

Untersuchungen zur Synthese und Reaktivität NHC-substituierter Ruthenium- und Eisen-Komplexe

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

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Max Würtemberger
aus Pforzheim

Würzburg 2012

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

4.6.2012

Gutachter der schriftlichen Arbeit

1. Gutachter: Prof. Dr. Udo Radius
2. Gutachter: Prof. Dr. Maik Finze

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer : Prof. Dr. Udo Radius
2. Prüfer: Prof. Dr. Maik Finze
3. Prüfer: Prof. Dr. Volker Engel

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums

12.7.2012

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Meiner Familie gewidmet

Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von November 2008 bis März 2009 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe (TH) und in der Zeit von April 2009 bis Dezember 2011 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter Anleitung von Prof. Dr. Udo Radius durchgeführt.

Inhaltsverzeichnis

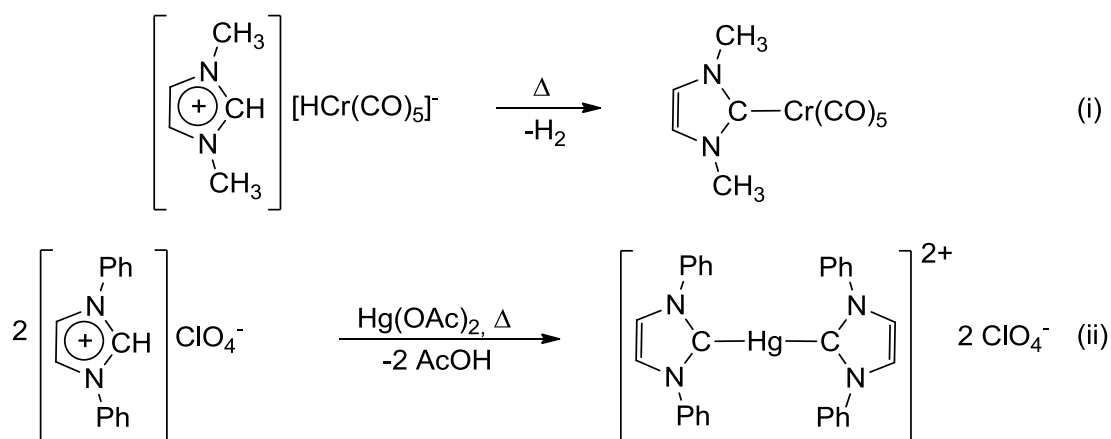
1. Einleitung	- 1 -
1.1. Historische Entwicklung <i>N</i> -Heterozyklischer Carbene (NHC's)	- 1 -
1.2. Eigenschaften von <i>N</i> -Heterozyklischen Carbenen	- 2 -
1.3. NHC-stabilisierte Ruthenium-Komplexe	- 6 -
2. Aufgabenstellung	- 12 -
3. Diskussion der Ergebnisse	- 13 -
3.1. Untersuchungen zu Pentamethylcyclopentadienyl-NHC-Ruthenium-Komplexen-	13 -
3.1.1. Synthese von Komplexen des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{NHC})\text{Cl}]_2$	- 16 -
3.1.2. Reaktivitätsuntersuchungen zu $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\textit{iPr}_2\text{Im})(\mu^2\text{-Cl})]_2$	- 21 -
3.1.3. Reaktivitätsuntersuchungen zu $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\textit{iPr}_2\text{Im})_2][\text{BPh}_4]$	- 31 -
3.2. Synthese und Reaktivität von Verbindungen des Typs $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Ru}(\text{NHC})\text{Cl}_2]$.	- 36 -
3.2.1. Darstellung von Aren-Ruthenium-NHC-Komplexen	- 36 -
3.2.2. Reaktivitätsuntersuchungen zu $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{NHC})\text{Cl}_2]$	- 41 -
3.3. Darstellung von Tetrakis-NHC-Ruthenium(II)-Komplexen	- 53 -
3.3.1. Reaktionsverhalten von $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$ gegenüber Me_2Im und $n\text{Pr}_2\text{Im}$	- 54 -
3.3.2. Reaktionsverhalten von $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$ gegenüber $\text{Me}\textit{iPr}\text{Im}$	- 60 -
3.3.3. Reaktionsverhalten von $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$ gegenüber $\text{Me}\textit{tBulm}$	- 67 -
3.3.4. Reaktionsverhalten von $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$ gegenüber $\textit{iPr}_2\text{Im}$	- 71 -
3.3.5. Allgemeine Reaktivität von $[\text{Ru}(\text{NHC})_4\text{Cl}_2]$ -Komplexen	- 76 -
3.4. NHC-Eisen-Verbindungen	- 83 -
3.5. Reaktionsverhalten von FeCl_2 gegenüber alkyl-substituierten NHC's	- 87 -
3.5.1. Reduktionsversuche von $[(\text{NHC})_2\text{FeCl}_2]$	- 94 -
3.6. Synthese und Reaktivität von Tetrakis-NHC-Eisen(II)-Komplexen	- 102 -
4. Experimenteller Teil	- 109 -
4.1. Allgemeine Bemerkungen	- 109 -
4.1.1. Arbeitstechnik	- 109 -
4.1.2. Lösungsmittel	- 109 -
4.1.3. Startmaterialien	- 109 -
4.1.4. Analytische Methoden	- 110 -
4.1.5. Spektroskopische Untersuchungen	- 110 -
4.2. Darstellung der Ausgangsverbindungen	- 113 -
4.2.1. Eduktsynthese nach Literaturvorschrift	- 113 -
4.2.2. Modifizierte Synthesevorschriften	- 114 -
4.3. Experimente zur Darstellung von Cp^* -Ruthenium(II)-Komplexen	- 120 -
4.4. Experimente zur Darstellung von Aren-Ruthenium(II)-Komplexen	- 127 -

4.5.	Experimente zur Darstellung von Tetrakis-NHC-Ruthenium(II)-Komplexen	- 132 -
4.6.	Experimente zur Darstellung von NHC-Eisen(II)-Komplexen	- 143 -
4.7.	Experimente zur Darstellung von Tetrakis-NHC-Eisen(II)-Komplexen.....	- 146 -
5.	Kristallographischer Teil	- 149 -
5.1.	Allgemeine Bemerkungen.....	- 149 -
5.2.	Einkristall-Strukturanalysen	- 150 -
5.3.	Kristallographische Daten (CCDC-Nummern).....	- 152 -
6.	Zusammenfassung	- 188 -
7.	Summary	- 193 -
8.	Anhang.....	- 198 -
8.1.	Liste der nummerierten Verbindungen	- 198 -
8.2.	Verwendete Abkürzungen.....	- 200 -
8.3.	Bestimmung der Extinktionskoeffizienten.....	- 202 -
9.	Danksagung	- 207 -
10.	Literaturverzeichnis	- 209 -

1. Einleitung

1.1. Historische Entwicklung *N*-Heterozyklischer Carbene (NHC's)

Seit den ersten eindeutigen Indizien, die auf die Existenz von Carbenen hinweisen, spielen diese eine besondere Rolle in der Anorganischen und Organischen Chemie.^[1] Grundlegende Arbeiten zu dieser Verbindungsklasse wurden 1895 von *Nef* erbracht, der sich die Isolierung von Carbenen zum Ziel gesetzt hat.^[2] Sechzig Jahre später berichtete *Skell* von dem Versuch niedervalente Kohlenstoffverbindungen aus 1,1-Dihalogenocyclopropanen darzustellen.^[3] Die Einführung von Carbenen in die Anorganische und Metallorganische Chemie erfolgte 1964 durch *Fischer* und Mitarbeiter.^[4-5] Das Interesse an derartigen Carbenkomplexen in organischen Synthesen sowie in katalytischen Prozessen und in der Makromolekularen Chemie ist seit dieser Zeit stark angewachsen.^[6-10] *Öfele* und *Wanzlick* veröffentlichten im Jahre 1968 unabhängig voneinander die ersten Übergangsmetallkomplexe, welche durch *N*-Heterozyklische Carbene stabilisiert wurden.^[11-12] Die Verbindungen konnten aus Umsetzungen der Imidazoliumsalze mit Metallkomplexen erhalten werden, wobei die Basizität des Carbonylmetallates beziehungsweise des Metallacetates für die Deprotonierung ausreichte (siehe Schema 1).



Schema 1: Von *Öfele* (i) und *Wanzlick* (ii) publizierte Syntheserouten zur Darstellung von NHC-Metallkomplexen.

In den 60er beziehungsweise Anfang der 70er Jahren gelang die Synthese der ersten *Fischer*-Carbenkomplexe^[4] und wenig später die Darstellung der ersten *Schrock*-Carbenkomplexe (siehe Abbildung 1).^[13]

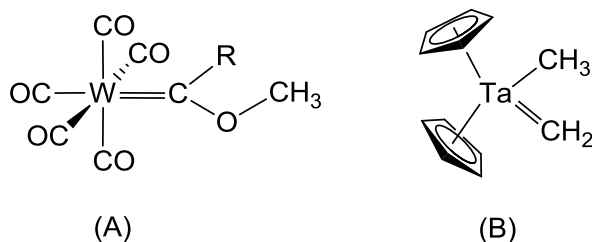
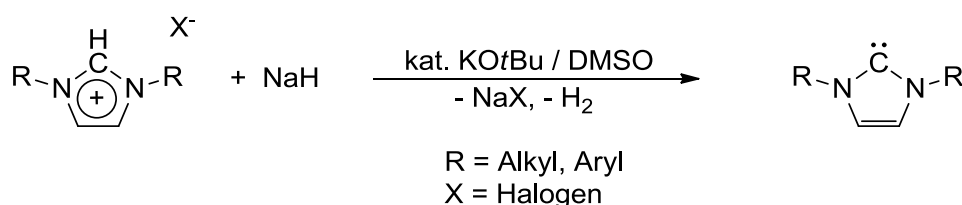


Abbildung 1: Erste Carben-Metallkomplexe des *Fischer*- (A) und *Schrock*-Typs (B).

Erst 20 Jahre später, im Jahre 1991, gelang *Arduengo et al.* die Isolierung und Charakterisierung des ersten „stabilen“ *N*-Heterozyklischen Carbens Ad₂Im (Ad = Adamantyl).^[14] Dabei wurde der sterische Anspruch des Adamantyl-Substituenten zur thermodynamischen und kinetischen Stabilisierung des freien NHC's genutzt. 1,3-Bisadamantyl-imidazolin-2-yliden konnte aus dem entsprechenden Imidazoliumsalz durch Deprotonierung mit Natriumhydrid und katalytischen Mengen an DMSO in THF dargestellt und als kristalliner Feststoff in Ausbeuten von 96 % erhalten werden. Die heutigen Verfahren zur Darstellung von *N*-Heterozyklischen Carbenen weichen kaum von der damaligen Syntheseroute ab und unterscheiden sich nur in dem eingesetzten Deprotonierungsreagenz beziehungsweise dem gewählten Lösemittel (siehe Schema 2).^[15-16]



Schema 2 : Allgemeines Reaktionsschema zur Darstellung von Imidazolin-2-ylidenen.

1.2. Eigenschaften von *N*-Heterozyklischen Carbenen

Allgemein sind Carbene subvalente, neutrale Verbindungen, die ein zweifach substituiertes sp²-hybridisiertes Kohlenstoffatom mit sechs Valenzelektronen besitzen. Dieses Kohlenstoffatom besitzt zwei freie Elektronen, die die beiden nichtbindenden Orbitale auf unterschiedliche Weise besetzen können. Befinden sich beide Elektronen in einem Orbital so spricht man von Singulettcarbenen, andernfalls von Triplettcarbenen (siehe (C) und (D) in

Abbildung 2). In den sechziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts konnte gezeigt werden, dass sich die Stabilität von Carbenen durch die beiden Atome in Nachbarschaft zum divalenten Kohlenstoffatom stark beeinflussen lässt.^[17-19] Bei *N*-Heterozyklischen Carbenen handelt es sich um Singulettcarbene bei denen zwei Stickstoffatome an das Carben-Kohlenstoffatom gebunden sind, wodurch ein „push“ und „pull“ Effekt auftritt. Aufgrund der höheren Elektronegativität und des daraus resultierenden Elektronenzuges der Stickstoffatome (σ -Akzeptor) wird das Elektronenpaar im verbleibendem sp^2 -Orbital energetisch abgesenkt (pull). Des Weiteren wird durch die besetzten freien π -Orbitale der beiden Stickstoffatome (π -Donor) das leere p -Orbital des Carben-Kohlenstoffatoms energetisch angehoben (push) (vgl. (E) in Abbildung 2).

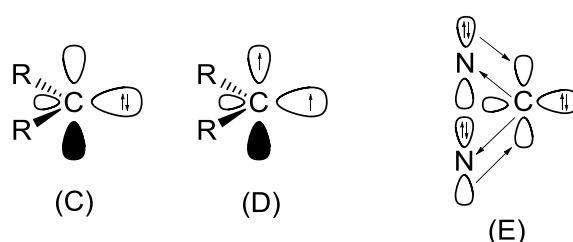


Abbildung 2: (C): Singulettcarben, (D): Triplettcarben, (E): σ -Akzeptor und π -Donor Wechselwirkung in *N*-Heterozyklischen Carbenen.

Die Stabilität der NHC's wurde ursprünglich mit dem aromatischem Charakter^[20] zyklischer Diaminocarbene und dem sterischen Anspruch der Substituenten, welche eine mögliche Dimerisierung verhindern, begründet.^[21] Jedoch gelang später ebenfalls die Synthese von NHC's mit sterisch weniger anspruchsvollen Substituenten wie beispielsweise 1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden (Me_2Im) oder 1,3,4,5-Tetramethylimidazolin-2-yliden (Me_2ImMe_2) (vgl. Abbildung 3). Zum heutigen Zeitpunkt existiert eine große Bandbreite an verschiedenen *N*-Heterozyklischen Carbenen, die sich sowohl in ihren Substituenten als auch in ihren elektronischen Eigenschaften unterscheiden.

In Abbildung 3 sind exemplarisch einige der meist verwendeten *N*-Heterozyklischen Carbene 1,3-Bis-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-imidazolin-2-yliden ($Dipp_2Im$), 1,3-Di-mesityl-imidazolin-2-yliden (Mes_2Im) und die entsprechenden gesättigten Verbindungen 1,3-Bis-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-imidazolidin-2-yliden (H_2Dipp_2Im), 1,3-Di-mesityl-imidazolidin-2-yliden (H_2Mes_2Im) dargestellt.^[22]

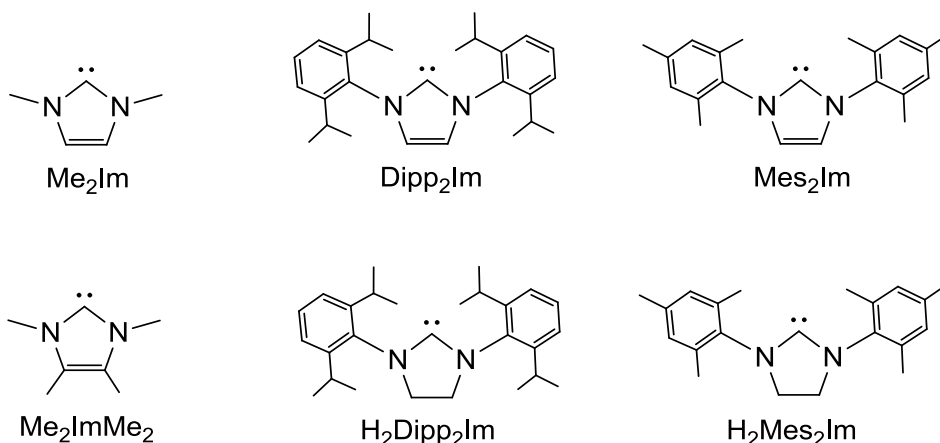


Abbildung 3: Beispiele verschiedener *N*-Heterozyklischer Carbene.

N-Heterozyklische Carbene bilden sowohl mit Übergangsmetallen- als auch mit Hauptgruppenelementen stabile Verbindungen aus.^[1, 23] Durch die vorteilhaften Eigenschaften der NHC's, wie beispielsweise deren thermische Stabilität oder die einfache Handhabung dieser Verbindungen, finden Sie eine breite Anwendung. Besonders als Liganden in der metallorganischen Katalyse, wobei sie das vielfältige Anwendungsgebiet der Phosphanliganden ergänzen und erweitern. *N*-Heterozyklische Carbene sind starke Nukleophile und fungieren in Komplexen als zwei-Elektronen-Donoren, vergleichbar zu Phosphanliganden. Aus IR-spektroskopischen Messungen geht hervor, dass sich die π -Akzeptor- und σ -Donoreigenschaften der NHC's mit elektronenreichen Phosphanen wie beispielsweise PMe_3 vergleichen lassen.^[24] Aufgrund von Reaktivitätsuntersuchungen und thermodynamischen Studien postulierte *Nolan et al.*, dass NHC's im Allgemeinen bessere Donoreigenschaften im Vergleich zu ihren isolobalen Phosphanverbindungen besitzen.^[25]

Die Bindungsarten der NHC's an ein Metallatom unterscheiden sich von denen der Fischer- beziehungsweise Schrock-Carbenkomplexen (siehe Abbildung 4).

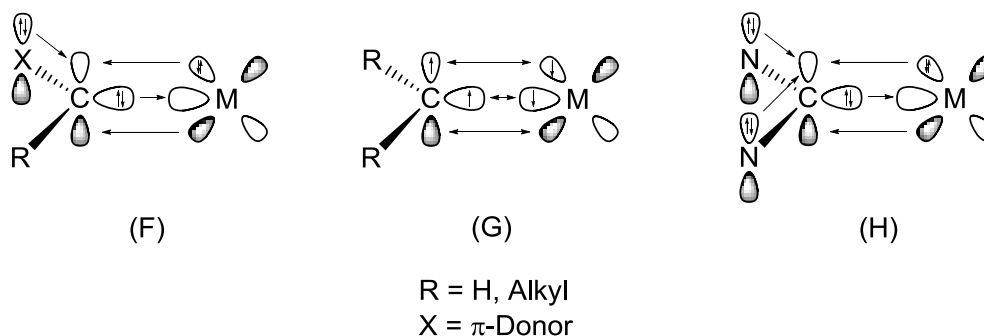
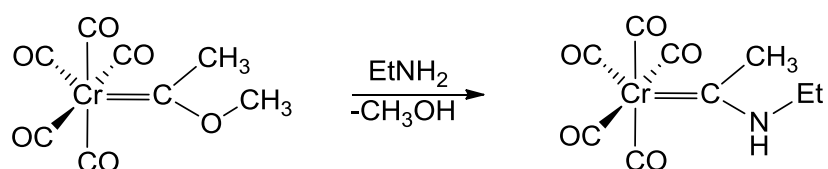


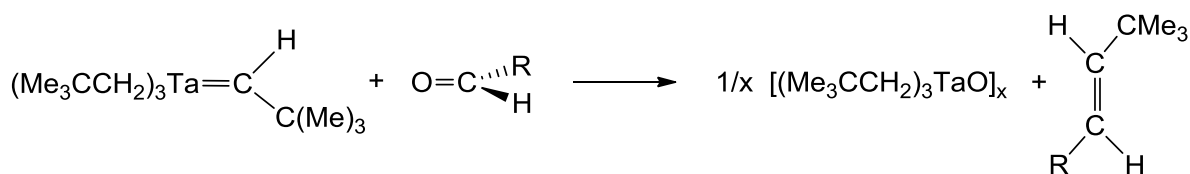
Abbildung 4: Orbitaldiagramm der Bindung in Fischer- (F), Schrock- (G) und NHC-Komplexen (H).

Das bindende Kohlenstoffatom in Fischer-Carben-Komplexen ist durch elektronenziehende Gruppen substituiert und damit elektrophil. Diese Elektrophilie lässt sich durch das Zusammenwirken des π -Akzeptorliganden des Carbens mit dem Metall (bevorzugt spätes Übergangsmetall in niedriger Oxidationsstufe; X = π -Donor) und dem negativen induktiven Effekt des benachbarten Heteroatoms X erklären (vgl. (F) in Abbildung 4). Dabei befindet sich das Carben-Kohlenstoffatom formal im Singulettzustand (beide Elektronen befinden sich in dem gleichen Orbital). Die Bindung an ein Metallatom erfolgt über eine σ -Hinbindung durch das besetzte sp^2 -Orbital des Fischer-Carbens und eine π -Rückbindung durch ein besetztes d-Orbital des Metallatoms. Im Allgemeinen sind Carben-Komplexe des Fischertyps relativ inert, da die Koordinationslücke am Carben-Kohlenstoffatom sowohl durch das Elektronenpaar am Heteroatom X als auch durch d-Elektronen des Metallatoms geschlossen werden kann. Dennoch reagiert das elektrophile Carben-Kohlenstoffatom mit einer Vielzahl an Nucleophilen wie beispielsweise Lithiumalkyle oder Amine unter Bildung neuer Carbenkomplexe (siehe Schema 3).^[26-27]



Schema 3: Reaktion von $[(CO)_5Cr=CCH_3OMe]$ mit Ethylamin.

Verglichen mit den Fischer-Carbenkomplexen sind Alkyliden-Komplexe des Schrock-Typs wesentlich reaktiver. Unter Schrock-Carbenkomplexen versteht man nukleophile Carbenkomplexe in denen das Carben-Kohlenstoffatom nicht durch Heteroatome substituiert ist. Die nukleophile Natur des Carbens basiert auf dem Zusammenwirken einer starken Metall-Carben π -Bindung (bevorzugt frühes Übergangsmetall in hoher Oxidationsstufe, R = H, Alkyl ohne π -Donorcharakter) in Abwesenheit von Substituenten die einen -I-Effekt aufweisen (vgl. (G) in Abbildung 4).^[28] An das nukleophile Alkyliden-Kohlenstoffatom lassen sich Elektrophile addieren (siehe Schema 4).^[13, 29] Eine präparative Anwendung finden Schrock-Carbenkomplexe beispielsweise im Tebbe-Reagens, welches als Methylentransfer-Komplex dient.^[30-31]

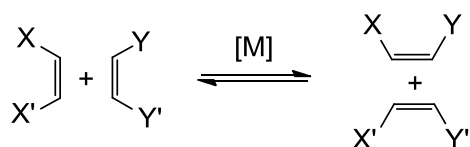


Schema 4: Reaktion von $[(Me_3CCH_2)_3Ta=CHCMe_3]$ mit Aldehyden (R= Alkyl).

