1212 (vs, NHC- $\gamma_{CH}$ ), 1287 (m), 1367 (s), 1403 (s), 1466 (m), 1978 (s, br,  $\nu_{SiH}$ ), 2877 (m,  $\nu_{CH}$ ), 2930 (s,  $\nu_{CH}$ ), 2972 (s,  $\nu_{CH}$ ), 3120 (w,  $\nu_{=CH}$ ).

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23°C):  $\delta_H/\text{ppm}$  = 0.61 (d, 12 H,  $^3J_{HH}$  = 4.1 Hz, SiCH<sub>3</sub>), 1.04 (br, 24 H,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 4.40 (sept, 2 H,  $^3J_{HH}$  = 4.1 Hz, SiH), 5.10 (sept, 4 H,  $^3J_{HH}$  = 6.8 Hz,  $^i\text{Pr-CH}$ ), 6.36 (s, 4 H, CHCH).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23°C):  $\delta_C/\text{ppm}$  = 2.4 ppm (Si-CH<sub>3</sub>), 23.0 ppm ( $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 51.3 ppm ( $^i\text{Pr-CH}$ ), 115.4 (NCCN), 197.7 (NCN).

**<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR** (60 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23°C):  $\delta_{Si}/\text{ppm}$  = -12.6 ppm.

#### 4.5.3 Experimente zur Reaktivität von [Ni<sub>2</sub>(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>4</sub>(COD)] A gegenüber verschiedenen Disilanen

##### Allgemeine Durchführung der Umsetzungen von [Ni<sub>2</sub>(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>4</sub>(COD)] A mit Disilanen

20 mg [Ni<sub>2</sub>(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>4</sub>(COD)] (23.8  $\mu\text{mol}$ ) und das entsprechende Disilan werden in ein angesetztes NMR-Rohr gewogen und mit 0.6 mL C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> versetzt (eingesetzte Disilane: 49 mg Hexaphenyldisilan 94.5  $\mu\text{mol}$ , 38 mg 1,2-Dimethyl-1,1,2,2-tetraphenyldisilan 96.3  $\mu\text{mol}$ , 26 mg 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-diphenyldisilan 96.1  $\mu\text{mol}$ , 14.3 mg (20  $\mu\text{L}$ ) Hexamethyldisilan 97.7  $\mu\text{mol}$ ). Nach dem Abschmelzen der NMR-Rohre werden

die Proben in mehreren Etappen über einen Zeitraum von insgesamt einer Woche auf 80°C erwärmt. Die NMR-Spektren der Umsetzungen zeigen keine Bildung der entsprechenden Nickel-Bis(silyl)-Komplexe.

#### 4.5.4 Experimente zur $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ A-katalysierten Dehydrokupplung von verschiedenen Hydrosilanen zu den entsprechenden Disilanen

##### Allgemeine Durchführung der Umsetzungen von $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ A mit einem Überschuss an verschiedenen Hydrosilanen

30 mg  $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  (35.7  $\mu\text{mmol}$ , ca. 5 mol%) werden in einem angesetzten NMR-Rohr in 1.0 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  suspendiert und das entsprechende Hydrosilan wird zugegeben (eingesetzte Hydrosilane: 133  $\mu\text{L}$  Diphenylsilan 717  $\mu\text{mmol}$ , 186 mg Triphenylsilan 714  $\mu\text{mmol}$ , 114  $\mu\text{L}$  Diphenylmethylsilan 712  $\mu\text{mmol}$ , 111  $\mu\text{L}$  Phenyl-dimethylsilan 724  $\mu\text{mmol}$ , Triethylsilan siehe nachfolgend). Nach dem Abschmelzen des NMR-Rohrs wird die Probe in mehreren Etappen über einen Zeitraum von insgesamt drei Tagen auf 80°C erwärmt. Die NMR-Spektren der Umsetzungen zeigen keine Bildung der entsprechenden Disilane im Fall der Umsetzungen mit Triphenylsilan, Diphenylmethylsilan, Dimethylphenylsilan und Triethylsilan.

Die Umsetzung von Diphenylsilan mit 4.97 mol% A zeigt nach 24 Stunden Lagerung des Reaktionsgemisches die Bildung von 1,1,2,2-Tetraphenyldisilan (Umsatz von 6.6 % relativ zum Diphenylsilan) und *cis*- $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{SiHPh}_2)_2]$ . Durch anschließendes Erwärmen der Probe auf 80°C über drei Tage kann der Umsatz zum Diphenylsilan auf 8.6 % gesteigert werden und die Bildung von *trans*- $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{SiHPh}_2)_2]$  kann beobachtet werden. Das Verhältnis von *cis*- zu *trans*-Komplex beträgt 1 : 4.

##### 1,1,2,2-Tetraphenyldisilan $\{\text{Ph}_2\text{HSiSiHPh}_2\}$ 53

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 23°C):  $\delta_{\text{H}}/\text{ppm} = 5.47$  (s, 2 H, SiH).

Die Resonanzen der Arylprotonen konnten nicht eindeutig zugeordnet werden.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (59 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 23°C):  $\delta_{\text{Si}}/\text{ppm} = -34.9$ .

***trans*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiHPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] 54**

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23°C): δ<sub>H</sub>/ppm = 0.97 (d, 24 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, <sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 5.05 (sept, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, <sup>i</sup>Pr-CH), 5.39 (s, 2 H, SiH), 6.47 (s, 4 H, CHCH).

Die Arylprotonen konnten nicht eindeutig zugeordnet werden.

<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (59 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23°C): δ<sub>Si</sub>/ppm = -2.9.

**4.5.5 Experimente zur [Ni<sub>2</sub>(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>4</sub>(COD)] A-katalysierten****H-D-Isotopen-Austauschreaktion zwischen C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> und HSiEt<sub>3</sub>****Darstellung von DSiEt<sub>3</sub> 55 durch Umsetzung von [Ni<sub>2</sub>(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>4</sub>(COD)] A (5.00 mol%) mit Triethylsilan in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>**

30 mg [Ni<sub>2</sub>(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>4</sub>(COD)] (35.7 μmol, 5.00 mol%) werden in einem angesetzten NMR-Rohr in 1.0 mL C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> suspendiert und 114 μL Triethylsilan (713.7 μmol) werden zugegeben. Es ist keine Gasentwicklung zu beobachten. Nach dem Abschmelzen des NMR-Rohrs wird die Probe für 44 Stunden bei Raumtemperatur gelagert. Die NMR-Spektren zeigen nach dieser Zeit einen Umsatz HSiEt<sub>3</sub> zu DSiEt<sub>3</sub> von 44.4 % (Integration des Silanprotons im Verhältniss zu den Ethylprotonen). Die Probe wird für vier Tage auf 80°C erhitzt, wobei der Umsatz auf 95.5 % ansteigt.

**DSiEt<sub>3</sub>:**

EI/MS m/z (%): 117 (5.8) [M]<sup>+</sup>, 88 (84.8) [Et<sub>2</sub>SiD]<sup>+</sup>, 86 (29.6) [EtSiC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, 60 (100.0) [EtSiHD]<sup>+</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23°C): δ<sub>H</sub>/ppm = 0.53 (quart, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, CH<sub>2</sub>), 0.97 (t, 9 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23°C): δ<sub>C</sub>/ppm = 2.8 (CH<sub>2</sub>), 8.4 (CH<sub>3</sub>).

<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (79 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23°C): δ<sub>Si</sub>/ppm = -0.4 (t, <sup>3</sup>J<sub>SiD</sub> = 27.3 Hz).

**HSiEt<sub>3</sub> (zum Vergleich):**

EI/MS m/z (%): 116 (7.3) [M]<sup>+</sup>, 87 (89.1) [Et<sub>2</sub>SiH]<sup>+</sup>, 86 (45.4) [EtSiC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, 59 (100.0) [EtSiH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23°C): δ<sub>H</sub>/ppm = 0.54 (dqart, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> =

7.9 Hz, CH<sub>2</sub>), 0.97 (t, 9 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, CH<sub>3</sub>), 3.86 (sept, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.2 Hz, SiH).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23°C): δ<sub>C</sub>/ppm = 2.8 (CH<sub>2</sub>), 8.4 (CH<sub>3</sub>).

<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (60 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23°C): δ<sub>Si</sub>/ppm = 0.1 (s).

**Zeitverlaufs-<sup>1</sup>H-NMR-Experiment: Umsetzung von [Ni<sub>2</sub>(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>4</sub>(COD)] A (2.03 mol%) mit Triethylsilan in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei 23°C**

27 mg [Ni<sub>2</sub>(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>4</sub>(COD)] (32.1 μmol, 2.06 mol%) werden in einem angesetzten NMR-Rohr in 0.6 mL C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> suspendiert und 252 μL Triethylsilan (1577.7 μmol) werden zugegeben. Das NMR-Rohr wird abgeschmolzen und ein Zeitverlaufs-<sup>1</sup>H-NMR-Experiment bei Raumtemperatur wird durchgeführt. Das Ergebnis dieses Experiments ist im Kapitel Diskussion der Ergebnisse dargestellt.

**Zeitverlaufs-<sup>1</sup>H-NMR-Experiment: Umsetzung von [Ni<sub>2</sub>(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>4</sub>(COD)] A (2.03 mol%) mit Triethylsilan in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei 70°C**

27 mg [Ni<sub>2</sub>(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>4</sub>(COD)] (32.1 μmol, 2.06 mol%) werden in einem angesetzten NMR-Rohr in 0.6 mL C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> suspendiert und 252 μL Triethylsilan (1577.7 μmol) werden zugegeben. Das NMR-Rohr wird abgeschmolzen und ein Zeitverlaufs-<sup>1</sup>H-NMR-Experiment bei 70°C wird durchgeführt. Das Ergebnis der Reaktion wird in dem Kapitel Diskussion der Ergebnisse dargelegt.

**Darstellung von DSiEt<sub>3</sub> im größeren Maßstab**

526 mg [Ni<sub>2</sub>(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>4</sub>(COD)] (626.2 μmol, 2.00 mol%) werden in eine Schlenk eingewogen, 10 mL C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (112.9 mmol, 3.61 Äq) und 5.00 mL Triethylsilan (31.3 mmol) werden zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch drei Tage auf 80°C erhitzt. Das Triethylsilan wird destillativ abgetrennt und erneut mit 526 mg A, 10 mL C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> drei Tage auf 80°C erhitzt. NMR-Spektroskopisch kann ein 84.6 %iger Autausch des Silyl-Wasserstoffs durch Deuterium beobachtet werden.

**DSiEt<sub>3</sub>:**

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $30^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{H}}/\text{ppm} = 0.54$  (tquart, 6 H,  $^3\text{J}_{\text{HD}} = 3.6$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.9$  Hz,  $\text{CH}_2$ ),  $0.97$  (t, 9 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.9$  Hz,  $\text{CH}_3$ ).

$^2\text{D}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (92 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $30^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{D}}/\text{ppm} = 0.47$  (br, „0.94 D“, CHD),  $0.90$  (m, br, „1.02 D“,  $\text{CH}_2\text{D}$ ),  $3.88$  (s, „1.00 D“,  $^1\text{J}_{\text{SiD}} = 27.3$  Hz).

#### 4.5.6 Experimente zu $[\text{Ni}_2(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ A-katalysierten Transfer-Deuterierungsreaktionen

##### $[\text{Ni}_2(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ A / Triethylsilan-katalysierte Transfer-Deuterierung von Toluol mit $\text{C}_6\text{D}_6$ als Deuteriumquelle

8 mg  $[\text{Ni}_2(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  ( $9.5 \mu\text{mol}$ ,  $0.95 \text{ mol}\%$ ) werden in einem angesetzten NMR-Rohr eingewogen. Es werden nacheinander  $500 \mu\text{L}$   $\text{C}_6\text{D}_6$  ( $5644.7 \mu\text{mol}$ ,  $5.67$  Äq.),  $50 \mu\text{L}$  Cyclohexan ( $463.4 \mu\text{mol}$ ,  $0.47$  Äq.),  $10 \mu\text{L}$  Triethylsilan ( $62.6 \mu\text{mol}$ ,  $6.28 \text{ mol}\%$ ) und  $106 \mu\text{L}$  Toluol ( $996.3 \mu\text{mol}$ ) zugegeben. Nach dem Abschmelzen des NMR-Rohrs wird die gelbe Suspension auf  $80^\circ\text{C}$  erwärmt, wobei sie sich nach wenigen Sekunden braun verfärbt. NMR-spektroskopisch kann eine H-D-Austausch-Reaktion zwischen Toluol und  $\text{C}_6\text{D}_6$  beobachten werden. Eine nähere Erläuterung hierzu findet sich im Kapitel Diskussion der Ergebnisse.

##### $[\text{Ni}_2(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ A / Triethylsilan-katalysierte Transfer-Deuterierung von *p*-Xylol mit $\text{C}_6\text{D}_6$ als Deuteriumquelle

8 mg  $[\text{Ni}_2(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  ( $9.5 \mu\text{mol}$ ,  $0.95 \text{ mol}\%$ ) werden in einem angesetzten NMR-Rohr eingewogen. Es werden nacheinander  $500 \mu\text{L}$   $\text{C}_6\text{D}_6$  ( $5644.7 \mu\text{mol}$ ,  $5.66$  Äq.),  $50 \mu\text{L}$  Cyclohexan ( $463.4 \mu\text{mol}$ ,  $0.47$  Äq.),  $10 \mu\text{L}$  Triethylsilan ( $62.6 \mu\text{mol}$ ,  $6.28 \text{ mol}\%$ ) und  $123 \mu\text{L}$  *p*-Xylol ( $997.5 \mu\text{mol}$ ) zugegeben. Nach dem Abschmelzen des NMR-Rohrs wird die gelbe Suspension auf  $80^\circ\text{C}$  erwärmt, wobei sie sich nach wenigen Sekunden braun verfärbt. NMR-spektroskopisch kann eine H-D-Austausch-Reaktion zwischen Toluol und  $\text{C}_6\text{D}_6$  beobachten werden. Eine nähere Erläuterung hierzu findet sich im Kapitel Diskussion der Ergebnisse.

#### 4.5.7 Experimente zur $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ A-katalysierten Hydrosilylierungsreaktionen

**Präparation einer Maßlösung von  $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  A in  $\text{C}_6\text{D}_6$**  30 mg  $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  (35.7  $\mu\text{mol}$ ) werden in 10 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst (3.57 mmol/L).

#### Versuche zur Hydrosilylierung von organischen Nitrilen

##### Allgemeine Durchführung der Umsetzungen von Triethylsilan und organischen Nitrilen in Gegenwart von $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ A (0.68 mol%)

0.6 mL der oben beschriebenen Maßlösung (1.8 mg, 2.14  $\mu\text{mol}$   $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ , 0.68 mol%) werden in ein angesetztes NMR-Rohr gegeben, anschließend werden 50  $\mu\text{L}$  bzw. 100  $\mu\text{L}$  Triethylsilan (313  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äquivalente bzw. 616  $\mu\text{mol}$ , 2.00 Äquivalente) und das entsprechende organische Nitril (313  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äquivalente entspricht 35.9  $\mu\text{L}$  Benzylcyanid und 32.0  $\mu\text{L}$  Benzonitril) zugegeben. Die Lösung wird nach der Zugabe schnell ausgefroren und das NMR-Rohr *in vacuo* abgeschmolzen. NMR-spektroskopisch kann nach einem Tag Lagerung der Reaktionslösungen bei Raumtemperatur keine Reaktion beobachtet werden. Danach werden die Lösungen in mehreren Etappen insgesamt fünf Tage refluxiert. Die Umsetzungen beider Nitrile zeigen keine Reaktion (weder Hydrosilylierung noch H-D-Isotopen-Austausch).

#### Versuche zur Hydrosilylierung von Azobenzol

**Darstellung von 1,2-Diphenyl-1-triethylsilyl-hydrazin  $\{(\text{Ph})(\text{H})\text{N}-\text{N}(\text{Ph})(\text{SiEt}_3)\}$  56** 6 mg  $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  A (7.14  $\mu\text{mol}$ , 2.28 mol%) und 57 mg Azobenzol (313  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äquivalente) werden in ein angesetztes NMR-Rohr gegeben, anschließend werden 0.6 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  und 50  $\mu\text{L}$  Triethylsilan (313  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äquivalente) zugegeben.

Die Lösung wird nach der Zugabe schnell ausgefroren und das NMR-Rohr wird *in vacuo* abgeschmolzen. NMR-spektroskopisch kann nach einem Tag Lagerung der Reaktionslösungen bei Raumtemperatur keine Reaktion beobachtet werden. Danach wird die Lösung zwei Tage bei 80°C refluxiert. Nach dieser Zeit ist die Umsetzung vollständig.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 23°C):  $\delta_{\text{H}}/\text{ppm} = 0.91$  (quart, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 1.24 (t, 9 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 7.13 (m, 1 H), 7.19 (m, 2 H), 7.30 (m, 5 H), 7.39 (m, 3 H). Die Resonanzen der Arylprotonen, an den chemisch inäquivalenten Phenylsubstituenten und des N-H-Protons können nicht eindeutig zugeordnet werden.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 23°C):  $\delta_{\text{C}}/\text{ppm} = 3.2$  ( $\text{SiCH}_2$ ), 7.6 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 126.0 (aryl- $\text{C}_{\text{tert}}$ ), 127.4 (aryl- $\text{C}_{\text{tert}}$ ), 127.7 (aryl- $\text{C}_{\text{tert}}$ ), 129.0 (aryl- $\text{C}_{\text{tert}}$ ), 130.0 (aryl- $\text{C}_{\text{tert}}$ ), 139.7 (aryl- $\text{C}_{\text{tert}}$ ), 143.6 (aryl- $\text{C}_i$ ), 144.2 (aryl- $\text{C}_i$ ).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (79 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 23°C):  $\delta_{\text{Si}}/\text{ppm} = 3.0$ .

## Versuche zur Hydrosilylierung von organischen Carbonylverbindungen

### Allgemeine Durchführung der Umsetzungen von Triethylsilan und organischen Carbonylen in Gegenwart von $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ A (2.28 mol%)

6 mg  $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  A (7.14  $\mu\text{mol}$ , 2.28 mol%) werden in ein angesetztes NMR-Rohr gegeben, anschließend werden 0.6 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 50  $\mu\text{L}$  Triethylsilan (313  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äquivalente) und das entsprechende organische Nitril (313  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äquivalente entspricht 22.2  $\mu\text{L}$  Aceton, 31.6  $\mu\text{L}$  Benzaldehyd, 36.5  $\mu\text{L}$  Acetophenon und 57 mg Benzophenon) zugegeben. Die Lösung wird nach der Zugabe schnell ausgefroren und das NMR-Rohr wird *in vacuo* abgeschmolzen. NMR-spektroskopisch kann nach einem Tag Lagerung der Reaktionslösungen von Benzaldehyd, Benzophenon Acetophenon bei Raumtemperatur keine Reaktion beobachtet werden. Die Reaktion von Aceton zeigt nach dieser Zeit einen Umsatz von 18.2 %. Die Umsetzungen von Benzaldehyd, Acetophenon und Benzophenon werden 72 Stunden bei 80°C refluxiert. Nach spätestens 72 Stunden sind die Hydrosilylierungsreaktionen ab-

geschlossen. Die Aceton-Umsetzung wird analog wiederholt und direkt nach dem Abschmelzen ebenfalls bei 80°C refluxiert und ist nach fünf Stunden vollständig umgesetzt.

#### Darstellung von Benzyl-(triethylsilyl)-ether {PhCH<sub>2</sub>OSiEt<sub>3</sub>} 57

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23°C):  $\delta_H$ /ppm = 0.59 (m, 6 H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Si), 0.97 (m, 9 H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 4.70 (s, 2 H, PhOCH<sub>2</sub>), 7.09 (m, 1 H, aryl-H<sub>p</sub>), 7.19 (m, 2 H, aryl-H), 7.33 (m, 2 H, aryl-H).

Die Integration des addierten Protons (Singulett bei 4.70 ppm) ergibt 79.0 %.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23°C):  $\delta_C$ /ppm = 4.8 (SiCH<sub>2</sub>), 7.0 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 64.9 (CH(OSiEt<sub>3</sub>)(Ph)(Me)), 125.5 (aryl-C<sub>tert</sub>), 127.2 (aryl-C<sub>p</sub>), 128.5 (aryl-C<sub>tert</sub>), 141.9 (aryl-C<sub>i</sub>).

<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (99 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23°C):  $\delta_{Si}$ /ppm = 19.3.

#### Darstellung von Dimethylmethoxytriethylsilan {Me<sub>2</sub>HCOSiEt<sub>3</sub>} 58

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23°C):  $\delta_H$ /ppm = 0.58 (quart, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Si), 1.00 (t, 9 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 1.11 (d, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.0 Hz, CH<sub>3</sub>CH), 3.86 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.0 Hz, CH).

Die Integration des addierten Protons (Septett bei 3.86 ppm) ergibt 79.5 %.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23°C):  $\delta_C$ /ppm = 5.4 (CH<sub>2</sub>), 7.2 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 26.2 (CH<sub>3</sub>CH), 64.9 (CH).

<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (99 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23°C):  $\delta_{Si}$ /ppm = 15.2.

#### Darstellung von Triethyl(1-phenylethoxy)silan {PhMeHCOSiEt<sub>3</sub>} 59

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23°C):  $\delta_H$ /ppm = 0.48 (m, 6 H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Si), 0.87 (m, 9 H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 1.32 (d, 3 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.3 Hz, CH<sub>3</sub>CHO), 4.70 (quart, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.3 Hz, PhMeOCH), 7.00 (m, 1 H, aryl-H<sub>p</sub>), 7.11 (m, 2 H, aryl-H), 7.26 (m, 2 H, aryl-H).

Die Integration des addierten Protons (Quartett bei 4.70 ppm) ergibt 100 %.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23°C):  $\delta_C$ /ppm = 5.2 (SiCH<sub>2</sub>), 7.1 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 27.6



(CH<sub>3</sub>CH(OSiEt<sub>3</sub>)(Ph)), 71.1 (CH(OSiEt<sub>3</sub>)(Ph)(Me)), 125.6 (aryl-C<sub>tert</sub>), 127.2 (aryl-C<sub>tert</sub>), 128.4 (aryl-C<sub>tert</sub>), 147.3 (aryl-C<sub>i</sub>).

<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (99 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23°C): δ<sub>Si</sub>/ppm = 17.6.

#### Darstellung von Diphenylmethoxytriethylsilan {Ph<sub>2</sub>HCOSiEt<sub>3</sub>} 60

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23°C): δ<sub>H</sub>/ppm = 0.57 (m, 6 H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Si), 0.92 (m, 9 H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 5.76 (s, 1 H, Ph<sub>2</sub>OCH), 7.02 (m, 2 H, aryl-H<sub>p</sub>), 7.13 (m, 4 H, aryl-H), 7.40 (m, 4 H, aryl-H).

Die Integration des addierten Protons (Singulett bei 5.76 ppm) ergibt 100 %.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23°C): δ<sub>C</sub>/ppm = 5.3 (SiCH<sub>2</sub>), 7.0 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 77.0 (CH(OSiEt<sub>3</sub>)(Ph<sub>2</sub>)), 126.7 (aryl-C<sub>tert</sub>), 127.3 (aryl-C<sub>p</sub>), 128.5 (aryl-C<sub>tert</sub>), 147.3 (aryl-C<sub>i</sub>).

<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (99 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23°C): δ<sub>Si</sub>/ppm = 19.7.

#### Versuche zur Hydrosilylierung von Alkinen

##### Allgemeine Durchführung der Umsetzungen von Triethylsilan und Alkinen in Gegenwart von [Ni<sub>2</sub>(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>4</sub>(COD)] A (2.28 mol%)

6 mg [Ni<sub>2</sub>(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>4</sub>(COD)] A (7.14 μmol, 2.28 mol%) werden in ein angesetztes NMR-Rohr gegeben, anschließend werden 0.6 mL C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 50 μL bzw. 100 μL Triethylsilan (313 μmol, 1.00 Äquivalente bzw. 616 μmol, 2.00 Äquivalente) und das entsprechende Alkin (313 μmol, 1.00 Äquivalente entspricht 56 mg Tolan und 24 μL 2-Butin) zugegeben. Die Lösung wird nach der Zugabe schnell ausgefroren und das NMR-Rohr wird *in vacuo* abgeschmolzen.

##### Darstellung von Triethyl-[(1E)-1-methyl-1-propen-1-yl]-silan {E-(Me)(H)C=C(Me)(SiEt<sub>3</sub>)} 61

Die Hydrosilylierungsreaktionen von 2-Butin sind nach spätestens 16 Stunden Lagerung bei Raumtemperatur abgeschlossen. Bei der Reaktion mit zwei Äquivalenten Triethylsilan ist fortschreitender ein H-D-Isotopenaustausch des überschüssigen

Triethylsilans zu beobachten.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $23^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{H}}/\text{ppm} = 0.61$  (quart, 6 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.9$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Si}$ ), 0.98 (t, 9 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.9$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 1.61 (d quart, 3 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.5$  Hz,  $^5\text{J}_{\text{HH}} = 1.1$  Hz,  $\text{CH}_3(\text{H})\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{SiEt}_3$ ), 1.68 (m, 3 H,  $\text{Me}(\text{H})\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{SiEt}_3)$ ), 5.86 (quart quart, 1 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.5$  Hz,  $^4\text{J}_{\text{HH}} = 1.7$  Hz,  $\text{H}(\text{Me})\text{C}=\text{C}(\text{Me})(\text{SiEt}_3)$ ).

Die Integration des addierten Protons (Quartett von Quartetts bei 5.86 ppm) ergibt 80.8 %.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (99 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $23^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{Si}}/\text{ppm} = 2.1$ .

Das Produkt wurde in der Literatur bereits beschrieben.<sup>[769]</sup>

### **Darstellung von (E)-(1,2-Diphenylethenyl)-triethyl-silan {E-(Ph)(H)C=C(Ph)(SiEt<sub>3</sub>)} 62**

Die Reaktionen zeigen nach 24 Stunden Lagerung bei Raumtemperatur keinen Umsatz zum Hydrosilylierungsprodukt. Anschließend werden die Reaktionen für 48 Stunden bei  $80^\circ\text{C}$  refluxiert. Der Umsatz der 1:1 Umsetzung beträgt 42 % (Integration über die  $\text{CH}_2$ -Gruppe des Triethylsilans).

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $23^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{H}}/\text{ppm} = 0.58$  (quart, 6 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 8.1$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Si}$ ), 0.90 (t, 9 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 8.1$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 5.75 (s, 1 H,  $\text{H}(\text{Ph})\text{C}=\text{C}(\text{Ph})(\text{SiEt}_3)$ ) 7.02 (m, 2 H, aryl- $H_p$ ), 7.12 (m, 4 H, aryl- $H$ ), 7.40 (m, 4 H, aryl- $H$ ).

Die Integration des addierten Protons (Singulett bei 5.75 ppm) ergibt 98.0 %.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (99 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $23^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{Si}}/\text{ppm} = 2.9$ .

Das Produkt wurde in der Literatur bereits beschrieben.<sup>[769]</sup>

### **A-katalysierte Hydrosilylierungsreaktionen von Aceton mit verschiedenen Silanen**

#### **Allgemeine Durchführung der Umsetzungen von Aceton mit verschiedenen Silanen in Gegenwart von $[\text{Ni}_2(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ A (1.00 mol%)**

8 mg  $[\text{Ni}_2(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  A (9.52  $\mu\text{mol}$ , 1.00 mol%) werden in ein angesetztes NMR-

Rohr gegeben, anschließend werden 0.6 mL C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 70 µL Aceton (952 µmol, 1.00 Äquivalente) und das entsprechende Silan (952 µmol, 1.00 Äquivalente entspricht 152.1 µL Triethylsilan, 198.7 µL Diphenylmethylsilan, 145.9 µL Dimethylphenylsilan, 176.7 µL Diphenylsilan und 117.5 µL Phenylsilan) zugegeben. Die Lösungen werden nach der Zugabe schnell ausgefroren und das NMR-Rohr wird *in vacuo* abgeschmolzen. Anschließend werden die Proben auf 80°C erhitzt. Bei allen Umsetzungen außer bei der Umsetzung mit HSiEt<sub>3</sub> ergibt die Integration über die Resonanz des addierten Protons (Septett bei etwa 4 ppm) 100.0 %

#### Darstellung von Dimethylmethoxytriethylsilan {Me<sub>2</sub>HCOSiEt<sub>3</sub>}

Die Reaktion ist nach spätestens 180 Minuten quantitativ abgeschlossen und die Integration des addierten Protons (Septett bei 3.86 ppm) ergibt 84.4 % (NMR-Spektren siehe oben).

#### Darstellung von Dimethylmethoxydiphenylmethylsilan {Me<sub>2</sub>HCOSiMePh<sub>2</sub>} 63

Die Reaktion ist nach spätestens 60 Minuten quantitativ abgeschlossen.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23°C): δ<sub>H</sub>/ppm = 0.59 (s, 3 H, SiCH<sub>3</sub>), 1.11 (d, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.1 Hz, CH<sub>3</sub>), 4.00 (sept, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.1 Hz, CH), 7.20 (m, 6 H, aryl-H), 7.66 (m, 4 H, aryl-H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23°C): δ<sub>C</sub>/ppm = 0.0 (SiCH<sub>3</sub>), 27.9 (CH<sub>3</sub>CH), 67.9 (Me<sub>2</sub>HC(OSiMePh<sub>2</sub>)), 130.1 (aryl-C<sub>p</sub>), 132.0 (aryl-C<sub>m</sub>), 137.0 (aryl-C<sub>o</sub>), 139.4 (aryl-C<sub>i</sub>).

<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (60 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23°C): δ<sub>Si</sub>/ppm = -6.0.

#### Darstellung von Dimethylmethoxyphenyldimethylsilan {Me<sub>2</sub>HCOSiMe<sub>2</sub>Ph} 64

Die Reaktion ist nach spätestens 30 Minuten quantitativ abgeschlossen.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23°C): δ<sub>H</sub>/ppm = 0.27 (s, 6 H, SiCH<sub>3</sub>), 1.01 (d, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.1 Hz, CH<sub>3</sub>), 3.81 (sept, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.1 Hz, CH), 7.13 (m, 3 H, aryl-H), 7.52 (m, 2 H, aryl-H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23°C): δ<sub>C</sub>/ppm = 0.0 (SiCH<sub>3</sub>), 26.8 (CH<sub>3</sub>CH), 66.2

(Me<sub>2</sub>HC(OSiMe<sub>2</sub>Ph)), 128.9 (aryl-C<sub>p</sub>), 130.5 (aryl-C<sub>m</sub>), 134.7 (aryl-C<sub>o</sub>), 139.9 (aryl-C<sub>i</sub>).

<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (60 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23°C): δ<sub>Si</sub>/ppm = 3.5.

#### Darstellung von Dimethylmethoxydiphenylsilan {Me<sub>2</sub>HCOSiHPh<sub>2</sub>} 65

Die Reaktion ist nach spätestens 30 Minuten quantitativ abgeschlossen.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23°C): δ<sub>H</sub>/ppm = 1.10 (d, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.1 Hz, CH<sub>3</sub>), 4.04 (sept, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.1 Hz, CH), 5.67 (s, 1 H, SiH), 7.10 (m, 6 H, aryl-H), 7.65 (m, 4 H, aryl-H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23°C): δ<sub>C</sub>/ppm = 25.5 (CH<sub>3</sub>CH), 67.4 (Me<sub>2</sub>HC(OSiHPh<sub>2</sub>)), 128.3 (aryl-C<sub>p</sub>), 130.5 (aryl-C<sub>m</sub>), 135.0 (aryl-C<sub>o</sub>), 136.0 (aryl-C<sub>i</sub>).

<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (60 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23°C): δ<sub>Si</sub>/ppm = -15.2.

#### Darstellung von Dimethylmethoxyphenylsilan {Me<sub>2</sub>HCOSiH<sub>2</sub>Ph} 66

Nach 240 Minuten ist ein Umsatz von 70.0 % zu beobachten.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23°C): δ<sub>H</sub>/ppm = 1.05 (d, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.1 Hz, CH<sub>3</sub>), 3.89 (sept, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.1 Hz, CH), 5.17 (s, 2 H, SiH), 7.13 (m, 3 H, aryl-H), 7.56 (m, 2 H, aryl-H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23°C): δ<sub>C</sub>/ppm = 23.8 (CH<sub>3</sub>CH), 66.8 (Me<sub>2</sub>HC(OSiH<sub>2</sub>Ph)), 134.7 (aryl-C<sub>p</sub>), 129.2 (aryl-C<sub>m</sub>), 133.4 (aryl-C<sub>o</sub>), 136.0 (aryl-C<sub>i</sub>).

<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (60 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23°C): δ<sub>Si</sub>/ppm = -22.6.

### 4.5.8 Experiment zur H-P-Bindungsaktivierung von Diphenylphosphan

#### Darstellung von [Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>)(H)] 67

168 mg [Ni<sub>2</sub>(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>4</sub>(COD)] (0.20 mmol) werden in 20 mL Toluol suspendiert. Anschließend werden 70 μL Diphenylphosphan (0.40 mmol) zugegeben. Die Suspension verfärbt sich augenblicklich braun, der Feststoff geht in Lösung. Es wird

weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt. Das erhaltene gelbe Pulver wird einmal mit 10 mL <sup>n</sup>Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung können durch Abkühlen einer gesättigten Toluollösung auf -30°C, nach etwa drei Wochen erhalten werden.

**Ausbeute:** 210 mg (96 %) gelbes Pulver.

**Elementaranalyse** für C<sub>30</sub>H<sub>43</sub>N<sub>4</sub>NiP: gefunden (berechnet) [549.35 g/mol]:  
C = 65.52 (65.59), H = 7.88 (7.89), N = 10.12 (10.20).

**IR-Spektrum** (KBr)  $\nu_{max}/\text{cm}^{-1}$ : 630 (w), 678 (vs, Ph- $\delta_{CH,oop}$ ), 696 (s, Ph- $\delta_{CH,oop}$ ), 737 (s), 802 (vw), 844 (vw), 845 (w), 998 (m), 1025 (m), 1041 (w), 1065 (w), 1089 (w), 1130 (m), 1211 (vs, NHC- $\gamma_{CH}$ ), 1262 (w), 1299 (m), 1320 (w), 1367 (s), 1389(m), 1408 (s), 1422 (m), 1467 (m), 1511 (vw), 1716 (s), 2869 (w,  $\nu_{CH}$ ), 2928 (w,  $\nu_{CH}$ ), 2965 (m,  $\nu_{CH}$ ), 3063 (w,  $\nu_{=CH}$ ).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23°C):  $\delta_H/\text{ppm}$  = -11.34 (d, 1 H, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 72.6 Hz, NiH), 1.17 (br, 12 H, <sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 1.29 (br, 12 H, <sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 5.77 (d sept, 4 H, J<sub>HP</sub> = 2.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, <sup>i</sup>Pr-CH), 6.37 (s, 4 H, CHCH), 6.89 (m, 2 H, aryl-H<sub>p</sub>), 7.00 (m, 4 H, aryl-H), 7.38 (m, 4 H, aryl-H).

**<sup>1</sup>H{<sup>31</sup>P}-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23°C):  $\delta_H/\text{ppm}$  = -11.31 (s, 1 H, NiH), 1.17 (br, 12 H, <sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 1.29 (br, 12 H, <sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 5.77 (sept, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, <sup>i</sup>Pr-CH), 6.37 (s, 4 H, CHCH), 6.89 (m, 2 H, aryl-H<sub>p</sub>), 7.00 (m, 4 H, aryl-H), 7.38 (m, 4 H, aryl-H).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23°C):  $\delta_C/\text{ppm}$  = 22.1 (br, <sup>i</sup>PrCH<sub>3</sub>), 23.2 (br, <sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 51.7 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 5.5 Hz, <sup>i</sup>Pr-CH), 115.5 (s, NCCN), 123.0 (s, aryl-C<sub>p</sub>), 127.1 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 5.5 Hz, aryl-C<sub>m</sub>), 133.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 15.5 Hz, aryl-C<sub>o</sub>), 151.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 28.9 Hz, aryl-C<sub>i</sub>), 189.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 11.4 Hz, NCN).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (162 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23°C):  $\delta_P/\text{ppm}$  = 25.1.

**<sup>31</sup>P-NMR** (162 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23°C):  $\delta_P/\text{ppm}$  = 25.1 (dm, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 72.6 Hz).

#### 4.5.9 Experiment zur $[\text{Ni}_2(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ A-katalysierten Dehydrokupplung von Diphenylphosphan zu Tetraphenyldiphosphan

##### Durchführung der Umsetzung von $[\text{Ni}_2(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ A (6.21 mol%) mit einem Überschuss Diphenylphosphan

30 mg  $[\text{Ni}_2(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  (35.7  $\mu\text{mmol}$ , 6.21 mol%) werden in einem angesetzten NMR-Rohr in 1.0 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  suspendiert und 100  $\mu\text{L}$  Diphenylphosphan (574.7  $\mu\text{mmol}$ ) zugegeben. Nach dem Abschmelzen des NMR-Rohrs wird die Probe in mehreren Etappen über einen Zeitraum von insgesamt vier Tagen auf 80°C erwärmt. Die NMR-Spektren der Umsetzung zeigen keine Bildung von Tetraphenyldiphosphan.

#### 4.5.10 Experiment zur $[\text{Ni}_2(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ A-katalysierten Hydrophosphanierung von Aceton mit Diphenylphosphan

##### Durchführung der Umsetzung von $[\text{Ni}_2(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ A (0.99 mol%) mit einem Überschuss Diphenylphosphan

8 mg  $[\text{Ni}_2(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  (9.5  $\mu\text{mmol}$ , 0.99 mol%) werden in einem angesetzten NMR-Rohr in 0.6 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  suspendiert und anschließend werden 70  $\mu\text{L}$  Aceton (955.1  $\mu\text{mmol}$ , 1.00 Äq.) und 166  $\mu\text{L}$  Diphenylphosphan (954.0  $\mu\text{mmol}$ , 1.00 Äq.) zugegeben. Nach dem Abschmelzen des NMR-Rohrs wird die Probe in mehreren Etappen über einen Zeitraum von insgesamt drei Tagen auf 80°C erwärmt. Die NMR-Spektren der Umsetzung zeigen keine Bildung eines Hydrophosphanierungsprodukts.

4.5.11 Darstellungen von  $\eta^2$ -Keton-Komplexen**Darstellung von  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-O=CMe}_2)]$  68**

420 mg  $[\text{Ni}_2(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  (0.50 mmol) werden in 10 mL Toluol suspendiert. Anschließend werden 150  $\mu\text{L}$  Aceton (2.05 mmol) zugegeben. Dabei verfärbt sich das Reaktionsgemisch braun. Das Reaktionsgemisch wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt. Das erhaltene ölige Rohprodukt wird in 10 mL THF gelöst. Die flüchtigen Bestandteile werden erneut *in vacuo* entfernt. Das erhaltene Pulver wird in 10 mL  $n$ -Hexan suspendiert, filtriert, einmal mit 5 mL  $n$ -Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung können durch Abkühlen einer gesättigten THF-Lösung auf  $-30^\circ\text{C}$  erhalten werden. Die Strukturanalyse wurde aufgrund fehlender Vollzähligkeit der beobachteten Reflexe nicht in die vorliegende Arbeit aufgenommen.

**Ausbeute:** 271 mg (64 %) gelbbraunes Pulver.

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{NiO}$  [ $421.25 \text{ g mol}^{-1}$ ] : gefunden (berechnet):  
C = 59.65 (59.88), H = 9.08 (9.09), N = 13.32 (13.30).

**IR-Spektrum** (ATR): 427 (vw), 466 (vw), 549 (w), 573 (vw), 627 (w), 665 (m), 674 (s), 690 (m), 725 (w), 793 (m), 846 (w), 878 (w), 925 (vw), 983 (m), 1006 (s), 1014 (m), 1075 (m), 1085 (m), 1096 (m), 1131 (m), 1164 (w), 1218 (vs, NHC- $\gamma_{\text{CH}}$ ), 1260 (vs), 1278 (s), 1322 (w), 1367 (s), 1393 (vs), 1410 (vs), 1466 (m), 1509 (w), 1561 (w), 1578 (w), 1618 (w), 1655 (w), 1846 (vw), 2820 (m,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 2870 (s,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 2929 (s,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 2966 (vs), 3072 (m,  $\nu_{=\text{CH}}$ ), 3113 (w), 3155 (w), 3414 (s), 3474 (m), 3548 (m).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $23^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{H}}$ /ppm = 1.10 (d, 12 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$ ,  $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$ ), 1.12 (d, 12 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$ ,  $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$ ), 1.75 (s, 6 H, Aceton- $\text{CH}_3$ ), 5.76 (sept, 2 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$ ,  $\textit{i}\text{Pr-CH}$ ), 5.82 (sept, 2 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$ ,  $\textit{i}\text{Pr-CH}$ ), 6.41 (s, 2 H, CHCH), 6.46 (s, 2 H, CHCH).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $23^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{C}}$ /ppm = 23.4 ( $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$ ), 23.5 ( $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$ ), 31.0 (Aceton- $\text{CH}_3$ ), 50.7 ( $\textit{i}\text{Pr-CH}$ ), 50.8 ( $\textit{i}\text{Pr-CH}$ ), 73.3 (CO), 115.0 (NCCN), 115.1 (NCCN), 196.0 (NCN), 199.7 (NCN).

**Darstellung von  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-O=CPh}_2)]$  69**

420 mg  $[\text{Ni}_2(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  (0.50 mmol) und 100 mg Benzophenon werden in ein Schlenkrohr eingewogen und 20 mL Toluol werden zugegeben. Es entsteht eine rötlich-braune Lösung, die 17 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wird. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt, das erhaltene Rohprodukt wird in 10 mL <sup>n</sup>Hexan suspendiert, filtriert, zweimal mit 5 mL <sup>n</sup>Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung können durch Abkühlen einer gesättigten Diethylether-Lösung auf  $-30^\circ\text{C}$  erhalten werden.

**Ausbeute:** 336 mg (62 %) rotes Pulver.

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{31}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{NiO}$  [ $545.38 \text{ g mol}^{-1}$ ] : gefunden (berechnet): C = 68.26 (68.27), H = 7.73 (7.76), N = 10.24 (10.27).

**IR-Spektrum** (ATR): 474 (w), 577 (w), 619 (m), 635 (m), 678 (m), 694 (s,  $\text{Ph-}\delta_{\text{CH,oop}}$ ), 728 (vw), 748 (w), 767 (w), 802 (m), 880 (vw), 908 (vw), 990 (m), 1018 (s), 1025 (s), 1066 (s), 1131 (s), 1211 (vs,  $\text{NHC-}\gamma_{\text{CH}}$ ), 1284 (vs), 1368 (m), 1389 (s), 1403 (s), 1465 (w), 1482 (m), 1509 (vw), 1561 (w), 1588 (m), 1618 (w), 1638 (w), 1656 (w), 2869 (w,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 2930 (m,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 2971 (s,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 3067 (w,  $\nu_{=\text{CH}}$ ), 3114 (w,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 3156 (w,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 3414 (s), 3475 (s), 3549 (m).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $23^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{H}}$ /ppm = 0.79 (d, 12 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$ ,  $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$ ), 1.13 (d, 12 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$ ,  $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$ ), 5.35 (sept, 2 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$ ,  $\textit{i}\text{Pr-CH}$ ), 5.71 (sept, 2 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$ ,  $\textit{i}\text{Pr-CH}$ ), 6.25 (s, 2 H,  $\text{CHCH}$ ), 6.43 (s, 2 H,  $\text{CHCH}$ ), 7.07 (m, 2 H, aryl- $H_p$ ), 7.20 (m, 4 H, aryl- $H_{\text{tert}}$ ), 8.10 (m, 4 H, aryl- $H_{\text{tert}}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $23^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{C}}$ /ppm = 22.9 ( $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$ ), 23.4 ( $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$ ), 51.3 ( $\textit{i}\text{Pr-CH}$ ), 51.4 ( $\textit{i}\text{Pr-CH}$ ), 80.2 (CO), 115.4 (NCCN), 115.9 (NCCN), 121.1 (aryl- $\text{C}_p$ ), 126.8 (aryl- $\text{C}_{\text{tert}}$ ), 127.9 (aryl- $\text{C}_{\text{tert}}$ ), 151.9 (aryl- $\text{C}_i$ ), 194.6 (NCN), 194.8 (NCN).



#### 4.5.12 Experimente zur Untersuchung der photolytischen Stabilität von $\eta^2$ -Keton-Komplexen

##### Bestrahlung von $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-O=CMe}_2)]$

168 mg  $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  (0.20 mmol) werden in 10 mL Toluol suspendiert. Anschließend werden 30  $\mu\text{L}$  Aceton (0.41 mmol) zugegeben, dabei verfärbt sich das Reaktionsgemisch braun. Das Reaktionsgemisch wird 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 10 mL THF gelöst. Die Lösung wird in einen Quarzglas-Schlenk überführt und für 75 Stunden mit einer 500 Watt Beitband-UV-Lampe bestrahlt. Dabei verfärbt sich die Lösung von rot nach dunkelbraun. Anschließend wird ein Teil der Lösung NMR-spektroskopisch untersucht. Das Protonen-NMR-Spektrum zeigt ein Verbindungsgemisch aus  $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-O=CMe}_2)]$  und zwei weiteren Verbindungen, bei denen es sich vermutlich um *trans*- $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\underline{\text{C}}(\text{O})\text{Me})(\text{Me})]$  und *trans*- $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Me})_2]$  handelt. Die Verbindungen liegen in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1.0 : 1.8 : 0.5 vor. Aufgrund von Überlagerung der Resonanzen konnten nicht alle Resonanzen der einzelnen Verbindungen eindeutig zugeordnet werden.

$[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-O=CMe}_2)]$ : siehe oben.

##### *trans*- $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\underline{\text{C}}(\text{O})\text{Me})(\text{Me})]$

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 23°C):  $\delta_{\text{H}}/\text{ppm} = 0.78$  (br, 12 H,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.42 (br, 12 H,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.72 (s, br, 6 H,  $\text{NiCH}_3$  und  $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ ), 6.27 (s, 4 H, *CHCH*).

##### *trans*- $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Me})_2]$

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 23°C):  $\delta_{\text{H}}/\text{ppm} = 0.98$  (d, 24 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.57 (s, 6 H,  $\text{NiCH}_3$ ), 4.43 (sept, 4 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^i\text{Pr-CH}$ ), 5.83 (s, 4 H, *CHCH*).

##### Bestrahlung von $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-O=CPh}_2)]$

168 mg  $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  (0.20 mmol) und 73 mg Benzophenon (0.40 mmol) werden in 10 mL Toluol suspendiert. Das Reaktionsgemisch wird 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 10 mL THF gelöst. Die Lösung wird für 75 Stunden, in einem Quarzglaschlenk, mit einer 500 Watt Breitband-UV-Lampe bestrahlt. Dabei verfärbt sich die Lösung von rot nach dunkelbraun. Anschließend wird ein Teil der Lösung NMR-spektroskopisch untersucht. Das Protonen-NMR-Spektrum zeigt ein Verbindungsgemisch aus  $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-O=CPh}_2)]$  und zwei weiteren Verbindungen, bei denen es sich vermutlich um *trans*- $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\underline{\text{C}}(\text{O})\text{Ph})(\text{Ph})]$  und *trans*- $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Ph})_2]$  handelt. Das Protonenspektrum zeigt breite Resonanzen die stark überlagert sind. Aufgrund von Überlagerung der Resonanzen konnten nicht alle Resonanzen der einzelnen Verbindungen im Arylbereich nicht eindeutig zugeordnet werden.

$[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-O=CPh}_2)]$ : siehe oben.

*trans*- $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\underline{\text{C}}(\text{O})\text{Ph})(\text{Ph})]$

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 23°C):  $\delta_{\text{H}}/\text{ppm} = 0.91$  (br, 12 H,  ${}^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.52 (br, 12 H,  ${}^i\text{Pr-CH}_3$ ), 4.57 (br, 4 H,  ${}^i\text{Pr-CH}$ ), 5.93 (s, 4 H, CHCH).

*trans*- $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Ph})_2]$

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 23°C):  $\delta_{\text{H}}/\text{ppm} = 1.25$  (br, 24 H,  ${}^i\text{Pr-CH}_3$ ), 5.47 (br, 4 H,  ${}^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  ${}^i\text{Pr-CH}$ ), 6.56 (br, 4 H, CHCH).

#### 4.5.13 Experimente zu Untersuchungen zur stöchiometrischen Bindungsinsertion von organischen Ketonen in Nickel-Wasserstoff-, Nickel-Silizium- und Nickel-Phosphor-Bindungen

##### Allgemeine Durchführung der Umsetzungen von $cis$ -[Ni( $i$ Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiMePh<sub>2</sub>)(H)] **43** mit Ketonen

79.7  $\mu$ L Diphenylmethylsilan (0.40 mmol) werden bei Raumtemperatur zu einer gelben Suspension von 168 mg [Ni<sub>2</sub>( $i$ Pr<sub>2</sub>Im)<sub>4</sub>(COD)] (0.20 mmol) in 10 mL Toluol gegeben und das Reaktionsgemisch wird für 16 Stunden gerührt. Anschließend werden 73 mg Benzophenon (0.40 mmol) bzw. 30  $\mu$ L Aceton (0.41 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch wird für weitere 22 Stunden gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird in 5 mL <sup>n</sup>Hexan suspendiert, abfiltriert und *in vacuo* getrocknet. Anschließende NMR-spektroskopische Untersuchungen belegen die Bildung der Ketonkomplexe [Ni( $i$ Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>( $\eta^2$ -O=CPh<sub>2</sub>)] **69** und [Ni( $i$ Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>( $\eta^2$ -O=CMe<sub>2</sub>)] **68**.

##### Allgemeine Durchführung der Umsetzungen von [Ni( $i$ Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>( $\eta^2$ -O=CMe<sub>2</sub>)] **68** mit Silanen

500  $\mu$ L Aceton (6.80 mmol) werden bei Raumtemperatur zu einer gelben Suspension von 168 mg [Ni<sub>2</sub>( $i$ Pr<sub>2</sub>Im)<sub>4</sub>(COD)] (0.20 mmol) in 10 mL Toluol gegeben und das Reaktionsgemisch wird für 21 Stunden gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt. Das erhaltene, ölige Rohprodukt wird in 5 mL THF suspendiert und flüchtigen Bestandteile erneut *in vacuo* entfernt. Der feste Rückstand wird in 10 mL Toluol suspendiert und nach Zugabe des jeweiligen Silans (0.40 mmol entspricht 80  $\mu$ L Diphenylmethylsilan und 62  $\mu$ L Dimethylphenylsilan) wird für das Reaktionsgemisch für einen Tag bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt und das Rohprodukt wird in 5 mL <sup>n</sup>Hexan suspendiert, abfiltriert und *in vacuo* getrocknet. Anschließende NMR-spektroskopische Untersuchungen belegen die Isolierung von [Ni( $i$ Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>( $\eta^2$ -O=CMe<sub>2</sub>)] **68**.

**Allgemeine Durchführung der Umsetzungen von  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-O=CPh}_2)]$  **69** mit Silanen**

Das entsprechende Silan (20.0  $\mu\text{mol}$  entspricht 4.0  $\mu\text{L}$  Diphenylmethylsilan, 3.2  $\mu\text{L}$  Triethylsilan, 3.7  $\mu\text{L}$  Diphenylsilan und 5 mg Triphenylsilan 19.2  $\mu\text{mol}$ ) wird bei Raumtemperatur zu einer roten Suspension von 10 mg  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-O=CPh}_2)]$  (18.3  $\mu\text{mol}$ ) in 0.6 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  gegeben. Das Reaktionsgemisch für 17 Stunden auf 80°C erhitzt. Die Umsetzungen mit Diphenylmethylsilan, Triethylsilan und Diphenylsilan zeigen keine Reaktion. Das Protonen-NMR-Spektrum der Umsetzung mit Triphenylsilan zeigt ein Verbindungsgemisch aus  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-O=CPh}_2)]$  **69** und *cis*- $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{SiPh}_3)(\text{H})]$  **46** im Verhältnis 6 : 10.

**Allgemeine Durchführung der Umsetzungen von *trans*- $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{PPh}_2)(\text{H})]$  **67** mit Ketonen**

70  $\mu\text{L}$  Diphenylphosphan (0.40 mmol) werden bei Raumtemperatur zu einer gelben Suspension von 168 mg  $[\text{Ni}_2(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  (0.20 mmol) in 10 mL Toluol gegeben und das Reaktionsgemisch wird für 2 Stunden gerührt. Anschließend werden 73 mg Benzophenon (0.40 mmol) bzw. 30  $\mu\text{L}$  Aceton (0.41 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch wird 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches werden *in vacuo* entfernt, der Rückstand in 10 mL  $n$ -Hexan suspendiert, abfiltriert und *in vacuo* getrocknet. Anschließende NMR-spektroskopische Untersuchungen belegen die Isolierung von  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-O=CPh}_2)]$  **69** im Falle der Umsetzung mit Benzophenon *trans*- $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{PPh}_2)(\text{H})]$  **67** im Falle der Umsetzung mit Aceton.

**Durchführung der Umsetzung von  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-O=CMe}_2)]$  **68** mit Diphenylphosphan**

500  $\mu\text{L}$  Aceton (6.80 mmol) werden bei Raumtemperatur zu einer gelben Suspension von 168 mg  $[\text{Ni}_2(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  (0.20 mmol) in 10 mL Toluol gegeben und das Reaktionsgemisch wird für 21 Stunden gerührt. Anschließend werden alle flüch-

tigen Bestandteile *in vacuo* entfernt. Das erhaltene ölige Rohprodukt wird in 5 mL THF suspendiert und flüchtigen Bestandteile werden erneut *in vacuo* entfernt. Der erhaltene Feststoff wird in 10 mL Toluol suspendiert und nach Zugabe von 70.0  $\mu\text{L}$  Diphenylphosphan (0.40  $\mu\text{mol}$ ) wird für das Reaktionsgemisch für einen Tag bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird in 5 mL  $^n\text{Hexan}$  suspendiert, abfiltriert und *in vacuo* getrocknet. Anschließende NMR-spektroskopische Untersuchungen belegen die Isolierung von *trans*- $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{PPh}_2)(\text{H})]$  **67**.

#### Durchführung der Umsetzung von $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-O=CPh}_2)]$ **69** mit Diphenylphosphan

3.5  $\mu\text{L}$  Diphenylphosphan (20.0  $\mu\text{mol}$ ) werden bei Raumtemperatur zu einer roten Suspension von 10 mg  $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-O=CPh}_2)]$  (18.3  $\mu\text{mol}$ ) in 0.6 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  gegeben. Das Reaktionsgemisch für 17 Stunden auf 80°C erhitzt. NMR-spektroskopisch kann keine Reaktion beobachtet werden.

## 4.6 Umsetzung von A mit weißem Phosphor

#### Darstellung von $[\{\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\}_2(\mu_2, \eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ **70**

420 mg  $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  (0.50 mmol) werden in 10 mL Toluol suspendiert. Die gelbe Suspension wird mit Hilfe eines *iso*-Propanol/Trockeneis-Kältebades auf -78°C abgekühlt. Anschließend wird eine Lösung von 31 mg weißem Phosphors (0.25 mmol) in 5 mL Toluol langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht langsam auf Raumtemperatur gebracht und weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt. Das erhaltene Pulver wird mit zweimal 5 mL  $^n\text{Hexan}$  gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung können durch Abkühlen einer gesättigten Toluollösung auf -30°C, nach etwa vier bis fünf Wochen erhalten werden.

**Ausbeute:** 343 mg (87 %) orangefarbenes Pulver.

**Elementaranalyse** für  $C_{36}H_{64}N_4Ni_2P_2$  [ $788.28 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]: gefunden (berechnet):  
C = 54.69 (54.85), H = 8.19 (8.18), N = 14.15 (14.21).

**EI-MS**  $m/z$  (%): 634 (0.7)  $[Ni_2(iPr_2Im)_3P_2]^+$ , 576 (4.4)  $[Ni(iPr_2Im)_3P_2]^+$ , 482 (1.2)  $[Ni_2(iPr_2Im)_2P_2]^+$ , 424 (1.5)  $[Ni(iPr_2Im)_2P_2]^+$ , 393 (1.8)  $[Ni(iPr_2Im)_2]^+$ , 272 (3.6)  $[Ni(iPr_2Im)P_2]^+$ , 153 (64.5)  $[(iPr_2Im)H]^+$ , 68 (100)  $[C_3H_4N_2]^+$ .

**IR-Spektrum** (ATR)  $\nu_{max}/\text{cm}^{-1}$ : 445 (w), 491 (w), 571 (w), 626 (w), 668 (s), 692 (m), 714 (w), 735 (vw), 755 (vw), 798 (w), 878 (w), 978 (w), 988 (w), 1009 (m), 1028 (m), 1077 (m), 1132 (m), 1212 (vs, NHC- $\gamma_{CH}$ ), 1260 (m), 1284 (m), 1367 (m), 1397 (m), 1413 (m), 1442 (w), 1463 (w), 1563 (vw), 1630 (vw), 1663 (m), 2870 (vw,  $\nu_{-CH}$ ), 2927 (vw,  $\nu_{CH}$ ), 2968 (w,  $\nu_{CH}$ ), 3065 (vw,  $\nu_{=CH}$ ).

**$^1H$ -NMR** (400 MHz,  $C_6D_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta_H/\text{ppm}$  = 1.20 (m, br, 48 H,  $iPr-CH_3$ ), 5.48 (m, 4 H,  $iPr-CH$ ), 6.01 (m, 4 H,  $iPr-CH$ ), 6.51 (s, 8 H, CHCH).

**$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (100 MHz,  $C_6D_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta_C/\text{ppm}$  = 23.5 (m,  $iPr-CH_3$ ), 50.3 (s,  $iPr-CH$ ), 114.9 (m, NCCN), 200.8 (t,  $^2J_{CP}$  = 8.5 Hz, NCN).

**$^{31}P\{^1H\}$ -NMR** (162 MHz,  $C_6D_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta_C/\text{ppm}$  = 62.0 (s,  $P_2$ ).

## 5 Kristallographischer Teil

### 5.1 Allgemeine Bemerkungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Kristall-Strukturanalysen meist eigenständig angefertigt. Die durchgeführten röntgenographischen Einkristall-Strukturanalysen wurden auf verschiedenen Diffraktometern durchgeführt. An der Universität Karlsruhe wurden Röntgen-Diffraktometer des Typs STOE IPDS 1 (ausgestattet mit einem Flächendetektor und einer FTS AirJet-Kühleinheit (203 K)), STOE IPDS 2 (ausgestattet mit einem Flächendetektor und einer Oxford Cryosystems-Kühleinheit (150 K)) und STOE STADI 4 (ausgestattet mit einem CCD-Detektor und einer FTS AirJet-Kühleinheit (203 K)) genutzt. An der Universität Würzburg standen drei Diffraktometer, BRUKER Smart Apex-I CCD (ausgestattet mit einem CCD-Detektor und einer nicht kommerziell erhältlichen Kühleinheit (173 K)), BRUKER FR591 X8 Apex-II (ausgestattet mit einem CCD-Detektor und einer Oxford Cryosystems-Kühleinheit (100 K)) und STOE IPDS 1 (ausgestattet mit einem Flächendetektor und einer Oxford Cryosystems-Kühleinheit (150 K)), zur Verfügung. Als Strahlungsquelle dienten bei allen Geräten eine Röntgenröhre bzw. eine Drehanode mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ,  $2\theta$ -Bereich:  $1.6\text{-}32.0^\circ$ ) und nachgeschaltetem Graphit- bzw. Multilayer-Spiegel-Monochromator (im Falle des BRUKER FR591 X8 Apex-II-Diffraktometers). Die Kristalle wurden mit wenig Perfluoretheröl an einem Glasfaden auf dem Goniometerkopf befestigt.

## 5.2 Einkristall-Strukturanalysen

Die Einkristall-Strukturanalysen lassen sich in folgende Punkte unterteilen:

1. Bestimmung der Orientierungsmatrix und der Gitterkonstanten anhand der Orientierungsparameter
  - a) von 25-30 Reflexen mit  $10^\circ < 2\theta < 25^\circ$
  - b) von 500-1500 Reflexen im gesamten Messbereich aus mehreren Aufnahmen bei verschiedenen Drehwinkeln  $\phi$ .
2. Bestimmung der Reflexintensitäten durch Anpassen der Integrationsbedingungen an das gemittelte Reflexprofil und anschließendes Auslesen aller Aufnahmen.
3. Datenreduktion: Umrechnung der Reflexintensitäten durch Anwendung einer Lorentz- bzw. Polarisationskorrektur.
4. Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte mit Hilfe des Programmpakets SHELXTL-97.<sup>[770,771]</sup> Lösung der Kristallstruktur mittels direkter Methoden und anschließender Differenz-Fourier-Synthese; Optimierung der Atomparameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F_0^2$  für die gesamte Matrix.

Die angegebenen Gütewerte  $R_1$  (für die beobachteten Daten) und  $wR_2$  (für alle Daten) lassen sich nach folgenden Gleichungen berechnen:

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_0| - |F_c| \right|}{\sum_{hkl} |F_0|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_0^2)^2}}$$



$$G_{00F} = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{(m - n)}}$$

mit  $m$  = Zahl der Reflexe und  $n$  = Zahl der Parameter

Die Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des Atomformfaktors  $f_0$  wurde durch die Arbeiten von Debye<sup>[772]</sup> und Waller<sup>[773]</sup> eingeführt. Mit dem Debye-Waller-Korrekturfaktor  $B$  ergibt sich für den temperaturabhängigen Atomformfaktor  $f$ :

$$f = f_0 \cdot \exp\left(-B \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right)$$

$$\text{mit } B = 8\pi^2 \bar{u}^2 = 8\pi^2 U$$

$\bar{u}$  ist die mittlere quadratische Auslenkung des Atoms senkrecht zur Netzebene. Das anisotrope Schwingungsverhalten eines Atoms im Kristall wird mit Hilfe eines Schwingungsellipsoids beschrieben, dessen räumliche Lage durch die sechs Koeffizienten  $U_{ij}$  des Schwingungstensors angegeben wird. Der äquivalente Temperaturfaktor  $U_{eq}$  bzw.  $U_{iso}$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors:

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

mit  $a_{ij}$  = Gitterkonstanten und  $a_{ij}^*$  = reziproke Gitterkonstanten

Die  $R_1$ - und  $wR_2$ -Werte beziehen sich jeweils auf beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ ) bzw. auf alle Daten. Alle Atome außer Wasserstoff wurden anisotrop verfeinert. Sofern im Kapitel Diskussion der Ergebnisse nicht anders vermerkt, wurden Wasserstoffatomen idealisierte Positionen zugewiesen.

### 5.3 Kristallographische Daten (CCDC-Nummern)

Kristallographische Daten (cif-files) der bereits publizierten Verbindungen wurden beim CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTRE (CCDC) hinterlegt und können kostenlos unter <http://www.ccdc.cam.ac.uk> angefordert werden. In Tabelle 15 sind die entsprechenden CCDC-Nummer aufgelistet.

**Tabelle 15:** CCDC-Nummern der bereits publizierten Verbindungen.

Verbindung	CCDC-Nummer
<i>trans</i> -[Ni( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> (Cl)(4-H(O)CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )] <b>3</b>	793041
<i>trans</i> -[Ni( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> (Cl)(4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )] <b>4</b>	793042
<i>trans</i> -[Ni( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> (Cl)(4-H <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )] <b>5</b>	793043
<i>trans</i> -[Ni( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> (Cl)(4-F <sub>3</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )] <b>6</b>	793044
<i>trans</i> -[Ni( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> (Cl)(4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )] <b>7</b>	793045
<i>trans</i> -[Ni( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> (Cl)(3-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )] <b>8</b>	793046
<i>trans</i> -[Ni( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> (Cl)(2-ClC <sub>5</sub> NH <sub>3</sub> )] <b>9</b>	793047
<i>trans</i> -[Ni( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> (Cl)( <u>CH</u> <sub>2</sub> Ph)] <b>21</b>	819561
<i>trans</i> -[Ni( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> (Br)( <u>CH</u> <sub>2</sub> Ph)] <b>22</b>	819562
<i>cis</i> -[Ni( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> (SiMePh <sub>2</sub> )(H)] <b>43</b>	797539
<i>cis</i> -[Ni( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> (SiH <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> ] <b>51</b>	797538

Die Strukturanalysen der Bis(silyl)-Nickel-Komplexe *cis*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>] **50**, *cis*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiHPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] **52** und *cis*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] **53** sind nicht aufgeführt, da sie nicht im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurden.

Im Folgenden finden sich wichtige Daten und Parameter der Strukturbestimmungen der einzelnen Verbindungen in tabellarischer Form.

**[Ni(*t*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(Cl)(4-H(O)C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)] 3**

Summenformel	C <sub>25</sub> H <sub>37</sub> ClN <sub>4</sub> NiO
Molekulargewicht / [g·mol <sup>-1</sup> ]	503.75
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> <i>c</i>
a / [Å]	16.4917(9)
b / [Å]	11.2266(6)
c / [Å]	14.8349(8)
α = γ / [°]	90.00
β / [°]	102.587(4)
Volumen / [Å <sup>3</sup> ]	2680.6(3)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte/[g·cm <sup>-3</sup> ]	1.248
F(000)	1072
Absorptionskoeffizient/[mm <sup>-1</sup> ]	0.846
Temperatur/[K]	150(2)
Wellenlänge/[Å]	Mo-K <sub>α</sub> = 0.71073
Diffraktometer	STOE IPDS 2
Anzahl gesammelter Reflexe	21236
Messbereich θ / [°]	2.21 bis 27.21
Zahl der unabhängigen Reflexe	5561
Art der Verfeinerung	Full-matrix least squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Restraints	5561 / 297 / 0
Gütefaktoren R für I > 2σ(I)	R <sub>1</sub> = 0.0326, wR <sub>2</sub> = 0.0819
Gütefaktoren R für alle Daten	R <sub>1</sub> = 0.0445, wR <sub>2</sub> = 0.0852
Godness-of-fit	0.962
Max. / min. Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.494 / -0.358

**[{Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(Cl)(4-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)}·(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O)] 4**

Summenformel	(C <sub>26</sub> H <sub>31</sub> ClN <sub>4</sub> Ni)·(C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O)
Molekulargewicht / [g·mol <sup>-1</sup> ]	581.81
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Cmc</i> 2 <sub>1</sub>
a / [Å]	13.929(3)
b / [Å]	19.320(4)
c / [Å]	11.475(2)
$\alpha = \beta = \gamma$ / [°]	90.00
Volumen / [Å <sup>3</sup> ]	3088.0(11)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte/[g·cm <sup>-3</sup> ]	1.251
F(000)	1232
Absorptionskoeffizient/[mm <sup>-1</sup> ]	0.746
Temperatur/[K]	150(2)
Wellenlänge/[Å]	Mo-K <sub><math>\alpha</math></sub> = 0.71073
Diffraktometer	STOE IPDS 2
Anzahl gesammelter Reflexe	12214
Messbereich $\theta$ / [°]	1.80 bis 27.07
Zahl der unabhängigen Reflexe	3416
Art der Verfeinerung	Full-matrix least squares on $F^2$
Daten / Parameter / Restraints	3416 / 199 / 1
Gütefaktoren R für $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0333$ , $wR_2 = 0.0918$
Gütefaktoren R für alle Daten	$R_1 = 0.0338$ , $wR_2 = 0.0923$
Godness-of-fit	1.029
Max. / min. Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.258 / -0.483

[[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(Cl)(4-H<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)]·(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)] 5

Summenformel	(C <sub>21</sub> H <sub>35</sub> ClN <sub>5</sub> Ni)·(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )
Molekulargewicht / [g·mol <sup>-1</sup> ]	529.81
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a / [Å]	8.9206(9)
b / [Å]	10.5586(11)
c / [Å]	17.5474(18)
$\alpha$ / [°]	75.736(12)
$\beta$ / [°]	76.998(12)
$\gamma$ / [°]	65.663(11)
Volumen / [Å <sup>3</sup> ]	1445.1(3)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte/[g·cm <sup>-3</sup> ]	1.218
F(000)	566
Absorptionskoeffizient/[mm <sup>-1</sup> ]	0.786
Temperatur/[K]	203(2)
Wellenlänge/[Å]	Mo-K $\alpha$ = 0.71073
Diffraktometer	STOE IPDS 1
Anzahl gesammelter Reflexe	14939
Messbereich $\theta$ / [°]	2.28 bis 25.83
Zahl der unabhängigen Reflexe	5140
Art der Verfeinerung	Full-matrix least squares on $F^2$
Daten / Parameter / Restraints	5140 / 347 / 0
Gütefaktoren R für I > 2 $\sigma$ (I)	R <sub>1</sub> = 0.0386, wR <sub>2</sub> = 0.1030
Gütefaktoren R für alle Daten	R <sub>1</sub> = 0.0447, wR <sub>2</sub> = 0.1068
Godness-of-fit	1.053
Max. / min. Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.509 / -0.286

**[Ni(*t*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(Cl)(4-F<sub>3</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)] 6**

Summenformel	C <sub>25</sub> H <sub>36</sub> ClF <sub>3</sub> N <sub>4</sub> Ni
Molekulargewicht / [g·mol <sup>-1</sup> ]	543.74
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> / [Å]	16.4578(12)
<i>b</i> / [Å]	11.4178(9)
<i>c</i> / [Å]	15.2593(12)
$\alpha = \gamma$ / [°]	90.00
$\beta$ / [°]	102.810(9)
Volumen / [Å <sup>3</sup> ]	2796.0(4)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte/[g·cm <sup>-3</sup> ]	1.292
F(000)	1144
Absorptionskoeffizient/[mm <sup>-1</sup> ]	0.828
Temperatur/[K]	203(2)
Wellenlänge/[Å]	Mo-K <sub><math>\alpha</math></sub> = 0.71073
Diffraktometer	STOE IPDS 1
Anzahl gesammelter Reflexe	25178
Messbereich $\theta$ / [°]	2.19 bis 25.89
Zahl der unabhängigen Reflexe	5074
Art der Verfeinerung	Full-matrix least squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Restraints	5074 / 315 / 0
Gütefaktoren <i>R</i> für <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0291, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0757
Gütefaktoren <i>R</i> für alle Daten	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0323, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0780
Godness-of-fit	1.069
Max. / min. Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.390 / -0.283

**[Ni(*t*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(Cl)(4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)] 7**

Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>36</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Ni
Molekulargewicht / [g·mol <sup>-1</sup> ]	510.18
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> / [Å]	16.510(3)
<i>b</i> / [Å]	11.173(2)
<i>c</i> / [Å]	14.966(2)
<i>α</i> = <i>γ</i>	90.00
<i>β</i> / [°]	102.589(17)
Volumen / [Å <sup>3</sup> ]	2694.4(8)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte/[g·cm <sup>-3</sup> ]	1.258
F(000)	1080
Absorptionskoeffizient/[mm <sup>-1</sup> ]	0.936
Temperatur/[K]	203(2)
Wellenlänge/[Å]	Mo-K <sub>α</sub> = 0.71073
Diffraktometer	STOE IPDS 1
Anzahl gesammelter Reflexe	13921
Messbereich <i>θ</i> / [°]	2.22 bis 25.94
Zahl der unabhängigen Reflexe	5077
Art der Verfeinerung	Full-matrix least squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Restraints	5077 / 280 / 0
Gütefaktoren <i>R</i> für <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0387, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0895
Gütefaktoren <i>R</i> für alle Daten	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0575, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0965
Godness-of-fit	1.021
Max. / min. Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.372 / -0.467

**[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(Cl)(3-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)] 8**

Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>36</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Ni
Molekulargewicht / [g·mol <sup>-1</sup> ]	510.18
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> / [Å]	11.7170(8)
<i>b</i> / [Å]	11.3512(5)
<i>c</i> / [Å]	23.1989(14)
<i>α</i> = <i>γ</i>	90.00
<i>β</i> / [°]	102.141(8)
Volumen / [Å <sup>3</sup> ]	3016.5(3)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte/[g·cm <sup>-3</sup> ]	1.123
F(000)	1080
Absorptionskoeffizient/[mm <sup>-1</sup> ]	0.836
Temperatur/[K]	203(2)
Wellenlänge/[Å]	Mo-K <sub>α</sub> = 0.71073
Diffraktometer	STOE IPDS 1
Anzahl gesammelter Reflexe	11927
Messbereich <i>θ</i> / [°]	2.25 bis 25.86
Zahl der unabhängigen Reflexe	5395
Art der Verfeinerung	Full-matrix least squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Restraints	5395 / 288 / 0
Gütefaktoren <i>R</i> für <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0678, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.2326
Gütefaktoren <i>R</i> für alle Daten	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0800, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.2457
Godness-of-fit	1.134
Max. / min. Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	2.830 / -0.586



**[Ni(<sup>t</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(Cl)(2-Cl-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N)] 9**

Summenformel	2(C <sub>23</sub> H <sub>35</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>5</sub> Ni)
Molekulargewicht / [g·mol <sup>-1</sup> ]	1022.34
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a / [Å]	8.1378(16)
b / [Å]	16.915(3)
c / [Å]	18.641(4)
$\alpha$ / [°]	90.37(3)
$\beta$ / [°]	91.24(3)
$\gamma$ / [°]	90.78(3)
Volumen / [Å <sup>3</sup> ]	2565.0(9)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte/[g·cm <sup>-3</sup> ]	1.324
F(000)	1080
Absorptionskoeffizient/[mm <sup>-1</sup> ]	0.984
Temperatur/[K]	203(2)
Wellenlänge/[Å]	Mo-K $\alpha$ = 0.71073
Diffraktometer	STOE IPDS 1
Anzahl gesammelter Reflexe	13573
Messbereich $\theta$ / [°]	2.25 bis 25.86
Zahl der unabhängigen Reflexe	8814
Art der Verfeinerung	Full-matrix least squares on $F^2$
Daten / Parameter / Restraints	8814 / 575 / 0
Gütefaktoren R für $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0400$ , $wR_2 = 0.1115$
Gütefaktoren R für alle Daten	$R_1 = 0.0469$ , $wR_2 = 0.1192$
Godness-of-fit	1.054
Max. / min. Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.728 / -0.701

**[Ni(<sup>t</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>] 12**

Summenformel	2(C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Ni)
Molekulargewicht / [g·mol <sup>-1</sup> ]	868.17
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> / [Å]	16.306(2)
<i>b</i> / [Å]	8.7940(8)
<i>c</i> / [Å]	16.782(2)
$\alpha = \gamma$ / [°]	90.00
$\beta$ / [°]	111.673(14)
Volumen / [Å <sup>3</sup> ]	2236.4(5)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte/[g·cm <sup>-3</sup> ]	1.289
F(000)	920
Absorptionskoeffizient/[mm <sup>-1</sup> ]	1.115
Temperatur/[K]	203(2)
Wellenlänge/[Å]	Mo-K <sub><math>\alpha</math></sub> = 0.71073
Diffraktometer	STOE IPDS 1
Anzahl gesammelter Reflexe	14668
Messbereich $\theta$ / [°]	2.46 bis 25.80
Zahl der unabhängigen Reflexe	3991
Art der Verfeinerung	Full-matrix least squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Restraints	3991 / 232 / 0
Gütefaktoren <i>R</i> für <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0405, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0994
Gütefaktoren <i>R</i> für alle Daten	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0563, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1177
Godness-of-fit	1.054
Max. / min. Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.758 / -0.590

**[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(Br)<sub>2</sub>] 13**

Summenformel	2(C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Ni)
Molekulargewicht / [g·mol <sup>-1</sup> ]	523.01
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> / [Å]	16.510(3)
<i>b</i> / [Å]	8.9325(17)
<i>c</i> / [Å]	16.708(3)
$\alpha = \gamma$ / [°]	90.00
$\beta$ / [°]	110.195(16)
Volumen / [Å <sup>3</sup> ]	2312.5(7)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte/[g·cm <sup>-3</sup> ]	1.502
F(000)	1064
Absorptionskoeffizient/[mm <sup>-1</sup> ]	4.303
Temperatur/[K]	200(2)
Wellenlänge/[Å]	Mo-K <sub><math>\alpha</math></sub> = 0.71073
Diffraktometer	STOE STADI 4
Anzahl gesammelter Reflexe	8322
Messbereich $\theta$ / [°]	3.95 bis 23.25
Zahl der unabhängigen Reflexe	3282
Art der Verfeinerung	Full-matrix least squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Restraints	3282 / 232 / 0
Gütefaktoren R für <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )	R <sub>1</sub> = 0.0572, <i>w</i> R <sub>2</sub> = 0.1445
Gütefaktoren R für alle Daten	R <sub>1</sub> = 0.0900, <i>w</i> R <sub>2</sub> = 0.1958
Godness-of-fit	1.083
Max. / min. Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.808 / -1.042

**[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(Br)(4-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)] 17**