N-Heterozyklische-Carbene lassen sich als Substanz isolieren und handhaben (siehe Abschnitt 1.1). Der von den elektronegativen Stickstoffatomen ausgehende -I-Effekt senkt die Energie des σ -Orbitals, welches vom freien Elektronenpaar am Carben-Kohlenstoffatom besetzt ist und der +M-Effekt, die π -Wechselwirkung der Elektronenpaare der beiden Stickstoffatome mit dem Carben- p_z -Orbital, schließt die Oktettlücke am Carben-Kohlenstoffatom (siehe (E) in Abbildung 2). Formal befinden sich *N*-Heterozyklische-Carbene, wie die Kohlenstoffatome in Fischer-Carben-Komplexen, im Singulett-Grundzustand und werden als starke σ -Donoren mit schwachen π -Akzeptoreigenschaften beschrieben.^[32-34] Die Bindung von NHC's an Metallkomplexe erfolgt hauptsächlich über eine starke σ -Hinbindung des besetzten sp^2 -Orbitals des Carben-Kohlenstoffatoms an das Metallatom (siehe (H) in Abbildung 4). In $\ddot{U}M$ -NHC-Komplexen ($\ddot{U}M$ = Übergangsmetall) hängt der π -Rückbindungsanteil stark von den elektronischen Eigenschaften des Komplexfragmentes ab. Bei NHC's ist die π -Bindung somit abhängig von der elektronischen Situation am Metallatom und nimmt beispielsweise innerhalb der zehnten Gruppe in der Reihenfolge Ni > Pd > Pt ab. So beträgt der π -Rückbindungsanteil für elektronenreiche Nickel(0)-Komplexe bezogen auf die gesamte Orbitalwechselwirkung 43 % und übt damit einen starken Einfluss auf die Bindungssituation aus.^[35] Für elektronenarme Übergangsmetall-NHC-Komplexe spielen die π -Rückbindungsbeiträge nahezu keine Rolle und können vernachlässigt werden. Neben der elektronischen Situation des Metall-Komplexfragmentes beeinflussen sowohl die sterischen Eigenschaften der Substituenten der Stickstoffatome als auch das Substitutionsmuster am Rückgrat des Imidazolringes die Bindungssituation von NHC-Metallkomplexen.^[36-37]

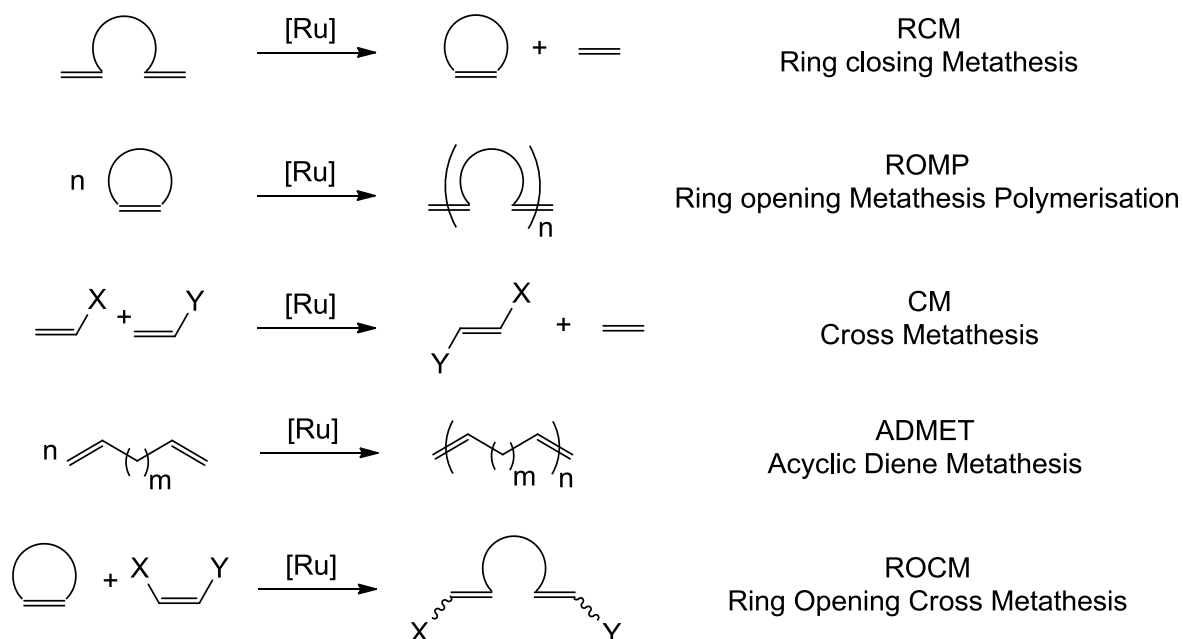
1.3. NHC-stabilisierte Ruthenium-Komplexe

Das enorme Interesse an Übergangsmetall-Carben-Verbindungen von Elementen der Gruppe 8 korreliert mit der zunehmenden Bedeutung von Ruthenium-NHC-Komplexen und deren Verwendung als Olefin-Metathesekatalysatoren.^[38] Die Olefinmetathese ist eine leistungsstarke und vielseitige Methode zur Knüpfung neuer C-C-Doppelbindungen (siehe Schema 5) und nimmt daher in der Organischen Chemie eine Schlüsselrolle ein.^[39]



Schema 5: Allgemeine Gleichung der Olefinmetathese.

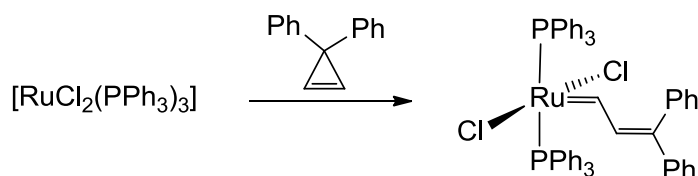
Seit der Entwicklung wohl definierter Molybdän- und Ruthenium-Alkyliden Katalysatoren durch Schrock^[40] und Grubbs^[41] in den späten 1990er spielt die Olefinmetathese eine entscheidende Rolle in organischen Synthesen^[42-43] und in der Polymerchemie.^[44-45] Die Knüpfung als auch die Spaltung von C-C-Doppelbindungen ermöglicht vielfältige Änderungen von Kohlenstoffgerüsten. Derartige Reaktionen sind unter anderem durch Kreuz-Metathese (CM), Ring-Öffnungs-Kreuz-Metathese (ROCM), Ring-Öffnungs-Metathese-Polymerisation (ROMP), Ringschluss-Metathese (RCM) oder azyklischer Dien-Metathese-Polymerisation (ADMET) zu bewerkstelligen (siehe Schema 6).^[10] Aufgrund der erfolgreichen Ausweitung dieser Reaktionen auf C-C-Dreifachbindungen werden neuerdings große Fortschritte in der asymmetrischen Katalyse *via* Alkin-Metathese erzielt.^[46-48]



Schema 6: Beispiele für typische Ruthenium-katalysierte Olefin Metathesereaktionen.

Die wohl wichtigste Entdeckung auf diesem Gebiet machten *Grubbs* und Mitarbeiter, dass Ruthenium(II)-Carbenkomplexe des Typs $[\text{Ru}(=\text{CHR})\text{L}_2\text{X}_2]$ (X = anionischer Ligand, L = tertiäres Phosphan) geeignete Katalysatoren für die Alkenmetathese darstellen.^[49] Aus struktureller Sicht sind die wichtigsten Eigenschaften dieser Verbindung zum einen das Vorhandensein eines Alkylidenliganden (Schrock-Carben) und zum anderen zwei *trans*-

ständige Phosphanliganden (oder verwandte Liganden) sowie zwei Chloroliganden (oder andere anionische Liganden). Der 16-Elektronen-Komplex ist aufgrund der fünf Liganden koordinativ ungesättigt und weist eine quadratisch pyramidale Geometrie auf. Diese charakteristische Zusammensetzung des ersten Grubbs-Katalysators $[\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{=CHCH=CPh}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ findet man in allen späteren Generationen der Metathese-Katalysatoren wieder (siehe Schema 7).



Schema 7: Synthese des ersten definierten Ruthenium(II)-Metathesekatalysators.

Neben den obigen Verbindungen gibt es eine Vielzahl an fünffach koordinierten Ruthenium(II)-Komplexen vor allem des Typs $[\text{Ru}(\text{=CRR}')\text{Cl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Alkyl}, \text{Aryl}$), die ebenfalls der Geometrie der Grubbs-Katalysatoren entsprechen.^[50-52] In diesen Komplexen wurden am Alkylidenliganden zusätzlich ein beziehungsweise zwei Heteroatome zur Stabilisierung des Carbens eingeführt (Fischer-Carben). Untersuchungen dieser Verbindungen zeigten, dass diese Komplexe im Allgemeinen der Reaktivität von Fischer-Komplexen folgen.^[53-54]

Detaillierte Studien über den mechanistischen Ablauf der Ruthenium-basierten Olefin-Metathese spielten eine wesentliche Rolle bei der Entwicklung der Katalysatoren. Die systematische Untersuchung neuer Ligandensysteme bei den jeweiligen Katalysator-Generationen führte zu einer erhöhten Aktivität, einer verbesserten Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen und einer höheren thermischen Stabilität.

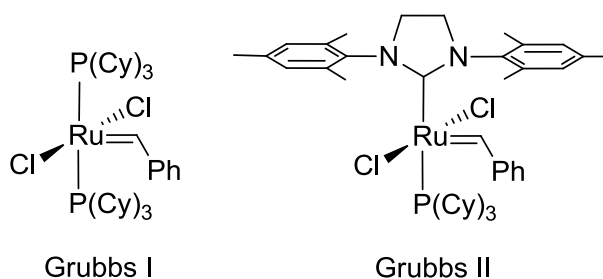
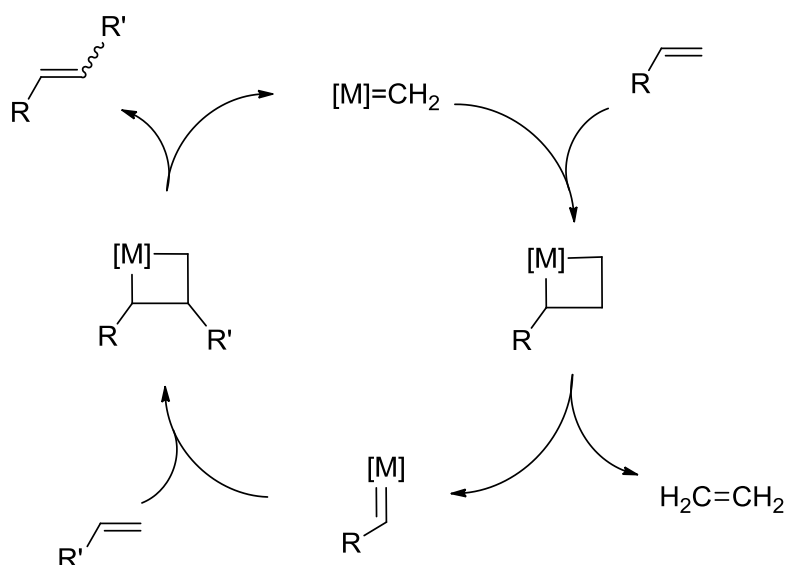


Abbildung 5: Grubbs-Katalysatoren der ersten und zweiten Generation.

Von vielen Arbeitsgruppen wurden Vorschläge über den mechanistischen Ablauf von Metathesereaktionen gemacht.^[55] Hérisson und Chauvin postulierten schon Anfang der 70er Jahre, dass während der Katalyse das Metallatom über eine Doppelbindung an ein

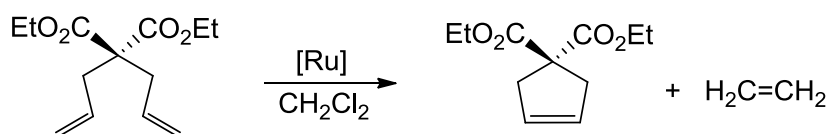
Kohlenstoffatom gebunden sein muss (Metall-Alkyliden).^[56-57] In dem Katalysezyklus der Kreuz-Metathese reagiert diese aktive Spezies zuerst mit einem Olefin unter Ausbildung eines viergliedrigen Ringes (siehe Schema 8).



Schema 8: Mechanismus der Kreuz-Metathese nach Chauvin.

Dieses Metallacyclobutan-Intermediat reagiert mit einem weiteren Äquivalent Alken unter Eliminierung von Ethen, erneut zu einem Metallacyclobutan. Unter Bildung des Metatheseproduktes wird die katalytisch aktive Metall-Alkyliden-Spezies zurückgewonnen.

Die ersten umfassenden Untersuchungen des Grubbs(I)-Katalysators (siehe Abbildung 5) befassten sich mit der katalytischen Ringschlussmetathese (RCM) von Diethyl-diallylmalonaten (siehe Schema 9).^[58]

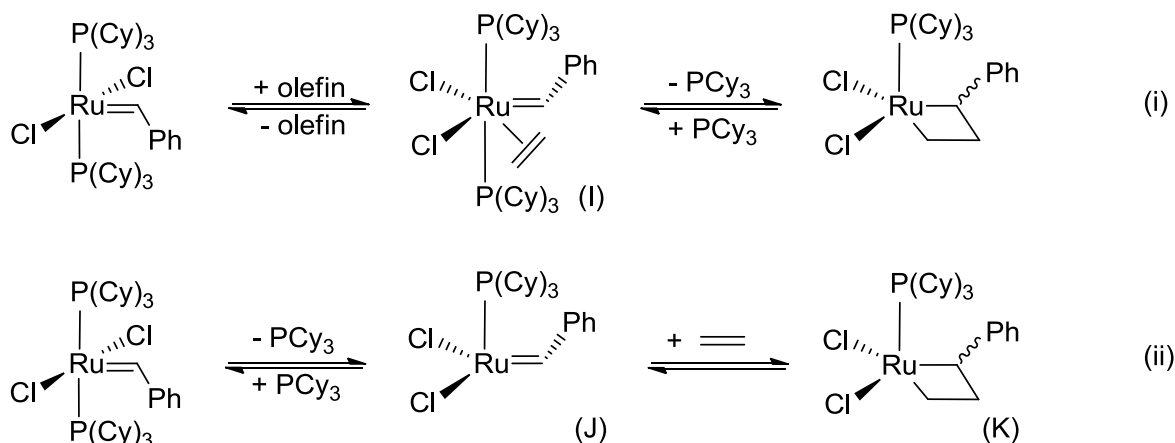


Schema 9: Ruthenium katalysierte RCM von Diethyl-diallylmalonaten.

In diesen Systemen verläuft der Ringschluss in der Regel quantitativ und lässt sich bequem mittels ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgen. Diese Transformation wurde später als Maßstab für Vergleiche von anderen Metathese-Katalysatoren verwendet. Prinzipiell sind zwei Mechanismen für die Metathese möglich (siehe Schema 10). Das Ergebnis der Untersuchungen schließt einen assoziativen Olefin-Metathesereaktions-Mechanismus aus (siehe (i) in Schema 10), bei dem ein Metallacyklus aus einem 18-Elektronen-bis-Phosphankomplex gebildet wird (siehe (I), (i) in Schema 10). Stattdessen bekräftigten die

Daten, dass es sich bei dieser Metathese um einen dissoziativen Mechanismus handeln sollte (siehe (ii) in Schema 10). Hierbei wird das Metallazyklobutan aus dem olefinischen 14-Elektronen-mono-Phosphankomplex gebildet (siehe (J), (ii) in Schema 10).

Die durchgeführten Untersuchungen legten die Bildung einer intermediären, hoch reaktiven mono-Phosphan Spezies nahe (formal ein 14-Elektronen-Komplex). Dieser reagiert mit Alkensubstraten weiter zu den postulierten Metallacyclobutan-Spezies des Chauvinschen Mechanismus (siehe (ii) Schema 10).^[59]



Schema 10: Zwei mögliche Mechanismen der Olefin-Metathese. (i) Assoziativer Mechanismus; (ii) Dissoziativer Mechanismus.

Einer der ersten Ruthenium-Alkyliden-Komplexe wurde im Jahre 1992 von Grubbs *et al.* publiziert, wobei Triphenylphosphan als Ligand verwendet wurde (siehe Schema 7).^[49] Diese Verbindung war wenig reaktiv und konnte nur hoch gespannte, zyklische Olefine wie beispielsweise Norbonen polymerisieren. Die isostrukturelle Verbindung $[\text{Ru}(\text{=CHPh})(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}_2]$ (Grubbs I) trägt zwei stark basische Tricyclohexyl-Phosphanliganden, wodurch eine wesentlich höhere Effizienz der Katalyse erzielt werden konnte (siehe Abbildung 5).^[60-61]

Die Variation der Substituenten (PR_3 , X, CHR^1) hat einen wesentlichen Einfluss sowohl auf die Initiierung als auch auf die gesamte katalytische Aktivität der Katalysatoren. Betrachtet man die Ringschluss-Metathese von Diethyl-diallylmalonaten (siehe Schema 9), so führt beispielsweise die Substitution der Chloroliganden im Grubbs(I)-Katalysator durch das größere und elektronenreichere Bromid zu einer fast 20-fachen Verringerung der Katalysatorleistung ($\text{Cl} > \text{Br} \gg \text{I}$). Werden die PCy_3 -Liganden gegen kleinere und elektronenärmere Phosphanliganden ersetzt, hat dies eine 10-fache Verringerung der Aktivität des Katalysators zur Folge ($\text{PCy}_3 > \text{PCy}_2\text{Ph} > \text{PCyPh}_2$). Darüber hinaus ist der Bis-Phosphankomplex $[(\text{Cl})_2\text{Ru}(\text{=CHPh})(\text{PPh}_3)_2]$ im Allgemeinen unreaktiv gegenüber Dien-

Substraten. Die Abhängigkeit der Aktivität des Katalysators von den Substituenten X und PR_3 kann auf die Fähigkeit der Liganden, eine [2+2] Zyклоaddition zu fördern, zurückgeführt werden. Entscheidend ist zum einen die Dissoziation eines Phosphanliganden und zum anderen die Stabilisierung der resultierenden Ruthenium(IV)-Spezies des Metallazyklobutans (siehe (K), (ii) in Schema 10). Im Allgemeinen begünstigen elektronenreiche Phosphanliganden (z.B. PCy_3) die oxidative Addition an Metallzentren (M^n) durch Stabilisierung des entstehenden elektronenärmeren M^{n+2} Produktes.^[62] Ebenso können die kleinen und elektronegativen Chloroliganden Metallzentren in hohen Oxidationsstufen, im Vergleich zu dem größeren, weicheren und polarisierbarerem Bromid und Iodid, gut stabilisieren.

Aus Untersuchungen geht hervor, dass die Substitution eines Phosphanliganden durch einen stärkeren Donorliganden die Dissoziation des zweiten Phosphanliganden erleichtert, was somit eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge hat. Dieses Konzept führte zur Verwendung *N*-Heterozyklischer Carbene, welche im Vergleich zu den Phosphanen eine höhere Basizität aufweisen (siehe Kapitel 1.2). Die Synthese von gemischt substituierten Komplexen führte zu einer zweiten Generation an Katalysatoren, welche im Vergleich zu ihren analogen Di-Phosphankomplexen eine höhere thermische Stabilität und katalytische Aktivität aufweisen (Grubbs II, siehe Abbildung 5).^[1, 33, 63-66] Darüber hinaus ist durch die Einführung des *N*-Heterozyklischen Carbens eine Metathese elektronenarmer und sterisch anspruchsvoller Olefinen möglich, bei denen der Grubbs(I)-Katalysator unwirksam ist. Kinetische Studien zeigten, dass diese Eigenschaften auf eine erleichterte Dissoziation des Phosphanliganden zurückzuführen sind. Des Weiteren erfolgt eine bessere Stabilisierung des katalytisch aktiven 14-Elektronen-Komplexes.^[67-68] Über die letzten Jahre wurden einige hervorragende Übersichtsartikel publiziert, in welchen diese Erkenntnisse zusammengefasst sind.^[69-74]

2. Aufgabenstellung

Die aktuelle Literatur über Ruthenium-NHC-Komplexe wird weitestgehend von Synthesen und Anwendungen der Grubbs-Metathese-Katalysatoren, welche durch Aryl-substituierte NHC-Liganden stabilisiert werden, dominiert. Das allgemeine Ziel der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung der Synthese und Reaktivität verschiedener Ruthenium(II)-Edukte mit Alkyl-substituierten NHC-Liganden. Ein besonderes Augenmerk sollte hierbei auf den synthetischen Zugang von Rutheniumverbindungen jenseits der Metathese-Katalysatoren liegen.

Hierzu sollten Aren-substituierte beziehungsweise Pentamethylcyclopentadienyl-substituierte Komplexe wie beispielsweise $[(\eta^6\text{-Aren})\text{RuCl}_2]_2$ (Aren = 1-Methyl-4-*iso*-propylbenzol (Cymol), Hexamethylbenzol (C_6Me_6)) oder $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RuCl}]_4$ sowie durch neutrale, 2-Elektronen-Donorliganden stabilisierte Ruthenium(II)-Verbindungen als Edukte für erste Untersuchungen dienen. Im Folgenden sollte die Reaktivität dieser Verbindungen vorwiegend gegenüber kleinen Molekülen wie beispielsweise O_2 , CO , N_2 , H_2 oder C_2H_4 beispielhaft untersucht werden

Ferner sollte in Analogie zur Ruthenium-Chemie erste Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von $[\text{FeCl}_2]$ gegenüber verschiedenen Alkyl-substituierten *N*-Heterozyklischen Carbenen durchgeführt werden.

3. Diskussion der Ergebnisse

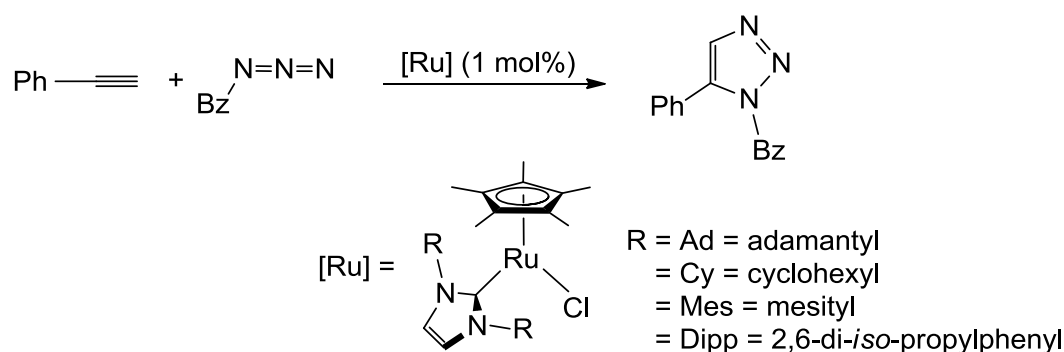
3.1. Untersuchungen zu Pentamethylcyclopentadienyl-NHC-Ruthenium-Komplexen

Neben der schon vorgestellten Alken- oder Alkin-Metathese existiert in der Literatur ein breites Spektrum an nichtmetathetischen Reaktionen, welche mit NHC-Ru-Komplexen durchgeführt werden.^[38, 75-77] Einige dieser Reaktionen wurden zufälligerweise als Nebenreaktionen bei Metathesereaktionen entdeckt, andere wiederum gezielt entwickelt und optimiert. Aufgrund der Attraktivität von Olefin-Metathesen und verwandten Reaktionen wird die Nützlichkeit einiger dieser Prozesse und deren Bedeutung unterbewertet. Nichtmetathetische Reaktionen sind vielseitig und bieten aufgrund der außergewöhnlich hohen Anzahl an möglichen Oxidationsstufen und verschiedenen Koordinationsgeometrien, die am Metallzentrum in Ruthenium-NHC-Komplexen verfügbar sind, ein breites Spektrum an Transformationsmöglichkeiten.^[78-79] Diese Vielfältigkeit steht im Gegensatz zu anderen Elementen wie Rhodium, Palladium und Platin, welche ungern Verbindungen in hohen Oxidationsstufen bilden und eine quadratisch-planare Geometrie bevorzugen.^[74]

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt gibt es vielfältige Struktur motive für NHC-Ru-Komplexe, welche in katalytischen Prozessen Anwendung finden.^[80-82] Zusätzlich zu funktionellen Liganden (z. B.: Hydride, Alkylidene) beinhalten diese Komplexe eine Vielzahl an Hilfsliganden (z. B.: Phosphane, NHC's). Jeder dieser Liganden besitzt seine eigenen Charakteristika, die sich speziell für eine optimale Katalyse anpassen lassen. Durch Variation der elektronischen und sterischen Eigenschaften verschiedener Liganden lassen sich die Reaktivität sowie die katalytischen Eigenschaften solcher Ruthenium-Komplexe gezielt einstellen.

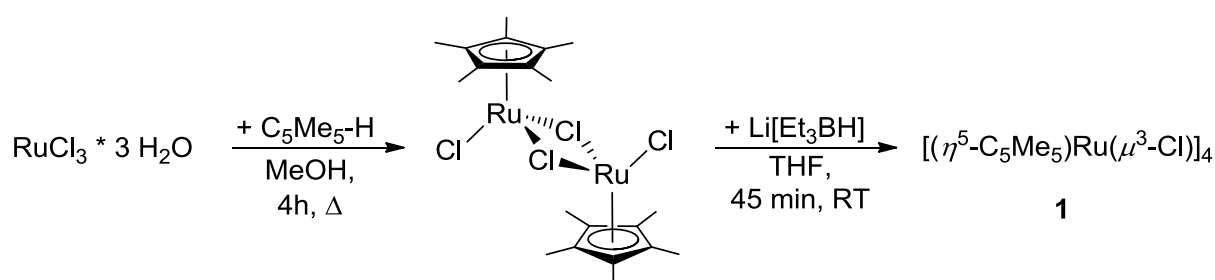
Eine Verbindungsklasse für nichtmetathetische Katalysatoren, welche die Zusammensetzung der Grubbs Katalysatoren nicht aufweisen, stellen Komplexe des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{L})(\text{X})_n]$ ($\text{L} = \text{PR}_3, \text{NHC}$; $\text{X} = \text{Halogen}$; $n = 1, 2$) dar. Neben zahlreichen Phosphan-Komplexen sind in der Literatur nur wenige NHC-Komplexe dieses Typs bekannt.^[25, 65, 83-87] Die Anwendungsmöglichkeiten vor allem von Phosphan- und Acetonitril-Komplexen in katalytischen Umsetzungen, sind sehr umfangreich. Dabei stellen Reaktionen wie Redox-Isomerisierungen, Alken-Alkin-Kupplungen und [5+2]-Cycloadditionen nur einen kleinen Bereich der nichtmetathetischen Ruthenium-katalysierten Reaktionen dar.^[88-89]

Im Falle der entsprechenden Ruthenium-NHC-Komplexe werden ausschließlich sterisch anspruchsvolle NHC-Liganden, welche sich durch ihre einfache Darstellung und ihre hohe Oxidations- und Hydrolysestabilität auszeichnen, eingesetzt. Diese Art von Komplexen wurde bereits erfolgreich in verschiedenen katalytischen Anwendungen, sowohl in Metathese-^[83] als auch in Hydrosilylierungs-Reaktionen^[90] untersucht. Kürzlich beschrieb *Nolan et al.* einen 16-Elektronen-Komplexe des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{L})\text{Cl}]$ ($\text{L} = i\text{Pr}_3\text{P}$, Ad_2Im , Cy_2Im , Mes_2Im , Dipp_2Im) in Azid-Alkin-Kupplungen (siehe Schema 11). Hierbei konnte die katalytische Aktivität der Katalysatoren bei der Cycloaddition von Phenylacetylen mit Benzylazid genutzt werden um 1-Benzyl-5-phenyl-1,2,3-triazol zu synthetisieren.^[91] Der höchste Umsatz konnte dabei mit dem sterisch anspruchsvollsten NHC-Liganden Ad_2Im erzielt werden.