Summenformel	C <sub>25</sub> H <sub>39</sub> BrN <sub>4</sub> NiO
Molekulargewicht / [g·mol <sup>-1</sup> ]	550.22
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
a / [Å]	19.4375(10)
b / [Å]	11.7844(8)
c / [Å]	28.5747(16)
$\alpha = \beta = \gamma$ / [°]	90.00
Volumen / [Å <sup>3</sup> ]	6545.3(7)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	8
Röntgenographische Dichte/[g·cm <sup>-3</sup> ]	1.117
F(000)	2368
Absorptionskoeffizient/[mm <sup>-1</sup> ]	1.832
Temperatur/[K]	203(2)
Wellenlänge/[Å]	Mo-K <sub><math>\alpha</math></sub> = 0.71073
Diffraktometer	STOE IPDS 1
Anzahl gesammelter Reflexe	11289
Messbereich $\theta$ / [°]	2.14 bis 23.25
Zahl der unabhängigen Reflexe	4374
Art der Verfeinerung	Full-matrix least squares on $F^2$
Daten / Parameter / Restraints	4374 / 298 / 0
Gütefaktoren R für $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0695$ , $wR_2 = 0.1898$
Gütefaktoren R für alle Daten	$R_1 = 0.1474$ , $wR_2 = 0.2271$
Godness-of-fit	0.934
Max. / min. Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.020 / -0.630

**[{Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(Br)(4-Me<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)}<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)] 19**

Summenformel	(C <sub>26</sub> H <sub>42</sub> BrN <sub>5</sub> Ni)·2(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )
Molekulargewicht / [g·mol <sup>-1</sup> ]	719.48
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> / [Å]	19.215(4)
<i>b</i> / [Å]	9.0535(18)
<i>c</i> / [Å]	23.233(5)
$\alpha = \gamma$ / [°]	90.00
$\beta$ / [°]	108.52(3)
Volumen / [Å <sup>3</sup> ]	3832.4(13)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte/[g·cm <sup>-3</sup> ]	1.247
F(000)	1520
Absorptionskoeffizient/[mm <sup>-1</sup> ]	1.580
Temperatur/[K]	203(2)
Wellenlänge/[Å]	Mo-K <sub><math>\alpha</math></sub> = 0.71073
Diffraktometer	STOE IPDS 2
Anzahl gesammelter Reflexe	32297
Messbereich $\theta$ / [°]	1.83 bis 27.91
Zahl der unabhängigen Reflexe	9130
Art der Verfeinerung	Full-matrix least squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Restraints	9130 / 416 / 0
Gütefaktoren R für <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )	R <sub>1</sub> = 0.0492, <i>w</i> R <sub>2</sub> = 0.1104
Gütefaktoren R für alle Daten	R <sub>1</sub> = 0.0647, <i>w</i> R <sub>2</sub> = 0.1169
Godness-of-fit	1.091
Max. / min. Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.606 / -0.814

**[Ni(<sup>t</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(Cl)(CH<sub>2</sub>Ph)] 21**

Summenformel	C <sub>25</sub> H <sub>39</sub> ClN <sub>4</sub> Ni
Molekulargewicht / [g·mol <sup>-1</sup> ]	489.76
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
a / [Å]	33.155(7)
b / [Å]	10.042(2)
c / [Å]	16.149(3)
α = γ / [°]	90.00
β / [°]	97.70(3)
Volumen / [Å <sup>3</sup> ]	5328.6(18)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	8
Röntgenographische Dichte/[g·cm <sup>-3</sup> ]	1.221
F(000)	2096
Absorptionskoeffizient/[mm <sup>-1</sup> ]	0.846
Temperatur/[K]	173(2)
Wellenlänge/[Å]	Mo-K <sub>α</sub> = 0.71073
Diffraktometer	BRUKER Smart Apex-I
Anzahl gesammelter Reflexe	68093
Messbereich θ / [°]	1.24 bis 28.34
Zahl der unabhängigen Reflexe	6638
Art der Verfeinerung	Full-matrix least squares on F <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Restraints	6638 / 356 / 2
Gütefaktoren R für I > 2σ(I)	R <sub>1</sub> = 0.0595, wR <sub>2</sub> = 0.1444
Gütefaktoren R für alle Daten	R <sub>1</sub> = 0.0635, wR <sub>2</sub> = 0.1504
Godness-of-fit	1.285
Max. / min. Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.663 / -0.446

[[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(Br)(CH<sub>2</sub>Ph)]·(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)] 22

Summenformel	(C <sub>25</sub> H <sub>39</sub> BrN <sub>4</sub> Ni)·(C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> )
Molekulargewicht / [g·mol <sup>-1</sup> ]	626.36
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>Pn</i>
a / [Å]	10.423(2)
b / [Å]	10.878(2)
c / [Å]	15.098(3)
α = γ	90.00
β / [°]	102.57(3)
Volumen / [Å <sup>3</sup> ]	1670.8(6)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte/[g·cm <sup>-3</sup> ]	1.245
F(000)	660
Absorptionskoeffizient/[mm <sup>-1</sup> ]	1.801
Temperatur/[K]	203(2)
Wellenlänge/[Å]	Mo-K <sub>α</sub> = 0.71073
Diffraktometer	STOE IPDS 1
Anzahl gesammelter Reflexe	10466
Messbereich θ / [°]	1.65 bis 26.05
Zahl der unabhängigen Reflexe	5931
Art der Verfeinerung	Full-matrix least squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Restraints	5931 / 332 / 2
Gütefaktoren R für I > 2σ(I)	R <sub>1</sub> = 0.0496, wR <sub>2</sub> = 0.1251
Gütefaktoren R für alle Daten	R <sub>1</sub> = 0.0599, wR <sub>2</sub> = 0.1325
Godness-of-fit	1.023
Max. / min. Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.915 / -0.735

**[Ni(<sup>t</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(Cl)(PhCO)] 23**

Summenformel	C <sub>25</sub> H <sub>37</sub> ClN <sub>4</sub> NiO
Molekulargewicht / [g·mol <sup>-1</sup> ]	503.75
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> / [Å]	18.2372(15)
<i>b</i> / [Å]	10.6337(5)
<i>c</i> / [Å]	15.2591(11)
$\alpha = \gamma$ / [°]	90.00
$\beta$ / [°]	111.613(9)
Volumen / [Å <sup>3</sup> ]	2751.1(3)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte/[g·cm <sup>-3</sup> ]	1.216
F(000)	1072
Absorptionskoeffizient/[mm <sup>-1</sup> ]	0.824
Temperatur/[K]	203(2)
Wellenlänge/[Å]	Mo-K <sub><math>\alpha</math></sub> = 0.71073
Diffraktometer	STOE IPDS 1
Anzahl gesammelter Reflexe	13373
Messbereich $\theta$ / [°]	2.26 bis 26.03
Zahl der unabhängigen Reflexe	5328
Art der Verfeinerung	Full-matrix least squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Restraints	5328 / 315 / 0
Gütefaktoren R für <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )	R <sub>1</sub> = 0.0382, <i>w</i> R <sub>2</sub> = 0.0867
Gütefaktoren R für alle Daten	R <sub>1</sub> = 0.0623, <i>w</i> R <sub>2</sub> = 0.0956
Godness-of-fit	1.016
Max. / min. Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.301 / -0.270



**[{Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(Br)(PhCO)}·(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)] 26**

Summenformel	(C <sub>31</sub> H <sub>43</sub> BrN <sub>4</sub> NiO)·(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )
Molekulargewicht / [g·mol <sup>-1</sup> ]	626.31
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
a / [Å]	16.230(4)
b / [Å]	18.806(5)
c / [Å]	20.539(6)
$\alpha = \beta = \gamma$ / [°]	90.00
Volumen / [Å <sup>3</sup> ]	6269(3)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	8
Röntgenographische Dichte/[g·cm <sup>-3</sup> ]	1.327
F(000)	2624
Absorptionskoeffizient/[mm <sup>-1</sup> ]	1.922
Temperatur/[K]	100(2)
Wellenlänge/[Å]	Mo-K <sub><math>\alpha</math></sub> = 0.71073
Diffraktometer	BRUKER FR591 X8 Apex-II
Anzahl gesammelter Reflexe	119134
Messbereich $\theta$ / [°]	1.93 bis 26.36
Zahl der unabhängigen Reflexe	6378
Art der Verfeinerung	Full-matrix least squares on $F^2$
Daten / Parameter / Restraints	6378 / 339 / 0
Gütefaktoren R für $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0211, wR_2 = 0.0537$
Gütefaktoren R für alle Daten	$R_1 = 0.0250, wR_2 = 0.0566$
Godness-of-fit	1.048
Max. / min. Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.309 / -0.308

**1,3,5-Tribenzylisocyanurat 27**

Summenformel	$C_{24}H_{21}N_3O_3$
Molekulargewicht / $[g \cdot mol^{-1}]$	399.44
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pmn2_1$
a / $[\text{\AA}]$	18.937(13)
b / $[\text{\AA}]$	4.550(3)
c / $[\text{\AA}]$	11.412(8)
$\alpha = \beta = \gamma / [^\circ]$	90.00
Volumen / $[\text{\AA}^3]$	983.3(12)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte / $[g \cdot cm^{-3}]$	1.349
F(000)	420
Absorptionskoeffizient / $[mm^{-1}]$	0.091
Temperatur / $[K]$	173(2)
Wellenlänge / $[\text{\AA}]$	Mo- $K_\alpha = 0.71073$
Diffraktometer	BRUKER Smart Apex-I
Anzahl gesammelter Reflexe	5115
Messbereich $\theta / [^\circ]$	2.08 bis 26.40
Zahl der unabhängigen Reflexe	1524
Art der Verfeinerung	Full-matrix least squares on $F^2$
Daten / Parameter / Restraints	1524 / 150 / 0
Gütefaktoren R für $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0550, wR_2 = 0.1379$
Gütefaktoren R für alle Daten	$R_1 = 0.0665, wR_2 = 0.1525$
Godness-of-fit	1.130
Max. / min. Restelektronendichte $[e \cdot \text{\AA}^{-3}]$	0.277 / -0.241

**[Ni(*t*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-OC=N(4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>))] 31**

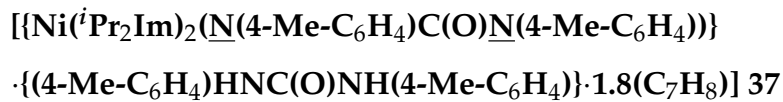
Summenformel	C <sub>25</sub> H <sub>36</sub> FN <sub>5</sub> NiO <sub>2</sub>
Molekulargewicht / [g·mol <sup>-1</sup> ]	500.30
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> / [Å]	9.1580(4)
<i>b</i> / [Å]	21.9341(11)
<i>c</i> / [Å]	12.6750(5)
$\alpha = \gamma$ / [°]	90.00
$\beta$ / [°]	100.323(3)
Volumen / [Å <sup>3</sup> ]	2504.85(19)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte/[g·cm <sup>-3</sup> ]	1.327
F(000)	1064
Absorptionskoeffizient/[mm <sup>-1</sup> ]	0.808
Temperatur/[K]	150(2)
Wellenlänge/[Å]	Mo-K <sub>α</sub> = 0.71073
Diffraktometer	STOE IPDS 2
Anzahl gesammelter Reflexe	26419
Messbereich $\theta$ / [°]	1.86 bis 27.18
Zahl der unabhängigen Reflexe	2096
Art der Verfeinerung	Full-matrix least squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Restraints	5474 / 298 / 0
Gütefaktoren <i>R</i> für <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0287, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0780
Gütefaktoren <i>R</i> für alle Daten	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0319, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0794
Godness-of-fit	1.033
Max. / min. Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.429 / -0.465

$$[\{\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{N}(\text{PhCH}_2)\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{PhCH}_2)\text{C}(\text{O}))\} \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_6)] \mathbf{34}$$

Summenformel	$(\text{C}_{31}\text{H}_{43}\text{N}_6\text{NiO}_2) \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_6)$
Molekulargewicht / $[\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}]$	746.64
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$
a / [Å]	9.5275(12)
b / [Å]	16.627(2)
c / [Å]	27.455(4)
$\alpha = \beta = \gamma$ / [°]	90.00
Volumen / [Å <sup>3</sup> ]	4349.2(10)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte / $[\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}]$	1.140
F(000)	1596
Absorptionskoeffizient / $[\text{mm}^{-1}]$	0.486
Temperatur / [K]	173(2)
Wellenlänge / [Å]	Mo-K $_{\alpha}$ = 0.71073
Diffraktometer	BRUKER Smart Apex-I
Anzahl gesammelter Reflexe	40268
Messbereich $\theta$ / [°]	2.66 bis 25.01
Zahl der unabhängigen Reflexe	2096
Art der Verfeinerung	Full-matrix least squares on $F^2$
Daten / Parameter / Restraints	7429 / 504 / 0
Gütefaktoren R für $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0449, wR_2 = 0.1174$
Gütefaktoren R für alle Daten	$R_1 = 0.0501, wR_2 = 0.1199$
Godness-of-fit	1.144
Max. / min. Restelektronendichte $[\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}]$	0.483 / -0.284

$$[\{\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{N}(\text{4-F-C}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{4-F-C}_6\text{H}_4))_4 \cdot (\text{C}_7\text{H}_8)\}] 36$$

Summenformel	$4(\text{C}_{31}\text{H}_{40}\text{F}_2\text{N}_6\text{NiO}) \cdot (\text{C}_7\text{H}_8)$
Molekulargewicht / $[\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}]$	2529.65
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a / $[\text{\AA}]$	15.9915(11)
b / $[\text{\AA}]$	18.3254(12)
c / $[\text{\AA}]$	23.2853(15)
$\alpha$ / $[\text{\circ}]$	88.683(3)
$\beta$ / $[\text{\circ}]$	72.229(3)
$\gamma$ / $[\text{\circ}]$	88.977(3)
Volumen / $[\text{\AA}^3]$	6496.0(7)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte / $[\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}]$	1.293
F(000)	2676
Absorptionskoeffizient / $[\text{mm}^{-1}]$	0.644
Temperatur / $[\text{K}]$	100(2)
Wellenlänge / $[\text{\AA}]$	Mo- $K_\alpha = 0.71073$
Diffraktometer	BRUKER FR591 X8 Apex-II
Anzahl gesammelter Reflexe	185482
Messbereich $\theta$ / $[\text{\circ}]$	1.10 bis 26.39
Zahl der unabhängigen Reflexe	26530
Art der Verfeinerung	Full-matrix least squares on $F^2$
Daten / Parameter / Restraints	26530 / 1573 / 0
Gütefaktoren R für $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0295, wR_2 = 0.0676$
Gütefaktoren R für alle Daten	$R_1 = 0.0417, wR_2 = 0.0740$
Godness-of-fit	1.021
Max. / min. Restelektronendichte $[\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}]$	0.439 / $-0.436$



Summenformel	$(\text{C}_{33}\text{H}_{46}\text{NiN}_6\text{O}) \cdot (\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}) \cdot 1.8(\text{C}_7\text{H}_8)$
Molekulargewicht / $[\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}]$	996.39
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$
a / [Å]	14.205(3)
b / [Å]	14.468(3)
c / [Å]	15.036(3)
$\alpha$ / [°]	88.683(3)
$\beta$ / [°]	67.70(3)
$\gamma$ / [°]	81.64(3)
Volumen / [Å <sup>3</sup> ]	2822.5(10)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte / $[\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}]$	1.172
F(000)	1067
Absorptionskoeffizient / $[\text{mm}^{-1}]$	0.392
Temperatur / [K]	173(2)
Wellenlänge / [Å]	Mo-K $_{\alpha}$ = 0.71073
Diffraktometer	BRUKER Smart Apex-I
Anzahl gesammelter Reflexe	45272
Messbereich $\theta$ / [°]	1.43 bis 28.10
Zahl der unabhängigen Reflexe	13597
Art der Verfeinerung	Full-matrix least squares on $F^2$
Daten / Parameter / Restraints	13597 / 650 / 0
Gütefaktoren R für $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0552, wR_2 = 0.1523$
Gütefaktoren R für alle Daten	$R_1 = 0.0631, wR_2 = 0.1595$
Godness-of-fit	1.046
Max. / min. Restelektronendichte $[\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}]$	0.632 / -0.477

**{(*i*Pr<sub>2</sub>Im)·PhCH<sub>2</sub>NCO} 39**

Summenformel	C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O
Molekulargewicht / [g·mol <sup>-1</sup> ]	285.38
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> / [Å]	11.899(2)
<i>b</i> / [Å]	10.031(2)
<i>c</i> / [Å]	14.601(3)
$\alpha = \gamma$ / [°]	90.00
$\beta$ / [°]	110.31(3)
Volumen / [Å <sup>3</sup> ]	1634.5(6)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte/[g·cm <sup>-3</sup> ]	1.160
F(000)	616
Absorptionskoeffizient/[mm <sup>-1</sup> ]	0.074
Temperatur/[K]	173(2)
Wellenlänge/[Å]	Mo-K <sub><math>\alpha</math></sub> = 0.71073
Diffraktometer	BRUKER Smart Apex-I
Anzahl gesammelter Reflexe	31790
Messbereich $\theta$ / [°]	1.82 bis 24.71
Zahl der unabhängigen Reflexe	2783
Art der Verfeinerung	Full-matrix least squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Restraints	2783 / 194 / 0
Gütefaktoren R für <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )	R <sub>1</sub> = 0.0593, <i>w</i> R <sub>2</sub> = 0.1559
Gütefaktoren R für alle Daten	R <sub>1</sub> = 0.0646, <i>w</i> R <sub>2</sub> = 0.1621
Godness-of-fit	1.056
Max. / min. Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.390 / -0.274

**{(*i*Pr<sub>2</sub>Im)·CS<sub>2</sub>} 41**

Summenformel	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
Molekulargewicht / [g·mol <sup>-1</sup> ]	228.37
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> / [Å]	9.2283(12)
<i>b</i> / [Å]	9.0872(12)
<i>c</i> / [Å]	14.787(2)
$\alpha = \gamma$ / [°]	90.00
$\beta$ / [°]	105.593(10)
Volumen / [Å <sup>3</sup> ]	1194.4(3)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte/[g·cm <sup>-3</sup> ]	1.270
F(000)	488
Absorptionskoeffizient/[mm <sup>-1</sup> ]	0.411
Temperatur/[K]	150(2)
Wellenlänge/[Å]	Mo-K <sub><math>\alpha</math></sub> = 0.71073
Diffraktometer	STOE IPDS 2
Anzahl gesammelter Reflexe	6148
Messbereich $\theta$ / [°]	2.66 bis 25.01
Zahl der unabhängigen Reflexe	2096
Art der Verfeinerung	Full-matrix least squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Restraints	2096 / 131 / 0
Gütefaktoren <i>R</i> für <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0480, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1134
Gütefaktoren <i>R</i> für alle Daten	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0719, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1201
Godness-of-fit	1.086
Max. / min. Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.398 / -0.276



***cis*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiMePh<sub>2</sub>)(H)] 43**

Summenformel	C <sub>31</sub> H <sub>46</sub> N <sub>4</sub> NiSi
Molekulargewicht / [g·mol <sup>-1</sup> ]	561.52
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> / [Å]	9.8713(8)
<i>b</i> / [Å]	28.291(2)
<i>c</i> / [Å]	11.4697(9)
$\alpha = \gamma$ / [°]	90.00
$\beta$ / [°]	105.117(2)
Volumen / [Å <sup>3</sup> ]	3092.3(4)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte/[g·cm <sup>-3</sup> ]	1.206
F(000)	1208
Absorptionskoeffizient/[mm <sup>-1</sup> ]	0.691
Temperatur/[K]	100(2)
Wellenlänge/[Å]	Mo-K $\alpha$ = 0.71073
Diffraktometer	BRUKER FR591 X8 Apex-II
Anzahl gesammelter Reflexe	50036
Messbereich $\theta$ / [°]	1.44 bis 26.77
Zahl der unabhängigen Reflexe	6568
Art der Verfeinerung	Full-matrix least squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Restraints	6568 / 346 / 0
Gütefaktoren <i>R</i> für <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0268, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0685
Gütefaktoren <i>R</i> für alle Daten	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0303, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0707
Godness-of-fit	1.049
Max. / min. Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.819 / -0.268

***cis*-[Ni(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiPh<sub>3</sub>)(H)] 46**

Summenformel	C <sub>36</sub> H <sub>48</sub> N <sub>4</sub> NiSi
Molekulargewicht / [g·mol <sup>-1</sup> ]	623.58
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	Cc
a / [Å]	11.8454(8)
b / [Å]	18.6420(13)
c / [Å]	16.1698(14)
α = γ / [°]	90.00
β / [°]	103.264(3)
Volumen / [Å <sup>3</sup> ]	3475.4(5)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte/[g·cm <sup>-3</sup> ]	1.192
F(000)	1336
Absorptionskoeffizient/[mm <sup>-1</sup> ]	0.622
Temperatur/[K]	100(2)
Wellenlänge/[Å]	Mo-K <sub>α</sub> = 0.71073
Diffraktometer	BRUKER FR591 X8 Apex-II
Anzahl gesammelter Reflexe	20197
Messbereich θ / [°]	2.08 bis 26.76
Zahl der unabhängigen Reflexe	6715
Art der Verfeinerung	Full-matrix least squares on F <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Restraints	6715 / 390 / 2
Gütefaktoren R für I > 2σ(I)	R <sub>1</sub> = 0.0313, wR <sub>2</sub> = 0.0622
Gütefaktoren R für alle Daten	R <sub>1</sub> = 0.0377, wR <sub>2</sub> = 0.0644
Godness-of-fit	0.996
Max. / min. Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.361 / -0.215

**[Ni(<sup>t</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>)(H)] 67**

Summenformel	C <sub>30</sub> H <sub>43</sub> N <sub>4</sub> NiP
Molekulargewicht / [g·mol <sup>-1</sup> ]	549.36
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
a / [Å]	11.107(2)
b / [Å]	15.709(3)
c / [Å]	17.284(4)
α = β = γ / [°]	90.00
Volumen / [Å <sup>3</sup> ]	3015.8(10)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte/[g·cm <sup>-3</sup> ]	1.210
F(000)	1176
Absorptionskoeffizient/[mm <sup>-1</sup> ]	0.720
Temperatur/[K]	173(2)
Wellenlänge/[Å]	Mo-K <sub>α</sub> = 0.71073
Diffraktometer	BRUKER Smart APEX-I
Anzahl gesammelter Reflexe	62384
Messbereich θ / [°]	2.66 bis 28.06
Zahl der unabhängigen Reflexe	7320
Art der Verfeinerung	Full-matrix least squares on F <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Restraints	7320 / 337 / 0
Gütefaktoren R für I > 2σ(I)	R <sub>1</sub> = 0.0268, wR <sub>2</sub> = 0.0690
Gütefaktoren R für alle Daten	R <sub>1</sub> = 0.0290, wR <sub>2</sub> = 0.0704
Godness-of-fit	1.065
Max. / min. Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.274 / -0.232

**[Ni(*t*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-O=CPh<sub>2</sub>)] 69**

Summenformel	C <sub>31</sub> H <sub>42</sub> N <sub>4</sub> NiO <sub>3</sub>
Molekulargewicht / [g·mol <sup>-1</sup> ]	545.40
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> / [Å]	10.827(2)
<i>b</i> / [Å]	16.821(3)
<i>c</i> / [Å]	16.580(3)
<i>α</i> = <i>γ</i> / [°]	90.00
<i>β</i> / [°]	98.91(3)
Volumen / [Å <sup>3</sup> ]	2983.3(10)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte/[g·cm <sup>-3</sup> ]	1.214
F(000)	1168
Absorptionskoeffizient/[mm <sup>-1</sup> ]	0.679
Temperatur/[K]	173(2)
Wellenlänge/[Å]	Mo-K <sub>α</sub> = 0.71073
Diffraktometer	BRUKER Smart Apex-I
Anzahl gesammelter Reflexe	48803
Messbereich <i>θ</i> / [°]	2.08 bis 26.40
Zahl der unabhängigen Reflexe	7423
Art der Verfeinerung	Full-matrix least squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Restraints	7423 / 342 / 0
Gütefaktoren <i>R</i> für <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0450, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1086
Gütefaktoren <i>R</i> für alle Daten	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0525, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1132
Godness-of-fit	1.130
Max. / min. Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.559 / -0.227

**[[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>,η<sup>2:2</sup>-P<sub>2</sub>)] 70**

Summenformel	C <sub>36</sub> H <sub>64</sub> N <sub>8</sub> Ni <sub>2</sub> P <sub>2</sub>
Molekulargewicht / [g·mol <sup>-1</sup> ]	788.31
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Iba</i> 2
a / [Å]	17.816(4)
b / [Å]	26.762(5)
c / [Å]	17.497(4)
α = β = γ / [°]	90.00
Volumen / [Å <sup>3</sup> ]	8342(3)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	8
Röntgenographische Dichte/[g·cm <sup>-3</sup> ]	1.255
F(000)	3376
Absorptionskoeffizient/[mm <sup>-1</sup> ]	1.014
Temperatur/[K]	153(2)
Wellenlänge/[Å]	Mo-K <sub>α</sub> = 0.71073
Diffraktometer	STOE STADI 4
Anzahl gesammelter Reflexe	28001
Messbereich θ / [°]	3.81 bis 26.37
Zahl der unabhängigen Reflexe	8426
Art der Verfeinerung	Full-matrix least squares on F <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Restraints	8426 / 448 / 1
Gütefaktoren R für I > 2σ(I)	R <sub>1</sub> = 0.0522, wR <sub>2</sub> = 0.1324
Gütefaktoren R für alle Daten	R <sub>1</sub> = 0.0671, wR <sub>2</sub> = 0.1562
Godness-of-fit	1.097
Max. / min. Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.826 / -1.053

## 6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit Untersuchungen von Element-Element-Bindungsaktivierungsreaktionen des dinuklearen Nickel(0)-NHC-Komplex  $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** mit verschiedenen reaktionsträgen Substraten, die ihrerseits wichtige Ausgangsstoffe für katalytische Anwendungen sind. Die Arbeit gliedert sich dabei in vier verschiedene Teile.

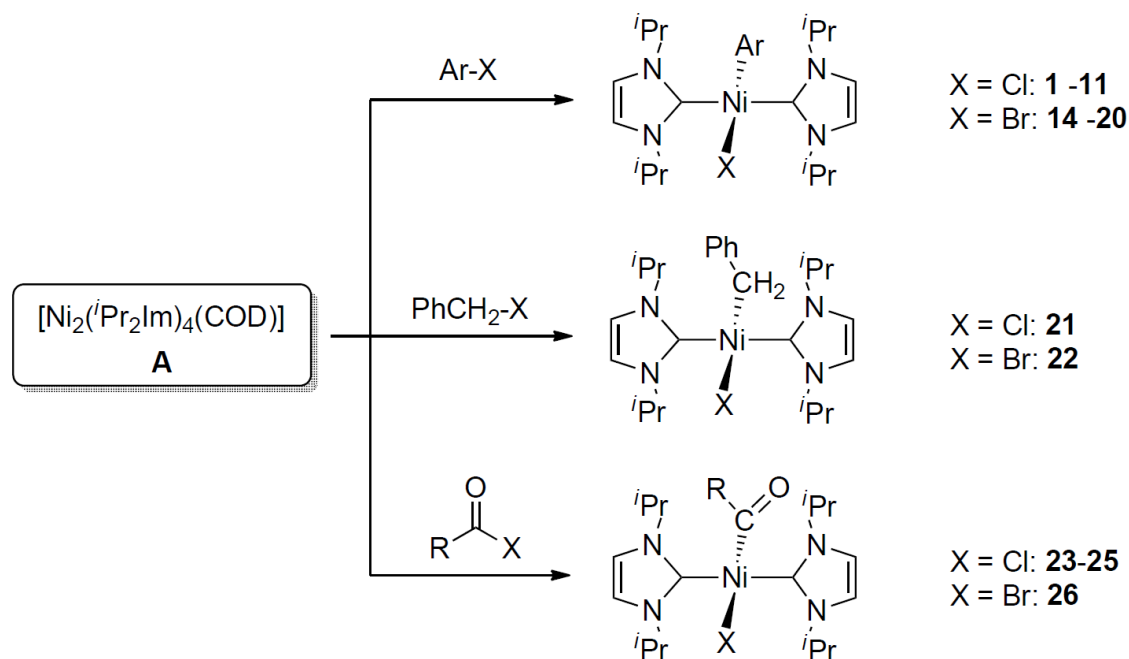
### Teil 1: Stöchiometrische und katalytische Aktivierungsreaktionen von Kohlenstoff-Halogen-Verbindungen

Im ersten Teil wurden Kohlenstoff-Halogen-Bindungsaktivierungen von Aryl-, Alkyl- und Carbonsäure-Halogeniden untersucht. Dazu wurden durch stöchiometrische Reaktionen von  $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** mit verschiedenen Halogen-Verbindungen die Produkte einer oxidativen Addition der C-X-Bindung an das  $\{\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\}$ -Komplexfragment dargestellt. Eine Übersicht zu diesen stöchiometrischen Reaktionen ist in Schema 92 dargestellt. Neben einer eingehenden spektroskopischen Charakterisierung der synthetisierten Organyl-Halogenido-Komplexe des Typs *trans*- $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{X})(\text{R})]$  konnten von einer Mehrzahl dieser Verbindungen Einkristall-Strukturanalysen angefertigt werden.

Die Reaktionen von **A** mit verschiedenen Arylhalogeniden zeigten eine chemoselektive C-X-Bindungsaktivierung, die eine Vielzahl von funktionellen Gruppen toleriert und für elektronenreiche und -arme Arylchloride bzw. -bromide beobachtet wurde. Fluorbenzol und  $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** hingegen konnten weder bei hohen Temperaturen, noch durch Bestrahlung mit UV-Licht zur Reaktion gebracht werden. Bei der Reaktion von **A** mit Iodbenzol konnte die Bildung von elementarem Nickel beobachtet werden.

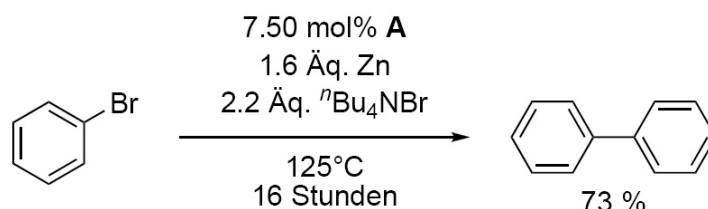
Während **A** mit Arylchloriden selektiv über einen breiten Temperaturbereich zu Produkten einer Insertion des Komplexfragments  $\{\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\}$  in die C-Cl-Bindung reagiert, führen stöchiometrische Reaktionen von **A** mit Arylbromiden (Ar-Br) bei

Raumtemperatur zur Bildung von Produktgemischen aus den entsprechenden Aryl-Bromo-Komplexen  $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{Br})(\text{Ar})]$ , den entsprechenden Bis(aryl)-Komplexen  $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{Ar})_2]$  und dem Bis(bromo)-Komplex  $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{Br})_2]$  **13**. Eine selektive Bildung der Aryl-Bromo-Komplexe **14** - **20** konnte durch Durchführungen der Reaktionen bei tiefen Temperaturen und hohen Verdünnungen erreicht werden.



**Schema 92:** Darstellung von Produkten einer Kohlenstoff-Halogen-Bindungsaktivierung. Für die Reaktionen mit Arylhalogeniden (obere Gleichung): X = Cl und Ar = Ph **1**, 4-Me(O)C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **2**, 4-H(O)C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **3**, 4-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **4**, 4-H<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **5**, 4-F<sub>3</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **6**, 4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **7**, 3-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **8**, 2-Cl-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N **9**, 4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **10**, F<sub>5</sub>C<sub>6</sub> **11**; für X = Br und Ar = Ph **14**, 4-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **15**, 4-Me(O)C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **16**, 4-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **17**, 4-MeS-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **18**, 4-Me<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **19**, 2-C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N **20**; für die Reaktionen mit Benzylhalogeniden (mittlere Gleichung): X = Cl **21** und X = Br **22**; für die Reaktionen mit Carbonsäurehalogeniden (untere Gleichung): X = Cl und R = Ph **23**, 4-<sup>t</sup>Bu-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **24** und C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> **25** und X = Br und R = Ph **26**.

Die beobachtete Reaktivität von **A** gegenüber Arylbromiden bei hohen Temperaturen war Anlass zur Untersuchung der katalytischen Aktivität von **A** in der reduktiven Ullmann-Homokupplung von Brombenzol. Die Untersuchungen zur Optimierung der Reaktionsbedingungen zeigten eine moderate katalytische Aktivität des Nickel-Komplexes **A** (vgl. Schema 93).



**Schema 93:** Ullmann-Homokupplungsreaktion von Brombenzol.

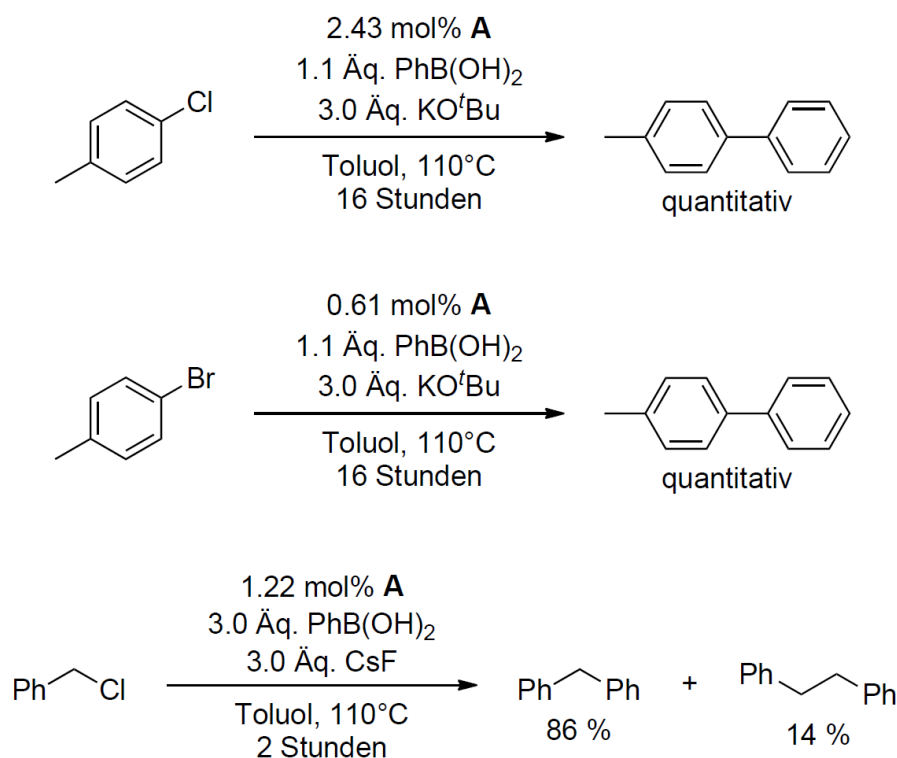
Es konnte gezeigt werden, dass der Nickel(0)-Komplex **A** ein effizienter Katalysator in Suzuki-Miyaura Kreuzkupplungsreaktionen von Arylchloriden und -bromiden, sowie Benzylchlorid mit Phenylboronsäure ist (siehe Schema 94). Die Untersuchungen zum Einsatz von Komplex **A** als Katalysator in Kreuzkupplungsreaktionen von Arylchloriden zeigten, dass **A** eine katalytische Aktivität aufweist, welche vergleichbar mit verschiedenen, in der Literatur bekannten Nickel-Katalysatoren ist. Das untersuchte System besitzt dabei den entscheidenden Vorteil, dass kein zusätzlicher Ligand zugegeben werden muss um eine effektive Katalyse zu gewährleisten.

Die für diese Reaktionen optimierten Reaktionsbedingungen waren ebenfalls für die Suzuki-Miyaura-Kupplungsreaktion von 4-Bromtoluol mit Phenylboronsäure geeignet (siehe Schema 94). Die katalytische Aktivität von **A** in dieser Kreuzkupplungsreaktion ist im Vergleich mit anderen Nickel-Katalysatoren präzedenzlos.

Durch Kreuzkupplungsreaktionen von Benzylchlorid mit Phenylboronsäure in Gegenwart von verschiedenen Basen konnte gezeigt werden, dass Cäsiumfluorid die am besten geeignete Base für diese Reaktion darstellt (siehe Schema 94). Die-



se Umsetzungen führten zur Bildung eines vergleichsweise hohen Anteils des Homo-Kupplungsproduktes 1,2-Diphenylethan, welcher durch den Einsatz eines Überschusses an Phenylboronsäure auf 14 % reduziert werden konnte. Berichte über den Einsatz von NHC-stabilisierten Nickel-Komplexen als Katalysatoren für Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungen von Alkylhalogeniden sind in der gegenwärtigen Literatur bislang unbekannt.

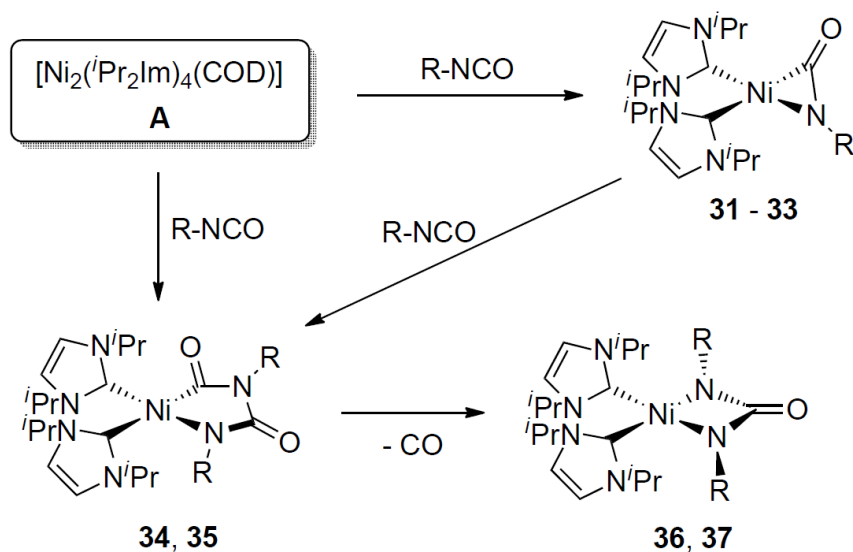


**Schema 94:** Suzuki-Miyaura Kreuzkupplungsreaktionen von Arylhalogeniden und Benzylchlorid.

## Teil 2: Stöchiometrische und katalytische Aktivierungsreaktionen von Heteroallen-Verbindungen

Organische Isocyanate reagieren mit  $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** im stöchiometrischen Verhältnis zwei zu eins zu *side on* koordinierten Komplexen des Typs  $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2-$

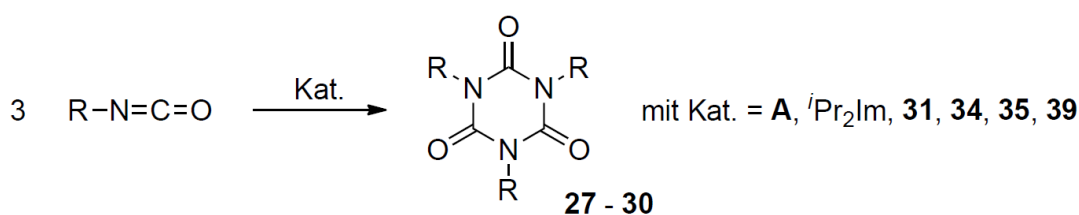
OC=NR]) und im Verhältnis vier zu eins zu heterozyklischen Nickela-5-Ringen des Typs  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\kappa^2\text{-N,C-N}(\text{R})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R})\text{C}(\text{O}))]$  (siehe Schema 95). Diese Di(isocyanat)-Komplexe sind, abhängig vom Substituenten am Stickstoffatom des Heterozyklus, thermolabil. Der 4-Fluorophenyl-substituierte Komplex **35** reagiert bei Raumtemperatur in Lösung unter CO-Extrusion zum Ureato-Komplex des Typs  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\kappa^2\text{-N,N-NRC}(\text{O})\text{N})]$  **36**. Die Verbindungen **31** bis **36** wurden in guten Ausbeuten isoliert und eingehend mit spektroskopischen Methoden charakterisiert. Für jeden Verbindungstyp konnte von jeweils einem Vertreter eine Strukturanalyse angefertigt werden. Der Di(isocyanat)-Komplex **34** ist dabei der dritte Vertreter von derartigen Metalla-Heterozyklen, die strukturell charakterisiert wurden und die Harnstoff-Verbindungen **36** und **37** sind die ersten Beispiele von strukturell charakterisierten Ureato-Komplexen des Nickels.



**Schema 95:** Übersicht zur Reaktivität von  $[\text{Ni}_2(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** gegenüber organischen Isocyanaten (für  $\text{R} = 4\text{-F-C}_6\text{H}_4$  **31**,  $4\text{-Me-C}_6\text{H}_4$  **32**, Cy **33**,  $\text{CH}_2\text{Ph}$  **34**,  $4\text{-F-C}_6\text{H}_4$  **35**,  $4\text{-F-C}_6\text{H}_4$  **36** und  $4\text{-Me-C}_6\text{H}_4$  **37**).

Sowohl **A**, als auch die dargestellten Isocyanat- und Di(isocyanat)-Komplexe sind katalytisch aktiv in der Zyklotrimerisierungsreaktion organischer Isocyanate

zu 1,3,5-trisubstituierten Isocyanuraten. Reaktionen verschiedener Isocyanate in Gegenwart des NHC-stabilisierten Nickel-Komplexes **A** liefern innerhalb von 16 Stunden bei Raumtemperatur und geringen Katalysatorkonzentrationen von 0.68 bis 0.78 mol% einen quantitativen Umsatz zu den korrespondierenden Zyklotrimeren, welche in Ausbeuten von 97 - 99 % isoliert werden konnten (siehe Schema 96). Durch Reaktionen mit hohen Katalysatorbestückungen konnten nach Abschluss der Katalyse NMR-spektroskopisch das Vorliegen von Di(isocyanat)-Komplexen nachgewiesen werden.



**Schema 96:** Zyklotrimerisierungsreaktion organischer Isocyanate (für R = CH<sub>2</sub>Ph **27**, Ph **28**, 4-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **29**, 4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **30**).

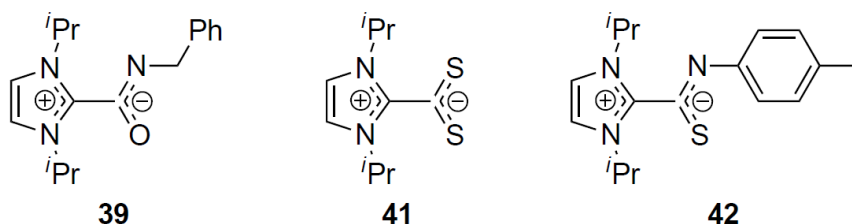
NMR-Zeitverlaufsexperimente, welche zur kinetischen Untersuchung der Zyklotrimerisierungsreaktionen von Benzylisocyanat und 4-Fluorophenylisocyanat durchgeführt wurden, belegen für die Zyklotrimerisierungen einen Reaktionsverlauf erster Ordnung. Das Nickel-Bis(carben)-Komplexfragment {Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>} weist im Falle der Trimerisierung von Benzylisocyanat, im Rahmen der Standardabweichung, dieselbe katalytische Aktivität wie das NHC {<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im} selbst auf. Darüberhinaus war die Umsatzfrequenz für die Metall-freie, {<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im}-katalysierte Zyklotrimerisierung von 4-Fluorophenylisocyanat in etwa viermal so hoch wie die Umsatzfrequenz pro {Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>}-Komplexfragment.

Vermutlich wird also die Trimerisierung von Isocyanaten in Gegenwart von **A** in diesem Falle durch das N-Heterocyclische Carben katalysiert, welches im Laufe der Reaktion von **A** oder einem der Folgeprodukte abgespalten wird. Diese Vermutung konnte durch quantenmechanische Berechnungen, welche ein Dissoziations-

Gleichgewicht bei Raumtemperatur belegen, gestützt werden.

Neben den kinetischen Untersuchungen der NHC-katalysierten Reaktionen konnte durch die stöchiometrische Umsetzung des Carbens mit Benzylisocyanat das zwitterionische Addukt **39** erhalten werden (siehe Schema 97). Das vollständig mittels spektroskopischer und strukturanalytischer Methoden charakterisierte Addukt **39** zeigt ebenfalls eine katalytische Aktivität, die der des NHCs ähnelt. Das Addukt ist seinerseits der Ruhezustand der NHC-vermittelten Katalyse. Die Bildung von Di(isocyanat)- oder Tri(isocyanat)-NHC-Addukten konnte nicht beobachtet werden.

Während eine Nickel-NHC-Dissoziationsreaktion in Gegenwart von organischen Iso-cyanaten nicht experimentell nachgewiesen werden konnte, wurde in Umsetzungen von **A** mit einem Überschuss der Thioheteroallene Kohlenstoffdisulfid bzw. *p*-Tolylisothiocyanat die Spaltung der Nickel-Carben-Bindung unter Bildung der entsprechenden NHC-Heteroallen-Addukte **41** und **42** beobachtet (siehe Schema 97).



Schema 97:  $\{i\text{Pr}_2\text{Im}\}$ -Heteroallen-Addukte.

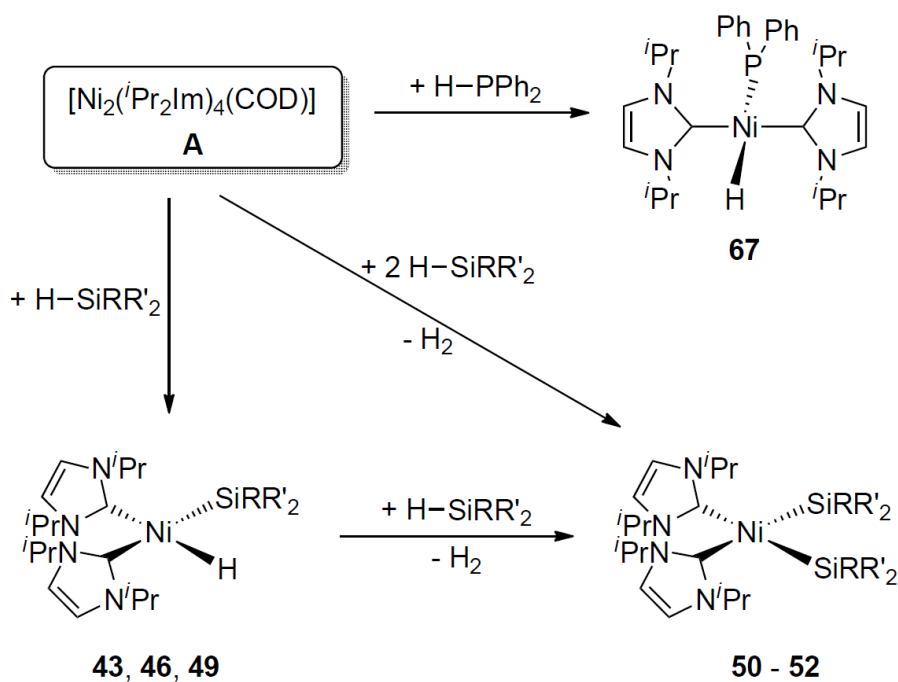
Beide Addukte wurden alternativ durch direkte Reaktionen von  $\{i\text{Pr}_2\text{Im}\}$  mit den entsprechenden Thioheteroallen synthetisiert und anschließend vollständig charakterisiert. Im Falle der stöchiometrischen Reaktion von **A** mit  $\text{CS}_2$  wurde die Bildung des Komplexes  $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{S}=\text{CS})]$  **40** beobachtet. Der Komplex stellt vermutlich die erste Zwischenstufe auf dem Wege der Nickel-Kohlenstoff-Bindungsspaltung dar.

### Teil 3: Stöchiometrische und katalytische Aktivierungsreaktionen von Element-Wasserstoff-Bindungen

Stöchiometrische Reaktionen von **A** mit Hydrosilanen ( $\text{HSiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ ) führen je nach Stöchiometrie und sterischem Bedarf der Silane zu Hydrido-Silyl-Komplexen des Typs  $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{H})(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)]$  oder zu Bis(silyl)-Komplexen des Typs  $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2]$  (siehe Schema 98).

Diese Verbindungen zeichnen sich durch ein außergewöhnliches, dynamisches Verhalten in Lösung aus. Durch NMR-spektroskopische Experimente bei variablen Temperaturen konnten irreversible *cis-trans*-Isomerisierungsreaktionen und reversible  $\sigma$ -Rotationsprozesse beobachtet und untersucht werden. Die Strukturanalysen der Verbindungen belegen für beide Verbindungstypen *cis*-konfigurierte Komplexe, die im Falle der Hydrido-Silyl-Komplexe bemerkenswert kurze Si-H-Abstände und im Falle der Bis(silyl)-Komplexe kurze Si-Si-Abstände aufweisen. Eine umfassende Untersuchung der Bindungsverhältnisse der *cis*-konfigurierten Hydrido-Silyl-Verbindungen erfolgt derzeit in einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe um Prof. Dr. Wolfgang Scherer, da diese Verbindungen spektroskopische und strukturelle Charakteristika zwischen  $\sigma$ -Komplexen und Produkten einer oxidativen Addition mit starken sekundären Wechselwirkungen zwischen den Silizium- und Wasserstoffatomen aufweisen.

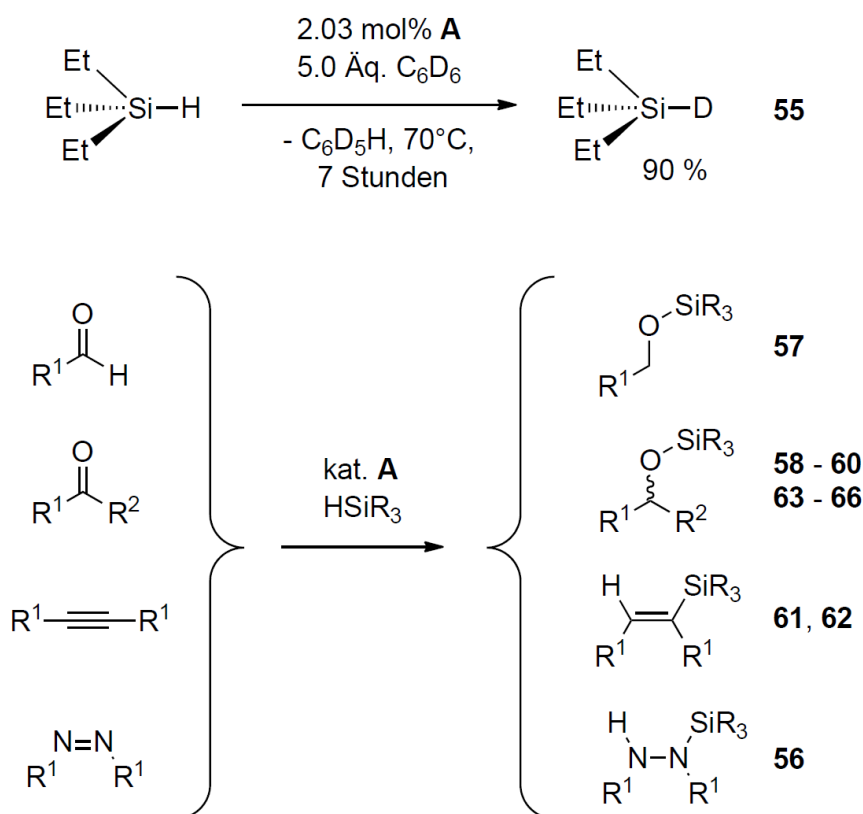
Die Hydrido-Silyl-Komplexe reagieren mit *deutero*-Benzol unter H-D-Isotopenaustausch zu den entsprechenden Deuterido-Komplexen. Diese für Nickel-Komplexe ungewöhnliche Reaktivität konnte in einer katalytischen H-D-Isotopenaustauschreaktion zwischen Triethylsilan ( $\text{HSiEt}_3$ ) und  $\text{C}_6\text{D}_6$  unter Bildung von  $\text{DSiEt}_3$  genutzt werden. Eine Übersicht zur katalytischen Anwendung der stöchiometrisch beobachteten Si-H-Aktivierung in katalytischen Prozessen ist in Schema 99 dargestellt.



**Schema 98:** Übersicht zur Reaktivität von  $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** gegenüber Element-Wasserstoff-Verbindungen (für  $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $\text{R}' = \text{Me}$  **43**;  $\text{R} = \text{R}' = \text{Ph}$  **46**;  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{R}' = \text{Ph}$  **49**;  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{R}' = \text{Ph}$  **50**;  $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $\text{R}' = \text{H}$  **51** und  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{R}' = \text{H}$  **52**).

In Experimenten zur Transferdeuterierung von  $\text{C}_6\text{D}_6$  auf andere Substrate (Toluol, *p*-Xylol und Cyclohexan) in Gegenwart von **A** und katalytischen Mengen Triethylsilan wurde ein Wasserstoff-Deuterium-Austausch an verschiedenen Positionen der Substrate beobachtet. Obwohl **A** in diesen Reaktionen eine geringe katalytische Aktivität aufweist, zeigen sie, dass der Deuterium-Transfer nicht auf Silylprotonen beschränkt ist, sondern mit verschiedenen Protonen, welche an aromatische und aliphatische Kohlenstoffatome gebunden sind, stattfinden kann.

Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass der dinukleare Nickel(0)-Komplex **A** ein effektiver Katalysator für Hydrosilylierungsreaktionen von Aldehyden, Ketonen, Alkinen und Azoverbindungen ist. Die **A**-katalysierten Hydrosilylierungsreaktionen die mit Triethylsilan in *deutero*-Benzol durchgeführt wurden, zeigten für manche Substrate eine partielle Deuterium-Übertragung auf die entsprechende Mehrfach-Bindung.



**Schema 99:** H-D-Isotopenaustausch (oben) und Hydrosilylierungsreaktionen (unten).

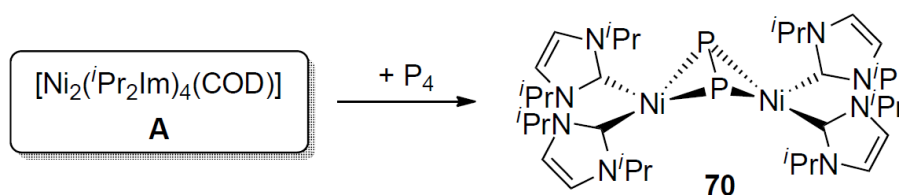
Zu mechanistischen Untersuchungen der Hydrosilylierungsreaktionen wurden Keton-Komplexe des Typs  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-O}=\text{CR}_2)]$  (für  $\text{R} = \text{Me}$  **68** und  $\text{R} = \text{Ph}$  **69**) dargestellt und eingehend charakterisiert. Diese Verbindungen zeigen ihrerseits unter photolytischen Bedingungen C-C-Bindungsaktivierungs- und Decarbonylierungsreaktionen der jeweiligen Keton-Liganden.

Der Komplex **A** ist ebenfalls befähigt zur Aktivierung von P-H-Bindungen von Hydrophosphanen. Der Komplex  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{PPh}_2)(\text{H})]$  **67** wurde durch eine Umsetzung von **A** mit Diphenylphosphan dargestellt und eingehend mittels spektroskopischen und strukturanalytischen Methoden untersucht (siehe Schema 98). Im Gegensatz zu den beschriebenen Hydrido-Silyl-Komplexen, weist dieser Komplex eine *trans*-Konfiguration auf. Der Komplex ist einer der wenigen strukturell

untersuchten Phosphanido-Komplexe des Nickels und das erste Beispiel eines strukturell charakterisierten Hydrido-Phosphanido-Komplexes des Nickels. Berichte über stöchiometrische P-H-Aktivierungen durch Nickel-Komplexe im Sinne einer oxidativen Addition der P-H-Bindung an ein Nickelatom sind bislang unbekannt. Erste Versuche diese Reaktivität von **A** in katalytischen Transformationen, wie der Dehydrokupplung oder Hydrophosphanierungsreaktionen zu nutzen, waren bisher erfolglos.

#### Teil 4: Aktivierung von weißem Phosphor

Weißer Phosphor reagiert mit  $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** zu dem dinuklearen Komplex  $[\{\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\}_2(\mu_2, \eta^{2:2}\text{-P}_2)]$  **70**, welcher in einer guten Ausbeute isoliert wurde (siehe Schema 100). Die Charakterisierung der Verbindung wurde mittels spektroskopischer Methoden und der Anfertigung einer Einkristall-Strukturanalyse durchgeführt.



**Schema 100:** Darstellung von  $[\{\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\}_2(\mu_2, \eta^{2:2}\text{-P}_2)]$  **70**.

Die Strukturanalyse belegt die Bildung einer Verbindung, welche aus zwei Nickel-Bis(carben)-Komplexfragmenten besteht, die über eine  $\text{P}_2$ -Hantel verbrückt sind. Die Diphosphoreinheit weist aufgrund des P-P-Bindungsabstandes einen deutlichen Mehrfachbindungscharakter auf und der Ni-Ni-Abstand erlaubt es eine Nickel-Nickel-Bindung auszuschließen. Dieses Strukturmotiv ist bislang nur für einen weiteren Nickel-Komplex ( $[\{\text{Ni}(\text{depe})\}_2(\mu_2, \eta^{2:2}\text{-P}_2)]$  mit  $\text{depe} = 1,2\text{-Bis}(\text{diethylphosphino})\text{ethan}$ ), der durch die Reaktion von  $[\text{Ni}(\text{depe})(\text{Cl})_2]$  mit  $\text{HP}(\text{SiMe}_3)_2$  synthetisiert wurde, in der Literatur beschrieben.



## 7 Summary

The present work is concerned with investigations of element-element bond activation reactions of the dinuclear NHC-ligated nickel(0)-complex  $[\text{Ni}_2(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** with inert substrates, which are themselves important compounds for catalytic transformations. This work is divided into four parts.

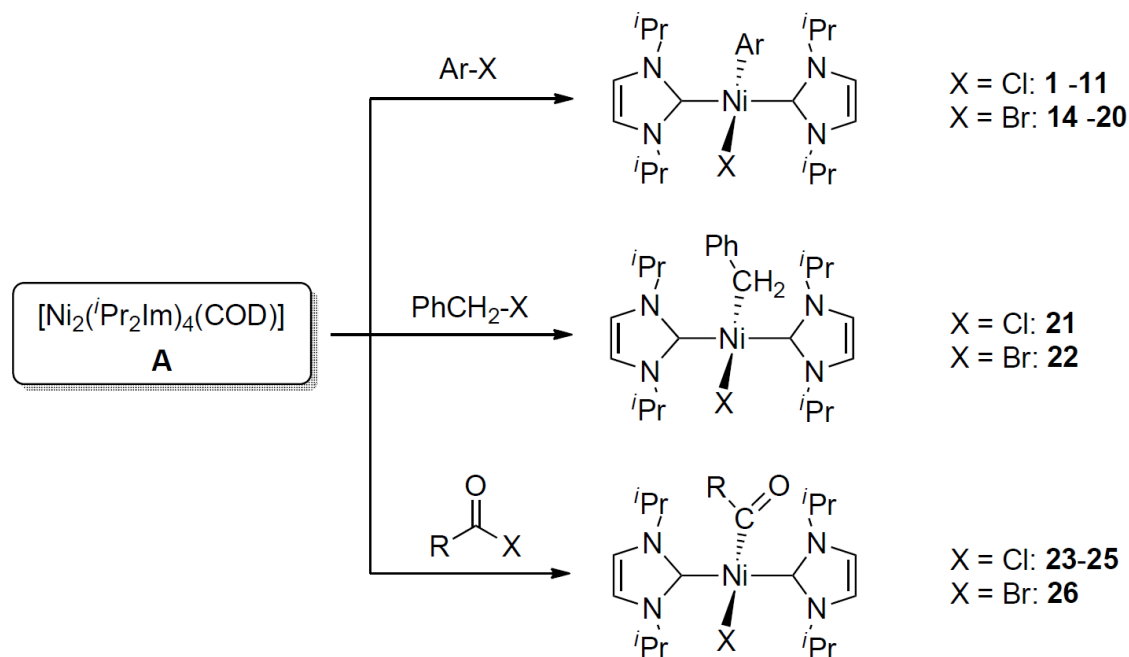
### Part 1: Stoichiometric und catalytic activation of carbon-halide compounds

In the first part carbon halide bond activation reactions of aryl-, alkyl and carboxylic acid halides were investigated. Stoichiometric reactions of  $[\text{Ni}_2(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** with different carbon halides yield the products of oxidative addition to the  $\{\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2\}$  complex fragment. An overview of these stoichiometric C-X bond cleavage reactions is given in Scheme 1. Beside an extensive characterization by spectroscopic methods, most of the corresponding organyl halide complexes of the type *trans*- $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{X})(\text{R})]$  were structurally characterized by means of X-ray diffraction.

The reactions of **A** with different aryl halides proceed smoothly and show chemoselective activations of the C-X bonds. These reactions tolerate a variety of functional groups and have been observed for a variety of substrates, ranging from activated to deactivated aryl chlorides and -bromides, respectively. However, efforts to react fluorobenzene with  $[\text{Ni}_2(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** at elevated temperatures or photolytic conditions failed and the reaction of **A** with iodobenzene affords elemental nickel.

While reactions of **A** with aryl chlorides yield over a broad range of temperatures the C-Cl activation products selectively, stoichiometric reactions of **A** with aryl bromides (Ar-Br), performed at room temperature, afford mixtures of the corresponding aryl bromo complexes  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Br})(\text{Ar})]$ , the corresponding bis(aryl) complexes and  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Ar})_2]$  the bis(bromo) complex  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Br})_2]$  **13**. However, reactions which were performed at low temperatures and high dilutions, allowed us to isolate the aryl bromo complexes *trans*- $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Br})(\text{Ar})]$  **14 - 20** without any impurities.

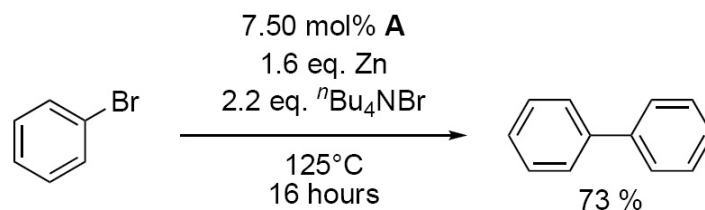
On the occasion of the reactivity of **A** towards aryl bromides at room temperature, the activity of **A** as catalyst for reductive homo-coupling was evaluated. Investigations towards the optimization of the reaction conditions revealed a moderate catalytic activity of the nickel complex **A** in this transformation (see Scheme 2).



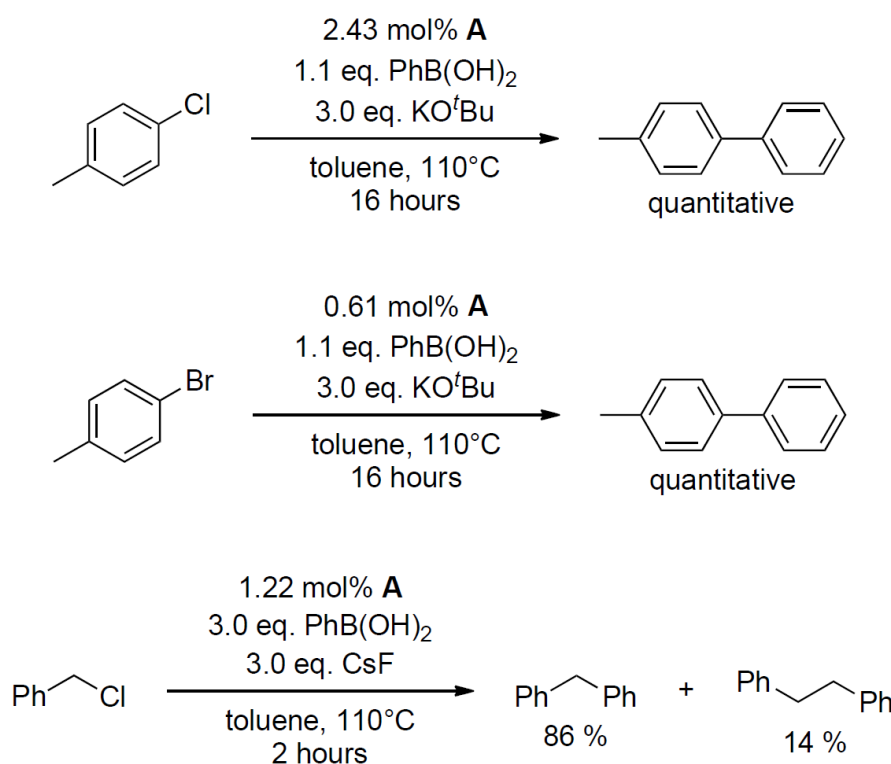
**Scheme 1:** Synthesis of products of carbon-halide bond activation. For the reactions with aryl halides (upper equation) X = Cl and Ar = Ph **1**, 4-Me(O)C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **2**, 4-H(O)C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **3**, 4-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **4**, 4-H<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **5**, 4-F<sub>3</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **6**, 4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **7**, 3-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **8**, 2-Cl-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N **9**, 4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **10**, F<sub>5</sub>C<sub>6</sub> **11**; for X = Br and Ar = Ph **14**, 4-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **15**, 4-Me(O)C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **16**, 4-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **17**, 4-MeS-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **18**, 4-Me<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **19**, 2-C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N **20**; for the reactions with benzyl halides (middle equation) X = Cl **21** and X = Br **22**; for the reactions with carboxylic acid halides (lower equation): X = Cl: and R = Ph **23**, 4-<sup>t</sup>Bu-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **24** and C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> **25** and X = Br and R = Ph **26**.

Furthermore, it was shown that **A** efficiently catalyzes the Suzuki Miyaura cross coupling reactions of aryl chlorides and - bromides with phenylboronic acid, respectively (see Scheme 3). The catalytic activity of **A** in Suzuki Miyaura reactions of aryl chlorides compares well with other nickel based catalysts reported so far, with the

crucial advantage that no further ligand has to be added to ensure efficient catalysis.



**Scheme 2:** Ullmann-type homo coupling reaction of bromobenzene.



**Scheme 3:** Suzuki-Miyaura cross coupling reactions of aryl halides and benzyl chloride.

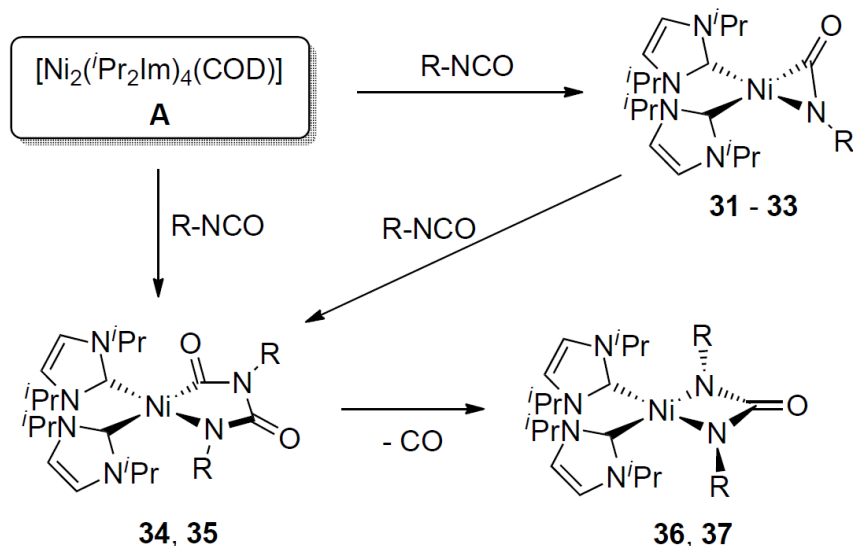
The optimized reaction conditions for Suzuki Miyaura reactions of aryl chlorides were perfectly suitable for the cross coupling of 4-bromotoluene with phenylboronic acid (see Scheme 3). Complex **A** revealed an unprecedented catalytic efficiency (for

nickel catalyst) for this reaction.

The variation of bases in cross coupling reactions of benzyl chloride revealed cesium fluoride as the base of choice among the bases tested (see scheme 3). However, the reaction proved to be unselective, since the cross coupling product diphenylmethane was formed along with high amounts of the homo coupling product 1,2-diphenylethane. A higher ratio of cross coupling to homo-coupling product (86 % to 14 %, respectively) will be achieved if an excess of phenylboronic acid is used. The application of NHC-stabilized nickel complexes as catalysts in Suzuki Miyaura reactions of alkyl halides have not been reported so far.

## Part 2: Stoichiometric und catalytic activation of heteroallenes

Reactions of organic isocyanates with dinuclear complex **A** in a rigorous stoichiometric ratio of two to one, respectively, lead to the formations *side on* coordinated complexes of the type  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-OC=NR})]$  (see Scheme 4). If analogous reactions are performed in a ratio of four to one or with a slight excess of the isocyanate, five-membered nickela-heterocycles of the type  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\kappa^2\text{-N,C-N}(\text{R})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R})\text{C}(\text{O}))]$  can be obtained. These di(isocyanate) complexes are partially thermolabile, depending on the substituents at the nitrogen of the heterocycle. The 4-fluorophenyl substituted complex **35** reacts in solution at room temperature with evolution of carbon monoxide to the corresponding ureato complex of the type  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\kappa^2\text{-N,N-NRC}(\text{O})\text{N})]$  **36**. The compounds **31** to **36** were isolated in good to excellent yields and extensively characterized by spectroscopic methods. One example each of these three types of complexes was additionally characterized by X-ray crystal structure determination. The di(isocyanate) complex  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\kappa^2\text{-N,C-N}(\text{PhCH}_2)\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{PhCH}_2)\text{C}(\text{O}))]$  **34** is the third metal complex of this type which has been structurally characterized and complexes **36** and **37** are the first examples of structurally characterized ureato complexes of nickel.

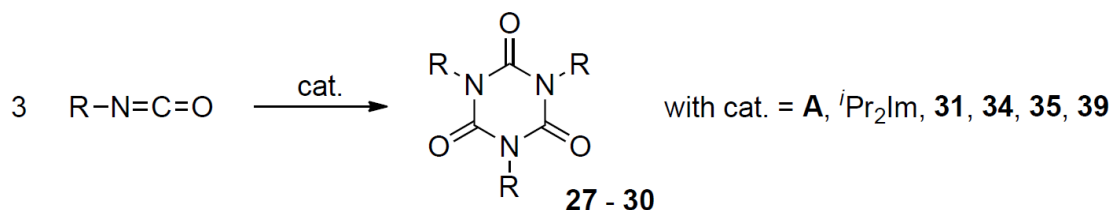


**Scheme 4:** Overview of the reactivity of  $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** towards organic isocyanates (for  $\text{R} = 4\text{-F-C}_6\text{H}_4$  **31**,  $4\text{-Me-C}_6\text{H}_4$  **32**,  $\text{Cy}$  **33**,  $\text{CH}_2\text{Ph}$  **34**,  $4\text{-F-C}_6\text{H}_4$  **35**,  $4\text{-F-C}_6\text{H}_4$  **36** and  $4\text{-Me-C}_6\text{H}_4$  **37**).

Complex **A**, as well as the synthesized isocyanate and di(isocyanate) complexes are active catalysts in the cyclotrimerization reactions of organic isocyanates to 1,3,5-trisubstituted isocyanurates. Reactions of different organic isocyanates in the presence of the NHC-ligated nickel complex **A** yield in 16 hours at room temperature and low catalyst loadings of 0.68 to 0.78 mol% a quantitative conversion to the cyclotrimers, which have isolated in yields of 97 to 99 % (see Scheme 5). Reactions which have been performed with relatively high catalyst loadings allowed us to identify the di(isocyanate) complexes as resting states of the catalysis.

Time dependent NMR experiments, which were performed to study the kinetics of the cyclotrimerization reactions of benzyl- and 4-fluorophenyl isocyanate, revealed a first order dependence on the concentration of the isocyanates for these reactions. The nickel bis(carbene) fragment  $\{\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\}$  exhibits within the limits of the standard deviations the same catalytic activity in the trimerization of benzyl isocyanate as the NHC  $\{\text{iPr}_2\text{Im}\}$ , itself. In addition, the turnover frequency (= TOF) of  $\{\text{iPr}_2\text{Im}\}$  was shown to be about four times higher than for the nickel complex fragment in the

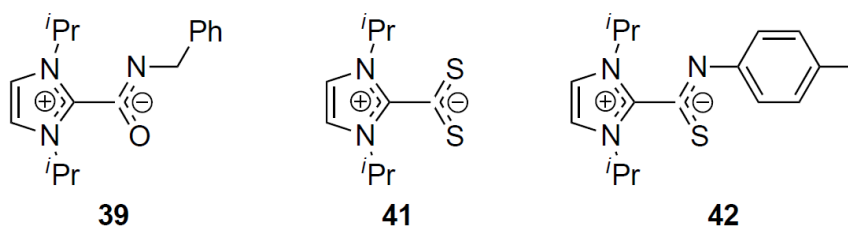
reaction of 4-fluorophenyl isocyanate.



**Scheme 5:** Cyclotrimerization reactions of organic isocyanates (for R = CH<sub>2</sub>Ph **27**, Ph **28**, 4-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **29**, 4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **30**).

The cyclotrimerization of isocyanates in the presence of **A** is presumably catalyzed by the NHC, which is split off from **A** or a daughter element during the reaction. This assumption is confirmed by computational studies, which revealed the existence of a dissociation equilibrium at room temperature.

Beside the kinetic investigations of the NHC-catalyzed reactions, the NHC-isocyanate adduct **39** (see Scheme 6) was synthesized by a reaction of {*i*Pr<sub>2</sub>Im} with benzyl isocyanate. The catalytic activity of the spectroscopically and structurally characterized, zwitterionic adduct **39** is similar to the activity of {*i*Pr<sub>2</sub>Im} in the cyclotrimerization. Compound **39** was found to be the resting state of the NHC-catalyzed trimerization of benzyl isocyanate. The formation of di(isocyanate)- or tri(isocyanate) adducts was not observed.



**Scheme 6:** Adducts of {*i*Pr<sub>2</sub>Im} with heteroallenes.

Although a nickel-NHC dissociation has not been observed experimentally in

the presence of isocyanates, a cleavage of the metal carbene bond occurs under formation of the corresponding NHC adducts in reactions of **A** with an excess of the thio-heteroallenes carbon disulfide and *p*-tolylisothiocyanate, respectively (see Scheme 6).

Both adducts, **41** and **42**, have been alternatively synthesized and completely characterized by direct reactions of  $\{i\text{Pr}_2\text{Im}\}$  with the heteroallenes. In the case of a stoichiometric reaction of **A** with  $\text{CS}_2$  the complex  $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{S}=\text{CS})]$  **40** was obtained. The formation of this complex is probably the first step in the degradation sequence of the nickel-NHC bond.

### Part 3: Stoichiometric and catalytic activation of element-hydrogen bonds

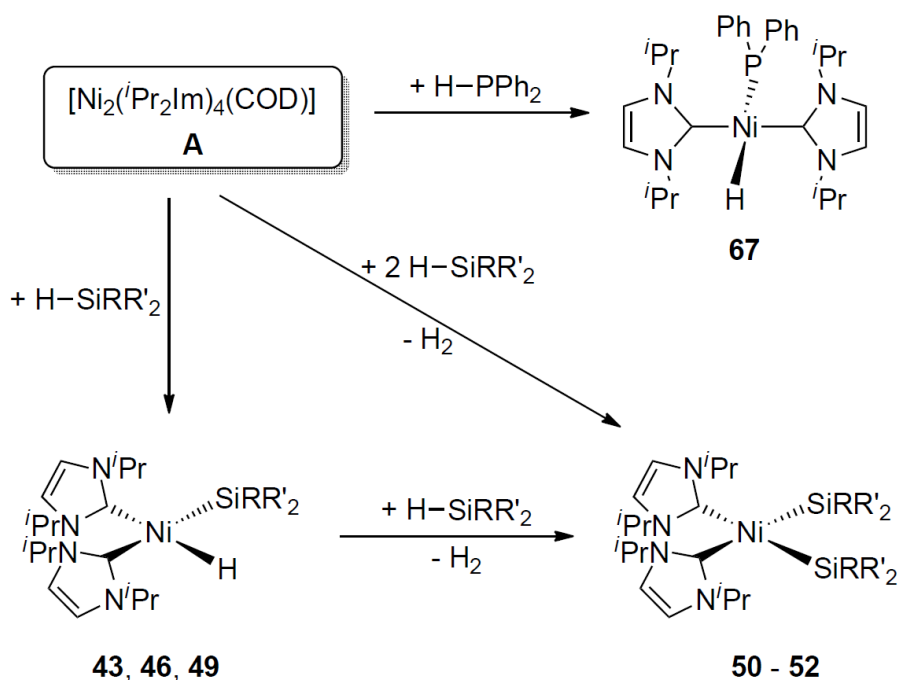
The treatment of  $[\text{Ni}_2(i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** with hydrosilanes of the type  $\text{HSiRR}'_2$  affords hydrido silyl complexes of the type  $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{SiRR}'_2)(\text{H})]$  or bis(silyl) complexes of the type  $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{SiRR}'_2)_2]$ , depending on the stoichiometry and the steric demand of the hydrosilane used (see Scheme 7).