Schema 11: Ruthenium assistierte [3+2]-Cycloaddition von Phenylacetylen mit Benzylazid.

Eine geeignete Vorläuferverbindung für die Chemie von Ruthenium-Halbsandwichverbindungen stellt die literaturbekannte Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\mu^3\text{-Cl})_4]_4$ **1** dar, welche auf einem zweistufigen Syntheseweg in guten Ausbeuten zu erhalten ist.



Schema 12: Zweistufige Synthese von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\mu^3\text{-Cl})_4]_4$ **1**.

In Schema 12 ist die Synthese dieser Ausgangsverbindung dargestellt. Durch die Umsetzung von Pentamethylcyclopentadien ($\text{C}_5\text{Me}_5\text{-H}$) mit kommerziell erhältlichem Rutheniumtrichlorid-Trihydrat wird der Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RuCl}_2]_2$ als brauner Feststoff

erhalten. Zur Reduktion wird die dimere Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RuCl}_2]_2$ bei Raumtemperatur mit zwei Äquivalenten Lithiumtriethylborhydrid versetzt, wodurch das Tetramer $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\mu^3\text{-Cl})]_4$ **1** in guten Ausbeuten zugänglich ist. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1** ist ein Singulett bei 1.58 ppm für die Wasserstoffatome der koordinierten Cp*-Liganden zu sehen. Des Weiteren konnte die Verbindung mittels Röntgendiffraktometrie untersucht werden. Geeignete Einkristalle wurden aus einer gesättigten Lösung in Chloroform bei Raumtemperatur erhalten. Die Molekülstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\mu^3\text{-Cl})]_4$ **1** wurde bereits von *Fagan* und Mitarbeitern publiziert und ist aus Anschauungsgründen in Abbildung 6 dargestellt.^[92]

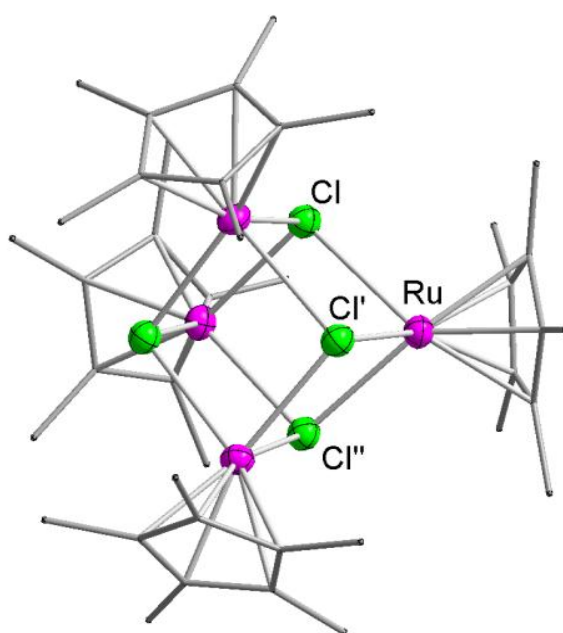


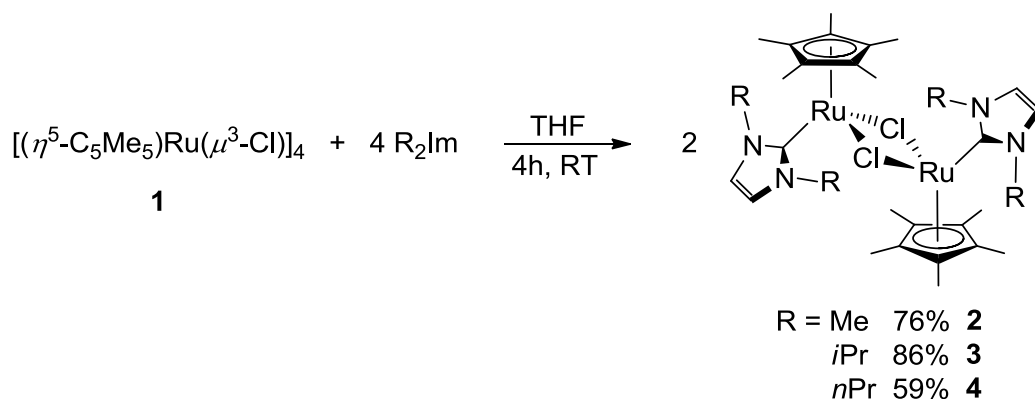
Abbildung 6: Molekülstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\mu^3\text{-Cl})]_4$ **1** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru-Cl 2.1122(37), Ru-Cp*_{Centroid} 1.7227(4); Cl-Ru-Cl' 81.416(24), Cl-Ru-Cl'' 82.332(25), Cl'-Ru-Cl'' 82.749(25), Cl-Ru-Cp*_{Centroid} 128.677(22).

Die tetramere Verbindung **1** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $I\bar{4}$ mit einem viertel Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Rutheniumatome sind verzerrt tetraedrisch von drei Chloratomen und einem Cp*-Liganden umgeben. Die vier Ruthenium- und die vier Chloratome bilden eine verzerrt kubische Clusterstruktur. Das zentrale Strukturmotiv ist dabei ein Heterokuban, in dem die Ecken abwechselnd mit Ruthenium- und Chloratomen besetzt sind. Die Abstände zwischen dem Rutheniumatom, dem Ring-Centroid des Cp*-Liganden und den Chloratomen betragen 1.722 Å und 2.112 Å. Obwohl es sich bei **1** um

eine Cluster-Verbindung handelt, sind die Ruthenium-Chlor-Bindungen sehr labil und können durch gute σ -Donorliganden wie beispielsweise CO, Phosphane oder NHC's leicht gespalten werden.^[25, 80, 91-93] In der Literatur sind bislang nur Reaktionen von **1** mit sterisch anspruchsvollen NHC-Liganden wie Mes₂Im oder Dipp₂Im bekannt. Die Umsetzung von **1** mit diesen NHC-Liganden liefern monomere Komplexe des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{L})\text{Cl}]$ (L= Ad₂Im, Dipp₂Im, Cy₂Im, Mes₂Im). Neben ihrer höheren katalytischen Aktivität weisen die Ruthenium-NHC-Komplexe im Vergleich zu ihren analogen Phosphan-Komplexen eine höhere thermische Stabilität auf.^[83] Untersuchungen zur Reaktivität der tetrameren Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\mu^3\text{-Cl})_4]$ **1** gegenüber sterisch weniger anspruchsvollen NHC-Liganden wie Me₂Im oder *i*Pr₂Im sind bislang nicht publiziert. Komplexe mit diesen Liganden sollten im Vergleich zu den bereits bekannten Verbindungen andere Struktur motive beziehungsweise ein anderes Reaktionsverhalten aufweisen.

3.1.1. Synthese von Komplexen des Typs $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{NHC})\text{Cl}]_2\}$

Die Umsetzung der tetrameren Verbindung **1** mit den sterisch wenig anspruchsvollen NHC-Liganden 1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden (Me₂Im), 1,3-Di-*iso*-propylimidazolin-2-yliden (*i*Pr₂Im) und 1,3-Di-*n*-propylimidazolin-2-yliden (*n*Pr₂Im) in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur liefert in mäßig bis guten Ausbeuten die dimeren Verbindungen **2**, **3** und **5** (siehe Schema 13).



Schema 13: Reaktion von **1** mit Me₂Im, *i*Pr₂Im und *n*Pr₂Im.

Alle drei Produkte erhält man als rote, mäßig hydrolyse- und oxidationsempfindliche Feststoffe, welche in THF, Toluol und Benzol löslich sind. Für Verbindung **2** erhält man im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für die Methylprotonen des Cp*-Liganden ein Singulett bei 1.52 ppm. Des Weiteren weisen die beiden Methylgruppen sowie die Rückgratprotonen des NHC-Liganden jeweils ein Singulett bei 3.86 und 6.51 ppm im Protonenspektrum der Verbindung auf. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum konnte die Resonanz des Carbenkohlenstoffatoms bei 188.9 ppm detektiert werden. Bei 25 °C sind alle Signale dieser Verbindung sowie die von **4** leicht verbreitert. Die Ursache hierfür ist vermutlich in der thermischen Rotation der NHC-Liganden zu finden. Die Linienbreite lässt sich bei allen Verbindungen durch Messung bei höheren Temperaturen (zum Beispiel in THF- d_8 bei 60 °C) verkleinern.

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle von **2** konnten aus einer gesättigten Lösung der Verbindung in Benzol bei Raumtemperatur erhalten werden. In Abbildung 7 ist die Molekülstruktur von **2** im Festkörper dargestellt.

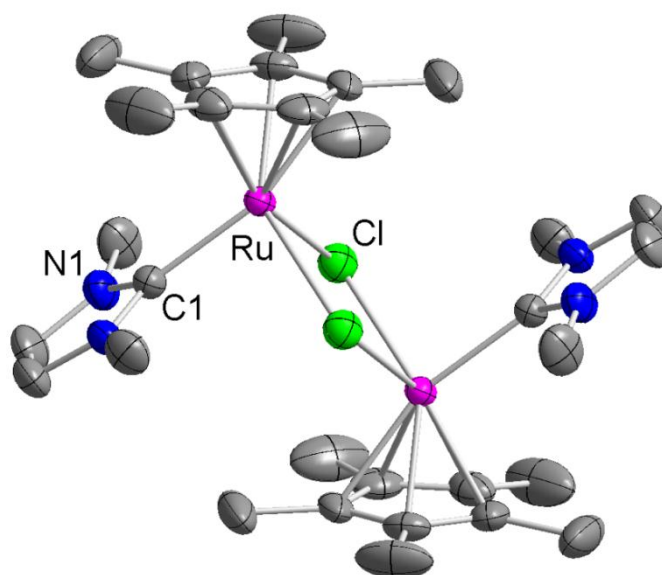


Abbildung 7: Molekülstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})(\mu^2\text{-Cl})_2]$ **2** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru-C1 2.0735(23), Ru-Cl 2.4991(17), Ru-Cp*_{Centroid} 1.7714(9); C1-Ru-Cl 90.983(63), C1-Ru-Cp*_{Centroid} 129.456(63), Cl-Ru-Cp*_{Centroid} 124.775(25).

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit. Das zentrale Rutheniumatom ist dabei stark verzerrt tetraedrisch von einem NHC-, einem Cp*- und zwei Chloroliganden umgeben. Der Winkel C1-Ru-Cl beträgt 90.9° und ist gegenüber dem idealen Tetraederwinkel von 109.4° stark

verringert. Im Gegensatz dazu ist der Winkel der von dem NHC-Liganden, dem Rutheniumatom und dem Ring-Centroid des Cp*-Liganden beschrieben wird mit 129.4° stark aufgeweitet.

Die Umsetzung von **1** mit 1,3-Di-*iso*-propylimidazolin-2-yliden liefert die zu **2** analoge Verbindung **3**. In Abbildung 8 ist das Protonenspektrum der Verbindung **3** dargestellt. Man beobachtet für die Methylprotonen der *iso*-Propylgruppen der NHC-Liganden zwei Dubletts bei 1.00 und 1.19 ppm, sowie ein Septett bei 4.74 ppm für die beiden Methin-Wasserstoffatome. Für die Protonen des Cp*-Liganden sowie des Rückgrats der NHC's wird jeweils ein Singulett bei 1.62 ppm und 6.38 ppm detektiert. Im ¹³C-NMR-Spektrum kann das Carben-Kohlenstoffatom bei 196.3 ppm beobachtet werden. Einkristalle dieser Verbindung konnten aus einer gesättigten Lösung in Chloroform bei Raumtemperatur erhalten werden.

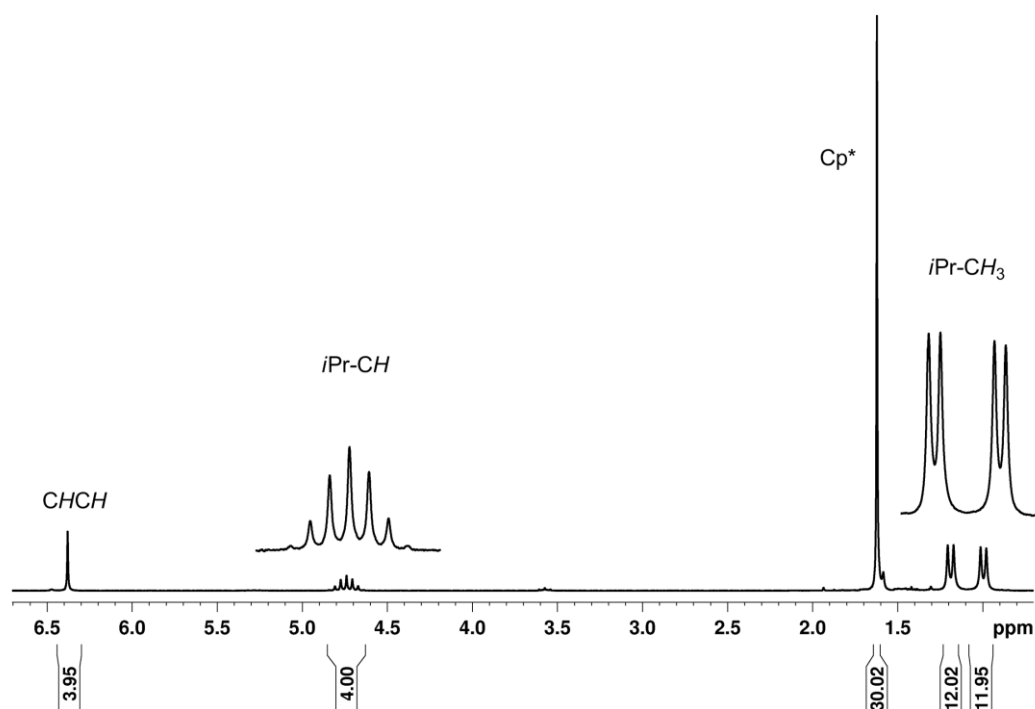


Abbildung 8: ¹H-NMR-Spektrum von **3** in C₆D₆ bei 23 °C.

In Abbildung 9 ist die Molekülstruktur von **3** dargestellt. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Analog zu Verbindung **2** befindet sich das Rutheniumatom in einer stark verzerrt tetraedrischen Umgebung. Die leichten Abweichungen der Bindungslängen und Bindungswinkel lassen sich

auf die unterschiedlichen elektronischen und sterischen Einflüsse des NHC-Liganden zurückführen. Aufgrund einer starken Fehlordnung in der Molekülstruktur wurde auf die anisotrope Verfeinerung des Cp*-Liganden verzichtet.

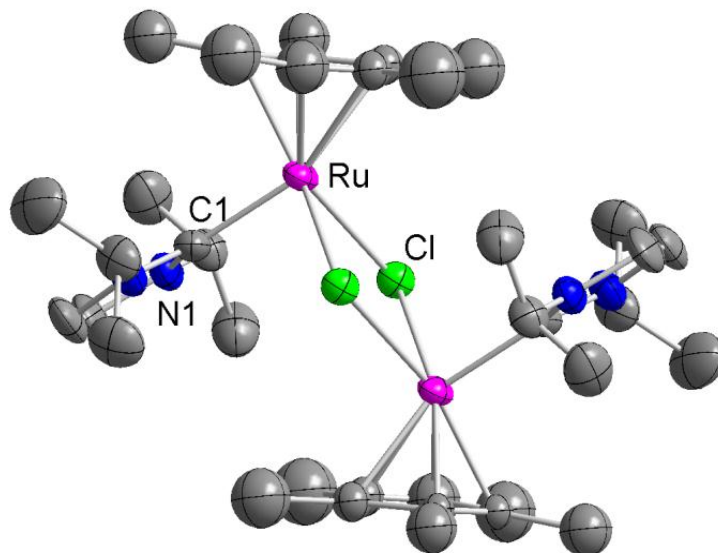


Abbildung 9: Molekülstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\textit{iPr}_2\text{Im})(\mu^2\text{-Cl})_2]$ **3** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome und die Fehlordnung des Cp*-Liganden wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru-C1 2.0748(4), Ru-Cl 2.5410(8), Ru-Cp*_{Centroid} 1.7953(4); C1-Ru-Cl 90.965(14), C1-Ru-Cp*_{Centroid} 132.049(18), Cl-Ru-Cp*_{Centroid} 125.003(20).

Analog zu den beiden obigen Verbindungen lässt sich aus der Umsetzung von **1** mit vier Äquivalenten $n\text{Pr}_2\text{Im}$ der Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(n\text{Pr}_2\text{Im})(\mu^2\text{-Cl})_2]$ **4** darstellen. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **4** detektiert man die Cp*-Protonen als zwei Singulets bei 1.56 und 1.68 ppm. Die Methylprotonen der NHC-Liganden bilden zwei Dubletts welche bei 0.87 ppm als virtuelles Triplett zu sehen sind. Die daran angrenzenden Methylen-Protonen erscheinen als Multiplett bei 1.46 ppm. Die CH_2 -Gruppen am Stickstoffatom können lediglich als breites Multiplett bei 3.97 ppm detektiert werden. Die Rückgratprotonen der NHC-Liganden lassen sich bei 6.50 ppm beobachten. Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum liefert für das Carben-Kohlenstoffatom eine chemische Verschiebung von 196.0 ppm.

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle konnten aus einer gesättigten Benzollösung bei Raumtemperatur erhalten werden. In Abbildung 10 ist die Molekülstruktur des dimeren Komplexes **4** dargestellt. Die Verbindung **4** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Die Liganden um die Rutheniumatome haben eine verzerrt tetraedrische Anordnung und sind über beide Chloratome miteinander verbrückt. Die

beiden Cp*-Liganden stehen in *trans*-Stellung zueinander. Alle gemessenen Bindungsabstände und Bindungswinkel stimmen mit den bisherigen Messergebnissen von Verbindung **2** und **3** überein.

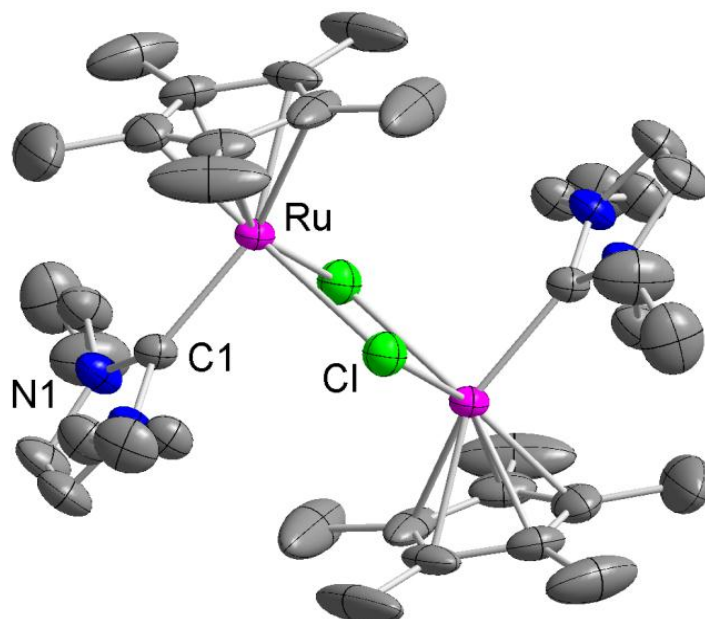


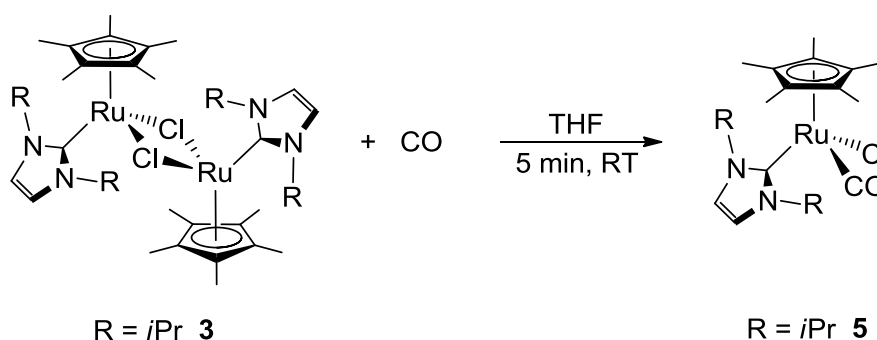
Abbildung 10: Molekülstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(n\text{Pr}_2\text{Im})(\mu^2\text{-Cl})_2]$ **4** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru-C1 2.0682(32), Ru-Cl 2.4823(10), Ru-Cp*_{Centroid} 1.7702(4); C1-Ru-Cl 90.162(89), C1-Ru-Cp*_{Centroid} 129.741(89), Cl-Ru-Cp*_{Centroid} 126.246(23).

Die Bildung solcher dimeren Komplexe, ausgehend von der tetrameren Verbindung **1**, wurde bislang nicht in der Literatur beschrieben. Aus den Umsetzungen mit Phosphanen kommt es ausschließlich zur Bildung von monomeren Komplexen des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RuL}_n\text{X}]$ ($n = 1, 2$, $\text{L} = \text{PR}_3$, $\text{X} = \text{Cl}$).^[93] Die Ausbildung von monomeren Komplexen des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{L})\text{Cl}]$ ($\text{L} = \text{Ad}_2\text{Im}$, Dipp_2Im , Cy_2Im , Mes_2Im) aus den Umsetzungen mit sterisch anspruchsvollen NHC-Liganden konnten bislang nicht beobachtet werden. In zahlreichen Versuchen die dimeren Komplexe mit einem Überschuss an Carben in mononukleare Komplexe des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{R}_2\text{Im})_2\text{Cl}]$ ($\text{R} = \text{Me}$, $i\text{Pr}$, $n\text{Pr}$) zu überführen, konnten ausschließlich die dinuklearen Verbindungen **2** bis **4** isoliert werden.

3.1.2. Reaktivitätsuntersuchungen zu $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\mu^2\text{-Cl})]_2$

Aufgrund der rasch durchzuführenden Synthese, Aufarbeitung und Spektroskopie von Verbindung **3** wurde dieser Komplex für die anschließenden Reaktivitätsuntersuchungen ausgewählt. In den nachfolgenden Versuchen wurde die Reaktivität von Verbindung **3** gegenüber kleinen reaktiven Molekülen wie beispielsweise CO oder O₂ untersucht. Im Vordergrund standen hierbei Untersuchungen, die eine Spaltung des dimeren Komplexes zur Folge haben könnten. Die chemische Verschiebung des Cp*-Signals sowie des Septetts der *iso*-Propylgruppen der NHC-Liganden von Verbindung **3** im ¹H-NMR-Spektrum dienen dabei als gute spektroskopische Sonden für ablaufende Reaktionen.

Wie bereits im vorherigen Kapitel angesprochen, konnte eine Spaltung durch Reaktion mit einem Überschuss an NHC nicht erzielt werden. Daher wurde versucht **3** mit kleineren Liganden zur Reaktion zu bringen, um so auf diesem Wege eine Monomerisierung der Verbindung zu erreichen. Die Reaktion von **3** mit CO-Gas (1 bar) liefert innerhalb von fünf Minuten den monomeren Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{CO})\text{Cl}]$ **5**, der in sehr guten Ausbeuten von 87 % isoliert werden kann (siehe Schema 14). Bei dem isolierten Produkt handelt es sich um einen gelben, mäßig hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Feststoff, der sich gut in THF, Toluol und Benzol löst.