These compounds show remarkable dynamic behavior in solution. Irreversible *cis-trans* isomerization and reversible  $\sigma$  rotation processes have been observed and extensively studied by NMR experiments at variable temperatures. Crystal structure determinations confirm a *cis* arrangement of the NHC ligands for both type of complexes in the solid state, whereas the hydrido silyl complexes show significantly short silicon-hydrogen distances and the bis(silyl) complexes feature remarkably short silicon-silicon distances.

At present, a detailed, ongoing study of the bonding situations in the *cis* configured hydrido silyl complexes is performed in cooperation with Prof. Wolfgang Scherer, since these complexes show spectroscopic and structural characteristics between  $\sigma$  complexes and products of oxidative addition with strong secondary silicon-hydrogen interactions.

The hydrido silyl complexes react with *deutero*-benzene with H-D exchange to the

corresponding deuterido complexes. This reactivity, which is quite uncommon for nickel complexes, was applied in a catalytic H-D isotope exchange reaction of  $C_6D_6$  and  $HSiEt_3$  under formation of  $DSiEt_3$ . Scheme 7 gives an overview of the catalytic applications of the Si-H activation reactions.



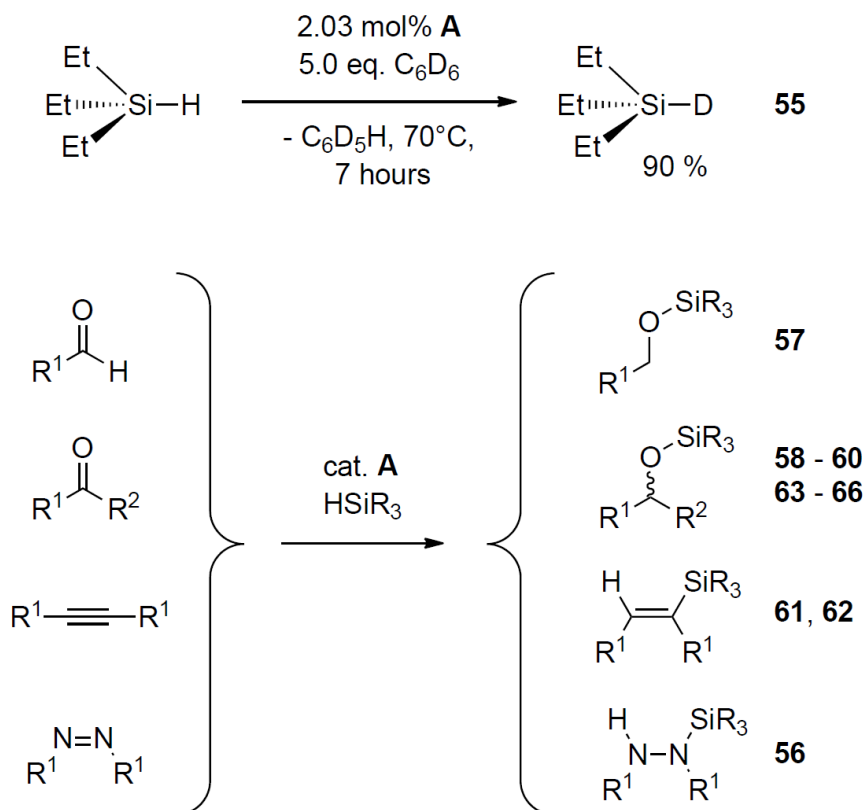
**Scheme 7:** Overview of the reactivity of  $[Ni_2(iPr_2Im)_4(COD)]$  **A** towards substrates featuring element hydrogen bonds (for  $R = Ph$ ,  $R' = Me$  **43**;  $R = R' = Ph$  **46**;  $R = H$ ,  $R' = Ph$  **49**;  $R = H$ ,  $R' = Ph$  **50**;  $R = Ph$ ,  $R' = H$  **51** und  $R = Me$ ,  $R' = H$  **52**).

H-D transfer reactions from  $C_6D_6$  to other substrates (toluene, *p*-xylene and cyclohexane) in the presence of **A** and catalytic amounts of triethylsilane show a rather unselective deuterium transfer to all positions of the substrates. Though these reactions are not catalytically effective, they show that the transfer is not limited to silyl protons but rather to aromatic- and aliphatic carbon bonded hydrogen atoms.

Complex **A** is furthermore an efficient catalyst for hydrosilylation of aldehydes, ketones, alkynes and azo compounds. The **A** catalyzed hydrosilylation reactions, which have been performed with triethylsilane in *deutero*-benzene, show, depending



on the unsaturated substrate, a partial deuterium transfer to the corresponding multiple bond.



**Scheme 8:** H/D-Isotope exchange reaction (above) and hydrosilylation reactions (below).

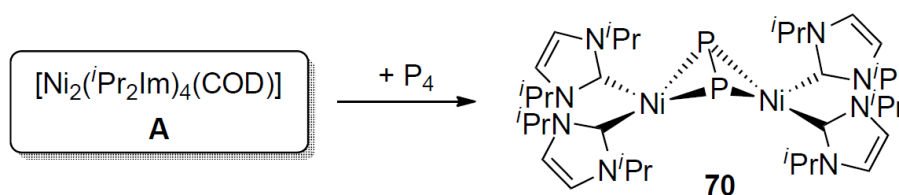
Ketone complexes of the type  $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-O=CR}_2)]$  (for R = Me **68** and R = Ph **69**) have been synthesized and characterized in detail to study the mechanistic aspects of the hydrosilylation reactions. These compounds show C-C bond activation and decarbonylation reactions of the respective ketone ligand under photolytic conditions.

Complex **A** is also qualified to activate P-H bonds of hydrophosphines. The hydrido phosphanido complex  $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{PPh}_2)(\text{H})]$  **67** was obtained from a facile oxidative addition reaction of diphenylphosphine to **A**. The resulting complex **67** was completely characterized, by means of spectroscopic methods and crystal structure

determination. In contrast to the hydrido silyl complexes, complex **67** features a *trans* arrangement of the NHC ligands. This compound is one of rare examples of structurally characterized phosphanido nickel complexes and the first example of a hydrido phosphanido complex of nickel. Reports on P-H bond activation by nickel complexes, in the sense of oxidative addition of the P-H bond to a nickel center, are so far unknown in the actual literature. First efforts to utilize this reactivity of the NHC-nickel complex towards hydrophosphines in catalytic transformations, such as dehydrocoupling or hydrophosphination, have so far not met success.

#### Part 4: Activation of white phosphorus

White phosphorus reacts readily with **A** to form the dinuclear complex  $[\{\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\}_2(\mu_2, \eta^{2:2}\text{-P}_2)]$  **70**, which was isolated in a good yield (see Scheme 9). The characterization of this compound has been performed by spectroscopy and X-ray structure determination.



**Scheme 9:** Synthesis of  $[\{\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\}_2(\mu_2, \eta^{2:2}\text{-P}_2)]$  **70**.

The crystal structure analysis confirms the formation a complex containing two nickel bis(carbene) fragments, which are bridged by a  $\text{P}_2$  unit. The  $\text{P}_2$  bridge shows obviously multiple bond character, based on the P-P distance and the Ni-Ni distance allows us to exclude the presence of a nickel-nickel bond. This butterfly structure motif is so far only known for one other example in the case of nickel. However, this compound  $[\{\text{Ni}(\text{depe})\}_2(\mu_2, \eta^{2:2}\text{-P}_2)]$  (with *depe* = 1,2-bis(diethylphosphino)ethane) has not been obtained from a reaction of a suitable nickel precursor with white phos-

phorus but has been synthesized in a reaction of  $[\text{Ni}(\text{depe})(\text{Cl})_2]$  with  $\text{HP}(\text{SiMe}_3)_2$ .

## 8 Anhang

### 8.1 Liste der nummerierten Verbindungen

- A  $[\text{Ni}_2(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$
- B  $[\text{Ni}_2(\textit{n}\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$
- C  $[\text{Ni}_2(\text{Me}\textit{i}\text{PrIm})_4(\text{COD})]$
- D  $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_3]$
- 1  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(\text{Ph})]$
- 2  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(4\text{-Me}(\text{O})\text{C-C}_6\text{H}_4)]$
- 3  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(4\text{-H}(\text{O})\text{C-C}_6\text{H}_4)]$
- 4  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)]$
- 5  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(4\text{-H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4)]$
- 6  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(4\text{-F}_3\text{C-C}_6\text{H}_4)]$
- 7  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)]$
- 8  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(3\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)]$
- 9  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(2\text{-Cl-C}_5\text{H}_3\text{N})]$
- 10  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)]$
- 11  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(\text{F}_5\text{C}_6)]$
- 12  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})_2]$
- 13  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Br})_2]$
- 14  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Br})(\text{Ph})]$
- 15  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Br})(4\text{-Me-C}_6\text{H}_4)]$
- 16  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Br})(4\text{-Me}(\text{O})\text{C-C}_6\text{H}_4)]$
- 17  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Br})(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)]$
- 18  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Br})(4\text{-MeS-C}_6\text{H}_4)]$
- 19  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Br})(4\text{-Me}_2\text{N-C}_6\text{H}_4)]$
- 20  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Br})(2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})]$

- 21  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Ph})]$
- 22  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Br})(\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Ph})]$
- 23  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(\underline{\text{C}}(\text{O})\text{Ph})]$
- 24  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(\underline{\text{C}}(\text{O})(4\text{-}\textit{t}\text{Bu-C}_6\text{H}_4))]$
- 25  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Cl})(\underline{\text{C}}(\text{O})\text{C}_6\text{F}_5)]$
- 26  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{Br})(\underline{\text{C}}(\text{O})\text{Ph})]$
- 27 1,3,5-Tribenzylisocyanurat
- 28 1,3,5-Triphenylisocyanurat
- 29 1,3,5-Tris(4-tolyl)isocyanurat
- 30 1,3,5-Tris(4-fluorophenyl)isocyanurat
- 31  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-OC=N}(4\text{-FC}_6\text{H}_4))]$
- 32  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-OC=N}(4\text{-MeC}_6\text{H}_4))]$
- 33  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-OC=NCy})]$
- 34  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\kappa^2\text{-N,C-N}(\text{PhCH}_2)\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{PhCH}_2)\underline{\text{C}}(\text{O}))]$
- 35  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\kappa^2\text{-N,C-N}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{O})\text{N}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)\underline{\text{C}}(\text{O}))]$
- 36  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\kappa^2\text{-N,N-N}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{O})\underline{\text{N}}(4\text{-FC}_6\text{H}_4))]$
- 37  $\{[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\kappa^2\text{-N,N-N}(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{O})\underline{\text{N}}(4\text{-MeC}_6\text{H}_4))]\cdot\{(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)\text{HNC}(\text{O})\text{NH}(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)\}\cdot 1.8(\text{C}_7\text{H}_8)]\}$
- 38  $\{(4\text{-FC}_6\text{H}_4)\text{HNC}(\text{O})\text{NH}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)\}$
- 39 N-benzyl-1,3-di-*iso*-propyl-imidazolinium-2-carbimidat  
 $\{(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\text{PhCH}_2\text{NCO}\}$
- 40  $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-S=CS})]$
- 41 1,3-Di-*iso*-propyl-imidazolinium-2-carbodithiolat  $\{(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})\cdot\underline{\text{CS}}_2\}$
- 42 1,3-Di-*iso*-propyl-*N-p*-tolyl-imidazolinium-2-carbimidothioat  
 $\{(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})\cdot 4\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{NCS}\}$
- 43 *cis*- $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{SiMePh}_2)(\text{H})]$
- 44 *cis*- $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{SiMePh}_2)(\text{D})]$
- 45 *trans*- $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{SiMePh}_2)(\text{D})]$

- 46 *cis*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiPh<sub>3</sub>)(H)]  
47 *cis*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiPh<sub>3</sub>)(D)]  
48 *trans*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiPh<sub>3</sub>)(D)]  
49 [Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiH<sub>2</sub>Ph)(H)]  
50 *cis*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>]  
51 *cis*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiHPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]  
52 *cis*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]  
53 1,1,2,2-Tetraphenyldisilan {Ph<sub>2</sub>HSiSiHPh<sub>2</sub>}  
54 *trans*-[Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(SiHPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]  
55 DSiEt<sub>3</sub>  
56 1,2-Diphenyl-1-(triethylsilyl)-hydrazin {(Ph)(H)N-N(Ph)(SiEt<sub>3</sub>)}  
57 Benzyltriethylsilylether {PhCH<sub>2</sub>OSiEt<sub>3</sub>}  
58 Dimethylmethoxytriethylsilan {Me<sub>2</sub>HCOSiEt<sub>3</sub>}  
59 Triethyl(1-phenylethoxy)silan {PhMeHCOSiEt<sub>3</sub>}  
60 Diphenylmethoxytriethylsilan {Ph<sub>2</sub>HCOSiEt<sub>3</sub>}  
61 Triethyl-[(1E)-1-methyl-1-propen-1-yl]-silan {E-(Me)(H)C=C(Me)(SiEt<sub>3</sub>)}  
62 (E)-(1,2-diphenylethenyl)-triethyl-silan {E-(Ph)(H)C=C(Ph)(SiEt<sub>3</sub>)}  
63 Dimethylmethoxydiphenylmethylsilan {Me<sub>2</sub>HCOSiMePh<sub>2</sub>}  
64 Dimethylmethoxyphenyldimethylsilan {Me<sub>2</sub>HCOSiMe<sub>2</sub>Ph}  
65 Dimethylmethoxydiphenylsilan {Me<sub>2</sub>HCOSiHPh<sub>2</sub>}  
66 Dimethylmethoxyphenylsilan {Me<sub>2</sub>HCOSiH<sub>2</sub>Ph}  
67 [Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>)(H)]  
68 [Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-O=CMe<sub>2</sub>)]  
69 [Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-O=CPh<sub>2</sub>)]  
70 [{Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>,η<sup>2:2</sup>-P<sub>2</sub>)

## 8.2 Verwendete Abkürzungen: Verbindungen und Substituenten

Me	Methyl	-CH <sub>3</sub>
Et	Ethyl	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
<sup>i</sup> Pr	<i>iso</i> -Propyl	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -Butyl	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
Ph	Phenyl	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
Mes	Mesityl	-C <sub>9</sub> H <sub>11</sub>
DIP	2,6-Di- <i>iso</i> -propylphenyl	-C <sub>12</sub> H <sub>17</sub>
Cy	Cyclohexyl	-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>
Ad	Adamantyl	-C <sub>10</sub> H <sub>15</sub>
Ar <sub>F</sub>	poly- oder perfluorierter Arylsubstituent	
9-BBN	9-Borabicyclo[3.3.1]nonan	
THF	Tetrahydrofuran	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O
THT	Tetrahydrothiophen	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> S
DME	1,2-Dimethoxyethan	H <sub>3</sub> CO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>
Et <sub>2</sub> O	Diethylether	H <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub> (O)CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
DMSO	Dimethylsulfoxid	H <sub>3</sub> CS(O)CH <sub>3</sub>
Bmim	1- <sup>n</sup> Butyl-3-methyl-imidazolium	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>
Kat	Katalysator	
R, R', R''	Organischer Rest	
Ar	Organischer Arylrest	
M	Übergangs-Metall	
m	Hauptgruppen-Metall-Verbindungsfragment	

## 8.3 Verwendete Abkürzungen: Carben-Liganden

Bemerkung: Zu den freien NHCs korrespondierende Imidazolium- bzw. Imidazolidinium-Chloride werden als HCl-Addukt dargestellt (z. B. H<sub>2</sub>DIP<sub>2</sub>Im·HCl)

Ad <sub>2</sub> Im	1,3-Di(adamantyl)imidazolin-2-yliden
Cy <sub>2</sub> Im	1,3-Di(cyclohexyl)imidazolin-2-yliden
DIP <sub>2</sub> Im	1,3-Bis-(2,6-di- <i>iso</i> -propylphenyl)imidazolin-2-yliden
H <sub>2</sub> Im	Imidazolin-2-yliden
H <sub>2</sub> DIP <sub>2</sub> Im	1,3-Bis(2,6-di- <i>iso</i> -propylphenyl)imidazolidin-2-yliden
H <sub>2</sub> Mes <sub>2</sub> Im	1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolidin-2-yliden
<sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> Im	1,3-Di- <i>iso</i> -propyl-imidazolin-2-yliden
Me <sup>i</sup> PrIm	1-Methyl-3- <i>iso</i> -propyl-imidazolin-2-yliden
Mes <sub>2</sub> Im	1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolin-2-yliden
Me <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> Im	1,3,4,5-Tetramethyl-imidazolin-2-yliden
Me <sub>2</sub> <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> Im	1,3-Di- <i>iso</i> -propyl-4,5-dimethyl-imidazolin-2-yliden
Me <sub>2</sub> Im	1,3-Dimethyl-imidazolin-2-yliden
<sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> Im	1,3-Di- <i>iso</i> -propyl-imidazolin-2-yliden
<sup>n</sup> Pr <sub>2</sub> Im	1,3-Di- <i>n</i> -propyl-imidazolin-2-yliden
<i>p</i> -Tol <sub>2</sub> Im	1,3-Bis(4-methylphenyl)imidazolin-2-yliden
<sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> Im	1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-imidazolin-2-yliden

#### 8.4 Verwendete Abkürzungen: Phosphan-Liganden

dcpe	1,2-Bis(dicyclohexylphospino)ethan
depe	1,2-Bis(diethylphosphino)ethan
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen
dppp	1,3-Bis(diphenylphosphino)propan
dtbpe	1,2-Bis(di- <i>tert</i> -butylphosphino)ethan

#### 8.5 Verwendete Abkürzungen: Sonstige Liganden

acac	Acetylacetonat
------	----------------



bipy	2,2'-Bipyridin
cinnamyl	(2E)-3-phenylprop-2-en-1-Radikal
COD	1,5-Cyclooctadien
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
<sup>i</sup> Pr <sub>4</sub> C <sub>5</sub> H	Tetra- <i>iso</i> -propyl-cyclopentadienyl
dba	Dibenzylidenaceton
o-phen	2,2'-Phenanthrolin
Ph-BIAN	Bis(phenylimino)acenaphthen
py	Pyridin
tmeda	Tetramethylethylenediamin

## 8.6 Verwendete Abkürzungen: Analytik

NMR	Kernmagnetische Resonanz
IR	Infrarot
EI	Elektronenstoßionisation
MS	Massenspektroskopie
GC	Gaschromatographie
H <sub>p</sub>	<i>para</i> -Wasserstoffatom
H <sub>m</sub>	<i>meta</i> -Wasserstoffatom
H <sub>o</sub>	<i>ortho</i> -Wasserstoffatom
C <sub>p</sub>	<i>para</i> -Kohlenstoffatom
C <sub>m</sub>	<i>meta</i> -Kohlenstoffatom
C <sub>o</sub>	<i>ortho</i> -Kohlenstoffatom
C <sub>i</sub>	<i>ipso</i> -Kohlenstoffatom
C <sub>tert</sub>	tertiäres-Kohlenstoffatom
C <sub>quart</sub>	quartäres-Kohlenstoffatom
δ	chemische Verschiebung
ν <sub>max</sub>	Energie

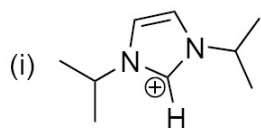
s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
quart	Quartett
quint	Quintett
sext	Sextett
sept	Septett
m	Multiplett
vw	sehr schwach
w	schwach
m	mittel
s	stark
vs	sehr stark
br	breit
$\nu_{=ij}$	Streckschwingung der Atome i und j
$\nu_{=CH}$	C-H-Streckschwingung von C-Atomen mit C-C-Doppelbindung
$\nu_{CH}$	C-H-Streckschwingung von Alkanen
$\gamma$	Gerüstschwingungen
$\delta$	Deformationsschwingungen
ip	Schwingungen in der Ebene (in plane)
oop	Schwingungen aus der Ebene (out of plane)
sy	symmetrisch
as	antisymmetrisch

### 8.7 Verwendete Abkürzungen: Sonstiges

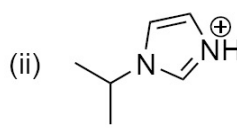
Äq.	Äquivalente
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital

r.t.	Raumtemperatur
K	Gleichgewichtskonstante
H	Enthalpie
S	Entropie
G	Freie Enthalpie
$\Delta$	Reaktions...
c(i)	Konzentration
$\nu$ (i)	stöchiometrischer Koeffizient

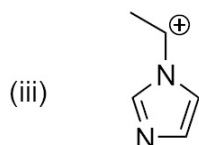
## 8.8 Häufig detektierte Fragmente bei der Massenspektrometrie mit berechnetem Isotopenmuster



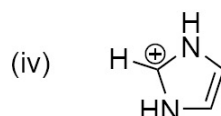
Summenformel:  $C_9H_{17}N_2^+$   
m/z: 153 (100.0%), 154 (10.5%).



Summenformel:  $C_9H_{17}N_2^+$   
m/z: 111 (100.0%), 112 (6.6%).



Summenformel:  $C_5H_7N_2^+$   
m/z: 95 (100.0%), 96 (6.1%).



Summenformel:  $C_3H_5N_2^+$   
m/z: 69 (100.0%), 70 (3.3%).

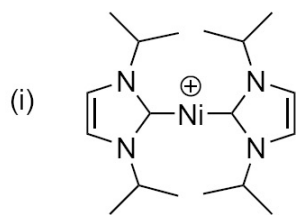


Summenformel:  $C_3H_7^+$   
m/z: 43 (100.0%), 44 (3.3%).

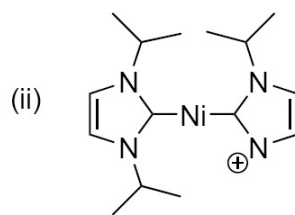


Summenformel:  $C_3H_5^+$   
m/z: 41 (100.0%), 42 (3.2%).

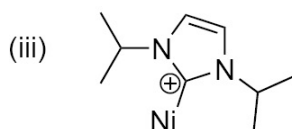
**Schema 101:** CHN-Fragmente: (i) 153 [ ${}^iPr_2ImH$ ] $^+$ , (ii) 111 [ ${}^iPrHImH$ ] $^+$ , (iii) 95 [ $CH_3CHImH$ ] $^+$ , (iv) 69 [ $H_2ImH$ ] $^+$ , (v) 43 [ $C_3H_8$ ] $^+$ , (vi) 41 [ $C_3H_5$ ] $^+$ .



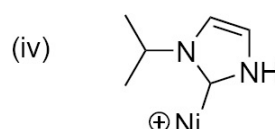
Summenformel:  $C_{18}H_{32}N_4Ni$   
 m/z: 362 (100.0%), 364 (38.5%),  
 363 (21.3%), 365 (7.7%).



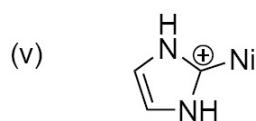
Summenformel:  $C_{15}H_{25}N_4Ni^+$   
 m/z: 319 (100.0%), 321 (38.8%),  
 320 (16.5%), 322 (8.6%).



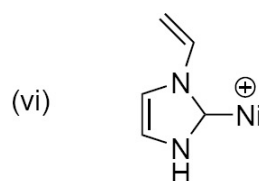
Summenformel:  $C_9H_{16}N_2Ni^+$   
 m/z: 210 (100.0%), 212 (38.5%).



Summenformel:  $C_6H_{10}N_2Ni^+$   
 m/z: 168 (100.0%), 170 (38.6%).

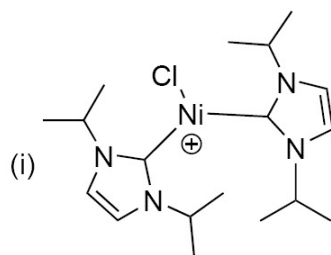


Summenformel:  $C_3H_4N_2Ni^+$   
 m/z: 126 (100.0%), 128 (38.5%).

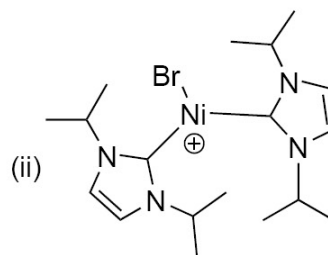


Summenformel:  $C_5H_6N_2Ni^+$   
 m/z: 152 (100.0%), 154 (38.5%).

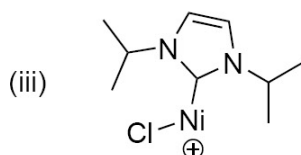
**Schema 102:** Ni-CHN-Fragmente: (i) 362  $[Ni(iPr_2Im)_2]^+$ , (ii) 319  $[Ni(iPr_2Im)(iPrIm)]^+$ , (iii) 210  $[Ni(iPr_2Im)]^+$ , (iv) 168  $[Ni(iPrHIm)]^+$ , (v) 126  $[Ni(H_2Im)]^+$ , (vi) 152  $[Ni(CH_2CHHIm)]^+$ .



Summenformel:  $C_{18}H_{32}ClNi_4^+$   
 m/z: 397 (100,0%); 399 (70,5%);  
 398 (19,8%); 401 (17,9%);  
 400 (14,0%); 402 (4,2%).



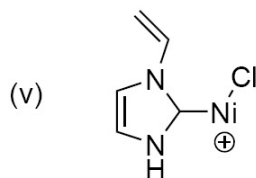
Summenformel:  $C_{18}H_{32}BrNi_4^+$   
 m/z: 443 (100,0%); 441 (73,6%);  
 445 (31,8%); 444 (19,9%);  
 442 (14,6%); 446 (7,8%).



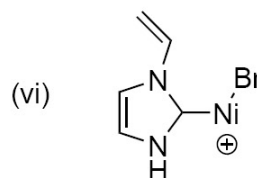
Summenformel:  $C_9H_{16}ClNi_2^+$   
 m/z: 245 (100,0%); 247 (70,5%);  
 249 (17,9%); 246 (9,9%).



Summenformel:  $C_9H_{16}BrNi_2^+$   
 m/z: 291 (100,0%); 289 (73,6%);  
 293 (31,7%); 290 (7,3%).



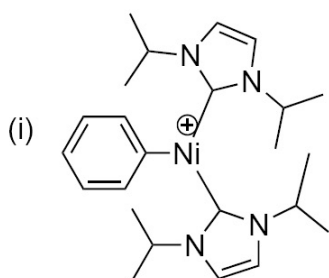
Summenformel:  $C_5H_6ClNi_2^+$   
 m/z: 187 (100,0%); 189 (70,5%);  
 191 (17,7%); 188 (5,5%).



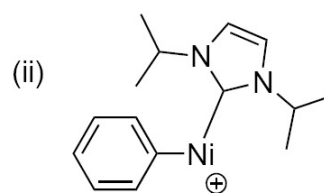
Summenformel:  $C_5H_6BrNi_2^+$   
 m/z: 233 (100,0%); 231 (73,6%);  
 235 (31,5%); 234 (5,5%).

**Schema 103:** Ni-CHN-Fragmente bei Reaktionsprodukten von **A** mit Chloriden bzw.

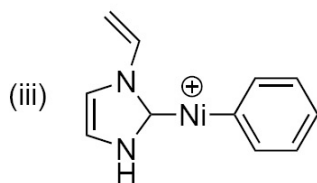
Bromiden: (i) 397  $[Ni(iPr_2Im)_2(Cl)]^+$ , (ii) 443  $[Ni(iPr_2Im)_2(Br)]^+$ , (iii) 245  $[Ni(iPr_2Im)(Cl)]^+$ , (iv) 291  $[Ni(iPr_2Im)(Br)]^+$ , (v) 187  $[Ni(CH_2CHHIm)(Cl)]^+$ , (vi) 233  $[Ni(CH_2CHHIm)(Br)]^+$ .



Summenformel:  $C_{24}H_{37}N_4Ni^+$   
 m/z: 439 (100.0%), 441 (38.5%),  
 440 (26.4%), 442 (10.2%).



Summenformel:  $C_{15}H_{21}N_2Ni^+$   
 m/z: 287 (100.0%), 289 (38.5%),  
 288 (16.5%), 290 (8.2%).



Summenformel:  $C_{11}H_{11}N_2Ni^+$   
 m/z: 229 (100.0%), 231 (38.5%),  
 230 (12.0%), 233 (5.4%).

**Schema 104:** Ni-CHN-Fragmente bei Reaktionsprodukten von **A** mit Phenylverbindungen: (i) 439  $[Ni(iPr_2Im)_2(Ph)]^+$ , (ii) 287  $[Ni(iPr_2Im)(Ph)]^+$ , (iii) 229  $[Ni(CH_2CHHIm)(Ph)]^+$ .

## 8.9 Kinetische Berechnungen

### 8.9.1 Verwendete Abkürzungen

$t$  = Zeit,  $c_0$  = Anfangskonzentration,  $c_t$  = Konzentration zum Zeitpunkt  $t$ ,  $c_{Kat}$  = Konzentration des Katalysators,  $k$  = Geschwindigkeitskonstante,  $\sigma_k$  = Fehler der Geschwindigkeitskonstante,  $\tau_{1/2}$  = Halbwertszeit,  $\sigma_\tau$  = Fehler der Halbwertszeit, TOF = Umsatzfrequenz (turnoverfrequency),  $\sigma_{TOF}$  = Fehler der Umsatzfrequenz. Tiefgestellte Indizes beziehen sich auf die Daten die ausgewertet wurden, d. h. für die Zahl 50 wurden die Daten bis zu einem Umsatz von 50 % zur kinetischen Analyse verwendet.

### 8.9.2 $[\text{Ni}_2(\textit{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ A-katalysierte Zyklotrimerisierung von Benzylisocyanat ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , $23^\circ\text{C}$ , 0.26 mol%).

Aus linearem Fit<sup>[774]</sup> der Auftragung von  $\ln(c_0/c_t)$  gegen die Reaktionszeit, nach Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung (vgl. Abbildung 24) folgt:

$$k = 0.351145 \text{ h}^{-1}$$

$$\sigma_k = 0.005040 \text{ h}^{-1}$$

Somit gilt für die Halbwertszeit:

$$\tau_{1/2} = \ln 2/k = 1.97396 \text{ h} = 7106.26 \text{ sec}$$

Fehlerabschätzung der Halbwertszeit:

$$\sigma_\tau = \ln 2/(k - \sigma_k) - \ln 2/k = 103.49 \text{ sec}$$

Der dinukleare Komplex  $[\text{Ni}_2(\textit{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  A liefert zwei katalytisch aktive  $\{\text{Ni}_2(\textit{Pr}_2\text{Im})_2\}$ -Komplexfragmente. Es gilt für die Umsatzfrequenz:



$$\begin{aligned}
 \text{TOF} &= \text{Umsatz} \cdot (c_{\text{Kat}} \cdot t)^{-1} \\
 &= 50 \% \cdot (2 \cdot 0.26 \% \cdot \tau_{1/2})^{-1} \\
 &= 50 \% \cdot k \cdot (0.52 \% \cdot \ln 2)^{-1} \\
 &= 48.7111 \text{ h}^{-1} = 0.01353 \text{ sec}^{-1}
 \end{aligned}$$

Fehlerabschätzung der Umsatzfrequenz:

$$\begin{aligned}
 \sigma_{\text{TOF}} &= 50 \% \cdot \sigma_k \cdot (0.52 \% \cdot \ln 2)^{-1} \\
 &= 0.6992 \text{ h}^{-1} = 0.00019 \text{ sec}^{-1}
 \end{aligned}$$

### 8.9.3 $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ A-katalysierte Zyklotrimerisierung von 4-Fluorophenylisocyanat ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , $23^\circ\text{C}$ , 0.25 mol%).

In Abbildung 27 ist das Umsatz-Reaktionszeit-Diagramm und die lineare Auftragung von  $\ln(c_0/c_t)$  gegen die Reaktionszeit für das Experiment dargestellt. Die Auftragung von  $\ln(c_0/c_t)$  gegen die Reaktionszeit ergibt für diese Untersuchung keine Gerade. Deshalb wurde für die lineare Auftragung eine Gerade für den Bereich unter 50 % Umsatz gefittet, welche gut mit den beobachteten Werten übereinstimmt (rote Gerade in Abbildung 27). Im Vergleich dazu wurde ebenfalls eine Gerade mit den Messwerten bis zu einem Umsatz von 90 % gefittet, welche eine geringere Steigung besitzt (blaue Gerade in Abbildung 27).

Aus linearem Fit<sup>[774]</sup> der Auftragung von  $\ln(c_0/c_t)$  gegen die Reaktionszeit, nach Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung (vgl. Abbildung 27) folgt:

$$\begin{aligned}
 \text{für die Daten bis 50 \% Umsatz:} \quad k_{50} &= 0.1586 \text{ h}^{-1} \\
 \sigma_{k,50} &= 0.0077 \text{ h}^{-1} \\
 \text{für die Daten bis 90 \% Umsatz:} \quad k_{90} &= 0.0880 \text{ h}^{-1} \\
 \sigma_{k,90} &= 0.0046 \text{ h}^{-1}
 \end{aligned}$$

**Auswertung der Daten bis 50 % Umsatz:**

Somit gilt für die Halbwertszeit:

$$\tau_{1/2} = \ln 2 / k_{50} = 4.36986 \text{ h} = 15731.50 \text{ sec}$$

Fehlerabschätzung der Halbwertszeit:

$$\sigma_{\tau} = \ln 2 / (k_{50} - \sigma_{k,50}) - \ln 2 / k_{50} = 797.15 \text{ sec}$$

Der dinukleare Komplex  $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$  **A** liefert zwei katalytisch aktive  $\{\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\}$ -Komplexfragmente. Es gilt für die Umsatzfrequenz:

$$\begin{aligned} \text{TOF}_{50} &= \text{Umsatz} \cdot (c_{\text{Kat}} \cdot t)^{-1} \\ &= 50 \% \cdot (2 \cdot 0.25 \% \cdot \tau_{1/2})^{-1} \\ &= 50 \% \cdot k \cdot (0.50 \% \cdot \ln 2)^{-1} \\ &= 22.884 \text{ h}^{-1} = 0.006357 \text{ sec}^{-1} \end{aligned}$$

Fehlerabschätzung der Umsatzfrequenz:

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{TOF}} &= 50 \% \cdot \sigma_k \cdot (0.50 \% \cdot \ln 2)^{-1} \\ &= 1.103662 \text{ h}^{-1} = 0.00031 \text{ sec}^{-1} \end{aligned}$$

#### 8.9.4 $\{\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im}\}$ -katalysierte Zyklotrimerisierungsreaktion von Benzylisocyanat ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , $23^\circ\text{C}$ , 0.25 mol%).

Aus linearem Fit<sup>[774]</sup> der Auftragung von  $\ln(c_0/c_t)$  gegen die Reaktionszeit, nach Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung (vgl. Abbildung 24) folgt:

$$\begin{aligned} k &= 0.163755 \text{ h}^{-1} \\ \sigma_k &= 0.001442 \text{ h}^{-1} \end{aligned}$$

Somit gilt für die Halbwertszeit:

$$\tau_{1/2} = \ln 2/k = 4.23283 \text{ h} = 15238.2 \text{ sec}$$

Fehlerabschätzung der Halbwertszeit:

$$\sigma_{\tau} = \ln 2/(k - \sigma_k) - \ln 2/k = 135.4 \text{ sec}$$

Es gilt für die Umsatzfrequenz:

$$\begin{aligned} \text{TOF} &= \text{Umsatz} \cdot (c_{Kat} \cdot t)^{-1} \\ &= 50 \% \cdot (0.24 \% \cdot \tau_{1/2})^{-1} \\ &= 50 \% \cdot k \cdot (0.24 \% \cdot \ln 2)^{-1} \\ &= 49.2184 \text{ h}^{-1} \\ &= 0.0136720 \text{ sec}^{-1} \end{aligned}$$

Fehlerabschätzung der Umsatzfrequenz:

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{TOF}} &= 50 \% \cdot \sigma_k \cdot (0.24 \% \cdot \ln 2)^{-1} \\ &= 0.433410 \text{ h}^{-1} \\ &= 0.0001204 \text{ sec}^{-1} \end{aligned}$$

### 8.9.5 $\{i\text{Pr}_2\text{Im}\}$ -katalysierte Zyklotrimerisierungsreaktion von 4-Fluorophenylisocyanat ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , $23^\circ\text{C}$ , $0.25 \text{ mol}\%$ ).

In Abbildung 28 ist das Umsatz-Reaktionszeit-Diagramm und die lineare Auftragung von  $\ln(c_0/c_t)$  gegen die Reaktionszeit für das Experiment dargestellt. Die Auftragung von  $\ln(c_0/c_t)$  gegen die Reaktionszeit ergibt für diese Untersuchung keine Gerade. Deshalb wurde für die lineare Auftragung eine Gerade für den Bereich unter 50 %

Umsatz gefittet, welche gut mit den beobachteten Werten übereinstimmt (rote Gerade in Abbildung 28). Im Vergleich dazu wurde ebenfalls eine Gerade mit den Messwerten bis zu einem Umsatz von 90 % gefittet, welche eine geringere Steigung besitzt (blaue Gerade in Abbildung 28).

Aus linearem Fit<sup>[774]</sup> der Auftragung von  $\ln(c_0/c_t)$  gegen die Reaktionszeit, nach Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung (vgl. Abbildung 28) folgt:

$$\begin{aligned} \text{für die Daten bis 50 \% Umsatz: } \quad k_{50} &= 0.31513 \text{ h}^{-1} \\ &\sigma_{k,50} = 0.01151 \text{ h}^{-1} \\ \text{für die Daten bis 90 \% Umsatz: } \quad k_{90} &= 0.20122 \text{ h}^{-1} \\ &\sigma_{k,90} = 0.00687 \text{ h}^{-1} \end{aligned}$$

#### Auswertung der Daten bis 50 % Umsatz:

Somit gilt für die Halbwertszeit:

$$\tau_{1/2} = \ln 2 / k_{50} = 2.19956 \text{ h} = 7918.41 \text{ sec}$$

Fehlerabschätzung der Halbwertszeit:

$$\sigma_{\tau} = \ln 2 / (k_{50} - \sigma_{k,50}) - \ln 2 / k_{50} = 300.18 \text{ sec}$$

Es gilt für die Umsatzfrequenz:

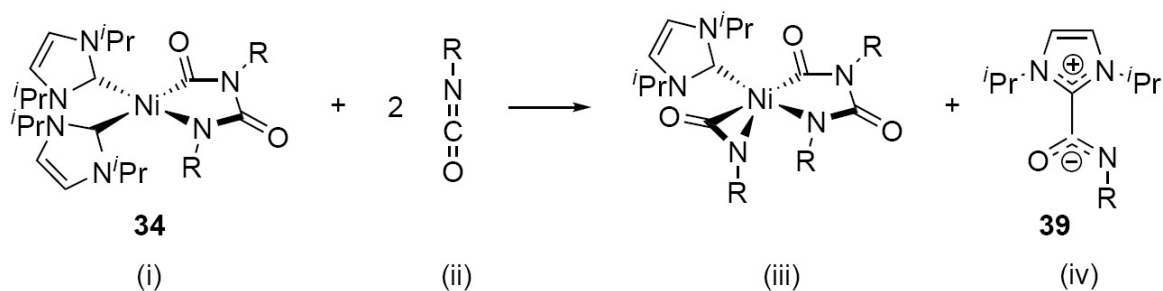
$$\begin{aligned} \text{TOF}_{50} &= \text{Umsatz} \cdot (c_{Kat} \cdot t)^{-1} \\ &= 50 \% \cdot (0.25 \% \cdot \tau_{1/2})^{-1} \\ &= 50 \% \cdot k \cdot (0.25 \% \cdot \ln 2)^{-1} \\ &= 90.927 \text{ h}^{-1} = 0.02526 \text{ sec}^{-1} \end{aligned}$$

Fehlerabschätzung der Umsatzfrequenz:

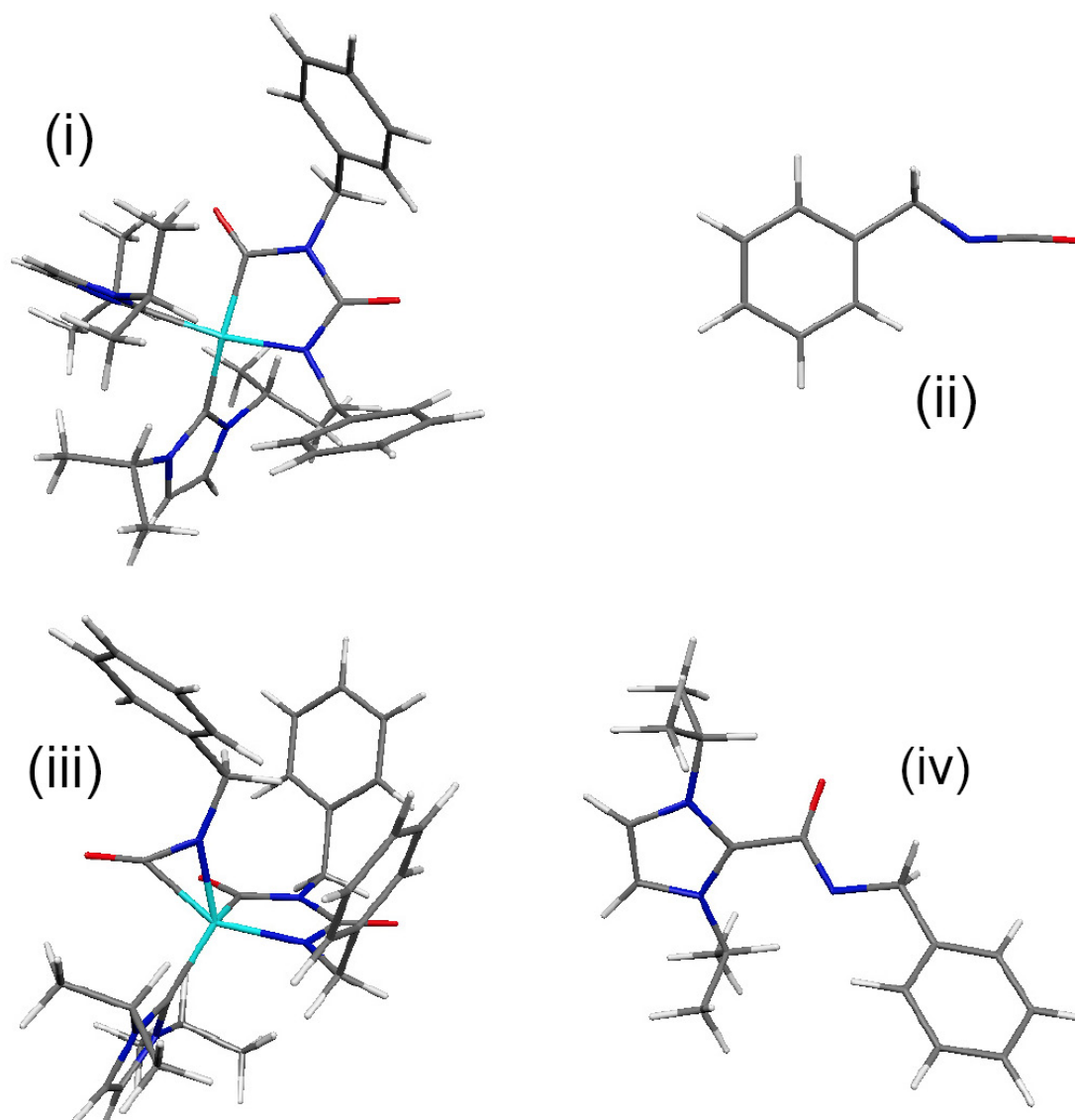
$$\begin{aligned}\sigma_{TOF} &= 50 \% \cdot \sigma_k \cdot (0.25 \% \cdot \ln 2)^{-1} \\ &= 3.32108 \text{ h}^{-1} = 0.00092 \text{ sec}^{-1}\end{aligned}$$

## 8.10 Quantenchemische Berechnungen

Die quantenchemischen Berechnungen zur energetischen Abschätzung des Dissoziations-Gleichgewichtes, welches in Schema 105 dargestellt ist, wurden mit dem Programmpaket Turbomole 5.10 durchgeführt.<sup>[775]</sup> Strukturoptimierungen und Frequenzrechnungen wurden auf def2-SV(P)/BP86 Niveau mit RI-Näherung durchgeführt. Die Geometrie-optimierten Molekülstrukturen finden sich in Abbildung 46. Zur Berechnung der Enthalpien und Entropien, wurde das Skript FreeH verwendet, das in Turbomole 5.10 implementiert ist. In Tabelle 16 findet sich eine Zusammenstellung der berechneten Energien und Entropien.



**Schema 105:** Reaktionsgleichung zur energetischen Abschätzung der Nickel-NHC-Bindungsspaltungsreaktion (für R = CH<sub>2</sub>Ph und mit (i) **34**, (ii) Benzylisocyanat, (iii) [Ni(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)( $\eta^2$ -OC=NCH<sub>2</sub>Ph)( $\kappa^2$ -N,C-N(PhCH<sub>2</sub>)C(O)N(PhCH<sub>2</sub>)C(O))] und (iv) **39**).



**Abbildung 46:** Darstellung der Geometrie-optimierten Molekülstrukturen zur energetischen Abschätzung der Nickel-NHC-Bindungsspaltungsreaktion (mit (i) **34**, (ii) Benzylisocyanat, (iii)  $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-OC=NCH}_2\text{Ph})(\kappa^2\text{-N,C-N}(\text{PhCH}_2)\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{PhCH}_2)\text{C}(\text{O}))]$  und (iv) **39**). Farbencode: türkis = Nickel, grau = Kohlenstoff, weiß = Wasserstoff, blau = Stickstoff und rot = Sauerstoff.

**Tabelle 16:** Ergebnisse der quantenchemischen Berechnungen zur energetischen Abschätzung der Nickel-NHC-Bindungsspaltungsreaktion (mit (i) **34**, (ii) Benzylisocyanat, (iii)  $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-OC=NCH}_2\text{Ph})(\kappa^2\text{-N,C-N}(\text{PhCH}_2)\text{C(O)N}(\text{PhCH}_2)\text{C(O}))]$  und (iv) **39**).

Verbindung	Energie(0.00 K) (= zpe) / [KJ·mol <sup>-1</sup> ]	Energie(298.15 K) (= zpe+3RT) / [KJ·mol <sup>-1</sup> ]	H(298.15 K) (= zpe+4RT) / [KJ·mol <sup>-1</sup> ]	S (zpe+4RT-chem.pot.) / [J·(mol·K) <sup>-1</sup> ]
(i)	1730.0	1861.93	1864.41	1.2251
(ii)	303.8	329.06	331.54	0.41608
(iii)	1483.0	1602.21	1604.69	1.18123
(iv)	860.1	922.20	924.68	0.71427

Es gilt dabei: zpe = vibratorische und elektronische Energie bei 0 K und chem.pot. = zpe - RT·ln( $q_{trans} \cdot q_{rot} \cdot q_{vib}$ ) für  $q_{trans}$  = Zustandssumme der Translation,  $q_{vib}$  = Zustandssumme der Schwingung und  $q_{rot}$  = Zustandssumme der Rotation.

Es gilt für die gesamte Reaktion bei 298.15 K (für e = Edukte und p = Produkte):

$$\Delta H = \left(\sum_p \nu(p) \cdot H(p)\right) - \left(\sum_e \nu(e) \cdot H(e)\right)$$

$$\Delta H = H(\text{i}) + 2 \cdot H(\text{ii}) - H(\text{iii}) - H(\text{iv})$$

$$\Delta H = 1.89 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S = \left(\sum_p \nu(p) \cdot S(p)\right) - \left(\sum_e \nu(e) \cdot S(e)\right)$$

$$\Delta S = S(\text{i}) + 2 \cdot S(\text{ii}) - S(\text{iii}) - S(\text{iv})$$

$$\Delta S = -0.16176 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta H - T \cdot \Delta S \\ \Delta G &= 1.94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

Es gilt weiterhin (298.15 K und 1.00 bar):

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K$$

$$\ln K = -\Delta G \cdot (RT)^{-1} = -(1.94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot (8.3145 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1} \cdot 298.15 \text{ K})^{-1})$$

$$K = 0.457223172$$

$$K = \left( \prod_p c_p^{\nu(p)} \right) \cdot \left( \prod_e c_e^{\nu(e)} \right)^{-1} = (c(\text{i}) \cdot c(\text{ii})^2) \cdot (c(\text{iii}) \cdot c(\text{iv}))^{-1}$$

## 8.11 Verwendete Software

Die vorliegende Arbeit wurde mit LATEX verfasst, es wurde dabei die MIKTEX-Distribution 2.9<sup>[776]</sup> und der Editor TEXNICCENTER 1.0<sup>[777]</sup> verwendet. Die Graphiken wurden als \*.pdf-Datei in den Quelltext eingebunden. Die Bearbeitung der Graphiken erfolgte mit dem ADOBE ACROBAT 9.0<sup>[778]</sup> und teilweise mit POWERPOINT 12.0.<sup>[779]</sup> Die Schemata wurden mit CHEMBIODRAW 12.0 gemacht.<sup>[780]</sup> Die Graphiken zu den Einkristall-Strukturanalysen wurden mit DIAMOND 3.2f bearbeitet und die Auswertung der Daten erfolgte teilweise mit diesem Programm.<sup>[781]</sup> Die Strukturlösung wurde mit dem SHELXTL-Programmpaket durchgeführt.<sup>[770,771]</sup> Als hilfreiche Programme zur Strukturlösung erwiesen sich des Weiteren PLATON<sup>[782,783]</sup> und ENCIFER.<sup>[784,785]</sup> Die Darstellung der NMR-Spektren erfolgte mit TOPSPIN 3.0,<sup>[786]</sup> während die Auswertung der Spektren größtenteils mit MESTREC<sup>[787]</sup> durchgeführt wurde. Die Auswertung der kinetischen Experimente und die Darstellung der dazugehörigen Diagramme wurde mit ORIGIN durchgeführt.<sup>[774]</sup> Die quantenchemischen Berechnungen wurden mit dem Programmpaket TURBOMOLE



5.10 durchgeführt.<sup>[775]</sup> Die Literatur-Recherche erfolgte mit SCIFINDER<sup>[788]</sup> und der Kristallstruktur-Datenbank CONQUEST<sup>[789]</sup>.

## 9 Lebenslauf

### *PERSÖNLICHE ANGABEN*

Name: Thomas Zell.  
Geboren: Am 13.05.1981 in Weingarten.  
Staatsangehörigkeit: Deutsch.

### *HOCHSCHULAUSBILDUNG*

11.2007 - jetzt      Dissertation in der Gruppe von Prof. Dr. Udo Radius, Universität Karlsruhe (TH) (11.2007 - 03.2009) und Julius-Maximilians-Universität Würzburg (seit 04.2009).  
10.2007              Diplom in Chemie, Universität Karlsruhe (TH).  
04.2007 - 10.2007      Diplomarbeit in der Gruppe Prof. Dr. Dieter Fenske unter Anleitung von Priv. Doz. Dr. Alexander Rothenberger, Universität Karlsruhe (TH).  
10.2004              Vordiplom in Chemie, Universität Karlsruhe (TH).  
2001-2007              Chemiestudium an der Universität Karlsruhe (TH), Studiengang B (Allgemeine Chemie mit einem Schwerpunkt auf Physik und Physikalische Chemie).

### *ZIVILDIENTST*

2000 - 2001              Zivildienst im erzbischöflichen Studienheim St. Fidelis in Sigmaringen.

## SCHULISCHE AUSBILDUNG

1997 - 2000	Gewerbliche Schule in Sigmaringen, Technisches Gymnasium.
1991 - 1997	Realschule in Mengen.
1986 - 1991	Grundschule in Mengen.

## SONSTIGES

05.2010 - jetzt	Stellvertretender Strahlenschutzbeauftragter am Institut für Anorganische Chemie, Universität Würzburg.
04.2008 - 03.2009	Stipendium der Landesgraduiertenförderung Baden-Württemberg.
2000	Buchpreis des Fonds der chemischen Industrie.
1999 - 2000	Schulsprecher der Gewerblichen Schule in Sigmaringen.

## 10 Publikationen

**Ein Teil der vorliegenden Arbeit wurde bereits in Fach-Journalen publiziert. Siehe:**

*Bis(1,5-cyclooctadiene)nickel(0)*: Wielandt, W.; Ruckerbauer, D.; Zell, T.; Radius, U. *Inorg. Synth.* **2010**, 35, 120-125.

*Si-H Activation of hydrosilanes leading to hydrido silyl and bis(silyl) nickel complexes*: Zell, T.; Schaub, T.; Radacki, K.; Radius, U. *Dalton Trans.* **2011**, 1852-1854 (Online verfügbar unter: <http://pubs.rsc.org>).

*Stoichiometric and catalytic C-Cl activation of Aryl Chlorides using an NHC-stabilized nickel(0) complex*: Zell, T.; Feierabend, M.; Halfter, B.; Radius, U. *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 1380-1387 (Online verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com>).

*Carbon Halide Bond Activation of Benzyl Chloride and Benzyl Bromide using an NHC-stabilized nickel(0) complex*: Zell, T.; Radius, U. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, eingereicht.

**Neben diesen Publikationen wurden Auszüge aus der vorliegenden Arbeit in Form von Postern und einem Vortrag präsentiert:**

Poster: Zell, T.; Radius, U. *Investigations of Nickel(0)-mediated Cyclotrimerization Reactions of Organic Isocyanates, 3rd EuCheMS, Chemistry Congress, Nürnberg, 29.08.2010 - 02.09.2010.*

Poster: Zell, T.; Schaub, T.; Radacki, K.; Radius, U. *Snapshots of key steps of Si-H bond activation with NHC-stabilized nickel(0) complexes*, Wöhlertagung, 15. Vortragstagung Anorganische Chemie, Freiburg, 29.09.2010 - 01.10.2010 (Der Abstract zu diesem Poster ist online verfügbar unter: <http://www.woehlertagung2010.de>).

Poster: Zell, T.; Radius, U. *Stoichiometric and Catalytic Carbon-Halogen Bond Activation Reactions using an NHC-stabilized nickel(0) complex*, ChemSyStM, Chemie-Symposium der Studierenden Mainfrankens, Würzburg, 07.12.2010.

Vortrag: Zell, T. *Aktivierung von Kohlenstoff-Halogen-Bindungen*, Hirschegg-Kolloquium, Internationales Doktorandensymposium der Anorganischen Chemie, Hirschegg, Österreich, September 2009.

**Aus der Zeit der Diplomarbeit in der Gruppe von Prof. Dr. Dieter Fenske entstanden unter Anleitung von Priv. Doz. Dr. Alexander Rothenberger folgende Beiträge:**

*Reactivity of a heterocyclic As-Se compound with metal salts: syntheses and structures of the first copper complexes and of new alkali metal salts containing As-Se anions*: Zell, T.; Shi, W.; Langer, R.; Ponikiewski, L.; Rothenberger, A. *Dalton Trans.* **2007**, 107-117 (Online verfügbar unter: <http://pubs.rsc.org>).

Vortrag: Zell, T. *Synthese und Charakterisierung neuer Verbindungen mit Gruppe 15/16-Liganden*, Hirschegg-Kolloquium, Internationales Doktorandensymposium der Anorganischen Chemie, Hirschegg, Österreich, September 2007.

## 11 Danksagung

An dieser Stelle richtet sich mein Dank an alle Personen, die mich bei dieser Arbeit in fachlicher und privater Hinsicht unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt meinem Mentor und Doktorvater Prof. Dr. Udo Radius. Sein in mich gesetztes Vertrauen, sein unermüdlicher Einsatz, seine stetige Diskussionsbereitschaft, seine zahlreichen Hilfestellungen und Ratschläge sowie die außerordentliche Freiheit, die er mir bei der Bearbeitung dieses interessanten und fruchtbaren Themas gewährte, ermöglichten die Entstehung dieser Arbeit. Udo - Vielen herzlichen Dank für Alles was ich von dir lernen durfte. Ich hätte mir in dieser Zeit keinen besseren Chef wünschen können. Es ist mir eine große Ehre, der Erste der Arbeitsgruppe zu sein, der sich an der Universität Würzburg promovieren darf.

Für das Korrekturlesen dieser Arbeit danke ich Max Würtemberger, David Schmidt, Daniel Ertler, Florian Hering Dr. Ivo Kruppenacher und Dr. Rian Dewhurst.

Für die Mitarbeit an dieser Arbeit danke ich den Auszubildenden Bastian Halfter und Charlotte Scheufler und den Vertiefungspraktikanten Michael Feierabend, Markus Huger und Alexandra Trumpp.

Bei allen aktiven und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises (Udo, Schaub, Ali, Max, Bär, Schnurres, Flo, Jens, Peter und Bartosz), die während meiner Zeit aktiv waren, bedanke ich für unkomplizierte Zusammenarbeit und das kameradschaftliche Umfeld. In diesem Zusammenhang auch ein großes Dankeschön an die Cluster-Chemiker aus dem Hause Fenske (Partner, Claudia, Eichi, Carsten, Olaf, Heino-Harald, Elvis, Ibrahim, Robert, Linda, Betti, Weifeng, Alex und Frau Baust). Allen Bewohnern der Karlsruher und Würzburger Kaffeerrunde danke ich für viele unterhaltsame Stunden und allen Mitglieder der „Arbeitsgruppe für Soziale Kompetenz“ danke ich für zahlreiche fruchtbare fachliche Diskussionen und viele

schöne Abende.

Dem Dufte-Typ Max Würtemberger (dem Mäxle) bin ich für seinen stetigen Einsatz im Rahmen des Umzuges und des Aufbaus in Würzburg zu besonderem Dank verpflichtet.

Meinem „Gutsten“ Dr. Robert Langer danke ich für die Unterstützung in allen Lebenslagen, insbesondere für die Hilfe beim Umzug, für gemeinsame Samstage und den ergiebigen gegenseitigen fachlichen Austausch.

Dr. Michael Gamer, Dr. Istemi Kuzu, Dr. Robert Langer, Dr. Alexander Okrut, Dr. Ewald Sattler, David Schmidt, Dr. Stephan Traut, Dr. Justin Wolf, Max Würtemberger, sowie anderen Kollegen danke für außerordentlich gute Zusammenarbeit bei der Betreuung von Fortgeschrittenen-Praktika.

Für die Möglichkeit zur Nutzung verschiedener analytischer Geräte danke ich Prof. Dr. Holger Braunschweig (X-Ray), Prof. Dr. Stefan Bräse (GC-MS), Prof. Dr. Frank Breher (X-Ray), Prof. Dr. Claus Feldmann (IR), Prof. Dr. Dieter Fenske (X-Ray), Prof. Dr. Peter Roesky (X-Ray), Prof. Dr. Reinhold Tacke (GC-MS, X-Ray) und Prof. Dr. Manfred Wilhelm (IR).

Für das „Aufsetzen“ schöner Einkristalle danke ich Dr. Christian Burschka, Prof. Dr. Dieter Fenske, Prof. Dr. Carsten von Hänisch, Frau Petra Häuser, Dr. Thomas Kupfer, Dr. Krzysztof Radacki und Priv. Doz. Dr. Alexander Rothenberger.

Für die Durchführung unzähliger NMR-Messungen danke ich Frau Helga Berberich, Dr. Rüdiger Bertermann, Frau Marie-Luise Schäfer und Dr. Eberhard Matern.

Für die Durchführung von quantenchemischen Untersuchungen, die anlehnd an

diese Arbeit erfolgt sind, danke ich Dr. Krzysztof Radacki und Bartosz Zarzycki.

Für die Durchführung der Elementaranalysen danke ich Frau Sabine Lude, Frau Liselotte Michels, Frau Manola Stay und Frau Sabine Timmroth.

Für die Durchführung von GC-MS-Untersuchungen danke ich Dr. Christian Friedmann, Frau Sabine Lorenzen und Dr. Stephan Wagner. Stephan gilt in diesem Zusammenhang besonderer Dank, da er sich stets Zeit genommen hat sich mit meinen Fragestellungen auseinanderzusetzen.

Neben dem „Löwenanteil“, welchen Prof. Dr. Udo Radius an meiner kristallographischen Ausbildung trug (Danke für deine „Engelsgeduld“), möchte ich mich für Hilfestellungen von Dr. Christian Burschka, Dr. Simon Dürr, Dr. Robert Langer, Dr. Krzysztof Radacki und Dr. Heino Sommer bedanken.

Zu gut der Letzt, möchte ich mich bei Allen bedanken, die mich in der Zeit der Doktorarbeit auch außerhalb des Institutes begleitet haben. Meinen Eltern und meiner Tochter bin ich für ihr Verständnis, das sie für meine Arbeit aufgebracht haben und für die Möglichkeit in ihrem Beisein mal abschalten zu können äußerst dankbar. Besonderer Dank gilt auch meinen Freunden Daniel Homburg, Thomas Meins und Dr. Sebastian Marks.



## 12 Literatur

- [1] Jacobsen, H.; Correa, A.; Poater, A.; Costabile, C.; Cavallo, L. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 687–703.
- [2] Arduengo, A. J. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913–921.
- [3] Herrmann, W. A. *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342–1363; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290–1309.
- [4] Glorius, F. *Topics in Organometallic Chemistry 21 (N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis)*; Springer Verlag: Berlin/Heidelberg, Deutschland, 2007.
- [5] Díez-González, S.; Marion, N.; Nolan, S. P. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612–3676.
- [6] Viciu, M. S.; Nolan, S. P. Tsuji, J. (Hrsg.); *Topics in Organometallic Chemistry 14 (Palladium in Organic Synthesis)*; Springer: New York, USA, 2004; pp 85–108.
- [7] Bertrand, G. *Carbene Chemistry*; Marcel Dekker: New York, USA, 2002.
- [8] Kirmse, W. *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1799–1801; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1767–1769.
- [9] Kirmse, W. *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8980–8983; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8798–8801.
- [10] Dröge, T.; Glorius, F. *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7094–7107; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6940–6952.
- [11] Wanzlick, H. W.; Kleiner, H. J. *Angew. Chem.* **1961**, *74*, 129–134; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1962**, *1*, 75–80.
- [12] Lemal, D. M.; Lovald, R. A.; Kawano, K. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2518–2519.

- [13] Winberg, H.; Carnahan, J. E.; Coffman, D. D.; Brown, M. J. *Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2055–2056.
- [14] Alder, R. W.; Blake, M. E.; Chaker, L.; Harvey, J. N.; Paolini, F.; Schütz, J. *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6020–6036; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5896–5911.
- [15] Hahn, F. E.; Wittenbecher, L.; Le Van, D.; Fröhlich, R. *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 551–554; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 541–544.
- [16] Graham, D. C.; Cavell, K. J.; Yates, B. F. J. *Phys. Org. Chem.* **2004**, *18*, 298–309.
- [17] Fischer, E. O.; Maasböl, A. *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 645–646; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *3*, 580–581.
- [18] Wanzlick, H. W.; Schönherr, H. J. *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 145–146; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 141–142.
- [19] Öfele, K. J. *Organomet. Chem.* **1968**, *12*, 42–43.
- [20] Öfele, K. *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 1032–1034; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 950–952.
- [21] Arduengo, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M. J. *Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [22] Arduengo, A. J.; Kline, M.; Calabrese, J. C.; Davidson, F. J. *Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9704–9705.
- [23] Arduengo, A. J.; Dias, H. V. R.; Harlow, R. L.; Kline, M. J. *Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530–5534.
- [24] Arduengo, F., A. J. Davidson; Dias, H. V. R.; Goerlich, J. R.; Khasnis, D.; Marshall, W. J.; Praksha, T. K. J. *Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12742–12749.
- [25] Arduengo, A. J.; Goerlich, J. R.; Marshall, W. J. J. *Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11027–11028.

- [26] Dötz, K. H. *Topics in Organometallic Chemistry 13 (Metal Carbenes in Organic Synthesis)*; Springer Verlag: Berlin/Heidelberg, Deutschland, 2004.
- [27] Vignolle, J.; Cattoen, X.; Bourissou, D. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3333–3384.
- [28] Schuster, O.; Yang, L.; Raubenheimer, H. G.; Albrecht, M. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3445–3478.
- [29] Melaimi, M.; Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8992–9032; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8810–8849.
- [30] Denk, M.; Lennon, R.; Hayashi, R.; West, R.; Belyakov, A. V.; Verne, H. V.; Haaland, A.; Wagner, M.; Metzler, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2691–2692.
- [31] Denk, M.; Green, J. C.; Metzler, N.; Wagner, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2405–2410.
- [32] Mizuhata, Y.; Sasamori, T.; Tokitoh, N. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3479–3511.
- [33] Asay, M.; Jones, C.; Driess, M. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 354–396.
- [34] Herrmann, W. A.; Denk, M.; Behm, J.; Scherer, W.; Klingan, F.-R.; Bock, H.; Solouki, B.; Wagner, M. *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1489–1492; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1485–1488.
- [35] Zabula, A. V.; Hahn, F. E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5165–5179.
- [36] Poyatos, M.; Mata, J. A.; Peris, E. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3479–3511.
- [37] Corberán, R.; Mas-Marzá, E.; Peris, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *109*, 1700–1716.
- [38] Igaus, A.; Grutzmacher, H.; Baceiredo, A.; Bertrand, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463–6466.
- [39] Nolan, S. P. *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis*; Wiley-VCH: Weinheim, Deutschland, 2006.

- [40] Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbai, F. P.; Bertrand, G. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39–91.
- [41] Díez-González, S.; Nolan, S. P. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 874–883.
- [42] Hahn, F. E.; Jahnke, M. C. *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166–3216; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122–3172.
- [43] Grasa, G. A.; Singh, R.; Nolan, S. P. *Synthesis* **2004**, 971–985.
- [44] Nair, V.; Bindu, S.; Sreekumar, V. *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5240–5245; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5130–5135.
- [45] Enders, D.; Balensiefer, T. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 534–541.
- [46] Enders, D.; Niemeier, O.; Henseler, A. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606–5655.
- [47] Marion, N.; Díez-González, S.; Nolan, S. P. *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3046–3058; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2988–3000.
- [48] Glorius, F.; Hirano, K. Reetz, M. T.; List, B.; Jaroch, S.; Weinmann, H. (Hrsg.); *Ernst Schering Foundation Symposium Proceedings, Nucleophilic Carbenes as Organocatalysts*; Springer Verlag: Berlin/Heidelberg, Deutschland, 2008; pp 181–195.
- [49] Denmark, S. E.; Beutner, G. L. *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1584–1663; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1560–1638.
- [50] Lapworth, A. J. *J. Chem. Soc.* **1903**, *83*, 995–1005.
- [51] Lapworth, A. J. *J. Chem. Soc.* **1904**, *85*, 1206–1214.
- [52] Vollhardt, K. P. C.; Schore, N. E. *Organische Chemie 3. Aufl.*; Wiley-VCH: Weinheim, Deutschland, 2000.
- [53] Enders, D.; Niemeier, O.; Balensiefer, T. *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1491–1495; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1463–1467.

- [54] Takikawa, H.; Hachisu, Y.; Bode, J. W.; Suzuki, K. *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3572–3574; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3492–3494.
- [55] Stetter, H.; Schreckenber, M. *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 89; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1973**, *12*, 81.
- [56] Stetter, H. *Org. React.* **1991**, *40*, 407–490.
- [57] Enders, D.; Breuer, K.; Runsink, J.; Theles, J. H. *Helv. Chim. Acta.* **1996**, *79*, 1899–1902.
- [58] Christmann, M. *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2688–2690; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2632–2634.
- [59] Kerr, M. S.; Read de Alaniz, J.; Rovis, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10298–10299.
- [60] Kerr, M. S.; Rovis, T. *Synlett* **2003**, 1934–1936.
- [61] Read de Alaniz, J.; Rovis, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6284–6289.
- [62] Kerr, M. S.; Rovis, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8876–8877.
- [63] Reynolds, N. T.; Rovis, T. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 6368–6378.
- [64] Liu, Q.; Rovis, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2552–2553.
- [65] Moore, J.; Kerr, M. S.; Rovis, T. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 11477–11482.
- [66] Sohn, S. S.; Rosen, E. L.; Bode, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14370–14371.
- [67] Burstein, C.; Glorius, F. *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6331–6334; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6205–6208.
- [68] He, M.; Strubble, J. R.; Bode, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8418–8420.
- [69] Nair, V.; Vellalath, S.; Poonoth, M.; Suresh, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8736–8737.

- [70] Fisher, C.; Smith, S. W.; Powell, D. A.; Fu, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1472–1473.
- [71] Grasa, G. A.; Kissling, R. M.; Nolan, S. P. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3583–3586.
- [72] Nyce, G. W.; Lamboy, J. A.; Connor, E. F.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3587–3590.
- [73] Grasa, G. A.; Güveli, T.; Singh, R.; Nolan, S. P. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 209–212.
- [74] Movassaghi, M.; Schmidt, M. A. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2453–2456.
- [75] Connor, E. F.; Nyce, G. W.; Myers, M.; Möck, A.; Hedrick, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 914–915.
- [76] Nyce, G. W.; Glauser, T.; Connor, E. F.; Möck, A.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3046–3056.
- [77] Song, J. J.; Gallou, F.; Reeves, J. T.; Tan, Z.; Yee, N. K.; Senanayake, C. H. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1273–1276.
- [78] Kim, S. S.; Rajagopal, G.; Kim, D. W.; Song, D. H. *Synth. Commun.* **2004**, *34*, 2973–2980.
- [79] Suzuki, Y.; Abu Bakar, M. D.; Muramatsu, K.; Sato, M. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 4227–4231.
- [80] Kano, T.; Sasaki, K.; Konishi, T.; Mii, H.; Maruoka, K. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 4615–4618.
- [81] Song, J. J.; Tan, Z.; Reeves, J. T.; Gallou, F.; Yee, N. K.; Senanayake, C. H. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1521–1524.
- [82] Kayaki, Y.; Yamamoto, M.; Ikariya, T. *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4258–4261; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4194–4197.
- [83] Radius, U.; Bickelhaupt, F. M. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 678–686.

- [84] Radius, U.; Bickelhaupt, F. M. *Organometallics* **2008**, *27*, 3410–3414.
- [85] Tonner, R.; Heydenrych, G.; Frenking, G. *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 1555–1567.
- [86] Berndt, A. *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1034–1058; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 985–1009.
- [87] Herrmann, W. A.; Köcher, C. *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2256–2282; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2162–2187.
- [88] Hahn, F. E. *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1374–1378; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1348–1352.
- [89] Dixon, D. A.; Arduengo, A. J. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4180–4182.
- [90] Heinemann, C.; Thiel, W. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *217*, 11–16.
- [91] Heinemann, C.; Müller, T.; Apeloig, Y.; Schwarz, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2023–2038.
- [92] Böhme, C.; Frenking, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2039–2046.
- [93] Urban, S.; Tursky, M.; Fröhlich, R.; Glorius, F. *Dalton Trans.* **2009**, 6934–6940.
- [94] Bantriél, X.; Broggi, J.; Nolan, S. P. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. B* **2009**, *105*, 232–263.
- [95] Normand, A. T.; Cavell, K. J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2781–2800.
- [96] Crabtree, R. H. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 595.
- [97] Peris, E.; Crabtree, R. H. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2239–2246.
- [98] Vougioukalakis, G. C.; Grubbs, R. H. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1746–1787.
- [99] Garrison, J. C.; Youngs, W. J. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3978–4008.
- [100] Samojłowicz, C.; Bieniek, M.; Grela, K. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3708–3742.

- [101] Lin, J. C. Y.; Huang, R. T. W.; Lee, C. S.; Bhattacharyya, A.; Hwang, W. S.; Lin, I. J. B. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3561–3598.
- [102] Alcaide, B.; Almendros, P.; Luna, A. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3817–3858.
- [103] de Frémont, P.; Marion, N.; Nolan, S. P. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 862–892.
- [104] Herrmann, W. A.; Gerstberger, G.; Elison, M.; Fischer, J.; Köcher, C.; Artus, G. R. J. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2602–2626; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2371–2374.
- [105] Schaub, T.; Radius, U. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5024–5030.
- [106] Schaub, T.; Backes, M.; Radius, U. *Organometallics* **2006**, *25*, 4196–4206.
- [107] Schaub, T.; Döring, C.; Radius, U. *Dalton Trans.* **2007**, 1993–2002.
- [108] Schaub, T.; Backes, M.; Radius, U. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15964–15965.
- [109] Schaub, T.; Fischer, P.; Steffen, A.; Braun, T.; Radius, U.; Mix, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *128*, 9304–9317.
- [110] Schaub, T.; Backes, M.; Radius, U. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2680–2690.
- [111] Schaub, T.; Backes, M.; Radius, U. *Chem. Commun.* **2007**, 2037–2039.
- [112] Schaub, T.; Backes, M.; Plitzsch, O.; Radius, U. *Dalton Trans.* **2009**, 7071–7079.
- [113] Miyaura, N. *Topics in Current Chemistry 219 (Cross-Coupling Reactions, A Practical Guide)*; Springer Verlag: Berlin/Heidelberg, Deutschland, 2002.
- [114] Denmark, S. E.; Liu, J. H.-C. *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3040–3049; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2978–2986.
- [115] Molander, G. A.; Canturk, B. *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9404–9425; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9240–9261.



- [116] Fairlamb, I. J. S.; Taylor, R. J. K.; Serrano, J. L.; Sanchez, G. *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1695–1704.
- [117] Tsuji, J. *Topics in Organometallic Chemistry 14 (Palladium in Organic Synthesis)*; Springer Verlag: Berlin/Heidelberg, Deutschland, 2005.
- [118] Nicolaou, K. C.; Bulger, P. G.; Sarlah, D. *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4516–4563; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4442–4489.
- [119] Stang, P. J.; Diederich, F. *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*; Wiley-VCH: Weinheim, Deutschland, 1998.
- [120] De Meijere, A.; Diederich, F. *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions, 2nd edition*; Wiley-VCH: Weinheim, Deutschland, 2004.
- [121] Frisch, A. C.; Beller, M. *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 680–695; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 674–688.
- [122] Kantchev, E. A. B.; O'Brien, C. J.; Organ, M. G. *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2824–2870; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2768–2813.
- [123] Corbet, J.-P.; Mignani, G. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2651–2670.
- [124] Buchwald, S. L. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1439–1564.
- [125] Xue, L.; Lin, Z. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1692–1705.
- [126] Zapf, A.; Ehrentraut, A.; Beller, M. *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4315–4317; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4153–4155.
- [127] Tucker, C. E.; de Vries, J. G. *Top. Catal.* **2002**, *19*, 111–118.
- [128] Corriu, R. J. P.; Masse, J. P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 144a.
- [129] Tamao, K.; Sumitani, K.; Kumada, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4374–4378.
- [130] Kiso, Y.; Tamao, K.; Kumada, M. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *50*, C12–C14.

- [131] Kumada, M. *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 669–679.
- [132] Luo, Y.-R. *CRC Handbook of Bond Dissociation Energies in Organic Compounds*; CRC press: Boca Raton, USA, 2003.
- [133] Grushin, V. V.; Alper, H. Murai, S. (Hrsg.); *Topics in Organometallic Chemistry 3 (Activation of Unreactive Bonds and Organic Synthesis)*; Springer Verlag: Berlin/Heidelberg, Deutschland, 1999; pp 193–226.
- [134] Grushin, V. V.; Alper, H. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1047–1062.
- [135] Bedford, R. B.; Cazin, C. S. J.; Holder, D. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2283–2321.
- [136] Littke, A. F.; Fu, G. C. *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4350–4386; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4176–4211.
- [137] Herrmann, W. A.; Öfele, K.; von Preysing, D.; Schneider, K. S. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *687*, 229–248.
- [138] Zhang, C.; Huang, J.; Trudell, M. L.; Nolan, S. P. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3804–3805.
- [139] Böhm, V. P. W.; Gstöttmayr, C. W. K.; Weskamp, T.; Herrmann, W. A. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *595*, 186–190.
- [140] Grasa, G. A.; Hillier, A. C.; Nolan, S. P. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1077–1080.
- [141] Füstner, A.; Leitner, A. *Synlett* **2001**, 290–292.
- [142] Gstöttmayr, C. W. K.; Böhm, V. P. W.; Herdtweck, E.; Grosche, M.; Herrmann, W. A. *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1421–1423; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1363–1365.
- [143] Navarro, O.; Kelly, R. A.; Nolan, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16194–16195.
- [144] Vargas, V. C.; Rubio, R. J.; Hollis, T. K.; Salcido, M. E. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4847–4849.