Schema 14: Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\mu^2\text{-Cl})]_2$ mit CO.

Das ¹H-NMR-Spektrum bei 25 °C zeigt stark verbreiterte Signale, was eine eindeutige Zuordnung fast unmöglich macht. Daher wurde die Messung in C₆D₆ bei 70 °C wiederholt um somit schärfere Resonanzen zu erhalten. Die Wasserstoffatome der Methylgruppen des NHC-Liganden werden als zwei Dubletts bei 1.18 und 1.27 ppm detektiert. Des Weiteren zeigt das Protonenspektrum der Verbindung für die beiden Methinprotonen ein Septett bei 5.30 ppm und ein Singulett bei 6.42 ppm für das Rückgrat des NHC-Liganden. Das

Cp*-Signal erscheint als scharfes Singulett bei 1.62 ppm. Im ^{13}C -NMR-Spektrum lässt sich das Carben-Kohlenstoffatom bei einer chemischen Verschiebung von 180.5 ppm und die Resonanz des CO-Liganden bei 208.5 ppm detektieren. Das Infrarot-Spektrum von **5** liefert für die CO-Gruppe eine charakteristische Bande bei 1890 cm^{-1} . In der Literatur werden für entsprechende Phosphan-Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{PR}_3)(\text{CO})\text{Cl}]$ (R = Cy, *i*Pr) Banden bei ähnlichen Wellenzahlen beobachtet.^[94]

In Abbildung 11 ist die Molekülstruktur von **5** im Kristall dargestellt. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle konnten aus einer gesättigten Lösung in Dichlormethan bei Raumtemperatur erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert als racemisches Gemisch in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. In Abbildung 11 ist das *S*-Enantiomer dargestellt. Entsprechend den obigen Verbindungen (**2-4**) ist das Rutheniumatom stark verzerrt tetraedrisch von den vier Liganden umgeben. Dabei stehen der NHC-, der Chlorid- und der CO-Ligand fast rechtwinklig zueinander.

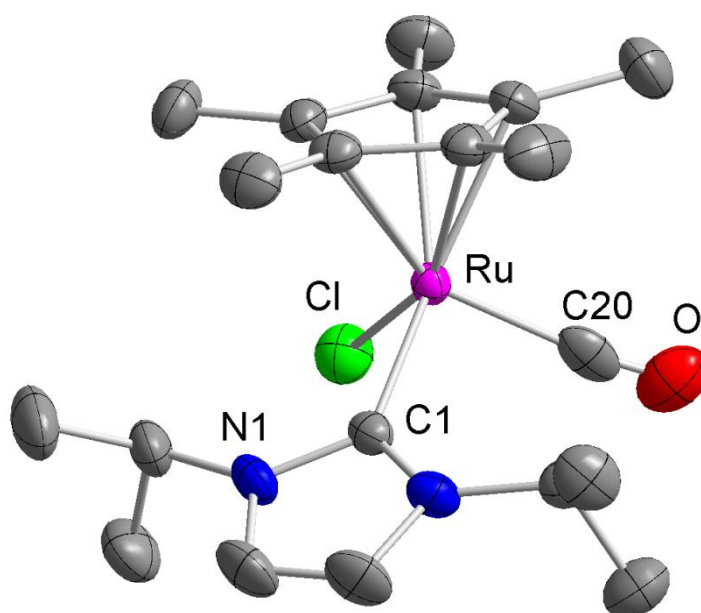
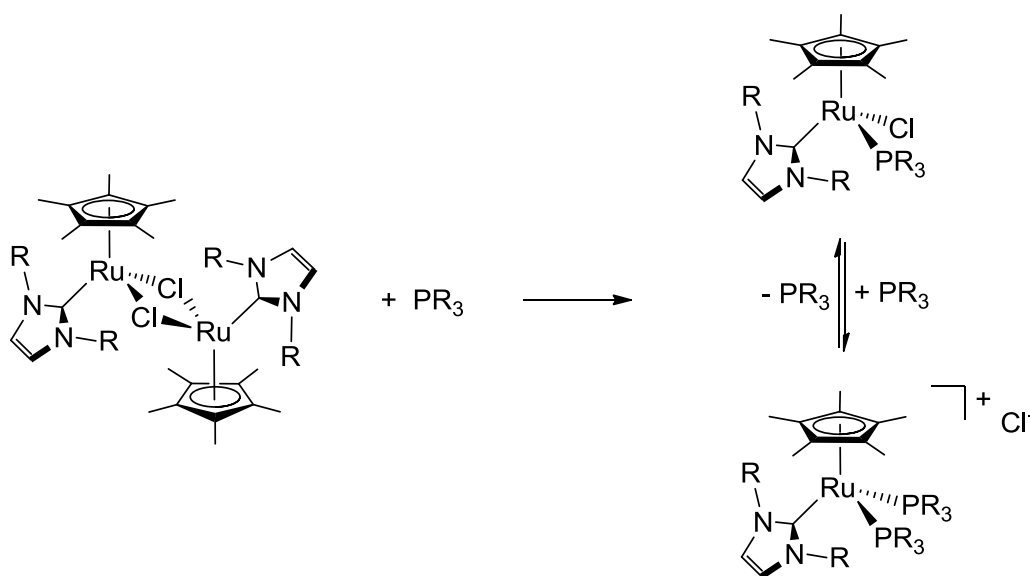


Abbildung 11: Molekülstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\textit{iPr}_2\text{Im})(\text{CO})\text{Cl}]$ **5** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru-C1 2.1072(24), Ru-C20 1.9542(29), Ru-Cl 2.4821(8), Ru-Cp*_{Centroid} 1.8859(4); C1-Ru-C20 95.082(98), C1-Ru-Cl 95.564(65), C1-Ru-Cp*_{Centroid} 132.014(62), C20-Ru-Cl 91.688(85), C20-Ru-Cp*_{Centroid} 124.260(85), Cl-Ru-Cp*_{Centroid} 119.481(20).

Des Weiteren wurde Verbindung **3** mit Phosphanen umgesetzt, da bei der Umsetzung mit CO gezeigt werden konnte, dass die dimere Form der Ausgangsverbindung durch Umsetzung mit kleinen starken σ -Donorliganden aufgebrochen werden kann. Aus den

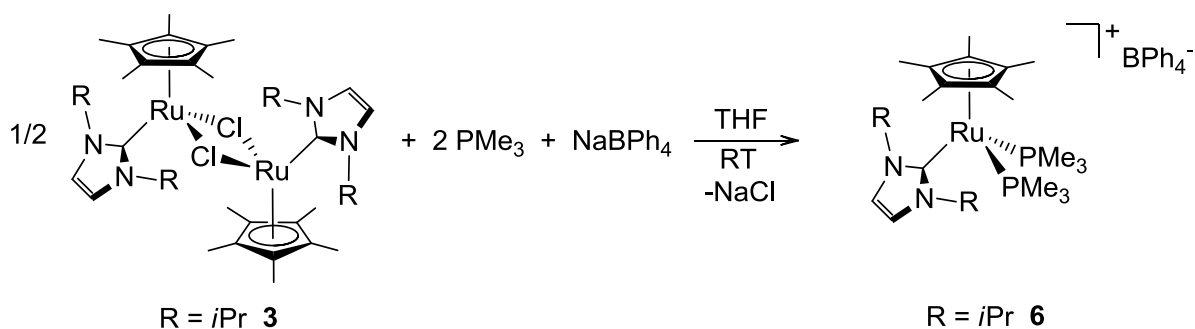
Umsetzungen von **3** mit verschiedenen Phosphanen wie PMe_3 , PPh_3 und HPPH_2 konnten jedoch keine eindeutig identifizierbaren Produkte isoliert werden.

Aus den gemessenen ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren konnte jeweils die Bildung von Produktgemischen nachgewiesen werden. Auf der Grundlage der vorhandenen Spektren wird vermutet, dass in Lösung ein dynamisches Gleichgewicht zwischen einem einfach und einem zweifach substituierten Ruthenium-Phosphan-Komplex besteht (siehe Schema 15). Dabei wird angenommen, dass sich bei einer Zweifach-Substitution ein kationischer Komplex bildet, wobei der Chloroligand gegen einen neutralen Phosphanliganden ausgetauscht wird.



Schema 15: Vermutetes Gleichgewicht bei der Reaktion von **3** mit Phosphanen.

Eine gezielte Synthese der Mono-Phosphan-Komplexe in stöchiometrischen Reaktionen konnte nicht erreicht werden. Um das dynamische Gleichgewicht auf die Seite der Bis-Phosphan-Komplexe zu verlagern, wurde mittels Salzeliminierung der Chloroligand entfernt. Ziel war es, die sterische Überfrachtung am Rutheniumzentrum zu verringern und somit die Bildung eines zweifachsubstituierten kationischen Komplexes zu begünstigen. Durch die Umsetzung von Verbindung **3** mit PMe_3 in Gegenwart von NaBPh_4 konnte die Verbindung **6** als gelber Feststoff in guten Ausbeuten erhalten werden (siehe Schema 16).



Schema 16: Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{Ru}(i\text{Pr}_2\text{Im})\text{Cl}]_2 \mathbf{3}$ mit PMe_3 und NaBPh_4 .

Bei der Reaktion kommt es zur Bildung eines kationischen Komplexes, wobei das Teträphenylborat-Anion als Gegenion fungiert. Essentiell bei der Synthese ist, dass zuerst PMe_3 und am Ende der Reaktion NaBPh_4 zugegeben wird. Wird NaBPh_4 zu einem früheren Zeitpunkt zur Reaktionslösung gegeben wurde die Ausbildung verschiedener Produktgemische beobachtet, welche nicht voneinander getrennt werden konnten.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{PMe}_3)_2]^+ \text{BPh}_4^- \mathbf{6}$ weist für das Rückgrat des NHC-Liganden ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 7.14 ppm auf. Für die beiden Methinprotonen ergibt sich durch eine Kopplung zu den Phosphoratomen ein virtuelles Dublett von Septetts bei 4.80 ppm, obwohl man theoretische ein Triplet von Septetts erwarten würde. Die Resonanzen der Methylgruppen der Phosphane sowie die der *iso*-Propylgruppen können bei Raumtemperatur nicht vollständig aufgelöst werden und bilden zusammen ein breites Signal zwischen 1.24-1.57 ppm. Das Signal für den Cp^* -Liganden wird als Triplet bei 1.66 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^4J_{\text{HP}} = 1.6 \text{ Hz}$ detektiert. Im Bereich von 6.84 bis 7.36 ppm bilden die Phenylgruppen des Teträphenylborats ein breites Multiplet aus. Im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum wird das Signal für beide Phosphoratome bei -5.08 ppm beobachtet. Das Carbenkohlenstoffatom wird im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum bei 182.5 ppm detektiert. Zusätzlich konnten zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle von $\mathbf{6}$ durch Übersichten einer gesättigten Lösung in Dichlormethan mit Toluol bei Raumtemperatur erhalten werden. Abbildung 12 zeigt das kationische Komplexfragment $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{PMe}_3)_2]^+$.

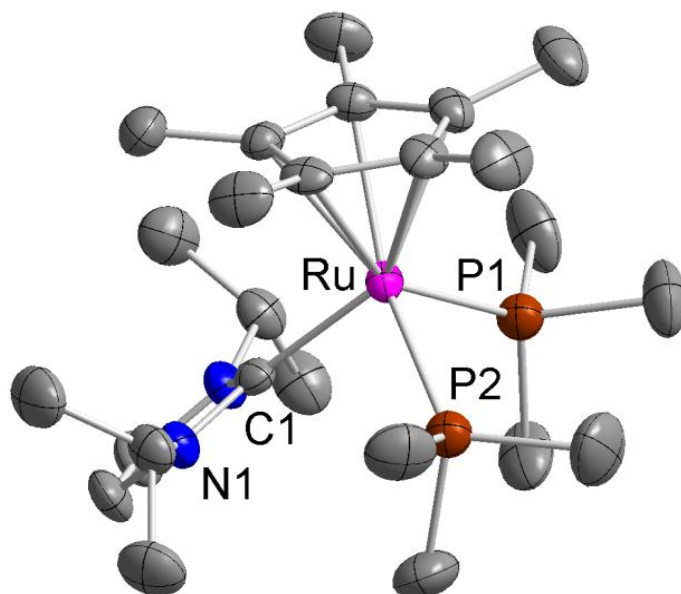
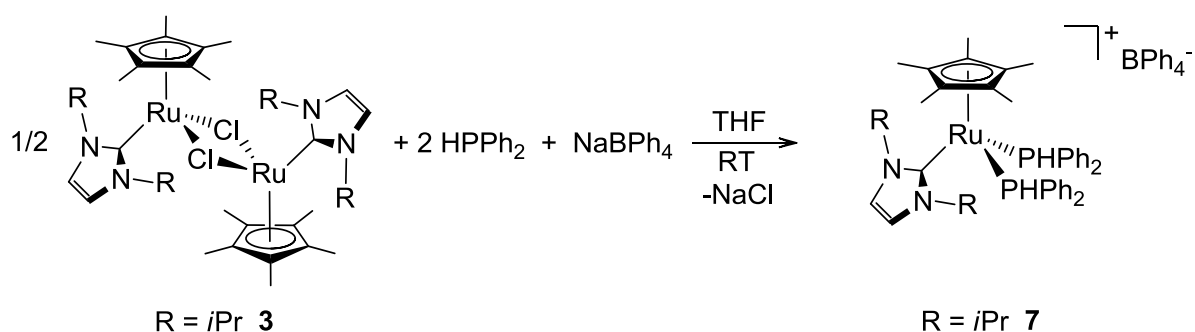


Abbildung 12: Molekülstruktur des kationischen Komplexfragmentes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{PMe}_3)_2]^+$ in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{PMe}_3)_2][\text{BPh}_4]$ **6** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome und das Gegenion $[\text{BPh}_4]^-$ wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru-C1 2.1326(32), Ru-P1 2.3239(12), Ru-P2 2.3197(11), Ru-Cp*_{Centroid} 1.8938(4); C1-Ru-P1 97.290(94), C1-Ru-P2 91.919(2), C1-Ru-Cp*_{Centroid} 121.978(91), P1-Ru-P2 88.490(46), P1-Ru-Cp*_{Centroid} 122.016(34), P2-Ru-Cp*_{Centroid} 126.341(33).

Verbindung **6** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit. Die Liganden um das Rutheniumatom haben eine verzerrt tetraedrische Anordnung. Die Abstände zwischen Ru-C1 und Ru-Cp*_{Centroid} sind mit 2.134 und 1.893 Å ähnlich zu denen, die in Verbindung **5** beobachtet werden konnten (2.107 und 1.886 Å). Die Bindungsabstände Ru-P1 beziehungsweise Ru-P2 betragen 2.324 Å und 2.320 Å, was im Einklang zu literaturbekannten Verbindungen des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{Cl})(\text{PR}_3)_2]$ ($\text{PR}_3 = \text{PMe}_3, \text{PMe}_2\text{Ph}, \text{PMePh}_2, \text{PPh}_3$) steht.^[95]

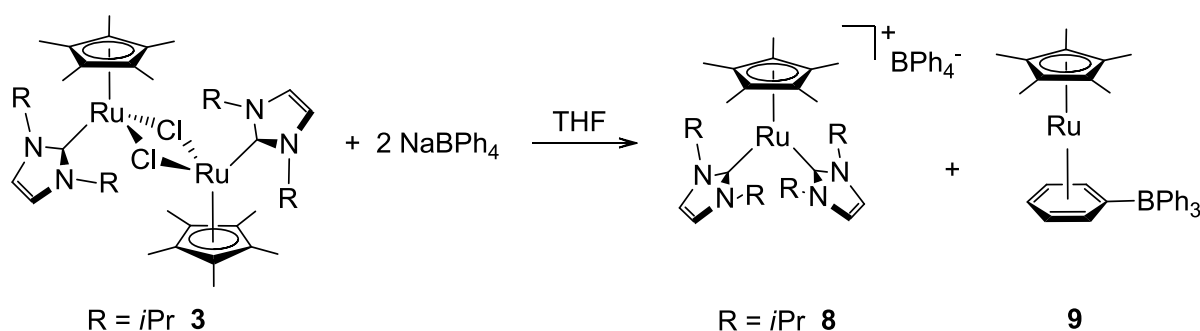
Im Anschluss wurde das Reaktionsverhalten von **3** gegenüber sekundären Phosphanen untersucht, um festzustellen ob hierbei eine P-H-Aktivierung stattfindet. Analog zur Synthese von **6** wurde Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{iPr}_2\text{Im})(\mu^2\text{-Cl})_2]$ mit PPh_2 und NaBPh_4 zur Reaktion gebracht. Nach Aufarbeitung der Reaktionslösung konnte Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{PPh}_2)_2][\text{BPh}_4]$ **7** in guten Ausbeuten erhalten werden (siehe Schema 17). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung zeigt zwei breite Signale bei 0.96 und 1.39 ppm für die *iso*-Propyl-Methylgruppen und ein Septett bei 4.82 ppm für die Methinprotonen der *iso*-Propylgruppen des NHC-Liganden. Das Carben-Rückgrat lässt sich als Singulett bei 7.19 ppm detektieren. Durch die Kopplung zu den beiden Phosphoratomen bildet das

Cp*-Signal ein Triplett bei 1.58 ppm. Die Phenylprotonen der Phosphan-Liganden und des Tetraphenylborats liegen zwischen 6.53 und 7.43 ppm. Das Wasserstoffatom des Phosphanliganden spaltet mit einer $^1J_{\text{HP}}$ -Kopplungskonstante von 340 Hz zu einem Dublett bei 6.70 ppm auf. Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist das Carbenkohlenstoffatom bei einer chemischen Verschiebung von 176.0 ppm zu sehen. Man beobachtet im ^{31}P -NMR-Spektrum das Dublett der beiden Phosphoratome bei 28.08 ppm.



Schema 17: Reaktion von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\mu^2\text{-Cl})]_2$ mit HPPPh_2 und NaBPh_4 .

Aus den Synthesen der beiden Verbindungen **6** und **7** wurde ersichtlich, dass sich der Chloroligand leicht durch eine Salzeliminierung mit NaBPh_4 substituieren lässt. In einer stöchiometrischen Umsetzung wurde deshalb der dimere Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\mu^2\text{-Cl})]_2$ **3** mit zwei Äquivalenten Natrium-tetraphenylborat zur Reaktion gebracht (siehe Schema 18).

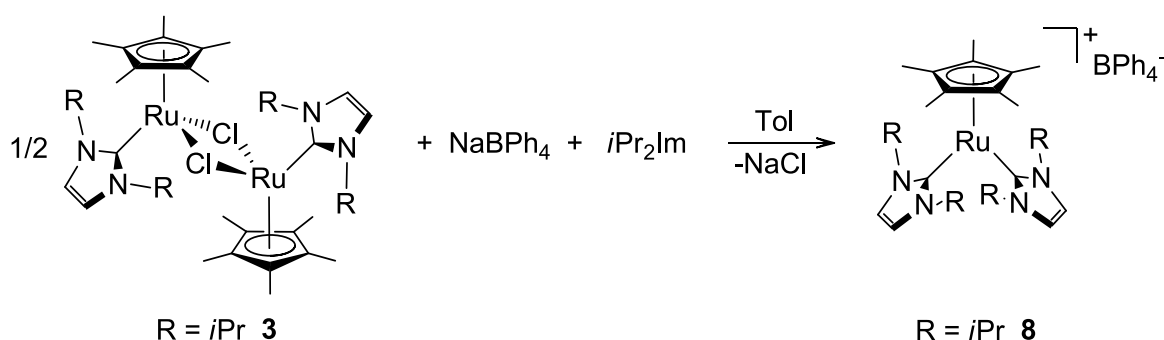


Schema 18: Stöchiometrische Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\mu^2\text{-Cl})]_2$ **5** mit NaBPh_4 .

Dabei kommt es zur Bildung eines Produktgemisches, bestehend aus zwei Verbindungen **8** und **9** welche im Verhältnis 1:1 vorliegen. Über den Mechanismus der Reaktion konnten bislang keine genaueren Erkenntnisse erhalten werden. Es wird jedoch vermutet, dass in Lösung die NHC-Liganden leicht abdissoziieren, wodurch es zur Bildung der beiden Produkte kommen kann. Der Komplex **8** ist gut löslich in THF, wohingegen **9** unlöslich ist. Aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeiten beider Produkte konnten beide Verbindungen

durch Filtration getrennt voneinander isoliert und charakterisiert werden. Im Anschluss konnte eine eigenständige Syntheseroute für beide Verbindungen entwickelt werden.

Die Synthese von Verbindung **8** gelingt durch die Umsetzung von **3** mit NaBPh₄ unter Zugabe von 1,3-Di-*iso*-propylimidazolin-2-yliden (*i*Pr₂Im) spätestens fünf Minuten nach der Zugabe von NaBPh₄ (siehe Schema 19). Bei einer Veränderung der Abfolge oder des zeitlichen Ablaufs wurde das Produkt in deutlich niedrigeren Ausbeuten isoliert. Durch die alleinige Zugabe eines NHC-Liganden ließ sich das Dimer nicht spalten (siehe oben). Bei Verbindung **8** handelt es sich um einen blauen, stark oxidationsempfindlichen Feststoff, welcher gut in THF und CH₂Cl₂ löslich ist.



Schema 19: Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\textit{iPr}_2\text{Im})(\mu^2\text{-Cl})_2]$ mit NaBPh₄ und *i*Pr₂Im.

In Abbildung 13 ist das ¹H-NMR-Spektrum von **8** dargestellt. Man beobachtet ein Singulett für die Resonanzen des Cp*-Liganden bei 1.49 ppm. Die Methylprotonen der *iso*-Propylgruppen bilden zwei Dubletts bei 0.98 und 1.49 ppm und die Wasserstoffatome der Methineinheiten das zugehörige Septett bei 4.01 ppm aus. Das Rückgrat des NHC-Liganden sowie die Phenylprotonen des Tetraphenylborats werden zwischen 6.65-7.32 ppm detektiert. Im ¹³C-NMR-Spektrum weist das Carbenkohlenstoff eine chemische Verschiebung von 186.2 ppm auf. In einem Elektronenspray-Ionisations Experiment (ESI) konnte das Vorliegen eines kationischen Komplexfragmentes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\textit{iPr}_2\text{Im})_2]^+$ mit $m/z = 541.28$ mit der dazugehörigen Isotopenverteilung bestätigt werden. Im UV/Vis-Spektrum der Verbindung konnte eine Absorption bei 626 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von $\epsilon = 11763$ L/mol beobachtet werden, worauf die tiefblaue Farbe der Verbindung zurückzuführen ist. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle konnten aus einer gesättigten Lösung von **8** in THF bei -40 °C erhalten werden.

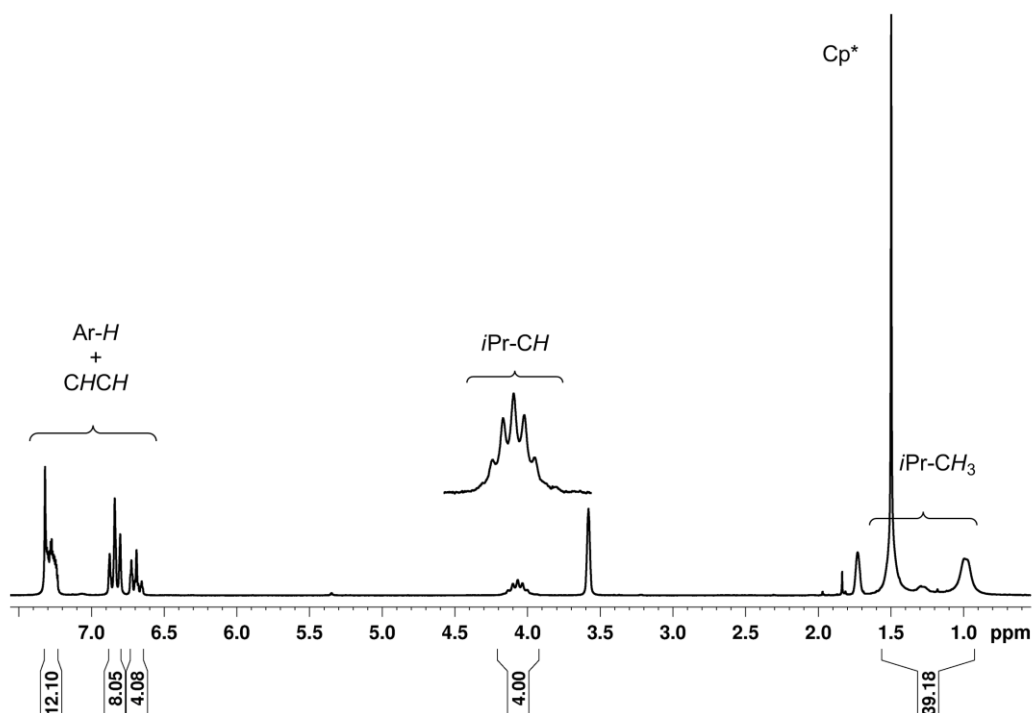


Abbildung 13: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **8** in THF-d₈ bei 23 °C.

In Abbildung 14 ist die Molekülstruktur des kationischen Komplexfragmentes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{iPr}_2\text{Im})_2]^+$ dargestellt. Die Verbindung **8** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit je zwei Formeleinheiten und drei Molekülen THF in der Elementarzelle. Das Rutheniumatom ist verzerrt trigonal planar von zwei NHC- und einem Cp*-Liganden umgeben. Der Winkel C1-Ru-C10 zwischen den beiden NHC-Liganden beträgt 91.0°. Die Bindungswinkel C1-Ru-Cp*_{Centroid} und C10-Ru-Cp*_{Centroid} sind mit 131.1° und 136.8° im Vergleich zum idealen Winkel von 120° leicht aufgeweitet. Alle Bindungslängen, ausgehend vom Rutheniumatom, sind im Vergleich zur Edukt-Verbindung **3** durchschnittlich um 0.04 Å verlängert. Ein analoger Verbindungstyp wurde bereits im Jahre 2000 von der Arbeitsgruppe um *Valerga* publiziert. Hierbei handelt es sich um einen kationischen Bis-Phosphankomplex. In der Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{PMe}/\text{Pr}_2)_2][\text{BAR}'_4]$ ($\text{Ar}' = 3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$) beträgt der Ru-Cp* Abstand 1.839 Å und liegt damit im selben Bereich wie es für **8** beobachtet wird.^[96-97] Einen Unterschied findet man bei dem Bindungswinkel, der von dem Ruthenium- und den beiden Phosphoratomen beschrieben wird. Dieser ist mit 101.4° um 10° größer wie in der isostrukturellen Bis-Carben-Verbindung **8** was vermutlich auf die sterischen Effekte der beiden unterschiedlichen Liganden zurückzuführen ist.

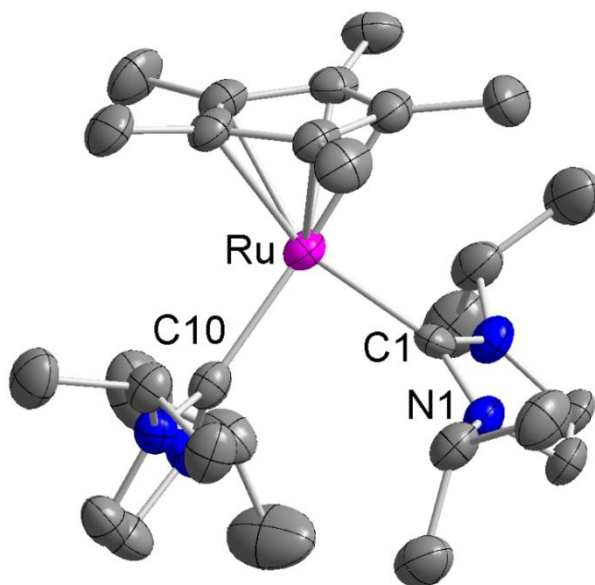
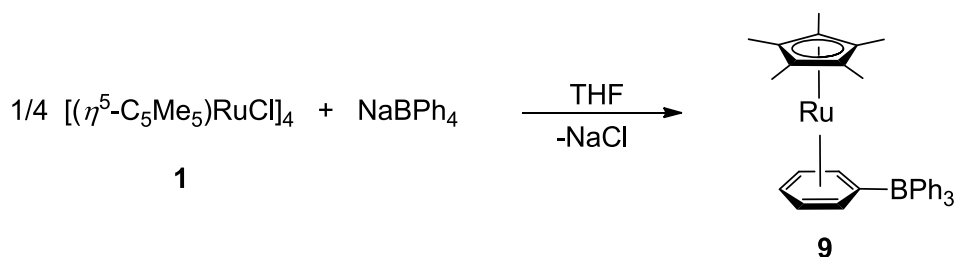


Abbildung 14: Molekülstruktur des kationischen Komplexfragmentes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2]^+$ in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2][\text{BPh}_4]$ **8** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome und das Gegenion $[\text{BPh}_4]^-$ wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru-C1 2.1250(31), Ru-C10 2.1111(45), Ru-Cp*_{Centroid} 1.8249(6); C1-Ru-C10 91.012(121), C1-Ru-Cp*_{Centroid} 131.113(101), C10-Ru-Cp*_{Centroid} 136.865(116).

Die Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{-BPh}_3)]$ **9** wurde bereits 1997 von *Kirchner* und Mitarbeitern publiziert.^[98] In der Literatur wird die Verbindung durch Reaktion von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{tmeda})\text{Cl}]$ (tmeda = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin) mit NaBPh_4 in Methanol dargestellt. Eigene Untersuchungen ergaben, dass sich der 18-Elektronen-Komplex **9** direkt aus dem Eduktkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\mu^3\text{-Cl})_4]$ durch Umsetzung mit NaBPh_4 synthetisieren lässt (siehe Schema 20).



Schema 20: Alternative Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{-BPh}_3)]$ **9**.

Die literaturbekannte Verbindung wurde mittels NMR-Spektroskopie und Einkristall-Strukturanalyse charakterisiert (siehe Abbildung 15).

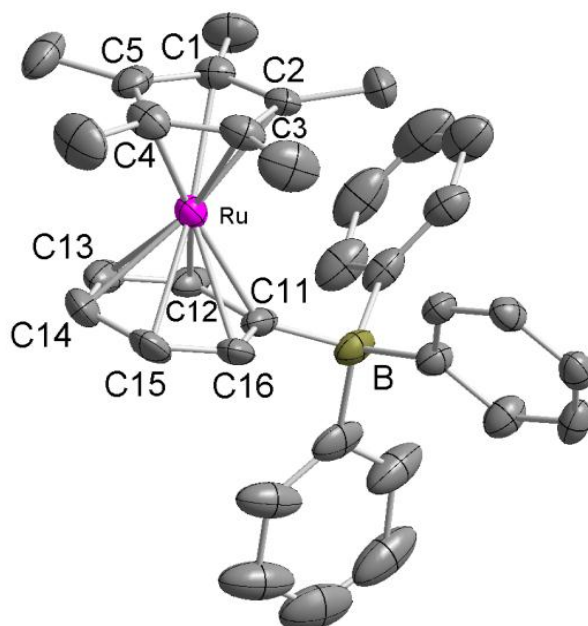


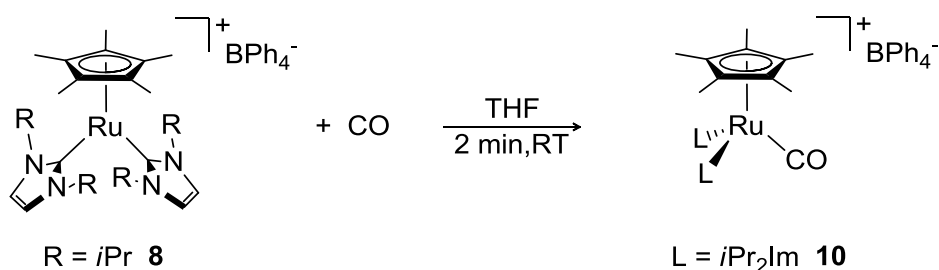
Abbildung 15: Molekülstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{-BPh}_3)]$ **9** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru-Cp*_{Centroid} 1.8219(6), Ru-C_{6H₅ Centroid} 1.7272(6); Cp*_{Centroid}-Ru-C_{6H₅ Centroid} 175.834(37), B-C11-Ru 141.526(410).

Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit. Die Abstände des Rutheniumatoms zu dem Ringcentroiden des Cp*- und des Phenylliganden beträgt 1.822 beziehungsweise 1.727 Å. Der Kippwinkel α , der von den beiden Ebenen des Cp*- sowie des Phenylliganden beschrieben wird, beträgt 7.8°.

3.1.3. Reaktivitätsuntersuchungen zu $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2][\text{BPh}_4]$

Eine bekannte Eigenschaft von kationischen Komplexfragmenten des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{PR}_3)_2]^+$ stellt die Bindung und Aktivierung kleiner Moleküle dar.^[99] Eine ähnliche Reaktivität beobachtet man bei neutralen, koordinativ ungesättigten Mono-Phosphankomplexen wie beispielsweise $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{X})(\text{PR}_3)]$ ($\text{X} = \text{Halogen, Alkoxid}$), welche durch π -Donorliganden wie beispielsweise Halogene^[93-94] oder Alkoxide^[100] stabilisiert werden. Kationische 16-Elektronen-Komplexe des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Ru}(\text{PR}'_3)_2]^+$ ($\text{R} = \text{H, Me}$; $\text{R}' = \text{Alkyl, Aryl}$) wurden oft als Intermediate in vielen Reaktionen postuliert, aber nur selten gezielt isoliert und charakterisiert.^[96] Da bislang keine entsprechenden NHC-Komplexe bekannt sind, wurde in einigen Experimenten die Reaktivität der kationischen Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2][\text{BPh}_4]$ gegenüber kleinen Molekülen genauer untersucht. Der 16-Elektronen-Komplex **8** sollte dabei leicht mit neutralen zwei-Elektronen-Donoren reagieren.

Bei der Umsetzung von Verbindung **8** mit CO (1 bar) kann in Lösung ein sofortiger Farbumschlag von blau nach rosa beobachtet werden. Nach anschließender Aufarbeitung kann der entstandene Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{CO})][\text{BPh}_4]$ **10** in sehr guten Ausbeuten isoliert werden (siehe Schema 21).



Schema 21: Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2][\text{BPh}_4]$ **8** mit CO.

Aufgrund der niedrigen Symmetrie des Komplexes zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **10** für die Methylprotonen der NHC-Liganden im Bereich von 0.42 bis 1.62 ppm acht Dubletts, welche zum Teil nicht isoliert voneinander zugeordnet werden können (siehe Abbildung 16). Die Wasserstoffatome der Methineinheiten werden bei 3.22, 4.38, 4.82 und 5.06 ppm als breite Septetts beobachtet. Das Cp^* -Signal kann bei 1.80 ppm beobachtet werden, was im Vergleich zu Verbindung **8** um 0.2 ppm tieffeldverschoben ist. Die Resonanzen für das Rückgrat der NHC-Liganden sowie die Phenylprotonen des Tetraphenylborats liegen im Bereich von 6.82-7.37 ppm und bilden ein typisches

Signalmuster, welches ebenfalls in der Ausgangsverbindung **8** beobachtet wird. Das ^{13}C -NMR-Spektrum liefert für die Carbenkohlenstoffatome und den CO-Liganden jeweils ein Signal bei 172.9 ppm beziehungsweise 209.4 ppm. Die CO-Streckschwingung kann im IR-Spektrum bei 1901 cm^{-1} beobachtet werden. Verglichen mit dem Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{CO})\text{Cl}]$ **5** ist diese wenig zu höheren Wellenzahlen verschoben, was auf den stärkeren σ -Donorliganden (NHC vs. Cl) zurückzuführen ist.

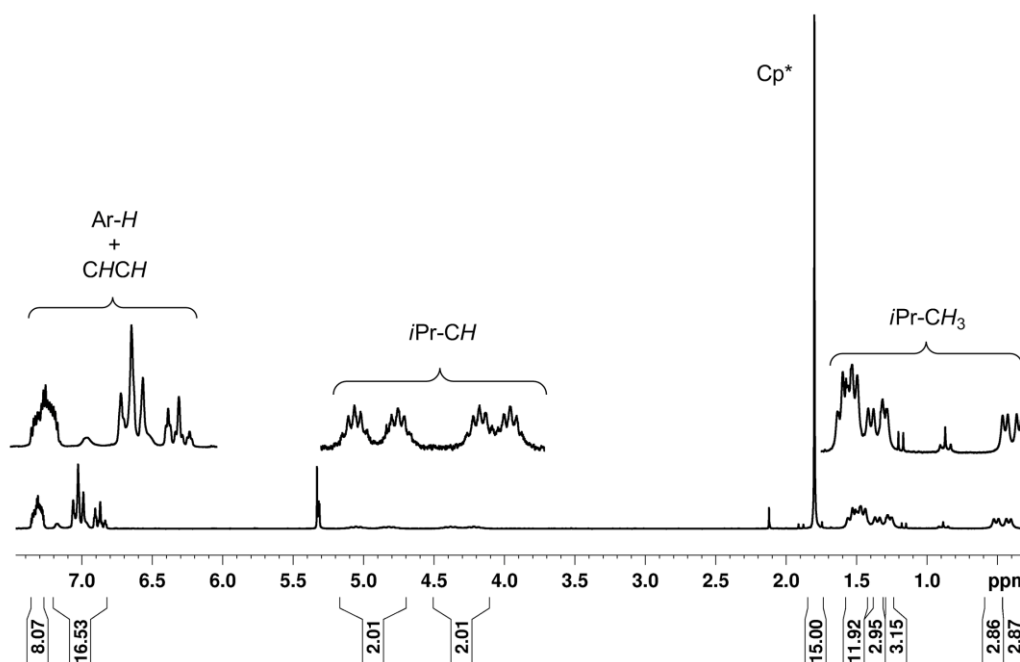
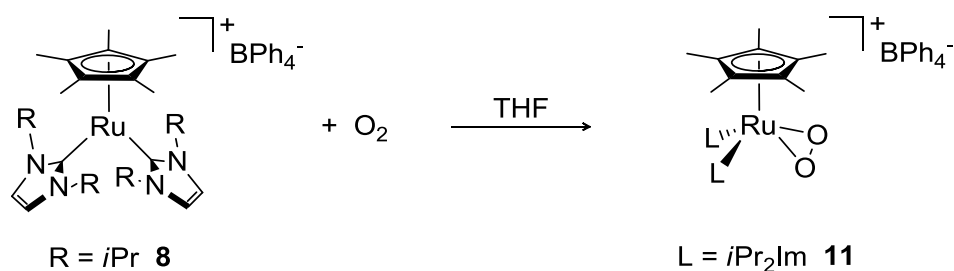


Abbildung 16: ^1H -NMR-Spektrum von **10** in CD_2Cl_2 bei $23\text{ }^\circ\text{C}$.

Bei der Synthese von Verbindung **8** wurde eine starke Oxidationsempfindlichkeit sowohl in Lösung als auch im Festkörper beobachtet. Daraufhin wurde der Komplex gezielt mit O_2 zur Reaktion gebracht (siehe Schema 22). Die Untersuchungen ergaben, dass für die Reaktion nicht zwingend reiner Sauerstoff in das Reaktionsgefäß eingebracht werden muss. Stattdessen findet die Reaktion, wenn auch langsamer, mit Luftsauerstoff statt. Es konnte gezeigt werden, dass Verbindung **8** lediglich oxidations- nicht aber hydrolyseempfindlich ist. In der Reaktion von **8** mit O_2 entsteht der Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-O}_2)]\text{[BPh}_4]$ **11**, wobei der Sauerstoff *side-on* an das Rutheniumatom gebunden ist.



Schema 22: Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2][\text{BPh}_4]$ mit O_2 .

Aufgrund der Ligandenanordnung innerhalb des Moleküls **11** ergeben alle Gruppen ein einzelnes Signal im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (siehe Abbildung 17). Man beobachtet acht gut aufgelöste Dubletts im Bereich von 0.31 bis 1.66 ppm für die Protonen der Methylgruppen. Die dazugehörigen Wasserstoffatome der Methineinheiten liefern vier Septetts bei 3.56, 4.28, 4.54 und 5.06 ppm. Das Signal für den Cp^* -Liganden kann als Singulett bei 1.55 ppm detektiert werden. Die Resonanzen des Rückgrats der NHC-Liganden und die Phenylprotonen des Tetraphenylborats liegen im Bereich von 6.81 und 7.38 ppm. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum beobachtet man ein Signal für die Carbenkohlenstoffatome bei einer chemischen Verschiebung von 193.9 ppm.

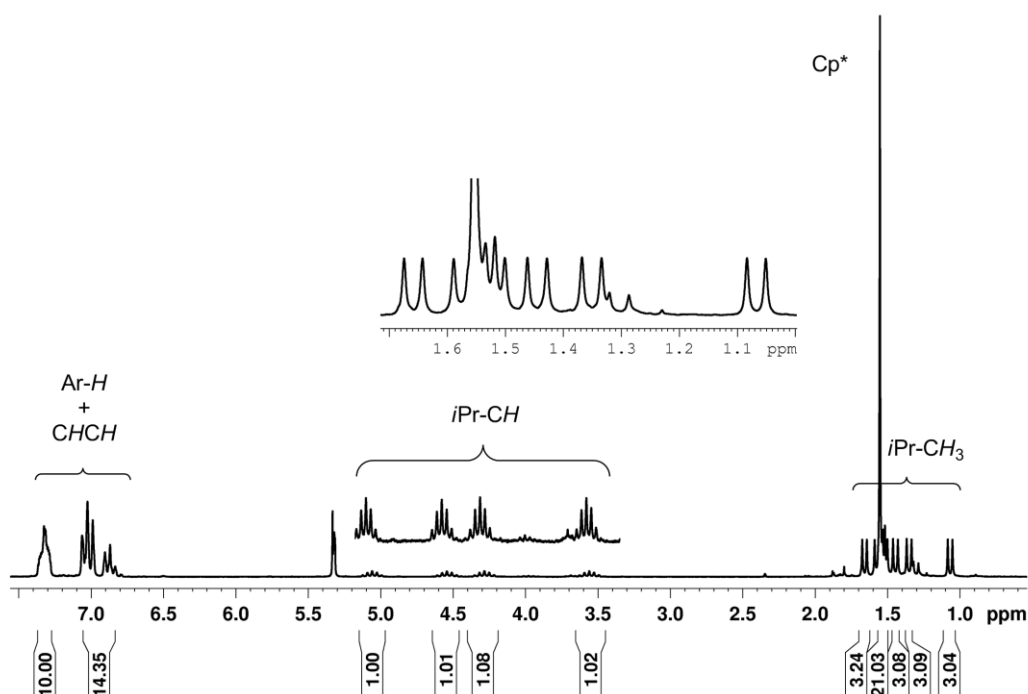


Abbildung 17: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **11** in CD_2Cl_2 bei 23 °C.

Für Disauerstoff als Ligand sind in der Literatur neben verschiedenen Koordinationsmöglichkeiten (beispielsweise *end-on* und *side-on*) auch unterschiedliche elektronische Konfigurationen beschrieben, welche nur schwer eindeutig durch NMR-Spektroskopie zugeordnet werden können.^[101] Es wird zwischen dem Disauerstoff (O_2), dem Hyperoxid (Radikalanion, $O_2^{\cdot-}$) und dem Peroxid (O_2^{2-}) unterschieden. Diese drei Modifikationen lassen sich jedoch mittels IR-Spektroskopie gut unterscheiden, da jede einzelne Bindungsart eine charakteristische Schwingungsfrequenz aufweist ($O_2 = 1560\text{ cm}^{-1}$; $O_2^{\cdot-} = 1150\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$; $O_2^{2-} = 850\text{-}740\text{ cm}^{-1}$). Im IR-Spektrum von Verbindung **11** kann eine Bande bei 844 cm^{-1} für den koordinierten Sauerstoffliganden beobachtet werden, was die Bildung eines Peroxo-Komplexes vermuten lässt. Darüber hinaus konnte bei einem durchgeführten Elektronenspray-Ionisations-Experiment (ESI) das kationische Komplexfragment $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-O}_2)]^+$ mit $m/z = 573.27$ mit der dazugehörigen Isotopenverteilung bestätigt werden. Mit Hilfe NMR-spektroskopischer Untersuchungen wird deutlich, dass die zuvor symmetrische Anordnung der NHC-Liganden durch die Addition eines weiteren Liganden aufgehoben wird (siehe Abbildung 13 und Abbildung 17). An das Metallatom der sterisch ungesättigten Ausgangsverbindung mit verzerrt trigonal planarer Anordnung können kleine Moleküle leicht addiert werden, wodurch eine verzerrt tetraedrische Struktur, in der sich die *iso*-Propylgruppen aufgrund der sterischen Hinderung gegeneinander verdrehen, entsteht. Dies konnte durch eine Strukturanalyse bestätigt werden. Geeignete Einkristalle hierfür konnten durch Lagerung einer gesättigten Lösung der Verbindung in Dichlormethan bei Raumtemperatur erhalten werden.

In Abbildung 18 ist das kationische Komplexfragment $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-O}_2)]^+$ dargestellt. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit einer Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit. Das Rutheniumatom ist verzerrt tetraedrisch von einem Cp^* -, sowie den beiden NHC-Liganden und Disauerstoff umgeben. Die beiden Ringebenen der beiden NHC-Liganden sind dabei um 76.90° gegeneinander verdreht. Der O1-O2 Abstand in Verbindung **11** beträgt 1.403 \AA . In einem ähnlichen Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2)(\text{dppm})]^+$ (dppm = Bis(diphenylphosphino)methan) findet man einen O1-O2 Abstand von 1.398 \AA .^[102-103] Der O1-O2 Abstand ist im Vergleich zu unkoordiniertem O_2 (1.21 \AA) deutlich aufgeweitet, was im Bereich für Peroxo-Liganden (O_2^{2-}) liegt. Verglichen mit obigem Phosphankomplex kann der verlängerte O1-O2 Abstand durch die höhere Elektronendichte des Metallzentrums und der daraus resultierenden stärkeren Rückbindung zum η^2 -koordinierten Disauerstoff-Liganden erklärt werden.

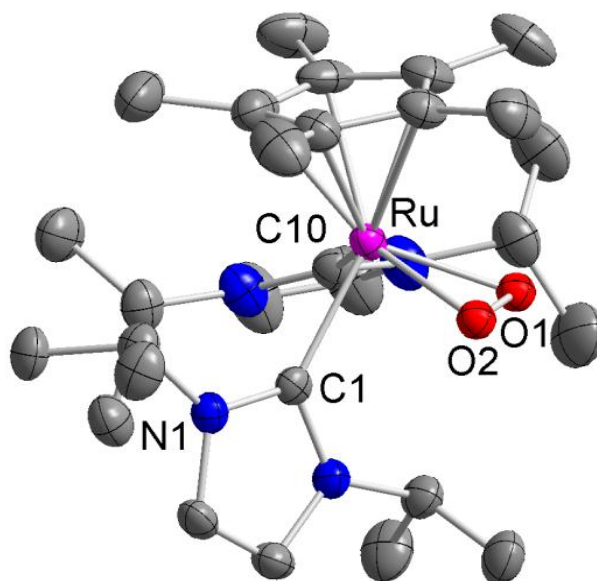


Abbildung 18: Molekülstruktur des kationischen Komplexfragmentes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-O}_2)]^+$ in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-O}_2)][\text{BPh}_4]$ **11** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome und das Gegenion $[\text{BPh}_4]^-$ wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru-C1 2.1204(30), Ru-C10 2.1035(41), Ru-O1 2.0250(28), Ru-O2 2.0063(26), Ru-Cp*_{Centroid} 1.9291(5), O1-O2 1.4026(41); C1-Ru-C10 84.563(143), C1-Ru-O_{Centroid} 88.794(95), C1-Ru-Cp*_{Centroid} 137.147(85), C10-Ru-O_{Centroid} 108.226(111), C10-Ru-Cp*_{Centroid} 114.198(112), O_{Centroid}-Ru-Cp*_{Centroid} 117.703(24).