- [145] Altenhoff, G.; Goddard, R.; Lehmann, C. W.; Glorius, F. *Angew. Chem.* **2003**, *155*, 3818–3821; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3690–3693.
- [146] Arentsen, K.; Caddick, S.; Cloke, F. G. N.; Herring, A. P.; Hitchcock, P. B. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *45*, 3511–3515.
- [147] Altenhoff, G.; Goddard, R.; Lehmann, C. W.; Glorius, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15195–15201.
- [148] Sing, R.; Viciu, M. S.; Navarro, O.; Nolan, S. P. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1829–1832.
- [149] Blakey, S. B.; MacMillan, D. W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6046–6047.
- [150] Liu, J.; Robins, M. J. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3421–3423.
- [151] Chiu, P. L.; Lai, C.-L.; Chang, C.-F.; Hu, C.-H.; Lee, H. M. *Organometallics* **2005**, *24*, 6169–6178.
- [152] Zhong, C.; Sasaki, T.; Tada, M.; Iwasawa, Y. *J. Catal.* **2006**, *242*, 357–364.
- [153] Liao, C.-Y.; Chan, K.-T.; Chang, Y.-C.; Chen, C.-Y.; Tu, C.-Y.; Hu, C.-H.; Lee, H. M. *Organometallics* **2007**, *26*, 5826–5833.
- [154] Lee, C.-C.; Ke, W.-C.; Chan, K.-T.; Lai, C.-L.; Hu, C.-H.; Lee, H. M. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 582–591.
- [155] Xi, Z.; Zhang, X.; Chen, W.; Fu, S.; Wang, D. *Organometallics* **2007**, *26*, 6636–6642.
- [156] Inamoto, K.; Kuroda, J.; Kwon, E.; Hiroya, K.; Doi, T. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 389–396.
- [157] Kuroda, J.; Inamoto, K.; Hiroya, K.; Doi, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 2251–2261.
- [158] Saito, S.; Sakai, M.; Miyaura, N. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2993–2996.
- [159] Saito, S.; Oh-tani, S.; Miyaura, N. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8024–8030.
- [160] Indolese, A. F. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3513–3516.

- [161] Inada, K.; Miyaura, N. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 8657–8660.
- [162] Zim, D.; Lando, V. R.; Dupont, J.; Monteiro, A. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3049–3051.
- [163] Percec, V.; Golding, G. M.; Smidrkal, J.; Weichold, O. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3447–3452.
- [164] Tang, Z.-Y.; Spinella, S.; Hu, Q.-S. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 2427–2430.
- [165] Tang, Z.-Y.; Hu, Q.-S. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2167–2169.
- [166] Chen, C.; Yang, L.-M. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 2427–2430.
- [167] Jothibasur, R.; Huang, K.-W.; Huynh, H. V. *Organometallics* **2010**, *29*, 3746–3752.
- [168] Tennyson, A. G.; Lynch, V. M.; Bielawski, C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9420–9429.
- [169] Li, F.; Hu, J. J.; Koh, L. L.; Hor, T. S. *A. Dalton Trans.* **2010**, 5231–5241.
- [170] Hatakeyama, T.; Hashimoto, S.; Ishizuka, K.; Nakamura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11949–11963.
- [171] Kim, C.-B.; Jo, H.; Ahn, B.-K.; Kim, C. K.; Park, K. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 9566–9569.
- [172] J. Berding, J.; Lutz, M.; Spek, A. L.; Bouwman, E. *Organometallics* **2009**, *28*, 1845–1854.
- [173] Xi, Z.; Liu, B.; Chen, W. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 3954–3957.
- [174] Yamazaki, T.; Sato, Y. *Synthesis* **2008**, *17*, 2830–2834.
- [175] Schneider, S. K.; Rentzsch, C. F.; Krueger, A.; Raubenheimer, H. G.; Herrmann, W. A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *265*, 50–58.
- [176] Matsubara, K.; Ueno, K.; Shibata, Y. *Organometallics* **2006**, *25*, 50–58.

- [177] Matsubara, K.; Ueno, K.; Shibata, Y. *Organometallics* **2006**, *25*, 3422–3427.
- [178] Kremzow, D.; Seidel, G.; Lehmann, C. W.; Fürstner, A. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1833–1853.
- [179] Böhm, V. P. W.; Gstöttmayr, C. W. K.; Weskamp, T.; Herrmann, W. A. *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3500–3503; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3387–3389.
- [180] Böhm, V. P. W.; Weskamp, T.; Gstöttmayr, C. W. K.; Herrmann, W. A. *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1672–1675; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1602–1605.
- [181] Blakey, S. B.; MacMillan, D. W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6046–6047.
- [182] Liu, J.; Robins, M. J. *Org. Lett.* **2003**, *6*, 3421–3423.
- [183] McGuinness, D. S.; Cavell, K. J.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Organometallics* **1999**, *18*, 1596–1605.
- [184] Miyazaki, S.; Koga, Y.; Matsumoto, T.; Matsubara, K. *Chem. Commun.* **2010**, 1932–1934.
- [185] Steffen, A.; Sladek, M. I.; Braun, T.; Neumann, B.; Stammer, H.-G. *Organometallics* **2005**, *24*, 4057–4064.
- [186] Sladek, M. I.; Braun, T.; Neumann, B.; Stammer, H.-G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 297–299.
- [187] Fahey, D. R.; Mahan, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2501–2588.
- [188] Cronin, L.; Higgitt, C. L.; Karch, R.; Perutz, R. N. *Organometallics* **1997**, *16*, 4920–4928.
- [189] Sladek, M. I.; Braun, T.; Neumann, B.; Stammer, H.-G. *New J. Chem.* **2003**, *27*, 313–318.
- [190] Saito, S.; Oh-tani, S.; Miyaura, N. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8024–8030.

- [191] Chen, C.; Yang, L.-M. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 2427–2430.
- [192] Indolese, A. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3513–3516.
- [193] Zim, D.; Lando, V. R.; Dupont, J.; Monteiro, A. L. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3049–3051.
- [194] Tang, Z.-Y.; S., S.; Hu, Q.-S. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 2427–2430.
- [195] Tang, Z.-Y.; Hu, Q.-S. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2167–2169.
- [196] Leadbeater, N. E.; Resouly, S. M. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 11889–11894.
- [197] Griffiths, C.; Leadbeater, N. E. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 2487–2490.
- [198] Zim, D.; Monteiro, A. L. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 4009–4011.
- [199] Marion, N.; Nolan, S. P. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1440–1449.
- [200] Labres, G.; Baiwir, M. *Can. J. Chem.* **1978**, *56*, 2008–2012.
- [201] Kresze, G.; Ropte, E.; Schrader, B. *Spectrochim. Acta* **1965**, *21*, 1633–1645.
- [202] Zembayashi, M.; Tamao, K.; Yoshida, J.; Kumada, M. *Tetrahedron Lett.* **1977**, *47*, 4089–4092.
- [203] Semmelhack, M. F.; Helquist, P. M.; Jones, L. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5903–5905.
- [204] Semmelhack, M. F.; Helquist, P. M.; Gorzynski, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *94*, 9234–9236.
- [205] Semmelhack, M. F.; Ryono, L. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *97*, 3873–3875.
- [206] Kende, A. S.; Liebeskind, L. S.; Braitsch, D. M. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *39*, 3375–3378.
- [207] Huynh, H. V.; Wong, L. R.; Ng, P. S. *Organometallics* **2008**, *27*, 2231–2237.

- [208] Angulo, I. M.; Bouwman, E.; Lutz, M.; Mul, W. P.; Spek, A. L. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2073–2082.
- [209] Caddick, S.; Cloke, F. G. N.; Hitchcock, P. B.; Leonard, J.; de Lewis, A. K.; McKerrecher, D.; Titcomb, L. R. *Organometallics* **2002**, *21*, 4318–4319.
- [210] Magill, A. M.; McGuinness, D. S.; Cavell, K. J.; Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; White, A. H.; Williams, D. J.; Skelton, B. W. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617*, 546–560.
- [211] McGuinness, D. S.; Cavell, K. J. *Organometallics* **2000**, *19*, 4918–4920.
- [212] McGuinness, D. S.; Cavell, K. J.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Organometallics* **1999**, *18*, 1596–1605.
- [213] Green, M. J.; Cavell, K. J.; Skelton, B. W.; White, A. H. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *554*, 175–179.
- [214] McGuinness, D. S.; Green, M. J.; Cavell, K. J.; Skelton, B. W.; White, A. H. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *565*, 165–168.
- [215] Cavell, K. *Dalton Trans.* **2008**, 6676–6685.
- [216] Rudolph, A.; Lautens, M. *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2694–2708; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2656–2670.
- [217] Cárdenas, D. J. *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 398–401; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 384–387.
- [218] Glorius, F. *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8474–8476; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8347–8349.
- [219] Sherry, B. D.; Fürstner, A. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1500–1511.
- [220] Liégault, B.; Renaud, J.-L.; Bruneau, C. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *41*, 1500–1511.
- [221] Ariafard, A.; Lin, Z. *Organometallics* **2006**, *25*, 4030–4033.

- [222] Terao, J.; Kambe, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, *79*, 663–672.
- [223] Frisch, A. C.; Beller, M. *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 680–695; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 674–688.
- [224] Fürstner, A.; Martin, R. *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 624–629.
- [225] Netherton, M. R.; Fu, G. C. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1525–1532.
- [226] Cárdenas, D. J. *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 398–401; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 384–387.
- [227] Luh, T.-Y.; Leung, M.-K.; Wong, K.-T. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3187–3204.
- [228] Netherton, M. R.; Fu, G. C. *Tsuiji, J. (Hrsg.); Topics in Organometallic Chemistry 14 (Palladium in Organic Synthesis)*; Springer: New York, USA, 2004; pp 85–108.
- [229] Ishiyama, T.; Abe, S.; Suzuki, A. *Chem. Lett.* **1992**, 691–694.
- [230] Zhou, J.; Fu, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1340–1341.
- [231] Lu, Z.; Fu, G. C. *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6826–6828; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6676–6678.
- [232] Arentsen, K.; Caddick, S.; Cloke, A. P., Herring; Hitchcock, P. B. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 3511–3515.
- [233] Valente, C.; Baglione, S.; Candito, D.; O'Brien, J.; Organ, M. G. *Chem. Commun.* **2008**, 735–737.
- [234] Hartwig, J. F. *Organotransition Metal Chemistry: From Bonding to Catalysis*; Palgrave Macmillan: Hants, England, 2009.
- [235] Heck, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5546–5548.
- [236] Schoenberg, A.; Bartoletti, I.; Heck, R. F. *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 3318–3326.
- [237] Schoenberg, A.; Heck, R. F. *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 3327–3331.



- [238] Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483.
- [239] Brunet, J.-J.; Chauvin, R. *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24*, 89–95.
- [240] Tamaru, Y.; Kimura, M. *Negishi, E.; De Meijere, A. (Hrsg.); Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, 1st ed.; Wiley Interscience: New York, USA, 2002; pp 2425–2454.
- [241] O’Keefe, B. M.; Simmons, N.; Martin, S. F. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5301–5304.
- [242] Brennführer, A.; Neumann, H.; Beller, M. *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4176–4196; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4114–4133.
- [243] Beller, M. *Topics in Organometallic Chemistry 18 (Catalytic Carbonylation Reactions)*; Springer Verlag: Berlin/Heidelberg, Deutschland, 2006.
- [244] Farina, V.; Krishnamurthy, V.; Scott, W. J. *Org. React.* **1997**, *50*, 1–652.
- [245] Kang, S.-K.; Yamaguchi, T.; Kim, T.-H.; Ho, P.-S. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 9082–9083.
- [246] Echavarren, A. M.; Stille, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1557–1565.
- [247] Stille, J. K. *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 504–519; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 508–524.
- [248] Tanaka, M. *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 2601–2602.
- [249] Sans, V.; Trzeciak, A. M.; Luis, S.; Ziolkowski, J. J. *Catal. Lett.* **2006**, *109*, 37–41.
- [250] Tambade, P. J.; Patil, Y. P.; Nandurkar, N. S.; Bhanage, B. M. *Synlett* **2008**, 886–888.
- [251] Haddad, N.; Tan, J.; Farina, V. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5031–5034.
- [252] Ahmed, M. S. M.; Mori, A. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3057–3060.

- [253] Torii, S.; Okomoto, H.; Xu, L. H.; Sadakane, M.; Shostakovsky, M. V.; Ponomaryov, A. B.; Kalinin, V. N. *Tetrahedron* **1993**, *49*, 6773–6784.
- [254] Ohe, T.; Ohe, K.; Uemura, S.; Sugita, N. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *344*, C5–C7.
- [255] Ishiyama, T.; Kizaki, H.; Hayashi, T.; Suzuki, A.; Miyaoura, N. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4726–4731.
- [256] Andrus, M. B.; Ma, Y.; Zang, Y.; Song, C. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 9137–9140.
- [257] Wang, Q.; Chen, C. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 2916–2921.
- [258] Seyferth, D.; Spohn, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 540–541.
- [259] Seyferth, D.; Spohn, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *91*, 3037–3044.
- [260] Hirota, Y.; Ryang, M.; Tsutsumi, S. *Tetrahedron Lett.* **1971**, *110*, 1531–1534.
- [261] Scilly, N. F. *Synthesis* **1973**, *98*, 160–161.
- [262] Beletskaya, I. P. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 551–564.
- [263] Ohe, T.; Ohe, K.; Uemura, S.; Sugita, N. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *344*, C5–C7.
- [264] Larock, R. C.; Hershberger, S. S. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3840–3846.
- [265] Seyferth, D.; Spohn, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6192–6193.
- [266] Bumagin, N. A.; Ponomaryov, A. B.; Beletskya, I. P. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 4819–4822.
- [267] Yamamoto, T.; Kohara, T.; Yamamoto, A. *Chem. Lett.* **1976**, *5*, 1217–1220.
- [268] Hatanaka, Y.; Fukushima, S.; Hiyama, T. *Tetrahedron* **1991**, *48*, 2113–2126.
- [269] Hatanaka, Y.; Hiyama, T. *Synlett* **1991**, 845–853.
- [270] Hatanaka, Y.; Hiyama, T. *Chem. Lett.* **1989**, *18*, 2049–2052.

- [271] Corain, B.; Favero, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 283–285.
- [272] Carmona, E.; Paneque, M.; Poveda, M. L. *Polyhedron* **1989**, *8*, 285–291.
- [273] Bochmann, M.; Hawkins, I.; Hursthouse, M. B.; Short, R. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 1213–1219.
- [274] Cámpora, J.; Gutiérrez, E.; Poveda, M. L.; Ruiz, C.; Carmona, E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 1769–1774.
- [275] Cámpora, J.; Gutiérrez, E.; Monge, A.; Poveda, M. L.; Carmona, E. *Organometallics* **1992**, *11*, 2644–2650.
- [276] Otsuka, S.; Naruto, M.; Yoshida, T.; Nakamura, A. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1972**, 396–397.
- [277] Otsuka, S.; Nakamura, A.; Yoshida, T.; Naruto, M.; Ataka, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3180–3188.
- [278] Persönliche Mitteilung von Prof. Dr. Udo Radius.
- [279] Allen, F. H.; Kennard, O.; Watson, D. G.; Brammer, L.; Orpen, A. G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1987**, S1–S19.
- [280] Tekavec, T. N.; Louie, J. *Glorius, F. (Hrsg.); Topics in Organometallic Chemistry 21 (N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis)*; Springer Verlag: Berlin/Heidelberg, Deutschland, 2007; pp 159–192.
- [281] Louie, J. *Nolan, S. P. (Hrsg.); N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis*; Wiley-VCH: Weinheim, Deutschland, 2006; pp 163–182.
- [282] Wirpsza, Z. *Polyurethanes: Chemistry, Technology and Application*; Ellis Horwood: London, England, 1993.
- [283] Zitinkina, A. K.; Sibanova, N. A.; Tarakonov, O. G. *Russ. Chem. Rev.* **1985**, *54*, 1866.

- [284] Nicholas, L.; Gmitter, G. R. *J. Cell. Plast.* **1975**, *11*, 267–278.
- [285] Tang, J.; Verkade, J. G. *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 934–936; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 896–898.
- [286] Tang, J.; Mohan, T.; Verkade, J. G. *J. Org. Chem.* **1994**, *105*, 4931–4938.
- [287] Spirkova, M.; Kubin, M.; Spacek, P.; Krakovsky, I.; Dusek, K. *J. Appl. Polym. Sci.* **1994**, *52*, 895–904.
- [288] Spirkova, M.; Kubin, M.; Spacek, P.; Krakovsky, I.; Dusek, K. *J. Appl. Polym. Sci.* **1994**, *53*, 1435–1446.
- [289] Nambu, Y.; Endo, T. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1932–1934.
- [290] Mizura, J.; Yokozawa, T.; Endo, T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1991**, *29*, 1545–1548.
- [291] Puzstai, B., Z. Vlád; Bodor, A.; Horváth, I. T.; Laas, H. J.; Halpaap, R.; Richter, F. U. *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 113–116; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 107–110.
- [292] Duong, H. A.; Cross, M. J.; Louie, J. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4679–4681.
- [293] Khajavi, M. S.; Dakamin, M. G.; Hazarkhani, H. *J. Chem. Res., Synop.* **2000**, 145–147.
- [294] Schwetlick, K.; Noack, R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1995**, 3395–3402.
- [295] Tagachi, Y.; Shibaya, I.; Yasumoto, Y.; Ynoemoto, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 3486–3489.
- [296] Richter, R.; Ulrich, H. *Synthesis* **1975**, *7*, 463–464.
- [297] Wong, S.; Frisch, K. C. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1986**, *24*, 2877–2890.
- [298] Kogon, I. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 4911–4914.

- [299] Wallis, A. F. A.; Wearne, R. H. *Eur. Polym. J.* **1990**, *26*, 1217–1220.
- [300] Villa, J. F.; Powell, H. B. *Synth. React. Metal-Org. Chem.* **1976**, *6*, 59–63.
- [301] Mizura, J.; Yokozawa, T.; Endo, T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1991**, *29*, 1545–1548.
- [302] Moghaddam, F. M.; Dekamin, M. G.; Khajavi, M. S.; Jalili, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2002**, *75*, 851–852.
- [303] Tanimoto, F.; Tanka, T.; Kitano, H.; Fukui, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1966**, *39*, 1922–1925.
- [304] Srinivas, B.; Chang, C.-C.; Chen, C.-H.; Chiang, M. Y.; Chen, I.-T.; Wang, Y.; Lee, G.-H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 957–963.
- [305] Foley, S. R.; Zhou, Y.; Yap, G. P. A.; Richeson, D. S. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 924–929.
- [306] Foley, S. R.; Yap, G. P. A.; Richeson, D. S. *Organometallics* **1999**, *18*, 4700–4705.
- [307] Wrackmeyer, B.; Maisel, H. E.; Milius, W.; Herberhold, M. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1434–1438.
- [308] Bloodworth, A. J.; Davies, A. G. *Chem. Commun.* **1965**, 24.
- [309] Bloodworth, A. J.; Davies, A. G. *J. Chem. Soc.* **1965**, 6858–6863.
- [310] Wu, Y.; Wang, S.; Zhu, X.; Yang, G.; Wei, Y.; Zhang, L.; Song, H. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5503–5511.
- [311] Zhu, X.; Fan, J.; Wu, Y.; Wang, S.; Zhang, L.; Yang, G.; Wei, Y.; Yin, C.; Zhu, H.; Wu, S.; Zhang, H. *Organometallics* **2009**, *28*, 3882–3888.
- [312] Zhou, X.; Zhang, L.; Zhu, M.; Cai, R.; Weng, L. *Organometallics* **2001**, *20*, 5700–5706.
- [313] Mao, L.; Shen, Q.; Xue, M.; Sun, J. *Organometallics* **1997**, *19*, 3711–3714.

- [314] Li, Y.; Matsumura, M.; Yamanaka, M.; Takahashi, T. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 1393–1400.
- [315] F. Montilla, F.; Clara, E.; Avilés, T.; Casimiro, T.; Ricardo, A. A.; da Ponte, M. N. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *626*, 227–232.
- [316] Kashiwagi, T.; Hidai, M.; Uchida, Y.; Misono, A. *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Lett.* **1970**, *8*, 173–175.
- [317] Paul, F.; Moulin, S.; Piechaczyk, O.; Le Floch, P.; Osborn, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7294–7304.
- [318] Paul, F.; Fischer, J.; Ochsenbein, P.; Osborn, J. A. *C. R. Chimie* **2002**, *5*, 267–287.
- [319] Paul, F.; Fischer, J.; Ochsenbein, P.; Osborn, J. A. *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1687–1689; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1638–1641.
- [320] Flamini, A.; Guiliani, A. M.; Poli, N. *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 2169–2170.
- [321] Li, Y.; Matsumura, H.; Yamanaka, M.; Takahashi, T. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 1393–1400.
- [322] Martelli, E.; Pelizzi, C.; Predieri, G. *J. Mol. Catal.* **1983**, *22*, 89–91.
- [323] Hsieh, J.-C.; Cheng, C.-H. *Chem. Commun.* **2005**, 4554–4556.
- [324] Li, Y.; Matsumura, H.; Yamanaka, M.; Takahashi, T. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 1393–1400.
- [325] Weiss, K.; Hoffmann, K. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1987**, *42*, 769–773.
- [326] Hoberg, H.; Oster, B. W. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *150*, C20–C22.
- [327] Hoberg, H.; Oster, B. W. *Synthesis* **1982**, 324–325.
- [328] Hoberg, H.; Oster, B. W.; Krüger, C.; Tsay, Y. H. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *252*, 365–373.

- [329] Hoberg, H.; Oster, B. W. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 252, 359–364.
- [330] Hoberg, H.; Sümmermann, K. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 253, 383–389.
- [331] Hoberg, H.; Sümmermann, K. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1984**, 39, 1032–1036.
- [332] Hoberg, H.; Sümmermann, K. *J. Organomet. Chem.* **1984**, 264, 379–385.
- [333] Hoberg, H.; Sümmermann, K. *J. Organomet. Chem.* **1984**, 275, 239–247.
- [334] Hoberg, H.; Radine, A., K. Michereit *J. Organomet. Chem.* **1985**, 280, C60–C62.
- [335] Hoberg, H. *J. Organomet. Chem.* **1988**, 358, 507–517.
- [336] Hoberg, H.; Guhl, D. *J. Organomet. Chem.* **1989**, 375, 245–257.
- [337] Hoberg, H.; Guhl, D. *J. Organomet. Chem.* **1989**, 378, 279–292.
- [338] Hoberg, D., H. Bärhausen; Mynott, R.; Schroth, G. *J. Organomet. Chem.* **1991**, 410, 117–126.
- [339] Hoberg, H.; Nohle, M. *J. Organomet. Chem.* **1991**, 412, 225–236.
- [340] Duong, H. A.; Louie, J. *Tetrahedron* **2006**, 62, 7552–7559.
- [341] Duong, H. A.; Louie, J. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5098–5104.
- [342] Duong, H. A.; Cross, M. J.; Louie, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 11438–11439.
- [343] Thalladi, V.; Brasselet, S.; Blaser, D.; Boese, R.; Zyss, J.; Nangia, A.; Desiraju, G. *Chem. Commun.* **1997**, 1841–1842.
- [344] Ghosh, S.; Azhakar, R.; Kitagawa, S. *Chem. Asian J.* **2009**, 4, 870–875.
- [345] Kuhn, N.; Abu-Salem, Q.; Maichle-Mossmer, C.; Steimann, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 1276–1280.
- [346] Zhou, A.; Cao, L.; Li, H.; Liu, Z.; Cho, H.; Henry, W. P.; Pittman Junior, C. U. *Tetrahedron* **2006**, 62, 4188–4200.

- [347] Chong, S. Y.; Seaton, C. C.; Kariuki, B. M.; Tremayne, M. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci* **2006**, *62*, 864–874.
- [348] Pedireddi, V. R.; Belhekar, D. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 2937.
- [349] Yagupolskii, L. M.; Shelyazhenko, S. V.; Maletina, I. I.; Petrik, V. N.; Rusanov, E. B.; Chernega, A. N. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 1225–1233.
- [350] Thallapally, P. K.; Desiraju, G. R. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2000**, *56*, 572–573.
- [351] Hornish, M. J.; Watt, M. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1994**, *50*, 263–265.
- [352] Hempel, A.; Camerman, N.; Camerman, A. *J. Med. Chem.* **1989**, *32*, 648–651.
- [353] Belaj, F.; Nachbaur, E. *Monatsh. Chem.* **1987**, *118*, 1077–1085.
- [354] Zurn, V.; Schwarz, W.; Rozdzinski, W.; Schmidt, A. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1982**, *37*, 81–85.
- [355] Kutoglu, A.; Hellner, E. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci* **1978**, *34*, 1617–1623.
- [356] Wilson, R. B.; Chen, Y.-S.; Paul, I. C.; Curtin, D. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1672–1674.
- [357] Zitt, H.; Dix, I.; Hopf, H.; Jones, P. G. *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 2298–2307.
- [358] Hoogenboom, R.; Andres, P. R.; Kickelbick, G.; Schubert, U. S. *Synlett* **2004**, *10*, 1779–1783.
- [359] Ávalos, M.; Babiano, R.; Cintas, P.; Hursthouse, M. B.; Jiménez, J. L.; Light, M. E.; Palacios, J. C.; Pérez, E. M. S. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 657–671.
- [360] Foltz, C.; Bellemin-Laponnaz, S.; Enders, M.; Wadepohl, H.; Gade, L. H. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 305–308.



- [361] Yoshida, T.; Adachi, T.; Kawazu, K.; Yamamoto, A.; Sasaki, N. *Angew. Chem.* **1993**, *103*, 1025–1027; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *30*, 982–984.
- [362] Klein, H.-F.; Helwig, M.; Karnop, M.; König, H.; Hammerschmitt, B.; Cordier, G.; Flörke, U.; Haupt, H.-J. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1993**, *48*, 785–793.
- [363] Antinolo, A.; Carrillo-Hermosilla, F.; Otero, A.; Fajardo, M.; Garces, A.; Gomez-Sal, P.; Lopez-Mardomingo, C.; Martin, A.; Miranda, C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 59–65.
- [364] Mindiola, D. J.; Hillhouse, G. L. *Chem. Commun.* **2002**, 1840–1841.
- [365] Ragaini, F.; Cenini, S.; Borsani, E.; Dompe, M.; Gallo, E.; Moret, M. *Organometallics* **2001**, *20*, 3390–3398.
- [366] Dinger, B. M.; Henderson, W.; Nicholson, B. K.; Wilkins, A. L. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *526*, 303–312.
- [367] Schoessler, W.; Regitz, M. *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 1931–1948.
- [368] Regitz, M.; Hocker, J.; Schoessler, W.; Weber, B.; Liedhegener, A. *Liebigs Ann. Chem.* **1971**, *748*, 1–19.
- [369] Regitz, M.; Hocker, J. *Synthesis* **1970**, *2*, 301–302.
- [370] Delaude, L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *47*, 1681–1699.
- [371] Delaude, L.; Sauvage, X.; Demonceau, A.; Wouters, J. *Organometallics* **2009**, *28*, 4056–4064.
- [372] Sauvage, X.; Dönnemau, A.; Delaude, L. *Adv. Syn. Catal.* **2009**, *351*, 2031–2038.
- [373] Voutchkova, A. M.; Feliz, M.; Clot, E.; Eisenstein, O.; Crabtree, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12834–12846.
- [374] Tudose, A.; Demonceau, A.; Delaude, L. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 5356–5365.

- [375] Tudose, A.; Delaude, L.; Andre, B.; Demonceau, A. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 8529–8533.
- [376] Voutchkova, A. M.; Appelhans, L. N.; Chianese, A. R.; Crabtree, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17624–17625.
- [377] Bantu, B.; Pawar, G. M.; Wurst, K.; Decker, U.; Schmidt, A. M.; Buchmeiser, M. R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1970–1976.
- [378] Bantu, B.; Pawar, G. M.; Decker, U.; Wurst, K.; Schmidt, A. M.; Buchmeiser, M. R. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3103–3109.
- [379] Zhou, H.; Zhang, W.-Z.; Liu, C.-H.; Qu, J.-P.; Lu, X.-B. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 8039–8044.
- [380] Duo, H. A.; Tekavec, T. N.; Arif, A. M.; Louie, J. *Chem. Commun.* **2002**, 112–113.
- [381] Holbrey, J. D.; Reichert, W. M.; Tkatchenko, I.; Bouajila, E.; Walter, O.; Tommasi, I.; Rogers, R. D. *Chem. Commun.* **2003**, 28–29.
- [382] Duong, A.; Tekavec, T. N.; Arif, A. M.; Louie, J. *Chem. Commun.* **2004**, 112–113.
- [383] Tommasi, I.; Sorrentino, F. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 2141–2145.
- [384] Tommasi, I.; Sorrentino, F. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 6453–6456.
- [385] Kuchenbeiser, G.; Soleilhavoup, M.; Donnadieu, B.; Bertrand, G. *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 1745–1750.
- [386] Kuhn, N.; Bohnen, H.; Henkel, G. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1994**, *49*, 1473–1480.
- [387] Kuhn, N.; Weyers, G.; Henkel, G. *Chem. Commun.* **1997**, 627–628.
- [388] Kuhn, N.; Weyers, G.; Dümmling, S.; Speiser, B. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1997**, *128*, 45–62.

- [389] Kuhn, N.; Niquet, E.; Steimann, S.; Walker, I. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1999**, *54*, 1181–1187.
- [390] Dümmling, S.; Speiser, B.; Kuhn, N.; Weyers, G. *Acta Chem. Scand.* **1999**, *53*, 876–886.
- [391] Blanrue, A.; Wilhelm, R. *Synthesis* **2009**, *4*, 583–586.
- [392] Blanrue, A.; Wilhelm, R. *Synlett* **2004**, *14*, 2621–2623.
- [393] Yagupol'skii, L. M.; Kokhanovskii, Y. P.; Petko, K. I. *Russ. J. Org. Chem.* **2010**, *46*, 903–910.
- [394] Yilmaz, U.; Küçükbay, H. *Asian J. Chem.* **2009**, *21*, 6149–6155.
- [395] Delaude, L.; Demonceau, A.; Wouters, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *13*, 1882–1891.
- [396] Sereda, O.; Blanrue, A.; Wilhelm, R. *Chem. Commun.* **2009**, 1040–1042.
- [397] Akkurt, M.; Yilmaz, U.; Küçükbay, H.; Gencaslan, M.; Büyükgüngör, O. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2009**, *E65*, o174–o175.
- [398] Winkelmann, O.; Näther, C.; Lüning, U. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, *6*, 981–987.
- [399] Nyce, G. W.; Csihony, S.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4073–4079.
- [400] Kurt, M.; Öztürk, S.; Küçükbay, H.; Orhan, E.; Büyükgüngör, O. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2004**, *E60*, o219–o221.
- [401] Hansen, J.; Heinemann, F. W. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1996**, *118*, 155–180.
- [402] Tudose, A.; Delaude, L.; Andre, B.; Demonceau, A. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 8529–8533.
- [403] Norris, B. C.; Bielawski, C. W. *Macromolecules* **2010**, *43*, 3591–3593.

- [404] Hansen, J.; Heinemann, F. W. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 2357–2367.
- [405] Li, J.-Q.; Liao, R.-Z.; Ding, W.-J.; Cheng, Y. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6266–6269.
- [406] Cheng, Y.; Liu, M.-F.; Fang, D.-C.; Lei, X.-M. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4282–4292.
- [407] Liu, M.-F.; Wang, B.; Cheng, Y. *Chem. Commun.* **2006**, 1215–1217.
- [408] Cetinkaya, B.; Cetinkaya, E.; Chamizo, J. A.; Hitchcock, P. B.; Jasim, H. A.; Kucukbay, H.; Lappert, M. F. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1998**, *13*, 2047–2054.
- [409] Akkurt, M.; Karaca, S.; Kucukbay, H.; Sireci, N.; Buyukgungor, O. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2008**, *64*, o809/1–o809/9.
- [410] Akkurt, M.; Karaca, S.; Kucukbay, H.; Sireci, N.; Buyukgungor, O. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2005**, *61*, o2875–o2877.
- [411] Marciniak, B. *Hydrosilylation - Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*; Pergamon Press: Oxford, England, 1992.
- [412] Horn, K. A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1317–1350.
- [413] Sharma, H. K.; Pannell, K. H. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1351–1374.
- [414] Ojima, I.; Li, Z.; Zhu, J. *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*; J. Wiley and Sons: Chichester, England, 1998.
- [415] Reichl, J. A.; Berry, D. H. *Adv. Organomet. Chem.* **1999**, *43*, 197–265.
- [416] Reichl, J. A.; Berry, D. H. *Recent Progress in Transition Metal-Catalyzed Reaction on Silicon, Germanium and Tin*; Academic Press: New York, USA, 1999.
- [417] Marciniak, B. Cornils, B.; Herrmann, W. (Hrsg.); *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, 2nd ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Deutschland, 2006; pp 491–512.
- [418] Suginome, M.; Ito, Y. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3221–3256.

- [419] Marciniak, B. *Dixneuf, P. (Hrsg.); Topics in Organometallic Chemistry 11 (Ruthenium Catalysts and Fine Chemistry)*; Springer Verlag: Berlin/Heidelberg, Deutschland, 2004; pp 197–248.
- [420] Marciniak, B. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2374–2390.
- [421] Berthon-Gelloz, G.; Marko, I. E. *Nolan, S. P. (Hrsg.); N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis*; Wiley-VCH: Weinheim, Deutschland, 2006; pp 119–166.
- [422] Marciniak, B.; Pietraszuk, C. *Grubbs, R. (Hrsg.); Handbook of Metathesis, Vol. 2, Application in Organic Synthesis*; Wiley-VCH: Weinheim, Deutschland, 2003; pp 463–490.
- [423] Marciniak, B.; Pietraszuk, C. *Bruneau, C.; Dixneuf, H. (Hrsg.); Topics in Organometallic Chemistry 11 (Ruthenium Catalysts and Fine Chemistry)*; Wiley-VCH: Weinheim, Deutschland, 2004; pp 197–248.
- [424] Roy, A. K. *Adv. Organomet. Chem.* **2008**, *55*, 1–59.
- [425] Díez-González, S.; Nolan, S. P. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 349–358.
- [426] Marciniak, B. *Advances in Silicon Science 01. Hydrosilylation. A Comprehensive Review on Recent Advances*; Springer Verlag: Berlin/Heidelberg, Deutschland, 2009.
- [427] Malacea, R.; Poli, R.; Manoury, E. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 729–752.
- [428] Don Tilley, T. *Patai, S.; Rappoport, Z. (Hrsg.); The Chemistry of Organic Silicon Compounds*; J. Wiley and Sons: Chichester, England, 1989; pp 1415–1477.
- [429] Schubert, U. *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *30*, 151–187.
- [430] Don Tilley, T. *Patai, S.; Rappoport Z. (Hrsg.); The Silicon-Heteroatom Bond*; J. Wiley and Sons: Chichester, England, 1991; pp 245–364.
- [431] Sharma, H. K.; Pannell, K. H. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1351–1374.

- [432] Schneider, J. J. *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1132–1139; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1068–1076.
- [433] Eisen, M. S. *Rappoport, Z.; Apeloig, Y. (Hrsg.); The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 2*; J. Wiley and Sons: New York, USA, 1998; pp 2037–2128.
- [434] Ogino, H.; Tobita, H. *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, *42*, 223–290.
- [435] Corey, J. Y.; Braddock-Wilinking, J. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 175–292.
- [436] Okazaki, M.; Ohshitanai, S.; Iwata, M.; Tobita, H.; Ogino, H. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *226*, 167–178.
- [437] Okazaki, H., M. Tobita; Ogino, H. *Dalton Trans.* **2003**, 493–506.
- [438] Yu, X. H.; Morton, L. A.; Xue, Z. L. *Organometallics* **2004**, *23*, 493–506.
- [439] Nikonov, G. I. *Adv. Organomet. Chem.* **2005**, *53*, 217–309.
- [440] Waterman, R.; Haynes, P. G.; Don Tilley, T. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 712–719.
- [441] Corey, Y. J. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 836–1071.
- [442] Kang, Y. J.; Lee, J. H.; Kong, Y. K.; Kang, S. O.; Ko, J. *Organometallics* **2000**, *19*, 1722–1728.
- [443] Kim, J.; Kang, Y.; Lee, J.; Kong, Y.; Gong, M. S.; Kang, S. O.; Ko, J. *Organometallics* **2001**, *20*, 937–944.
- [444] Fontaine, F. G.; Kadkhodazadeh, T.; Zargarian, D. *Chem. Commun.* **1998**, 1253–1254.
- [445] Groux, L. F.; Zargarian, D. *Organometallics* **2001**, *20*, 3811–3817.
- [446] Fontaine, F. G.; Zargarian, D. *Organometallics* **2002**, *21*, 401–408.
- [447] Chen, Y. F.; Sui-Seng, C.; Boucher, S.; Zargarian, D. *Organometallics* **2005**, *24*, 149–155.

- [448] Sui-Seng, C.; Castonguay, A.; Chen, Y.; Gareau, D.; Groux, L. F.; Zargarian, D. *Topics Catal.* **2006**, *37*, 81–90.
- [449] Chaulagain, M. R.; Mahandru, G. M.; Montgomery, J. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 7560–7566.
- [450] Irrgang, T.; Schareina, T.; Kempe, R. *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2006**, *257*, 48–52.
- [451] Kong, Y. K.; Kim, J.; Choi, S.; Choi, S.-B. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 2033–36.
- [452] Chen, Y.; Zargarian, D. *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 280–287.
- [453] Ng, S.-S.; Jamison, T. J. *Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7320–7321.
- [454] Mahandru, G. M.; Liu, G.; Montgomery, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3698–3699.
- [455] Lappert, M. F.; Speier, G. J. *Organomet. Chem.* **1974**, *80*, 329–339.
- [456] Berthon-Gelloz, G.; De Bruin, B.; Tinant, B.; Markó, I. E. *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3207–3210; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3161–3164.
- [457] Arie, H.; Takahashi, M.; Noda, M.; Nanjo, A.; Mochida, K. *Organometallics* **2009**, *27*, 1929–1935.
- [458] Kim, Y.-J.; Choi, E.-H.; Lee, S. W. *Organometallics* **2003**, *22*, 3316–3319.
- [459] Roy, A. K.; Taylor, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9510–9524.
- [460] Kim, Y.-J.; Park, J.-I.; Lee, S.-C.; Osakada, K.; Tanabe, M.; Choi, J.-C.; Koizumi, T.; Yamamoto, T. *Organometallics* **1999**, *18*, 1349–1352.
- [461] Ozawa, F.; Kamite, J. *Organometallics* **1998**, *17*, 5630–5639.
- [462] Tsuji, Y.; Nishiyama, K.; Hori, S.; Ebihara, M.; Kawamura, T. *Organometallics* **1998**, *17*, 507–512.
- [463] Heyn, R. H.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1917–1919.