Außerdem wurde an Verbindung **11** eine TG (Thermogravimetrie) gekoppelte DTA (Differenz Thermoanalyse) durchgeführt. In der DTA-Kurve wird bei 123 °C ein stark exothermer Vorgang beobachtet. Gleichermassen wird in der dazugehörigen TG-Kurve ein Massenverlust von 3.35 % detektiert, was bei einem Gesamtmolekulargewicht von 892.0 g/mol einer Masse von 29.8 g/mol entspricht ($M(\text{O}_2) = 31.9 \text{ g/mol}$). Ab etwa 190 °C wird die Zersetzung des Moleküls durch einen konstanten Massenverlust beobachtet. Da sich ein so geringer Massenverlust nicht exakt bestimmen lässt, legt das Ergebnis der Messung die Vermutung nahe, dass es sich bei der O_2 -Koordination um einen reversiblen Prozess handeln könnte.

3.2. Synthese und Reaktivität von Verbindungen des Typs $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Ru}(\text{NHC})\text{Cl}_2]$

3.2.1. Darstellung von Aren-Ruthenium-NHC-Komplexen

Wie in Kapitel 1.3 beschrieben, konnte durch den Austausch eines Phosphanliganden des Grubbs(I)-Katalysators $[\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2]$ durch ein sterisch anspruchsvolles *N*-heterozyklisches Carben nicht nur eine signifikante Erhöhung der katalytischen Wirksamkeit, sondern auch eine Abnahme der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit in Lösung erzielt werden.^[104-108] Mit den Erkenntnissen über Ruthenium-NHC-Chemie, die maßgeblich durch Metathesereaktionen geprägt worden sind, wurden Imidazolin-2-yliden-Liganden für weitere Klassen an Rutheniumkomplexen verwendet. Einer dieser Verbindungstypen zeichnet sich durch die Koordination eines η^6 -gebundenen Aren-Liganden an das Rutheniumatom aus (siehe Abbildung 19).

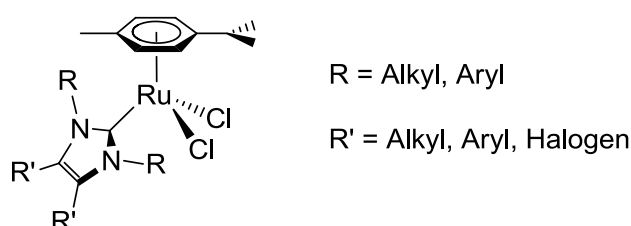


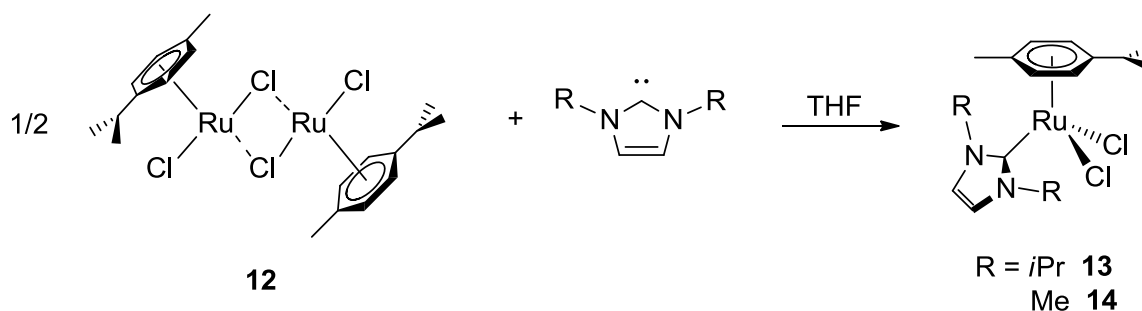
Abbildung 19: Schematische Darstellung der Aren-Ruthenium-NHC-Komplexe (z.B. Aren = Cymol).

Entsprechende Ruthenium-NHC-Komplexe sind aufgrund des einfachen Zugangs aus dem käuflich erhältlichen Ruthenium-Dimer $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$ (*p*-Cymol = 1-Methyl-4-*iso*-propyl-phenyl) leicht darstellbar und können in Radikal- und Metathesereaktionen eingesetzt werden.^[87, 109-110] Jedoch weisen Verbindungen des Typs $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{Ru}(\text{NHC})\text{Cl}_2]$ (NHC = Mes_2ImH_2) in den „klassischen“ Metathesereaktionen, wie beispielsweise der Ring-Öffnungs-Metathese-Polymerisation (ROMP), nicht die Effizienz der Grubbs(I)- beziehungsweise Grubbs(II)-Katalysatoren auf.^[111] Ungeachtet dessen besitzen NHC-Aren-Komplexe ein hohes Potential als Vorläuferverbindungen für die Synthese weiterer Ruthenium-Verbindungen, welche katalytische Eigenschaften in verschiedensten organischen, nichtmetathetischen Reaktionen auf, wie beispielsweise bei der direkten Amid-Synthese aus Alkoholen und Aminen.^[38, 112] Hierbei zeigen vor allem Komplexe des Typs $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{RuX}_2(\text{L})]$ (X = Cl, I; L = Me_2Im , $i\text{Pr}_2\text{Im}$, Mes_2Im) sehr gute Katalyse-

eigenschaften. Neuerdings berichtete die Arbeitsgruppe um *Peris* über die Isomerisierung von Allylalkoholen, wobei sich verwandte Komplexe $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Ru}(\text{NHC})(\text{CO}_3)]\text{Cs}$ (Aren = *p*-Cymol, Hexamethylbenzol) als sehr wirksam erwiesen.^[113] Diese Verbindungen sind gut löslich in Wasser, jedoch unlöslich in den meisten organischen Lösemitteln. Das Besondere dieser Katalysatoren ist jedoch, dass sie ohne Verlust der katalytischen Aktivität durch einfache Flüssig-Flüssig-Extraktion mehrmals zurückgewonnen werden können und somit für weitere Reaktionen wiederverwendet werden können. Häufig werden in Aren-Ruthenium-NHC-Komplexen sterisch anspruchsvolle NHC-Liganden wie beispielsweise Mes_2Im , Dipp_2Im oder Cy_2Im verwendet,^[16, 110, 114-123] wohingegen Verbindungen mit sterisch wenig anspruchsvollen NHC-Liganden wie Me_2Im oder $i\text{Pr}_2\text{Im}$ nur wenig untersucht und selten in der Literatur beschrieben werden.^[112, 124]

Für Untersuchungen der Reaktivität solcher Verbindungen wurden im Rahmen dieser Arbeit Ruthenium-NHC-Komplexe mit verschiedenen Aren-Liganden (*p*-Cymol und Hexamethylbenzol) dargestellt. Die Verbindungen des Typs $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{Ru}(\text{NHC})\text{Cl}_2]$ (*p*-Cymol = $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}i\text{Pr}$) wurden entsprechend zu ähnlichen, bereits von *Herrmann et al.* beschriebenen Verbindungen synthetisiert.^[6, 125-126]

Die gewünschten Verbindungen erhält man durch Reaktion des dimeren Komplexes $[\{(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})\}_2]$ **12** mit freiem NHC-Liganden bei Raumtemperatur in mäßigen Ausbeuten (siehe Schema 23).



Schema 23: Reaktion von $[\{(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})\}_2]$ mit $i\text{Pr}_2\text{Im}$ **13** bzw. Me_2Im **14**.

Sowohl Verbindung **13** als auch **14** konnte mittels ^1H -, ^{13}C -NMR- und IR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse charakterisiert werden. Im ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **13** sind neben den Signalen bei 1.27 ppm (Dublett), 2.03 ppm (Singulett), 3.16 ppm (Septett), 6.02 ppm (Dublett) und 6.03 ppm (Dublett) für den Cymol-Liganden noch drei weitere Signale für den NHC-Liganden bei 1.35 ppm (Dublett), 5.06 ppm (Septett) und 7.01 ppm (Singulett) zu beobachten. Ersetzt man den *iso*-Propyl-substituierten Imidazolin-Liganden gegen 1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden so findet man im Protonen-Spektrum im Vergleich zu

13 leicht tieffeldverschobene Signale für den Aren-Liganden und zwei weitere Singulets für die Methylgruppen und das Rückgrat des NHC-Liganden bei 3.97 beziehungsweise 6.97 ppm. Zusätzlich konnte von **13** eine Strukturanalyse an geeigneten Einkristallen durchgeführt werden, welche aus einer gesättigten Lösung der Verbindungen in Chloroform bei Raumtemperatur erhalten wurden. In Abbildung 20 ist die Molekülstruktur von $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{Ru}(\text{iPr}_2\text{Im})\text{Cl}_2]$ dargestellt.

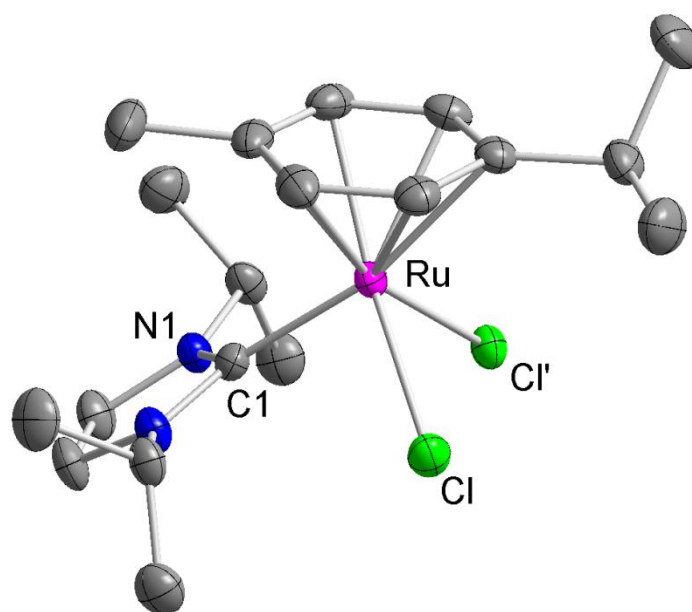
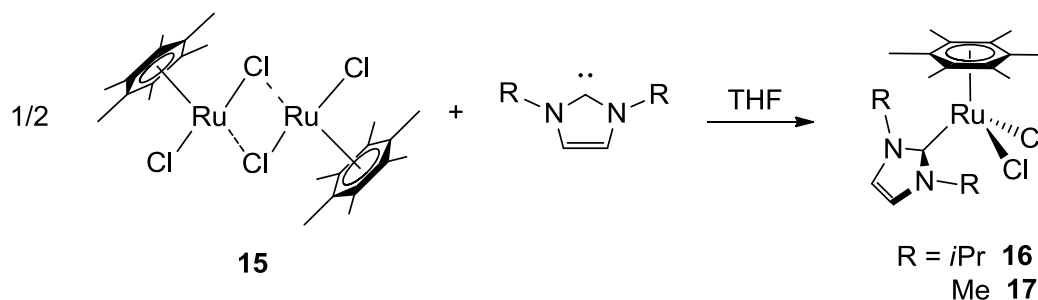


Abbildung 20: Molekülstruktur von $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{Ru}(\text{iPr}_2\text{Im})\text{Cl}_2]$ **13** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru-C1 2.0794(23), Ru-Cl 2.4197(7), Ru-Cl' 2.4200(7), Ru-Ar_{Centroid} 1.6891(4); C1-Ru-Cl 90.504(66), C1-Ru-Cl' 88.971(66), C1-Ru-Ar_{Centroid} 127.599(66), Cl-Ru-Cl' 83.684(22).

Verbindung **13** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit einer Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit. Das Ergebnis der Strukturanalyse zeigt eine verzerrt tetraedrische Koordination der mononuklearen Ruthenium-Verbindung wobei sich ein Aren-, ein NHC- und zwei Chloroliganden in der Koordinationssphäre um das Rutheniumatom befinden. Betrachtet man jedoch die Winkel C1-Ru-Cl (90.5°), C1-Ru-Cl' (89.0°) und Cl-Ru-Cl' (83.7°) so sollte das Strukturmotiv dieser Molekülstruktur eher als verzerrt oktaedrisch angesehen werden. Der Ru-C1 Abstand beträgt 2.079 Å und liegt damit in dem Bereich für bereits bekannte Ru-C_{Carben}-Bindungslängen, wie beispielsweise für den von *Herrmann et al.* publizierte Verbindung $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{Ru}(\text{Cy}_2\text{Im})\text{Cl}_2]$ (2.093 Å)^[16] oder von anderen $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{Ru}(\text{NHC})\text{Cl}_2]$ Komplexen.^[110, 112, 124, 127]

In weiteren Umsetzungen mit den beiden dargestellten Verbindungen **13** und **14** erwies sich der Cymolligand als ungeeignet, da die entstehenden Produktgemische aufgrund vieler verschiedener überlagerter Signale NMR-spektroskopisch nicht zugeordnet werden konnten. Zur Vereinfachung analytischer Methoden wurde daher versucht den Aren-Liganden gegen Hexamethylbenzol auszutauschen, welcher im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur ein Signal aufweist und somit eine einfachere Quantifizierung von Produktgemischen ermöglichen sollte. Hierzu wurde die dimere Verbindung $[\{(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2\}_2]$ **12** in einer Hexamethylbenzol-Schmelze, nach einer literaturbekannten Methode, zu der entsprechenden Verbindung $[\{(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})\}_2]$ **15** umgesetzt und fortan als Edukt verwendet. In Schema 24 ist die Reaktion des dimeren Komplexes $[\{(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})\}_2]$ **15** mit zwei Äquivalenten NHC unter Ausbildung der Verbindung $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{R}_2\text{Im})\text{Cl}_2]$ ($\text{R} = i\text{Pr}$ **16**, Me **17**) dargestellt. Nach Aufarbeitung erhält man in einer Ausbeute von 56 % (**16**) bzw. 80 % (**17**) hellbraune Feststoffe, die mäßig hydrolyse- und oxidationsempfindlich sind.



Schema 24: Reaktion von $[\{(\eta^6\text{C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})\}_2]$ mit $i\text{Pr}_2\text{Im}$ bzw. Me_2Im .

Die beiden synthetisierten Verbindungen **16** und **17** wurden mittels ^1H -, ^{13}C -NMR- und IR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse charakterisiert. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **16** zeigt für den NHC-Liganden ein Dublett bei 1.47 ppm ($i\text{Pr}$ -Methyl), ein Septett bei 4.86 ppm ($i\text{Pr}$ -Methin) und ein Singulett für die Rückgratprotonen bei 7.03 ppm. Zusätzlich wird ein Singulett bei 2.27 ppm für die Methylgruppen des koordinierten Aren-Liganden detektiert. Für Verbindung **17** werden im Protonen-Spektrum neben der Resonanz für koordiniertes Hexamethylbenzol bei 1.99 ppm zwei weitere Singulett bei 3.85 und 6.97 ppm für die Methyl-Gruppen beziehungsweise für das Rückgrat des NHC-Liganden detektiert. Die Carben-Kohlenstoffatome werden im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum bei 172.8 (**16**) und 176.8 (**17**) ppm beobachtet. Außerdem konnten beide Verbindungen mittels Röntgendiffraktometrie untersucht werden. Geeignete Einkristalle konnten aus einer gesättigten Lösung bei Raumtemperatur (**16**) in Chloroform und aus einer Lösung von THF:Hexan 1:2 nach fünf Tagen (**17**) erhalten werden.

In Abbildung 21 (links) ist die Molekülstruktur von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\textit{iPr}_2\text{Im})\text{Cl}_2]$ **16** dargestellt. Verbindung **16** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/a$ mit 16 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Verglichen mit der Struktur von **13** zeigt Verbindung **16** die gleiche räumliche Geometrie um das Zentralatom. Unterschiede findet man in den wenig verlängerten Bindungsabständen von Ru-C1 um 0.021 \AA , was möglicherweise auf den veränderten sterischen Anspruch des Arenliganden zurückzuführen ist. Des Weiteren ist das Zentralatom von der Ringebene des C_6Me_6 -Liganden im Vergleich zum *p*-Cymol-Liganden um 0.019 \AA weiter entfernt.

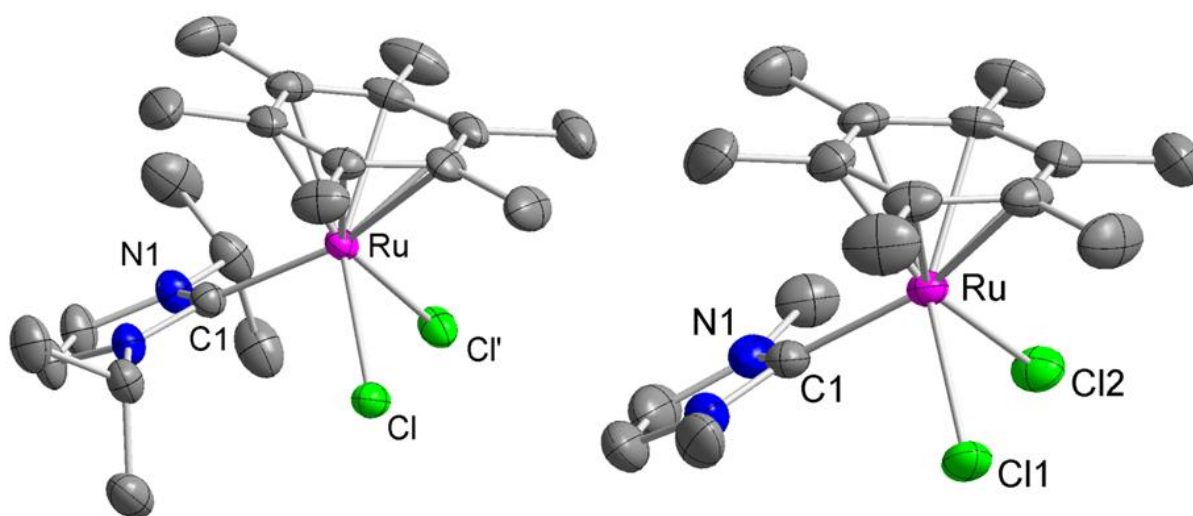


Abbildung 21: Molekülstruktur von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\textit{iPr}_2\text{Im})\text{Cl}_2]$ **16** (links) und $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})\text{Cl}_2]$ **17** (rechts) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **16** (links): Ru-C1 2.0958(24), Ru-Cl1 2.4426(7), Ru- $\text{Ar}_{\text{Centroid}}$ 1.7092(3); C1-Ru-Cl1 91.756(67), C1-Ru-Cl' 90.360(67), Cl1-Ru-Cl' 83.826(21), C1-Ru- $\text{Ar}_{\text{Centroid}}$ 129.207(66). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **17** (rechts): Ru-C1 2.0766(28), Ru-Cl1 2.4346(8), Ru-Cl2 2.4282(9), Ru- $\text{Ar}_{\text{Centroid}}$ 1.7039(3); C1-Ru-Cl1 89.507(83), C1-Ru-Cl2 89.641(83), C1-Ru- $\text{Ar}_{\text{Centroid}}$ 129.095(81).

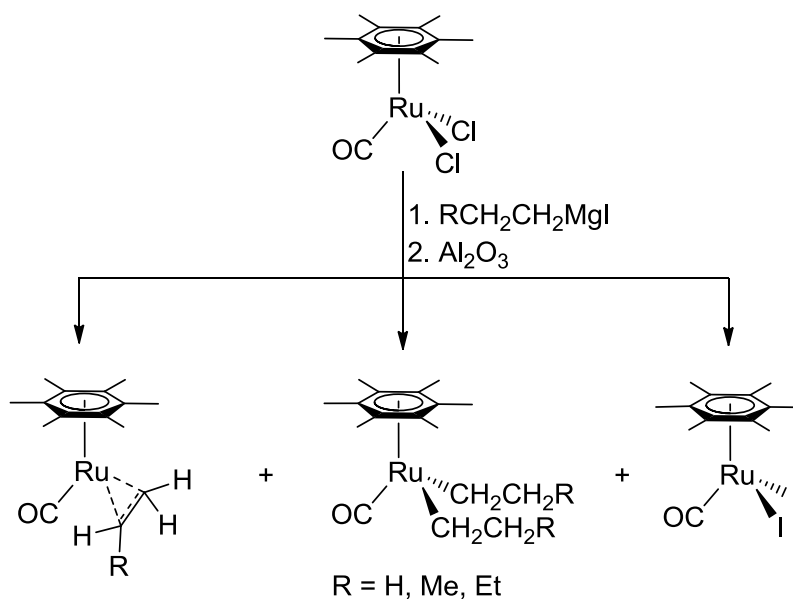
Verbindung **17** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten und vier Molekülen Chloroform in der Elementarzelle. Die Anordnung der Liganden weist eine verzerrt tetraedrische Geometrie auf (siehe Abbildung 21 rechts). Der wesentliche Unterschied zu Verbindung **16** ist in einem leicht verkürzten Abstand von Ru-C1 mit 0.019 \AA zu finden, was möglicherweise auf den geringeren sterischen Anspruch des NHC-Liganden Me_2Im im Vergleich zum $\textit{iPr}_2\text{Im}$ zurückzuführen ist.

Obwohl Komplexe des Typs $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{L})\text{Cl}_2]$ ($\text{L} = 2\text{-Elektronen-Donor}$) seit über 40 Jahren bekannt sind, gibt es in der Literatur nur wenige kristallographisch untersuchte

Beispiele sowohl für Phosphankomplexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{PR}_3)\text{Cl}_2]$ (z. B. R = Me, OMe, Ph) ^[128-131] als auch für NHC-Komplexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{R}_2\text{Im})\text{Cl}_2]$ (z.B. R = Mes, *n*-Bu) ^[118, 132-135]. Derartige Komplexe zeigen jedoch interessante katalytische Eigenschaften und finden beispielsweise Anwendung in der Alken-Metathese oder in Zykloisomerisierungsreaktionen. ^[118]

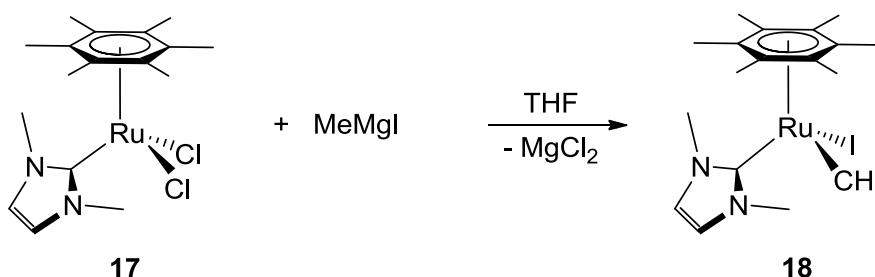
3.2.2. Reaktivitätsuntersuchungen zu $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{NHC})\text{Cl}_2]$

Im Folgenden wurde versucht aus den bisher synthetisierten Verbindungen **16** und **17** ein Syntheseäquivalent für ein Komplexfragment des Typs $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Ru}(\text{NHC})]$ darzustellen. Eine Möglichkeit diese Fragmente zu generieren besteht in der Synthese von Olefin-Komplexen $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Ru}(\text{NHC})(\text{Olefin})]$, wobei man durch Abspaltung des olefinischen Liganden das entsprechende Komplexfragment erhält. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Darstellung von Verbindungen des Typs $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Ru}(\text{NHC})(\text{R})_2]$ (R = Alkyl, Aryl), wobei man durch Abspaltung der beiden Alkyl-/Aryl-Reste R das Syntheseäquivalent $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Ru}(\text{NHC})]$ *in situ* erzeugt. Derartige Syntheserouten sind bereits für Carbonylkomplexe wie beispielsweise $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}_2]$ in der Literatur beschrieben. ^[136-137] Daher wurde in nachfolgenden Versuchen die Verbindung **17** mit verschiedenen Grignard Reagenzien wie MeMgI, PhMgBr und PhCH₂MgCl zur Reaktion gebracht. So erhält man beispielsweise durch Umsetzung von $[(\text{Aren})\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}_2]$ mit zwei Äquivalenten Grignard-Reagenz und anschließender Filtration über Al₂O₃ ein Produktgemisch aus dialkylierter, dihalogenierter bzw. η^2 -koordinierten (Aren)Ru(CO)-Verbindungen, welches in Schema 25 dargestellt ist.



Schema 25: Reaktionswege von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{CO})(\text{Cl})_2]$ mit verschiedenen Grignard-Reagenzien

Setzt man Verbindung **17** mit einem Äquivalent MeMgI um, so erhält man $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})(\text{CH}_3)\text{I}]$ **18**. In Schema 25 ist die Reaktionsgleichung für die Umsetzung dargestellt.



Schema 26: Reaktion von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})\text{Cl}_2]$ **17** mit einem Äquivalent MeMgI .

Hierbei kommt es während der Reaktion zu einem Halogenidaustausch wobei der ursprüngliche Chloroligand gegen einen Iodoliganden ersetzt wird. Bei Verbindung **18** handelt es sich um einen braunen Feststoff, der mäßig hydrolyse- und oxidationsempfindlich ist und in einer Ausbeute von 60 % isoliert werden konnte. Verbindung **18** wurde mittels ^1H -, ^{13}C -NMR- und IR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse charakterisiert. Im ^1H -NMR-Spektrum findet man für die Methylprotonen des NHC-Liganden ein Singulett bei 3.87 ppm und ein weiteres bei 6.95 ppm für die beiden Rückgratprotonen. Des Weiteren werden die Protonen des Hexamethylbenzol-Liganden bei einer chemischen Verschiebung von 2.05 ppm als Singulett beobachtet. Das Signal für die direkt an das Rutheniumatom gebundene Methylgruppe wird bei 1.24 ppm im Protonen-NMR-Spektrum und im ^{13}C -NMR-

Spektrum bei 29.8 ppm detektiert. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle konnten aus einer gesättigten Lösung in Chloroform bei Raumtemperatur erhalten werden. In Abbildung 22 ist die Molekülstruktur von **18** dargestellt.

Bei dem Komplex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})(\text{Me})\text{I}]$ **18** handelt es sich um eine chirale Verbindung.^[138] In Abbildung 22 ist das S-Enantiomer dargestellt. Die Verbindung kristallisiert als racemisches Gemisch in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Liganden sind verzerrt tetraedrisch um das Rutheniumatom angeordnet. Der Abstand Ru-C1 ist im Vergleich zum Edukt **17** um 0.011 Å verkürzt. Der Abstand Ru-Ar_{Centroid} ist dagegen um 0.021 Å verlängert und beträgt 1.726 Å.

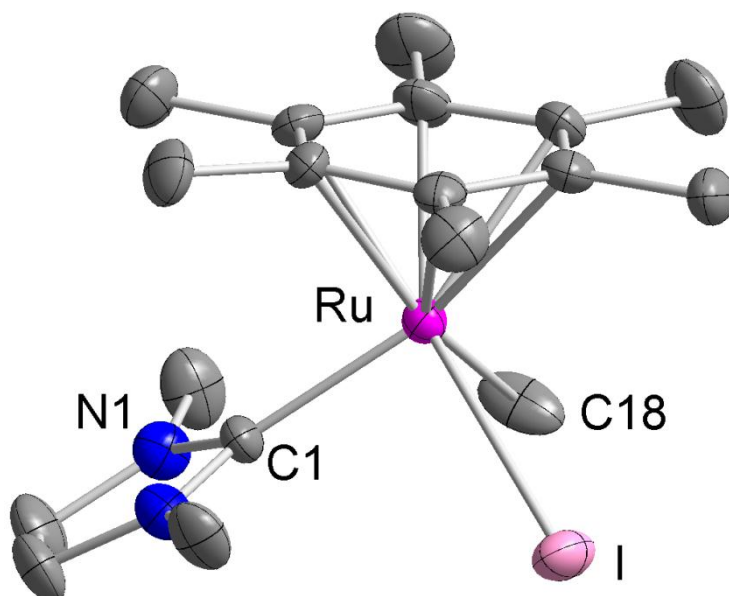


Abbildung 22: Molekülstruktur von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})(\text{Me})\text{I}]$ **18** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru-C1 2.0662(44), Ru-C18 2.1658(53), Ru-I 2.7684(6), Ru-Ar_{Centroid} 1.7263(5); C1-Ru-C18 90.692(241), C1-Ru-I 91.645(124), C18-Ru-I 81.082(192), C1-Ru-Ar_{Centroid} 126.686(123).

Des Weiteren ist es gelungen ein Nebenprodukt der Reaktion zu identifizieren. Nach Aufarbeitung von **18** entstanden nach einigen Tagen aus der Mutterlauge (THF) zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle, die der Verbindung $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})(\text{I})_2]$ **19** zugeordnet werden können. Diese entsteht durch Halogenidaustausch von Chlorid gegen Iodid (siehe Abbildung 23).

Die Verbindung **19** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Rutheniumatom ist dabei verzerrt tetraedrisch von den vier Liganden umgeben. Der Abstand Ru-C1 beträgt 2.064 Å und ist somit um 0.012 Å kürzer im Vergleich zur analogen Dichloroverbindung **17** (2.076 Å). Im Gegensatz dazu verlängert sich der Ru- Ar_{Centroid} -Abstand um 0.024 Å auf 1.728 Å. Auf die weitere Charakterisierung und die gezielte Synthese des Komplexes $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})(\text{I})_2]$ **19** wurde verzichtet, da es sich bei der untersuchten Verbindung um das Nebenprodukt aus der Reaktion von **18** mit MeMgI handelt (siehe Schema 26). Hierbei findet ein Halogenaustausch des entstandenen MgI_2 mit dem Dichloro-Komplex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})\text{Cl}_2]$ **17** analog zur in Schema 25 gezeigten Reaktion statt. Die Triebkraft ist ebenfalls wie bei Verbindung **18** die Ausbildung einer Mg-Cl-Bindung. Jedoch konnte die Bildung eines weiteren Nebenproduktes $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})(\text{Me})_2]$ nicht beobachtet werden.

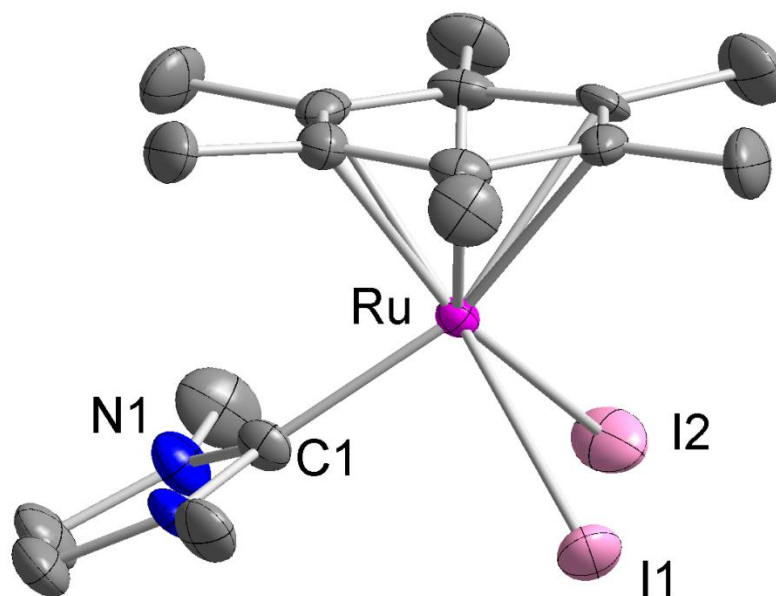


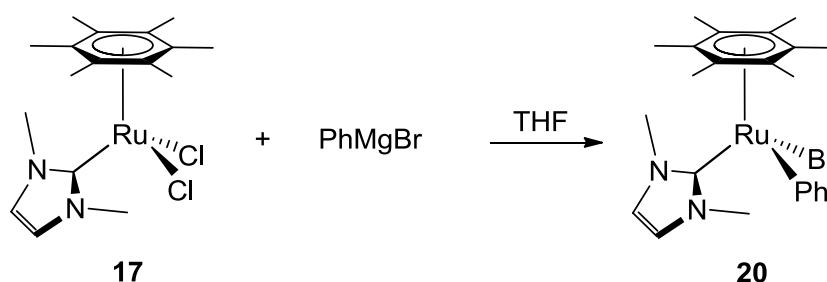
Abbildung 23: Molekülstruktur von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})(\text{I})_2]$ **19** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru-C1 2.0645(65), Ru-I1 2.7477(7), Ru-I2 2.7311(8), Ru- Ar_{Centroid} 1.7286(5); C1-Ru-I1 90.458(178), C1-Ru-I2 94.427(181), C1- Ru- Ar_{Centroid} 125.827(186).

Um den Dimethyl-Komplex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})(\text{Me})_2]$ zu erhalten, wurde Verbindung **17** mit zwei Äquivalenten MeMgI umgesetzt. Doch selbst bei noch höheren Überschüssen an Grignard-Reagenz konnte die Bildung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})(\text{Me})_2]$ nicht beobachtet werden. Bei der Reaktion kommt es zur Bildung eines Produktgemisches von **18** und

weiteren Verbindungen, die weder NMR-spektroskopisch noch über andere analytische Methoden charakterisiert werden konnten.

Des Weiteren wurde $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})\text{Cl}_2]$ **17** mit dem Grignard-Reagenz PhMgBr umgesetzt (siehe Schema 27). Die Reaktion verläuft analog zur Synthese von Verbindung **18**. Es findet ebenfalls ein Halogenidaustausch statt, wobei der Chloroligand gegen einen Bromoliganden ersetzt wird. Verbindung **20** wurde mittels ^1H -, ^{13}C -NMR- und IR-Spektroskopie sowie Elementar- und Strukturanalyse charakterisiert.

Im Protonen-NMR-Spektrum der Verbindung findet man ein Singulett für koordiniertes Hexamethylbenzol bei 1.71 ppm und vier weitere breite Singulets für die Methyl-Substituenten des NHC-Liganden sowie für das Rückgrat des Imidazolringes bei 2.38, 3.88, 5.95 und 6.17 ppm. Die Phenylgruppe spaltet im Bereich zwischen 7.05 und 7.55 ppm in drei Multipletts auf. Die Resonanzen des *ipso*-Kohlenstoffatoms des Phenylliganden sowie das Carben-Kohlenstoffatom werden im ^{13}C -NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von 160.5 beziehungsweise 187.6 ppm detektiert.



Schema 27: Reaktion von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})\text{Cl}_2]$ **17** mit einem Äquivalent PhMgBr.

Bei **20** handelt es sich ebenfalls um eine chirale Verbindung. In Abbildung 24 ist die Molekülstruktur von $R\text{-}[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})(\text{Ph})\text{Br}]$ **20** im Kristall dargestellt, wobei beide Enantiomere in der Elementarzelle enthalten sind.

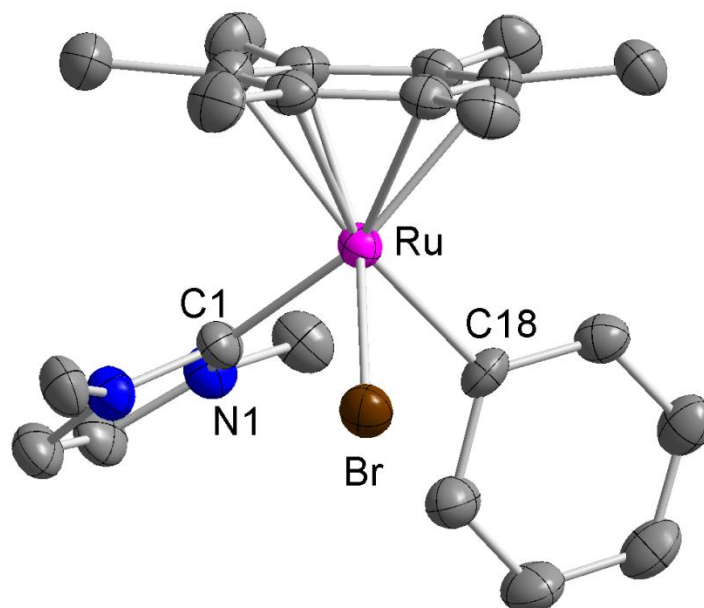


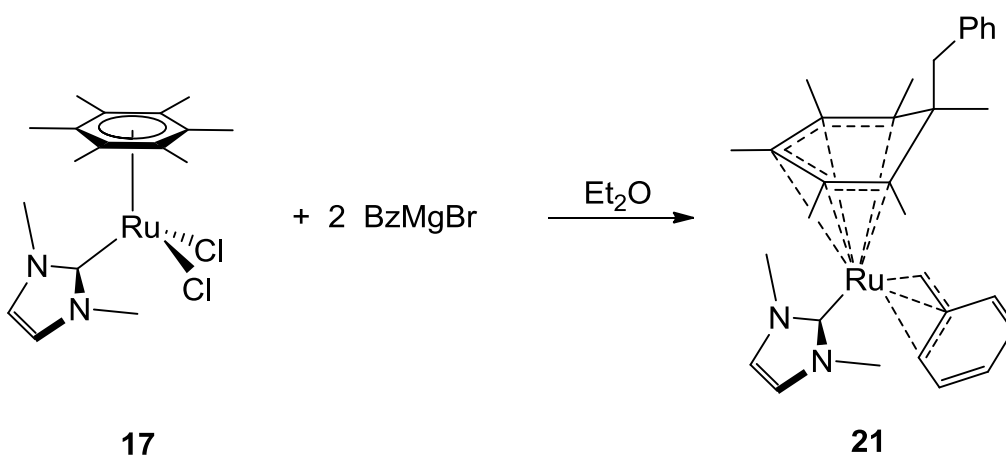
Abbildung 24: Molekülstruktur von $R-[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})(\text{Ph})\text{Br}]$ **20** im Kristall (Schwungungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru-C1 2.0574(4), Ru-C18 2.1092(5), Ru-Br 2.5811(8), Ru- $\text{Ar}_{\text{Centroid}}$ 1.7617(8); C1-Ru-C18 85.189(9), C1-Ru-Br 91.113(8), C1- Ru- $\text{Ar}_{\text{Centroid}}$ 123.370(11).

Verbindung **20** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit und zeigt ebenfalls wie die bisherigen Molekülstrukturen eine verzerrt tetraedrische Geometrie um das Zentralatom.

Analog zu Verbindung **18** wurde versucht ausgehend von **17** den entsprechenden Diphenyl-Komplex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})(\text{Ph})_2]$ darzustellen. NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktion zeigten ein Produktgemisch aus **20** und vermutlich dem gewünschten Produkt $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})(\text{Ph})_2]$. Jedoch ist es nicht gelungen die Verbindung gezielt zu isolieren beziehungsweise eindeutig zu charakterisieren.

Um durch eine zusätzliche Methyleneinheit eine weitere für die Kernresonanzspektroskopie geeignete Sonde in das Zielmolekül einzubauen, wurde Verbindung **17** mit Benzylgrignard-Reagenz (BzMgCl) umgesetzt. Aus der Reaktion mit einem Äquivalent der Grignard-Verbindung konnte die Bildung des gewünschten Komplexes $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})(\text{Bz})\text{Cl}]$ mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie erkannt werden. Jedoch ist es nicht gelungen die Verbindung rein zu isolieren, da sich gebildete Nebenprodukte nicht abtrennen ließen. Durch die Umsetzung von Verbindung **17** mit zwei Äquivalenten Benzylgrignard-Reagenz wurde ein

komplexes Reaktionsgemisch erhalten. Es ist nicht gelungen dieses aufzutrennen beziehungsweise einzelne Komponenten eindeutig zu charakterisieren. Jedoch wurde aus einem Ansatz Kristalle erhalten, die wohl belegen, dass aus der Reaktion neben dem zu erwartenden Mono- und Dibenzylkomplexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})(\text{Bz})]$ und $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})(\text{Bz})_2]$ auch andere Reaktionsprodukte zu erwarten sind. Bei der Reaktion mit Benzylgrignard-Reagenz wird wohl ein Äquivalent des Alkylids auf das Rutheniumatom und ein weiteres Äquivalent auf den Aren-Liganden übertragen. In Schema 28 ist die Reaktionsgleichung dargestellt.



Schema 28: Reaktion von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})\text{Cl}_2]$ **17** mit BzMgBr.

Verbindung **21** konnte lediglich mittels Einkristall-Röntgendiffraktometrie charakterisiert werden. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Überschichten einer gesättigten Toluol-Lösung des aufgearbeiteten Reaktionsansatzes mit Hexan erhalten werden. In Abbildung 25 ist die Molekülstruktur von **21** dargestellt.

Verbindung **21** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit jeweils zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Der Bindungsabstand Ru-C1 beträgt 2.086 Å, der Bindungsabstand zur Ebene des η^5 -koordinierten Cyclohexadienidliganden beträgt 1.712 Å. Eine attraktive Wechselwirkung des Rutheniumatoms mit C35 und C31 des Benzylliganden lässt sich aufgrund der Bindungsabstände Ru-C31 (2.255 Å) und Ru-C35 (2.468 Å) im Vergleich zu Ru-C30 (2.166 Å) belegen. Aus dieser η^3 -Koordination ergibt sich ein Strukturmotiv wie es in der Literatur für Allyl- und Benzylsysteme beschrieben ist.^[139-144]

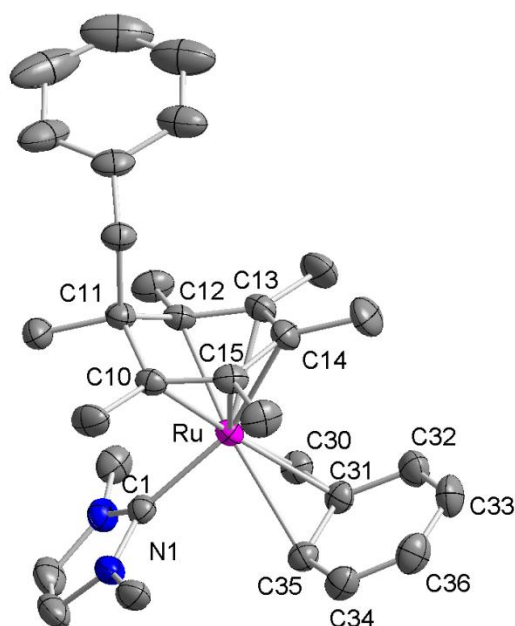
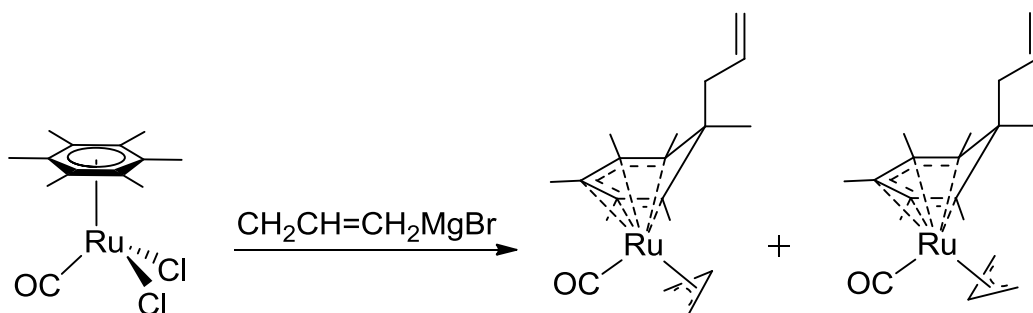


Abbildung 25: Molekülstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_6(\text{Me})_6(\text{Bz}))\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})(\eta^3\text{-Bz})]$ **21** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru-C1 2.0866(26), Ru-C30 2.1661(21), Ru-C31 2.2550(19), Ru-C35 2.4685(19), C30-C31 1.4417(36), C31-C32 1.4306(40), C32-C33 1.3599(47), C33-C34 1.4217(37), C34-C35 1.3679(45), C35-C31 1.4326(28), Ru- $\text{Ar}_{\text{Centroid}}$ 1.7121(3), C1-Ru-C30 88.050(85), C1-Ru-C31 102.052(86), C1-Ru-C35 81.725(82).

Die verkürzte Bindungslänge von Ru-C30 ($\Delta = 0.302 \text{ \AA}$) verglichen mit Ru-C35 ist zu erwarten, da sich eine höhere negative Ladung am α -Kohlenstoffatom des Benzylanions befindet. Die alternierenden C-C-Bindungslänge (C31-C35) in **21** deuten auf eine Lokalisierung der π -Elektronen des η^3 -koordinierten Benzyliganden hin. Ähnliches wurde bereits in anderen Molekülstrukturen von η^3 -Benzylverbindungen beobachtet.^[141, 145-146] Die Kohlenstoffatome C10 und C12 bis C15 des Cyclohexadienidrings liegen in einer Ebene aus der das Kohlenstoffatom C11 bezogen auf die beiden Ebenen C10, C12, C13, C14 und C10, C11, C12, um 47.2° abgewinkelt ist.

NMR-spektroskopische Untersuchung (^1H , ^{13}C , ^1H - ^1H -COSY, HMBC, HSQC) wurden aus Kristallen derselben Charge durchgeführt. Die Ergebnisse der verschiedenen NMR-Experimente stehen in Einklang mit bereits in der Literatur beschriebenen dynamischen Prozessen derartiger Verbindungen in Lösung. In der Literatur wurde für die analoge Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{-}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\text{Ru}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})$ bereits die Problematik der Unterscheidung des sich in Lösung befindlichen Isomerengemisches (*endo* und *exo*) ausführlicher diskutiert (vgl. Schema 29).^[137]



Schema 29: Reaktion von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}_2]$ mit $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\text{MgBr}$.

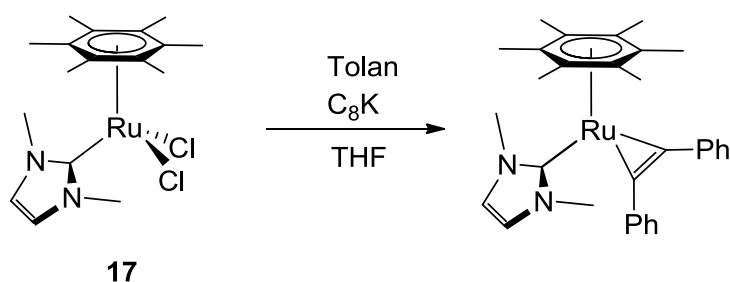
Hinsichtlich der Bildung der Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{-(CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Ru}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})]$ wurde von *Werner et al.* ein Mechanismus postuliert. Bezogen auf diese Argumentation ist anzunehmen, dass bei Einwirkung des Benzylgrignard-Reagenzes auf Verbindung **17** zunächst ein Chloroligand durch die Benzylgruppe verdrängt wird und danach durch intramolekulare Substitution das Komplexkation $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\eta^3\text{-Bz})(\text{Me}_2\text{Im})]^+$ entsteht. Die nucleophile Addition eines zweiten Benzylanions am Hexamethylbenzolring führt schließlich zum Endprodukt **21**. Der Benzylrest am sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatom des Cyclohexadienylrings befindet sich in *exo*-Position was den Schluss zulässt, dass der Angriff des Benzylanions am Hexamethylbenzolliganden von der dem Metall abgewandten Seite erfolgt. Eine ähnliche Stereochemie wurde auch schon bei anderen durch Addition gebildeten Cyclohexadienidkomplexen beobachtet.^[147-151]

Die durchgeführten Experimente zur Alkylierung beziehungsweise Arylierung von **17** mit einem Äquivalent Grignard-Reagenzien führen zur Substitution eines Chloroliganden und liefern Komplexe des Typs $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})(\text{R})(\text{X})]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}; \text{X} = \text{I}, \text{Br}$). Jedoch wurde die Bildung von zweifach substituierten Spezies $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})(\text{R})_2]$ selbst mit einem Überschuss an eingesetztem Grignard-Reagenz nicht beobachtet. Nur im Falle der Reaktion von **17** mit BzMgCl konnte eine Zweifachsubstitution beobachtet werden, wobei die Substitution des zweiten Äquivalents des Benzylliganden am Ring des Hexamethylbenzols und nicht wie gewünscht am Rutheniumatom stattfindet. Daher wurde im Folgenden zunächst versucht durch Reduktion von **17** in Anwesenheit von Olefinen zunächst Verbindungen des Typs $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Ru}(\text{NHC})(\text{Olefin})]$ darzustellen.