- [464] Pham, E. K.; West, R. *Organometallics* **1990**, *9*, 1517–1523.
- [465] Ebsworth, E. A. V.; Marganian, V. M.; Reed, F. J. S.; Gould, R. O. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1167–1170.
- [466] Mullica, D. F.; Sappenfield, E. L.; Hampden-Smith, M. J. *Polyhedron* **1991**, *10*, 867–872.
- [467] Mullica, D. F.; Leschnitzer, D. H.; Sappenfield, E. L. *J. Chem. Cryst.* **1997**, *27*, 435–439.
- [468] Koizumi, T.; Osakada, K.; Yamamoto, T. *Organometallics* **1997**, *16*, 6014–6016.
- [469] Simons, R. S.; Sanow, L. M.; Galat, K. J.; Tessier, C. A.; Youngs, W. J. *Organometallics* **2000**, *19*, 3994–3996.
- [470] Knorr, M.; Guyon, F.; Jourdain, I.; Kneifel, S.; Frenzel, J.; Strohmann, C. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *350*, 455–466.
- [471] Chan, D.; Duckett, S. B.; Heath, S. L.; Khazal, I. G.; Perutz, R. N.; Sabo-Etienne, S.; Timmins, P. L. *Organometallics* **2004**, *23*, 5744–5756.
- [472] Kempter, A.; Gemel, C.; Fischer, R. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2990–3000.
- [473] Chan, D.; Duckett, S. B.; Heath, S. L.; Khazal, I. G.; Perutz, R. N.; Sabo-Etienne, S.; Timmins, P. L. *Organometallics* **2008**, *27*, 1929–1935.
- [474] Shimada, S.; Rao, M. L. N.; Tanaka, M. *Organometallics* **1999**, *18*, 291–293.
- [475] Chen, W.; Shimada, S.; Tanaka, M.; Kobayashi, Y.; Saigo, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8072–8073.
- [476] Shimada, S.; Rao, M. L. N.; Hayashi, T.; Tanaka, M. *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 219–222; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 213–216.
- [477] Shimada, S.; Tanaka, M. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 991–1011.



- [478] Illuc, V. M.; Hillhouse, G. L. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 7577–7582.
- [479] Adhikari, A.; Pink, M.; Mindiola, D. J. *Organometallics* **2009**, *28*, 2072–2077.
- [480] Tran, B. L.; Pink, M.; Mindiola, D. J. *Organometallics* **2009**, *28*, 2234–2243.
- [481] Mantina, M.; Chamberlin, A. C.; Valero, R.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5806–5812.
- [482] Perutz, R. N.; Sabo-Etienne, S. *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2630–2645; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2578–2492.
- [483] Lachaize, S.; Sabo-Etienne, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2115–2127.
- [484] Nikonov, G. I. *Adv. Organomet. Chem.* **2005**, *53*, 217–309.
- [485] Lin, Z. *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 239–245.
- [486] McGrady, G. S.; Sirsch, P.; Chatterton, N. P.; Ostermann, A.; Gatti, C.; Altmannshofer, S.; Herz, V.; Eickerling, G.; Scherer, W. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1588–1598.
- [487] Ampt, K. A. M.; Duckett, S. B.; Perutz, R. N. *Dalton Trans* **2004**, 3331–3337.
- [488] Weber, U.; Thiele, H. *NMR Spectroscopy: Modern Spectral Analysis*; Wiley-VCH: Weinheim, Deutschland, 1998.
- [489] Braun, S.; Kalinowski, H.-O.; Berger, S. *150 and More Basic NMR Experiments, A Practical Course*; Wiley-VCH: Weinheim, Deutschland, 1998.
- [490] Schaub, T. *Dissertation Universität Karlsruhe (TH): Neuartige Nickel-Carbenkomplexe und deren Anwendung in Element-Element-Aktivierungsreaktionen*; Cuvillier Verlag: Göttingen, Deutschland, 2007.
- [491] Hameau, A.; Guyon, F.; Knorr, M.; Daschlein, C.; Strohmann, C.; Avarvari, N. *Dalton Trans.* **2008**, 4866–4876.

- [492] Shaw-Taberlet, J. A.; Hamon, J. R.; Roisnel, T.; Lapinte, C.; Flock, M.; Mitterfellner, T.; Stueger, H. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 2046–2055.
- [493] Mamat, C.; Mickoleit, M.; Reinke, H.; Oehme, H. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 1739–1745.
- [494] Oh, H.-S.; Imae, I.; Kawakami, Y.; Raj, S. S. S.; Yamane, T. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *685*, 35–43.
- [495] Iida, T.; Ohshita, J.; Ohta, N.; Komaguchi, K.; Itagaki, Y.; Shiotani, M.; Kunai, A. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *688*, 192–199.
- [496] Ohshita, J.; Iida, N., T. and Ohta; Komaguchi, M., K. and Shiotani; Kunai, A. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 403–406.
- [497] Lerner, H.-W.; Scholz, S.; Bolte, M. *Z. anorg. allg. Chem.* **2001**, *627*, 1638–1642.
- [498] Li, H.; Powell, D. R.; Firman, T. K.; West, R. *Macromolecules* **1998**, *31*, 1093–1098.
- [499] Parkanyi, L. *Bassindale, A. R.; Gaspar, P. P. (Hrsg.); Frontiers of Organosilicon Chemistry*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, England, 1991; pp 271–285.
- [500] Tanabe, M.; Mawatari, A.; Osakada, K. *Organometallics* **2007**, *26*, 2937–2940.
- [501] Woo, T. K.; Pioda, G.; Rothlisberger, U.; Togni, A. *Organometallics* **2000**, *19*, 2144–2152.
- [502] Pan, Y.; Mague, J. T.; Fink, M. J. *Organometallics* **1992**, *11*, 3495–3497.
- [503] Choe, S.-B.; Schneider, J. J.; Klabunde, K. J.; Radonovich, L. J.; Ballantine, T. A. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *376*, 419–439.
- [504] Brezinski, M. M.; Schneider, J.; Radonovich, L. J.; Klabunde, K. J. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2414–2419.
- [505] Roscher, A.; Bockholt, A.; Braun, T. *Dalton Trans.* **2009**, 1378–1382.

- [506] Dow Corning Co., U.S. Patent 6 013 235, 2000.
- [507] Rhodia Chimie, Ep. Patent 1 070 073 B1, 1999.
- [508] Rhodia Chimie, FR. Patent 2 777 006 B1, 1999.
- [509] Dow Corning Co., U.S. Patent 5 430 168, 1995.
- [510] Dow Corning Co., U.S. Patent 5 326 896, 1994.
- [511] Union Carbide Co., U.S. Patent 4 079 071, 1978.
- [512] Rhône Poulenc, FR. Patent 2 342 981A1, 1977.
- [513] Dow Corning Co., U.S. Patent 3 639 105, 1972.
- [514] Union Carbide Co., U.S. Patent 2 606 811, 1952.
- [515] H. Yamashita, H.; Kobayashi, T.; Tanaka, M. *Chem. Lett.* **1990**, *8*, 1447–1450.
- [516] T. Hayashi, T.; Kobayashi, T.-A.; Kawamoto, A. M.; Yamashita, H.; Tanaka, M. *Organometallics* **1990**, *9*, 280–281.
- [517] Tamao, K.; Hayashi, T.; Kumada, M. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *114*, C19–C22.
- [518] Matsumoto, H.; Shono, K.; Wada, A.; Matsubara, I.; Watanabe, H.; Nagai, Y. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *119*, 185–193.
- [519] Yoshida, H.; Ikadai, J.; Shudo, M.; Ohshita, J.; Kunai, A. *Organometallics* **2005**, *24*, 156–162.
- [520] Alexeev, Y.; Gordon, M. S. *Organometallics* **2003**, *23*, 411–4117.
- [521] Aitken, C.; Harrod, J. F.; Samuel, E. J. *Organomet. Chem.* **1985**, *279*, C11–C13.
- [522] Aitken, C.; Harrod, J. F.; Samuel, E. J. *Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4059–4066.
- [523] Aitken, C.; Harrod, J. F.; Samuel, E. *Can. J. Chem.* **1986**, *64*, 1677–1679.

- [524] Aitken, C.; Harrod, J. F.; Gill, U. S. *Can. J. Chem.* **1987**, *65*, 1804–1809.
- [525] Smith, E. E.; Du, G.; Fanwick, P. E.; Abu-Omar, M. M. *Organometallics* **2010**, *29*, 6527–6533.
- [526] Itazaki, M.; Ueda, K.; Nakazawa, H. *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3363–3366; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3313–3316.
- [527] Corey, J. Y. *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, *511*, 1–52.
- [528] Fontaine, F. G.; Zargarian, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8786–8794.
- [529] Rosenberg, L.; Kobus, D. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *685*, 101–112.
- [530] Li, Z.; Iida, K.; Tomisaka, Y.; Yoshimura, A.; Hirao, T.; Nomoto, A.; Ogawa, A. *Organometallics* **2003**, *26*, 1212–1216.
- [531] Obora, Y.; Tanaka, M. *Organometallics* **2002**, *21*, 401–408.
- [532] Groux, L. F.; Zargarian, D. *Organometallics* **2001**, *20*, 3811–3817.
- [533] Rosenberg, L.; Davis, C.; Yao, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5120–5121.
- [534] Diversi, P.; Marchetti, F.; Ermini, V.; Metteoni, S. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *593*, 154–160.
- [535] Gauvin, F.; Harrod, J. F.; Woo, H. G. *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, *42*, 363–405.
- [536] Fontaine, F. G.; Kadkhodazadeh, T.; Zargarian, D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 1253–1254.
- [537] Chauhan, B.; Shimizu, T.; Tanaka, M. *Chem. Lett.* **1997**, 785–786.
- [538] Fryzuk, M. D.; Rosenberg, L.; Rettig, S. J. *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *222*, 345–364.
- [539] Sakakura, T.; Lautenschlager, H. J.; Nakajima, M.; Tanaka, M. *Chem. Lett.* **1991**, 913–916.

- [540] Forsyth, C. M.; Nolan, S. P.; Marks, T. J. *Organometallics* **1991**, *10*, 2543–2545.
- [541] Boudjouk, P.; Rajkumar, A. B.; Parker, W. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 245–246.
- [542] Fryzuk, M. D.; Rosenberg, L.; Rettig, S. J. *Organometallics* **1991**, *10*, 2537–2539.
- [543] Tilley, T. D. *Comments Inorg. Chem.* **1990**, *10*, 37–51.
- [544] Aitken, C.; Barry, J. P.; Gauvin, F.; Harrod, J. F.; Malek, A.; Rousseau, D. *Organometallics* **1989**, *8*, 1732–1736.
- [545] Chang, L. S.; Corey, J. *Organometallics* **1989**, *8*, 1885–1893.
- [546] Tanaka, M.; Kobayashi, T.; Hayashi, T.; Sakakura, T. *Appl. Organomet. Chem.* **1988**, *2*, 91–92.
- [547] Brown-Wensley, K. *Organometallics* **1987**, *6*, 1590–1591.
- [548] Ojima, I.; Kogure, T.; Nagai, Y. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *55*, C7–C8.
- [549] Garcia, J.; Meyer, D. J. M.; Auillaneux, D.; Moreau, J. J. E.; Man, M. W. C. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2427–2433.
- [550] Obora, Y.; Tanaka, M. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *595*, 1–11.
- [551] Wang, Q.; Corey, J. Y. *Can. J. Chem.* **2000**, *78*, 1434–1440.
- [552] Choi, N.; Onozawa, S.; Sakakura, T.; Tanaka, M. *Organometallics* **1997**, *16*, 2765–2667.
- [553] Peulecke, N.; Thomas, D.; Bauman, W.; Fischer, C.; Rosenthal, U. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 6655–6656.
- [554] Hengge, E.; Gspaltl, P.; Pinter, E. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *521*, 145–155.
- [555] Dioumaev, V. K.; Harrod, J. F. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *521*, 133–143.

- [556] Bourg, S.; Corriu, J. P.; Enders, M.; Moreau, J. J. E. *Organometallics* **1995**, *14*, 564–566.
- [557] Corey, J. Y.; Huhmann, J. L.; Zhu, X. H. *Organometallics* **1993**, *12*, 1121–1130.
- [558] Tilley, T. D. *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 22–29.
- [559] Woo, H. G.; Walzer, J. F.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7047–7055.
- [560] Corey, J. Y.; Zhu, X. H.; Bedard, T. C.; Lange, L. D. *Organometallics* **1991**, *10*, 924–930.
- [561] Banvetsz, J. P.; Stein, K. M.; Waymouth, R. M. *Organometallics* **1991**, *10*, 3430–3432.
- [562] Mu, Y.; Aitken, C.; Cote, B.; Harrod, J. F. *Can. J. Chem.* **1991**, *264*, 164.
- [563] Campbell, W. H.; Hilty, T. K. *Organometallics* **1989**, *8*, 2615–2618.
- [564] Woo, H. G.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8043–8044.
- [565] Woo, H. G.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3757–3758.
- [566] Grogger, C.; Loidl, B.; Stueger, H.; Kammel, T.; Pachaly, B. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 105–110.
- [567] Prechtel, M. H. G.; Hölscher, M.; Ben-David, Y.; Theyssen, N.; Milstein, D.; Leitner, W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3493–3500.
- [568] Yung, C. M.; Skaddan, M. B.; Bergmann, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13033–13043.
- [569] Prechtel, M. H. G.; Hölscher, M.; Ben-David, Y.; Theyssen, N.; Loschen, R.; Milstein, D.; Leitner, W. *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2319–2322; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2369–2272.

- [570] Golden, J. T.; Anderson, R. A.; Bergmann, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5837–5838.
- [571] Klei, S. R.; Golden, J. T.; Don Tilley, T. D.; Bergmann, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2092–2093.
- [572] Klei, S. R.; Don Tilley, T. D.; Bergmann, R. G. *Organometallics* **2002**, *21*, 4905–4911.
- [573] Skaddan, M. R.; Yung, C. M.; Bergmann, R. G. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 11–13.
- [574] Lenges, C. P.; White, P. S.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4385–4396.
- [575] Tenn III, W. J.; Young, K. J. H.; Bhalla, G.; Oxgaard, J.; Goddard III, W. A.; Periana, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14172–14174.
- [576] Tenn III, W. J.; Young, K. J. H.; Oxgaard, J.; Nielsen, R. J.; Goddard III, W. A.; Periana, R. A. *Organometallics* **2006**, *25*, 5173–5175.
- [577] Tse, S. K. S.; Xue, P.; Lin, Z.; Jia, G. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 1512–1522.
- [578] Bond, G. C. *Metal-Catalysed Reactions of Hydrocarbons*; Springer Verlag: Berlin/Heidelberg, Deutschland, 2005.
- [579] Klein, H.-F.; Kraikivskii, P. *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 266–267; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 260–261.
- [580] Carnes, M.; Buccella, D.; Chen, J. Y.-C.; Ramirez, A. P.; Turro, N. J.; Nuckolls, C.; Steigerwald, M. *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 296–300; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 290–294.
- [581] Kirchmann, M.; Eichele, K.; Schappacher, F. M.; Poetgen, R.; Wesemann, L. *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 977–980; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 963–966.
- [582] Aldridge, S. *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2382–2384; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2348–2350.

- [583] Aldridge, S. *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2735–2737; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2631–2633.
- [584] Shimada, S.; Rao, M. L. N.; Tanaka, M. *Organometallics* **1999**, *18*, 291–293.
- [585] Bhattacharya, S.; Saha, B.; Dutta, A.; Banerjee, P. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *170*, 47–74.
- [586] Klein, H.-F.; Bickelhaupt, A.; Lemke, M.; Sun, H.; Brand, A.; Jung, T.; Röhr, C.; Flörke, U.; Haupt, H.-J. *Organometallics* **1997**, *16*, 668–676.
- [587] Klein, H.-F.; Bickelhaupt, A.; Lemke, M.; Jung, T.; Röhr, C. *Chem. Lett.* **1995**, 467–468.
- [588] Klein, H.-F.; Bickelhaupt, A.; Jung, T.; Cordier, G. *Organometallics* **1994**, *13*, 2557–2559.
- [589] Nag, K.; Chakravorty, A. *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *33*, 87–147.
- [590] Klemm, W.; Huss, E. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1949**, *258*, 221–226.
- [591] Ng, S. M.; Lam, W. H.; Mak, C. C.; Tsang, C. W.; Jia, G.; Lin, Z.; Lau, C. P. *Organometallics* **2003**, *22*, 641–651.
- [592] Lam, W. H.; Jia, G.; Lin, Z.; Lau, C. P.; Eisenstein, O. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2775–2782.
- [593] Heiberg, H.; Swang, O.; Ryan, O. B.; Gropen, O. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *103*, 10004–10008.
- [594] Albrecht, B. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 576–623.
- [595] Gunay, A.; Theopold, K. H. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1060–1081.
- [596] Bellina, F.; Rossi, R. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1082–1146.
- [597] Crabtree, R. H. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 575.



- [598] Colby, D. A.; Bergman, R. G.; Ellman, J. A. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 624–655.
- [599] Copret, C. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 656–680.
- [600] Dobereiner, D. E.; Crabtree, R. H. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 681–703.
- [601] Doyle, M. P.; Duffy, R.; Ratnikov, M.; Zhou, L. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 704–724.
- [602] Willis, M. C. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 725–748.
- [603] Balcells, D.; Clot, E.; Eisenstein, O. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 749–823.
- [604] Sehnal, P.; Taylor, R. J. K.; Fairlamb, J. S. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 824–889.
- [605] Mkhaliid, I. A. I.; Barnard, J. H.; Marder, T. B.; Murphy, J. M.; Hartwig, J. F. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 890–931.
- [606] de Montellano, P. R. O. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 932–948.
- [607] Shaik, S.; Cohen, S.; Wang, Y.; Chen, H.; Kumar, D.; Thiel, W. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 949–1017.
- [608] Piti, M.; Pratviel, G. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1018–1059.
- [609] Lyons, T. W.; Sanford, M. S. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1147–1169.
- [610] Roithov, J.; Schröder, D. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1170–1211.
- [611] Labinger, J. A.; Bercaw, J. E. *Nature* **2002**, *417*, 507–514.
- [612] Conley, B.; Tenn III, W. J.; Young, K. J. H.; Ganesh, S.; Meier, S.; Oxgaard, J.; Gonzales, J.; Goddard III, W. A.; Periana, R. A. Tolman, W. B. (Hrsg.); *Activation of Small Molecules*; Wiley-VCH: Weinheim, Deutschland, 2006; pp 235–318.
- [613] Díez-González, S.; Nolan, S. P. Glorius, F. (Hrsg.); *Topics in Organometallic Chemistry 21 (N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis)*; Springer Verlag: Berlin/Heidelberg, Deutschland, 2007; pp 47–82.

- [614] Trost, B. M.; Ball, Z. T. *Synthesis* **2005**, 853–887.
- [615] Hayashi, T. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 354–362.
- [616] Hayashi, T. *Catal. Today* **2000**, *62*, 3–15.
- [617] Hayashi, T. *Catal. Surv. Jpn* **1999**, *3*, 127–135.
- [618] Oestereich, M. *Synlett* **2007**, 1629–1643.
- [619] Oestereich, M. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 30–37.
- [620] Rendler, S.; Oestereich, M. *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 504–510; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 498–504.
- [621] Li, G.; Wang, L.; Li, H.; Pittman Junior, C. U. *J. Inorg. Organometal. Polym.* **2001**, *11*, 123–154.
- [622] Baney, R. H.; Itoh, M.; Sakakibara, A.; Suzuki, T. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1409–1430.
- [623] Majoral, J. P.; Caminade, A. M. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 845–880.
- [624] McGarth, M. P.; Sall, E. D.; Tremont, S. J. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 381–398.
- [625] Boileau, S.; Teyssie, D. *J. Inorg. Organomet. Polym.* **1991**, *1*, 247–275.
- [626] Liu, X.-H.; Bruce, D. W.; Manners, I. J. *Organomet. Chem.* **1997**, *548*, 49–56.
- [627] Deutsch, C.; Krause, N.; Lipshutz, B. H. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2916–1927.
- [628] Brunner, H. *Angew. Chem.* **2004**, *119*, 504–510; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2749–2750.
- [629] Sommer, L. H.; Pietrusza, E. W.; Whitmore, F. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 188.
- [630] Speier, J. L.; Webster, J. A.; Barnes, G. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 974–979.
- [631] Schweiger, S.; Herzog, R.; Wagner, C.; Steinborn, D. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 3548–3558.

- [632] Bennett, E. W.; Orenski, P. J. *J. Organomet. Chem.* **1971**, *28*, 137–144.
- [633] Kiso, Y.; Kumada, M.; Maeda, K.; Sumitani, K.; Tamao, K. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *50*, 311–318.
- [634] Kiso, Y.; Tamao, K.; Kumada, M. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *76*, 95–103.
- [635] Lappert, M. F.; Nile, T. A.; Takahashi, S. J. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *72*, 425–439.
- [636] Yamamoto, K.; Hayashi, T.; Uramoto, Y.; Ito, R.; Kumada, M. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *118*, 331–348.
- [637] Yamamoto, K.; Uramoto, Y.; Kumada, M. *J. Organomet. Chem.* **1971**, *31*, C9–C10.
- [638] Hyder, I.; Jimenez-Tenorio, M.; Puerta, M. C.; Valerga, P. *Dalton Trans.* **2007**, 3000–3009.
- [639] Cornish, A. J.; Lappert, M. F.; Nile, T. A. *J. Organomet. Chem.* **1977**, *132*, 133–148.
- [640] Kumada, M.; Kiso, Y.; Umeno, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 611.
- [641] Fontaine, F.-G.; Nguyen, R.-V.; Zargarian, D. *Can. J. Chem.* **2003**, *81*, 1299–1306.
- [642] Gareau, D.; Sui-Seng, C.; Groux, L. F.; Brisse, F.; Zargarian, D. *Organometallics* **2005**, *24*, 4003–4013.
- [643] Tamao, K.; Kobayashi, K.; Ito, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6478–6480.
- [644] Tamao, K.; Miyake, N.; Kiso, Y.; Kumada, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5603–5605.
- [645] Bartik, T.; Nagy, G.; Kvintovics, P.; Happ, B. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *453*, 29–32.
- [646] Boudjouk, P.; Choi, S.-B.; Hauck, B. J.; Rajkumar, A. B. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 3951–3952.
- [647] Lappert, M. F.; Nile, T. A. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *102*, 543–550.

- [648] Chakraborty, S.; Krause, J. A.; Guan, H. *Organometallics* **2009**, *28*, 582–586.
- [649] Chalk, A. J.; Harrod, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 16–21.
- [650] Fontaine, F.-G.; Nguyen, R.-V.; Zargarian, D. J. *Organomet. Chem.* **1977**, *127*, 345–358.
- [651] Sakaki, S.; Mizoe, N.; Sugimoto, M. *Organometallics* **1998**, *17*, 2510–2523.
- [652] Chianese, A. R.; Lee, S. J.; Gagné, M. R. *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4118–4136; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4042–4059.
- [653] Duckett, S. B.; Perutz, R. H. *Organometallics* **1991**, *11*, 90–98.
- [654] Goikham, R.; Milstein, D. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 2983–2988.
- [655] Glaser, P. B.; Don Tilley, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13640–13641.
- [656] Beddie, C.; Hall, M. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13564–13565.
- [657] Schneider, N.; Finger, M.; Haferkemper, C.; Bellemin-Laponnaz, S.; Hofmann, P.; Gade, L. *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1637–1641; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1609–1613.
- [658] Beddie, C.; Hall, M. B. *J. Phys. Chem.* **2006**, *110*, 1416–1425.
- [659] Bohme, U. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4400–4410.
- [660] Rankin, M. A.; MacLean, D. F.; Schatte, G.; McDonald, R.; Stradiotto, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15855–15864.
- [661] Shinohara, A.; McBee, J.; Don Tilley, T. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8081–8083.
- [662] Takaoka, A.; Mendiratta, A.; Peters, J. C. *Organometallics* **2009**, *28*, 3744–3753.
- [663] Gandon, V.; Agenet, N.; Vollhardt, P. C.; Malacria, M.; Aubert, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3007–3015.

- [664] Waterman, R. *Dalton Trans.* **2009**, 18–26.
- [665] Mastrorilli, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4835–4850.
- [666] Johnson, B. P.; Balazs, G.; Scheer, M. *Majoral, J.-P. (Hrsg.); Topics in Current Chemistry 232 (New Aspects in Phosphorus Chemistry IV)*; Springer Verlag: Berlin/Heidelberg, Deutschland, 2004; pp 1–23.
- [667] Scheer, M. *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 163, 271–286.
- [668] Schunn, R. A. *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 1573–1579.
- [669] Ebsworth, E. A. V.; Gould, R. O.; Mayo, J., R. A. and Walkinshaw *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 12, 2831–2838.
- [670] Greenberg, S.; Stephan, D. W. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1482–1489.
- [671] Schäfer, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, 459, 157–169.
- [672] Schäfer, H.; Binder, D.; Deppisch, B.; Mattern, G. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 546, 79–98.
- [673] Melenkivitz, R.; Mindiola, D. J.; Hillhouse, G. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 3846–3847.
- [674] Oberdörfer, R.; Nieger, M.; Niecke, E. *Chem. Ber.* **1994**, 127, 2397–2401.
- [675] Schmitz-DuMont, O.; Uecker, G.; Schaal, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, 370, 67–79.
- [676] Kühl, O. *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy, A Concise Introduction for the Synthetic Organic and Organometallic Chemist*; Springer Verlag: Berlin/Heidelberg, Deutschland, 2008.
- [677] Pauling, L. C. *The Nature of the Chemical Bond*; Cornell University press: Ithaca, USA, 1960.

- [678] Waterman, R. *Organometallics* **2010**, *29*, 6527–6533.
- [679] Waterman, R. *Curr. Org. Chem.* **2008**, *12*, 1322–1339.
- [680] Roering, A. J.; MacMillan, S. N.; Tanski, J. M.; Waterman, R. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6855–6857.
- [681] Waterman, R. *Organometallics* **2007**, *26*, 2492–2494.
- [682] Han, L.-B.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13698–13699.
- [683] Yuan, M.; Pullarkat, S. A.; Ma, M.; Zhang, Y.; Huang, Y.; Li, Y.; Goel, A.; Leung, P.-H. *Organometallics* **2009**, *28*, 780–786.
- [684] Glueck, D. S. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7108–7117.
- [685] Glueck, D. S.; Wicht, D. K.; Koukine, I. V.; Lew, B. M.; Nthenge, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5039–5040.
- [686] Glueck, D. S.; Wicht, D. K.; Koukine, I. V.; Kovacic, I.; Concolino, T. E.; Yap, G. P. A.; Incarvito, C. D.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *18*, 5381–5394.
- [687] Malisch, W.; Klüpfel, B.; Schuhmacher, D.; Nieger, M. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *661*, 95–110.
- [688] Sadow, A. D.; Haller, I.; Fadini, L.; Togni, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14704–14705.
- [689] Sadow, A. D.; Togni, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17012–17024.
- [690] Takaki, K.; Takeda, M.; Koshiji, G.; Shishido, T.; Takehira, K. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 6357–6360.
- [691] Beletskaya, I. P.; Afanasiev, V. V.; Kazankova, M. A.; Efimova, I. V. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4309–4311.
- [692] Shulyupin, M. O.; Kazankova, M. A.; Beletskaya, I. P. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 761–763.

- [693] Kazankova, M. A.; Shulyupin, M. O.; Beletskaya, I. P. *Synlett* **2003**, 2155–2158.
- [694] Kazankova, M. A.; Efimova, I. V.; Kochetkov, A. N.; Afanas'ev, V. V.; Beletskaya, I. P.; Dixneuf, P. H. *Synlett* **2001**, 497–500.
- [695] Costa, E.; Pringle, P. G.; Smith, M. B.; Worboys, K. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 4277–4282.
- [696] Pringle, P. G.; Smith, M. B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1701–1702.
- [697] Tanaka, M. *Majoral, J.-P. (Hrsg.); Topics in Current Chemistry 232 (New Aspects in Phosphorus Chemistry IV)*; Springer Verlag: Berlin/Heidelberg, Deutschland, 2004; pp 25–54.
- [698] Weidlein, J.; Müller, U.; Dehnicke, K. *Schwingungsspektroskopie: eine Einführung*, 2. Aufl.; Georg Thieme: Stuttgart, Deutschland, 1988.
- [699] Rappoport, Z. *CRC Handbook of tables for Organic compound Identification*, 3. Aufl.; CRC press: Boca Raton, USA, 2000.
- [700] Elschenbroich, C. *Organometallchemie 5. Aufl.*; Teubner: Wiesbaden, Deutschland, 2005.
- [701] Gottlieb, H. E.; Kotlyar, V.; Nudelman, A. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7512–7515.
- [702] Gozin, M.; Weisman, A.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *Nature* **1993**, 364, 699–701.
- [703] Rybtchinski, B.; Milstein, D. *Angew. Chem.* **1999**, 111, 918–932; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 870–883.
- [704] Jun, C.-H.; Moon, C. W.; Lee, H.; Lee, D.-Y. *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2002**, 189, 145–156.
- [705] Jun, C.-H.; Moon, C. W.; Lee, D.-Y. *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 2422–2428.
- [706] Jun, C.-H. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 610–618.

- [707] Horino, Y. *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2192–2194; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2144–2146.
- [708] Winter, C.; Krause, N. *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2497–2499; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2460–2462.
- [709] Baba, A.; Oshiro, Y.; Agawa, T. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *110*, 121–127.
- [710] Huffman, M. A.; Liebeskind, L. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4895–4896.
- [711] Huffman, M. A.; Liebeskind, L. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2771–2772.
- [712] Murakami, M.; Tsuruta, T.; Ito, Y. *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2600–2602; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2484–2486.
- [713] Murakami, M.; Itahashi, H.; Ami, H.; Ito, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9949–9950.
- [714] Murakami, M.; Takahashi, K.; Ami, H.; Ito, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9307–9308.
- [715] Murakami, M.; Ami, H.; Shigeto, K.; Ito, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8285–8290.
- [716] Murakami, M.; Ami, H.; Ito, Y. *Nature* **1994**, *370*, 540–541.
- [717] Suggs, J. W.; Jun, C.-H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1985–1986.
- [718] Suggs, J. W.; Jun, C.-H. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4679–4681.
- [719] Suggs, J. W.; Jun, C.-H. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3054–3056.
- [720] Hartwig, J. F.; Anderson, R. A.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2717–2719.
- [721] Scheer, M.; Balázs, G.; Seitz, A. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4236–4256.
- [722] Cossairt, B. M.; Piro, N. A.; Cummins, C. C. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4164–4177.



- [723] Caporali, M.; Gonsalvi, L.; Rossin, A.; Peruzzini, M. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4178–4235.
- [724] Cossairt, B. M.; Diawara, M. C.; Cummins, C. C. *Science* **2009**, *323*, 602–602.
- [725] Back, O.; Kuchenbeiser, G.; Donnadieu, B.; Bertrand, G. *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5638–5641; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5530–5533.
- [726] Corbridge, D. E. C. *Phosphorus - An Outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology*, 5 Aufl.; Elsevier: Amsterdam, Niederlande, 1995.
- [727] Emsley, J. *The 13th Element: The Sordid Tale of Murder, Fire, and Phosphorus*; Wiley: New York, USA, 2002.
- [728] Figuera, J. S.; Cummins, C. C. *Dalton Trans.* **2006**, 2161–2168.
- [729] Cummins, C. C. *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 876–884; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 862–870.
- [730] Peruzzini, M.; Gonsalvi, L.; Romerosa, A. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 1038–1047.
- [731] Peruzzini, M.; Abdreimova, R. R.; Budnikova, Y.; Romerosa, A.; Scherer, O. J.; Sitzmann, H. J. *Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4319–4331.
- [732] Ehses, M.; Romerosa, A.; Peruzzini, M. *Majoral, J.-P. (Hrsg.); Topics in Current Chemistry 220 (New Aspects in Phosphorus Chemistry I)*; Springer Verlag: Berlin/Heidelberg, Deutschland, 2002; pp 107–140.
- [733] Dielmann, F.; Sierka, M.; Virovets, A. V.; Scheer, M. *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7012–7016; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6860–6864.
- [734] Cossairt, B. M.; Cummins, C. C. *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8995–8998; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8863–8566.
- [735] Lynam, J. M. *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 843–845; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 831–833.

- [736] Ginsberg, A. P.; Lindsell, W. E.; Silverthorn, W. E. *Trans. Acad. Sci. N. Y.* **1970**, 303.
- [737] Ginsberg, A. P.; Lindsell, W. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 2082–2084.
- [738] Piro, N. A.; Cummins, C. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 9524–95356.
- [739] Fox, A. R.; Clough, C. R.; Piro, N. A.; Cummins, C. C. *Angew. Chem.* **2007**, 119, 991–994; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 973–976.
- [740] Piro, N. A.; Figueroa, J. S.; McKellar, J. T.; Cummins, C. C. *Science* **2006**, 313, 1276–1279.
- [741] Weigand, J. J.; Holthausen, M.; Fröhlich, R. *Angew. Chem.* **2009**, 121, 301–304; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 295–298.
- [742] Chan, W. T. K.; Garcia, F.; Hopkins, A. D.; Martin, L. C.; McPartlin, M.; Wright, D. S. *Angew. Chem.* **2007**, 119, 3144–3146; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3084–3086.
- [743] Masuda, J. D.; Schoeller, W. W.; Donnadiou, B.; Bertrand, G. J. *Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 14180–14181.
- [744] Xiong, Y.; Yao, S.; Brym, M.; Driess, M. *Angew. Chem.* **2007**, 119, 4595–4597; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4511–4513.
- [745] Fox, A. R.; Wright, R. J.; Rivard, E.; Power, P. P. *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7907–7911; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7729–7733.
- [746] Lerner, H. W.; Bolte, M.; Karaghiosoff, K.; Wagner, M. *Organometallics* **2004**, 23, 6073–6076.
- [747] Peng, Y.; Fan, H.; Zhu, H.; Roesky, H. W.; Magull, J.; Hughes, C. E. *Angew. Chem.* **2004**, 116, 3525–3527; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3443–3445.

- [748] Gonsior, M.; Krossing, I.; Müller, L.; Raabe, I.; Jansen, M.; van Wüllen, L. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4475–4492.
- [749] Krossing, I.; Raabe, I. *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4544–4547; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4406–4409.
- [750] Tofan, D.; Cummins, C. C. *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7678–7680; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7516–7518.
- [751] Russell, C. A. *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9766–9767; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9573–9573.
- [752] Scherer, O. J.; Sitzmann, H.; Wolmershäuser, G. J. *Organomet. Chem.* **1984**, *268*, 4236–4256.
- [753] Scherer, O. J.; Sitzmann, H.; Wolmershäuser, G. *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 979–980; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 968–969.
- [754] Domanska-Babul, W.; Chojnacki, J.; Matern, E.; Pikies, J. J. *Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 3640–3648.
- [755] Piro, N. A.; Cummins, C. C. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7387–7393.
- [756] Demange, M.; Le Goff, X.-F.; Le Floch, P.; Mézailles, N. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12064–12068.
- [757] Schäfer, H.; Binder, D. *Z. anorg. allg. Chem.* **1988**, *560*, 65–79.
- [758] Schäfer, H.; Binder, D.; Fenske, D. *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 523–525; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *25*, 522–524.
- [759] Schäfer, H.; Binder, D. *Z. anorg. allg. Chem.* **1987**, *546*, 55–78.
- [760] Scherer, O. J.; Braun, J.; Walther, P.; Heckmann, G.; Wolmershäuser, G. *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 861–863; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 852–854.
- [761] Scheer, M.; Schuster, K.; Krug, A.; Hartung, H. *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 973–979.

- [762] Scheer, M.; Becker, U. *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1307–1310.
- [763] Scheer, M.; Becker, U. *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1299–1304.
- [764] Armarego, W. L. F.; L., C. C. L. *Purification of laboratory chemicals 6. Aufl.*; Butterworth Heinemann: Oxford, England, 2009.
- [765] Harris, R. K.; Becker, E. D.; Cabral de Menez, S. M.; Goodfellow, R.; Granger, P. *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 1795–1818.
- [766] Sokrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies, Tables and Charts (3. Aufl.)*; Wiley: New York, USA, 2001.
- [767] Pretsch, E.; Bühlmann, P.; Affolter, C.; Badertscher, M. *Spektroskopische Daten zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen (5. Aufl.)*; Springer Verlag: Berlin/Heidelberg, Deutschland, 2010.
- [768] Niehues, M.; Kehr, G.; Erker, B.; Wibbeling, B.; Fröhlich, R.; Blacque, O.; Berke, H. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *663*, 192–203.
- [769] Green, M.; Spencer, J. L.; Stone, F. G.; Tsipis, C. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1525–1529.
- [770] Sheldrick, G. M. *ShelXTL-97, Program for Solution of Crystal Structures*; Universität Göttingen: Göttingen, Deutschland, 1997.
- [771] Sheldrick, G. M. *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112–122.
- [772] Debye, P. *Ann. Phys.* **1914**, *43*, 49–95.
- [773] Waller, I. *Ann. Phys.* **1927**, *83*, 153–183.
- [774] *Origin Version 5.0*; Microcal Software Inc.: Northhampton, USA, 1997.
- [775] Ahlrichs, R.; Bär, M.; Häser, M.; Horn, H.; Kölmel, C. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 165–169.

- [776] Schenk, C. *MiKTeX, Version 2.9*; 2010.
- [777] Wiegand, S.; Weinkauff, T. *TeXnicCenter, Version 1.0*; 2010.
- [778] *Adobe Acrobat, Version 9.4.1*; Adobe Systems Incorporated, Adobe Systems GmbH: München, Deutschland, 2010.
- [779] *PowerPoint, Microsoft Office 12.0*; Microsoft: Washington, USA, 2010.
- [780] Wiegand, S.; Weinkauff, T. *ChemBioDraw Ultra, Version 12.0.2*; Cambridge Soft: Cambridge, England, 2010.
- [781] Brandenburg, K. *Diamond, Version 3.2f*; Crystal Impact GbR: Bonn, Deutschland, 2010.
- [782] Spek, T. *Platon, Version 1.15*; Universität Göttingen: Göttingen, Deutschland, 2008.
- [783] Spek, T. *J. Appl. Cryst.* **2003**, *33*, 7–13.
- [784] Allen, F. H.; Johnson, O.; Shields, G. P.; Smith, B. R.; Towler, M. *enCIFer, Version 1.2*; International Union of Crystallography: Chester, England, 2008.
- [785] Allen, F. H.; Johnson, O.; Shields, G. P.; Smith, B. R.; Towler, M. *J. Appl. Cryst.* **2004**, *37*, 335–338.
- [786] *TopSpin 3.0*; Bruker BioSpin, 2010.
- [787] *MestRec, Version 4.5.6.0*; Mestrelab Research, Chemistry Software Solutions: Santiago de Compostela, Spanien, 2005.
- [788] *SciFinder Scholar 2007*; American Chemical Society: Washington, USA, 2007.
- [789] *ConQuest, Version 1.12*; Cambridge Crystallographic Data Centre: Cambridge, England, 2009.