Die metallorganische Chemie mononuklearer Rutheniumkomplexe wird von Verbindungen der formalen Oxidationsstufe 0 (d^8) bzw. II (d^6) dominiert. Es gibt eine enorme Anzahl von 18-Valenzelektronen-Halbsandwichkomplexen des Ruthenium(II), welche durch Cyclopentadienylliganden stabilisiert werden (siehe Kapitel 3.1). In den letzten Jahren stieg das Interesse an stabilen 18-Valenzelektronen-Arenkomplexen der Oxidationsstufe Ru(0) bzw. Ru(II). η^6 -Arenkomplexe von Ru(II) des Typs $[\text{Ru}(\eta^6\text{-aren})_2]^{2+}$ wurden erstmals 1957 aus

wasserfreiem RuCl_3 dargestellt. Ausgehend von diesen Komplexen war es möglich durch Reduktion mit NaBH_4 in THF entsprechende $\text{Ru}(0)$ -Verbindungen zu erhalten.^[152] In der eigenen Arbeitsgruppe konnte an vergleichbaren Komplexen des Typs $[\text{L}_4\text{Ni}_2(\text{COD})]$ oder $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{L})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ ($\text{L} = \text{iPr}_2\text{Im}$) gezeigt werden, dass sich die Metallkomplexfragmente unter Abspaltung des Olefinliganden auf verschiedene Substrate übertragen lassen.^[35-36, 153-162] In Analogie dazu sollten strukturell ähnlich aufgebaute Rutheniumkomplexe wie beispielsweise $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Ru}(\text{L})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ ($\text{L} = \text{NHC-Ligand}$) synthetisiert werden, welche ebenfalls interessante Ausgangsverbindungen für die Aktivierung beziehungsweise Umwandlung von verschiedenartig funktionalisierten Substraten wie beispielsweise C-X ($\text{X} = \text{Halogen}$) oder P_4 darstellen. Geeignete Vorläuferverbindungen sind im Allgemeinen nur in aufwendigen Synthesen und in schlechten Ausbeuten zugänglich.^[163-166] Daher sind neue Synthesewege für derartige Rutheniumverbindungen wünschenswert.

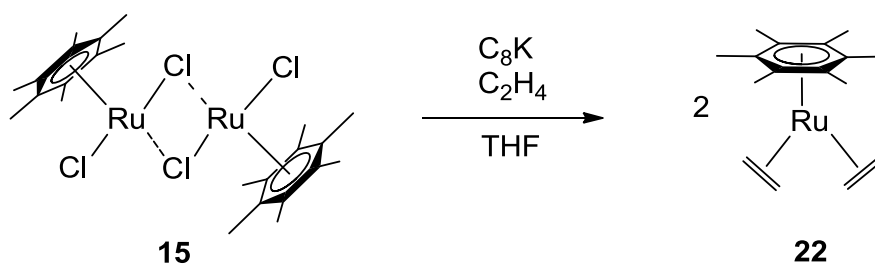
Im Folgenden wurde versucht Verbindung **17** unter reduktiven Bedingungen mit Tolan und Gasen wie C_2H_4 , H_2 und N_2 zur Reaktion zu bringen. Dabei sollte die Analogie von Verbindung **17** zu literaturbekannten Reaktionen untersucht werden. Jedoch konnte in Umsetzungen von **17** mit H_2 bzw. N_2 unter reduktiven Bedingungen (C_8K , Na-Naphthalid) in den erhaltenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nur die Ausgangsverbindung detektiert werden. Lediglich bei der Umsetzung von **17** mit Tolan und C_8K konnten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum neue Signale detektiert werden, die auf die Entstehung des gewünschten Produktes hindeuten (siehe Schema 30).



Schema 30: Vermutliche Reaktion von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})\text{Cl}_2]$ **17** mit Phenylacetylen.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum werden die Signale des Ligandengerüsts des Arens und des NHC's beobachtet. Jedoch war eine eindeutige Zuordnung der einzelnen Signale nicht möglich, da die Reduktion von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})(\text{Cl}_2)]$ **17** in Gegenwart von Olefinen zu Komplexen des Typs $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{L})(\eta^2\text{-Olefin})]$ ($\text{L} = \text{NHC}$) nicht erfolgreich durchgeführt werden konnte. Daher wurde versucht entsprechende Komplexe durch Reduktion der dinuklearen Verbindung $\{[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})]_2\}$ **15** in Anwesenheit von Olefinen zu erhalten. In Schema 31 ist die Reaktionsgleichung der Umsetzung von Verbindung **15** mit C_2H_4 und C_8K

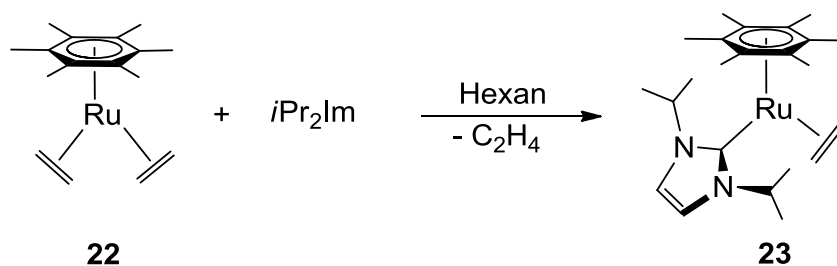
zur literaturbekannten Verbindung **22** abgebildet. Bei der Synthese dieser Verbindung auf literaturbekanntem Wege wird lediglich eine Ausbeute von 37 % erzielt.^[167] Hierbei wird **15** in Ethanol (abs.) mit Wasserfreiem Na_2CO_3 unter Einleitung von Ethen refluxiert. Nach Aufarbeitung und anschließender Umkristallisation in Pentan bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ kann letztlich **22** als feinkristalliner Feststoff erhalten werden. Aus diesem Grund wurde versucht diesen Komplex auf anderem Wege darzustellen. In eigenen Untersuchungen wurde **15** mit C_8K in THF bei Raumtemperatur unter einer Ethen-Atmosphäre für drei Stunden gerührt. Nach Aufarbeitung kann **22** in Ausbeuten von 68 % isoliert werden.



Schema 31: Reaktion von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})_2]_2$ **15** mit C_2H_4 .

Verbindung $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ **22** wurde mittels ^1H -, ^{13}C -NMR- und IR-Spektroskopie charakterisiert. Das ^1H -NMR-Spektrum weist ein Singulett für die Methylgruppen des Hexamethylbenzols bei 1.67 ppm auf. Die beiden Ethen-Liganden liefern zwei Signale höherer Ordnung, welche chemische Verschiebungen von 1.11 und 1.53 ppm aufweisen. Alle Ergebnisse der durchgeführten Analysen stehen im Einklang mit der Literatur. Das Produkt $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ **22** konnte in einer Ausbeute von 68 % isoliert werden. Die vergleichsweise einfache Versuchsdurchführung und die bessere Ausbeute von Verbindung **22** stellt eine erhebliche Verbesserung zu in der literaturbekannten Synthese dar.

Verbindung **22** sollte unter Abspaltung eines Ethenliganden mit 2-Elektronen-Donoren wie beispielsweise Phosphanen oder NHC's zu Verbindungen des Typs $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{L})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ (L = Phosphan, NHC) reagieren.



Schema 32: Reaktion von **22** mit $i\text{Pr}_2\text{Im}$.

In Schema 32 ist die Umsetzung von **22** mit iPr_2Im abgebildet. Die Reaktion liefert nach Aufarbeitung ein hydrolyse- und oxidationsempfindliches dunkelgelbes, kristallines Pulver, welches gut in THF, Benzol und Hexan löslich ist. Das 1H -NMR-Spektrum von **23** weist für die Methylgruppen des NHC-Liganden ein Dublett bei 1.62 ppm, ein Septett für die Methinprotonen bei 4.93 ppm und ein Singulett bei 7.08 ppm für das Rückgrat des NHC-Liganden auf. Außerdem findet man ein Singulett bei 1.84 ppm für die Methylgruppen des koordinierten Arenliganden und zwei Multipletts für den Ethenliganden bei einer chemischen Verschiebung von 1.25 und 1.53 ppm mit einem Intensitätsverhältnis von 1:1.

Die Verbindung **23** stellt ein interessantes Vorläuferverbindung für ein Syntheseäquivalent von Komplexfragmenten des Typs $[(\eta^6\text{-Aren})Ru(\text{NHC})]$ dar. Untersuchungen zur Reaktivität von **22** wird künftigen Arbeiten in der Gruppe vorenthalten bleiben.

3.3. Darstellung von Tetrakis-NHC-Ruthenium(II)-Komplexen

Obwohl die Synthese von Verbindung **13** bzw. **14** sehr einfach und in guten Ausbeuten von statten geht, wird bei der Reaktion von $[\{(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})\}_2]$ **12** mit NHC's immer ein violetter fein pulvriges Nebenprodukt in geringen Ausbeuten erhalten. Die Ausbeute des violetten Pulvers erhöht sich mit zunehmender Reaktionstemperatur und zunehmendem Überschuss des eingesetzten NHC's. Dieses Nebenprodukt ist nahezu unlöslich in THF und die $^1\text{H-NMR}$ -Daten zeigen keine Resonanzen mehr für einen Aren-Ring auf. Allerdings konnten Teile der beobachteten Resonanzen koordinierten NHC-Liganden zugeordnet werden. Dieses Produkt wurde später als $[\text{Ru}(\text{iPr}_2\text{Im})_4\text{H}]\text{Cl}$ **35** (siehe Kapitel 3.3.4) charakterisiert. Zu Beginn dieser Arbeit konnten weder Resonanzen für einen Hydridoliganden im Protonenspektrum detektiert werden noch wurden in IR-Spektren Ruthenium-Hydrid-Schwingungen beobachtet. Alle bis dahin verfügbaren Daten samt einiger weniger, qualitativ schlechter Kristallstrukturanalysen dieser Verbindung ließen jedoch auf einen Komplex schließen, bei dem vier NHC-Liganden an das Rutheniumatom koordinieren. Vergleichbare Ruthenium-NHC-Komplexe wurden bereits aus der Arbeitsgruppe um *Lappert* in den 70er Jahren publiziert.^[168-171] Da 16-Valenzelektronen-Komplexe des Typs $[\text{M}(\text{L})_4\text{X}]^+$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$; $\text{L} =$ neutraler 2-Elektronen-Donorligand) sehr interessante Verbindungen zur Bindung und Aktivierung kleiner Moleküle darstellen, wurde systematisch nach einer Synthese von Komplexen des Typs $[\text{Ru}(\text{R}_2\text{Im})_4\text{Cl}_2]$ mit verschiedenen alkyl-substituierten NHC's gesucht (siehe Abbildung 26).

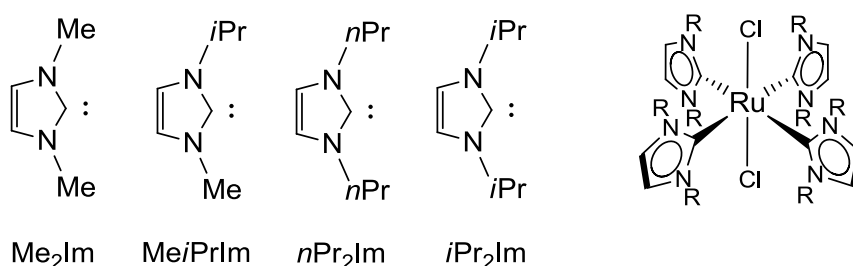


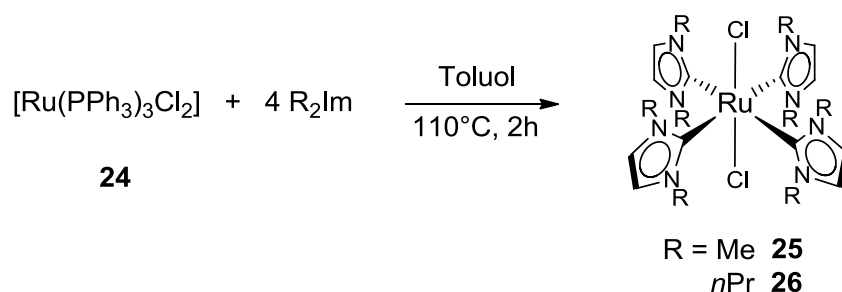
Abbildung 26: Verwendete Liganden zur Synthese von Ruthenium-Komplexen des Typs *trans*- $[\text{Ru}(\text{NHC})_4\text{Cl}_2]$.

Das Resultat aus ersten Untersuchungen verschiedener gängiger Ru(II)-Vorläufer wie beispielsweise $[\{\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}_2\}_x]$, $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$, $[\{(\eta^6\text{-Cymol})\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})\}_2]$ oder $[\{(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}_2\}_2]$ mit diesen NHC's lieferte in jedem Falle bei höherer Temperatur und einem Überschuss des *N*-Heterozyklischen Carbens dieses violette Nebenprodukt. Von

Vorteil erwies sich in der Folgenden beschriebenen Untersuchungen, vor allem aufgrund der einfachen Synthese, die Verwendung von $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$ **24** als Ausgangsverbindung.

3.3.1. Reaktionsverhalten von $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$ gegenüber Me_2Im und $n\text{Pr}_2\text{Im}$

Die Umsetzung von $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$ **24** mit vier Äquivalenten Me_2Im oder $n\text{Pr}_2\text{Im}$ liefert die Komplexe $[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})_4\text{Cl}_2]$ **25** beziehungsweise $[\text{Ru}(n\text{Pr}_2\text{Im})_4\text{Cl}_2]$ **26** (siehe Schema 33). *Wolf* und Mitarbeiter berichteten im Laufe dieser Arbeit über einen ähnlichen Komplex $[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{ImMe}_2)_4\text{Cl}_2]$, welcher aus der Reaktion von $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_x$ und dem entsprechendem NHC-Liganden dargestellt wurde.^[172-173] In dieser Veröffentlichung erwähnen die Autoren einige Probleme bei der Aufreinigung des Produktes $[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{ImMe}_2)_4\text{Cl}_2]$, wenn als Edukt die Verbindung $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$ **24** verwendet wird.



Schema 33: Synthese von $[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})_4\text{Cl}_2]$ **25** und $[\text{Ru}(n\text{Pr}_2\text{Im})_4\text{Cl}_2]$ **26**.

Bei der Reaktion von $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$ **24** mit Me_2Im beziehungsweise $n\text{Pr}_2\text{Im}$ kommt es nach kurzer Zeit zur Ausbildung eines gelben Niederschlages, welcher abfiltriert und mit Hexan gewaschen wird. Die hydrolyse- und oxidationsunempfindlichen Feststoffe werden in sehr guten Ausbeuten erhalten. Die Umsetzung von Me_2Im mit $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$ zu **25** verläuft quantitativ, wobei außer dem Waschen des Produktes keine weiteren Aufreinigungsschritte benötigt werden. Die Verwendung von $[\{(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})\}_2]$ **12** anstelle der Verbindung $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$ **24** führt zu den gleichen Ergebnissen allerdings in geringerer Ausbeute. Die gelben Komplexe **25** und **26** wurden in sehr guten Ausbeuten isoliert und ihre Zusammensetzung mittels Elementaranalyse bestätigt. In den EI-Massenspektren konnten

sowohl die jeweiligen Molekülionen-Peaks (**25**: $m/z = 556.0$; **26**: $m/z = 780.1$), als auch Signale für die schrittweise Abspaltung von einem oder zwei NHC-Liganden unter EI-MS-Bedingungen detektiert werden. Verbindung **25** ist unlöslich in den gängigen Lösemitteln wie Benzol, Toluol, Dichlormethan und Ether, was die NMR-Spektroskopie dieser Verbindung erschwert. Es ist jedoch gelungen aus einer gesättigten Lösung in Dichlormethan bei Raumtemperatur nach drei Monaten zur Strukturanalyse geeignete Kristalle zu erhalten (siehe Abbildung 27).

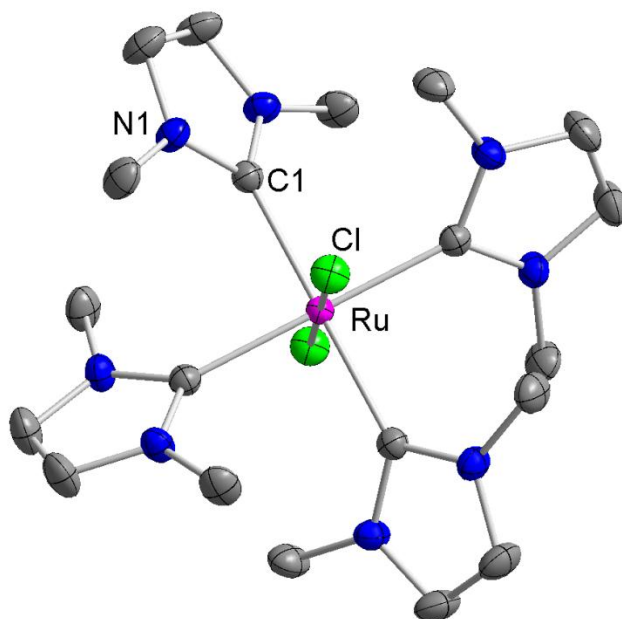


Abbildung 27: Molekülstruktur von $[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})_4\text{Cl}_2]$ **25** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru-C1 2.1052(21), Ru-Cl 2.4871(12); C1-Ru-Cl 90.000(3).

Verbindung **25** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P4/nnc$ mit einem Achtel Molekül in der asymmetrischen Einheit. Das Rutheniumatom ist oktaedrisch von vier NHC- und zwei Chloroliganden umgeben. Die beiden Chloratome stehen dabei *trans*-ständig zueinander. Die NHC-Liganden sind „propellerartig“ um das Zentralatom ausgerichtet. Dabei sind die Liganden um 46.034° gegen die Ru-C_{Carben} Ebene gekippt. Die Bindungsabstände Ru-C1 und Ru-Cl betragen 2.105 Å und 2.487 Å und stehen im Einklang mit bereits literaturbekannten Komplexen.^[172-174] Verglichen mit den Verbindungen aus Abschnitt 3.2 sind die Ru-C-Abstände leicht verlängert.

Verbindung **26** hingegen zeigt eine ausreichende Löslichkeit in Toluol, THF und Dichlormethan um die Verbindung NMR-spektroskopisch zu charakterisieren. In Abbildung 28 ist das ^1H -NMR-Spektrum von **26** dargestellt. Es zeigt ein Singulett bei 7.11 ppm für die

Rückgrat-Protonen der NHC-Liganden und ein scharfes Triplet bei 0.67 ppm für die Methyl-Gruppen des *n*Pr-Seitenarms, was eine chemische Äquivalenz der NHC-Liganden auf der NMR-Zeitskala annehmen lässt. Die diastereotopen Methylenprotonen spalten zu drei Signalsätzen bei 1.69, 2.94 und 4.41 ppm auf. Über durchgeführte $^1\text{H}/^1\text{H}$ -Korrelationsspektren konnten die Signale bei 2.94 und 4.41 ppm den Methylen-Gruppen in Nachbarschaft zum Stickstoffatom des Imidazol-Ringes zugeordnet werden. Das Multiplett bei 1.69 ppm wurde den Protonen der zentralen Methylen-Einheit des *n*Pr-Substituenten zugewiesen. Die Aufspaltung der Signale kann bis zu einer Temperatur von 90 °C beobachtet werden.

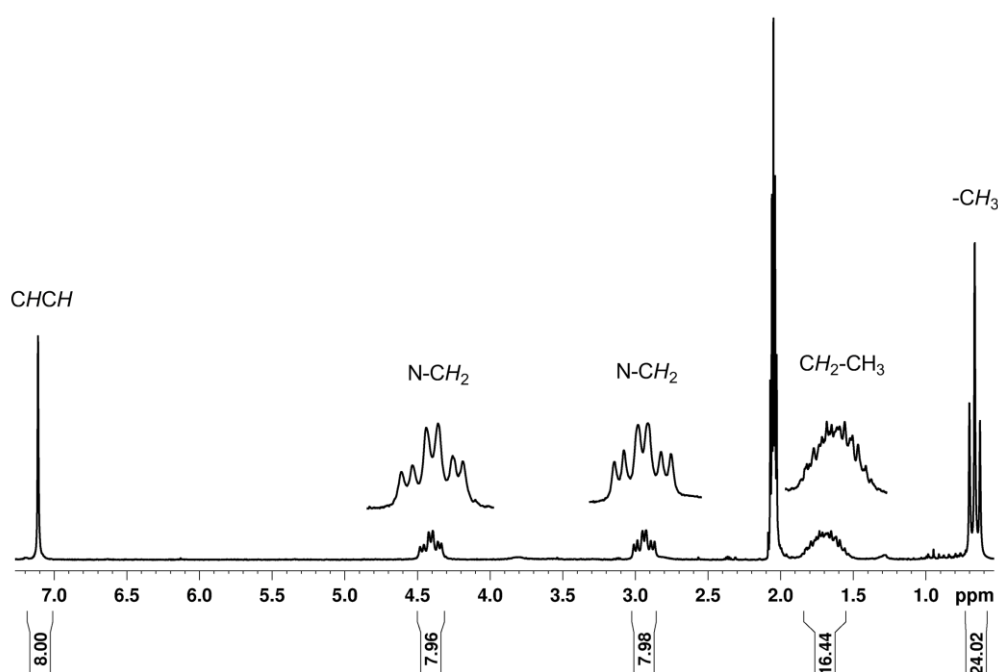


Abbildung 28: ^1H -NMR-Spektrum von **26** in Aceton- d_6 bei 23 °C.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **26** zeigt nur einen Signalsatz für die NHC-Liganden. Die chemische Verschiebung für die Resonanzen der NHC-Kohlenstoffatome beträgt 191.1 ppm. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle konnten aus einer gesättigten Lösung in THF bei -40 °C erhalten werden. In Abbildung 29 ist die Molekülstruktur von Verbindung **26** im Festkörper dargestellt. Sie zeigt einen Dichloro-Ruthenium(II)-Komplex welcher durch vier NHC-Liganden stabilisiert wird. Verbindung **26** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{C}2/c$ mit einem halben Molekül und einem Molekül THF in der asymmetrischen Einheit. Eine zweizählige Drehachse beinhaltet die Atome C10, Ru und C15. Das Rutheniumatom weist eine oktaedrische Koordination von vier NHC-Liganden und den beiden *trans*-ständigen

Chloroliganden auf. Die Ru-C_{Carben}- und Ru-Cl-Bindungsabstände liegen im selben Bereich wie zuvor bei Verbindung **25** beobachtet werden konnte. Die NHC-Liganden sind um 46.04° gegen die Ru-C_{Carben}-Ebene verdreht und zeigen damit ebenfalls eine „propellerartige“ Anordnung um das zentrale Rutheniumatom, was die Distereotropie der Verbindung erklärt. Für die Methylene-Gruppen in Nachbarschaft zum Stickstoffatom des Imidazolrings werden H-Cl-Wechselwirkungen zwischen 2.548 und 2.623 Å beobachtet.

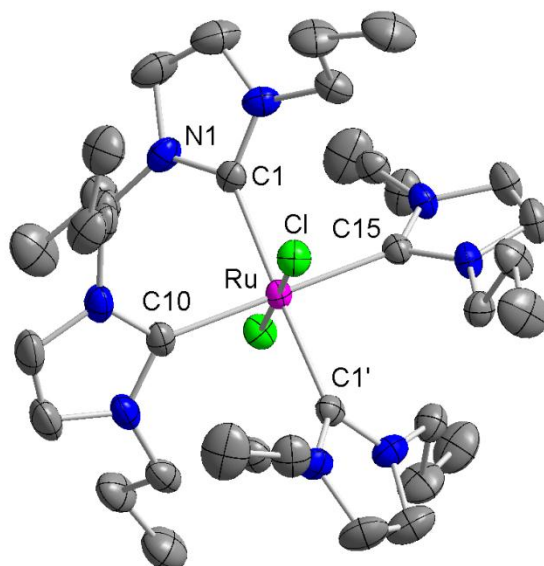


Abbildung 29: Molekülstruktur von $[\text{Ru}(\text{nPr}_2\text{Im})_4\text{Cl}_2]$ **26** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 40 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru-C1 2.1070(23), Ru-C10 2.1009(31), Ru-C15 2.1095(31); C1-Ru-C10 90.987(68), C1-Ru-C15 89.013(68), C10-Ru-C15 180.0(0), C1-Ru-Cl 90.082(71).

Obwohl Verbindung **26** unlöslich bzw. sehr schlecht löslich in fast allen gängigen organischen Lösemitteln, löst es sich dennoch in Acetonitril. Werden die Verbindungen **25** und **26** in Acetonitril gelöst, so kommt es zur Ausbildung der ionischen Acetonitril-Addukte $[\text{Ru}(\text{R}_2\text{Im})_4(\text{NCMe})_2]\text{Cl}_2$ (R = Me **27**, R = *n*Pr **28**). Beide Verbindungen konnten als farblose Feststoffe isoliert werden. Der Komplex **27** ist ausreichend gut in Acetonitril- d_3 löslich um diesen spektroskopisch eindeutig zu charakterisieren. Sowohl das ^1H - als auch das ^{13}C -NMR-Spektrum von **27** zeigen einen Signalsatz für die NHC-Liganden. Im ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **27**, aufgenommen in CD_2Cl_2 , beobachtet man ein Singulett bei 3.22 ppm für die Methyl-Protonen und bei 7.21 ppm ein Singulett für die Wasserstoffatome des Rückgrats des Imidazolium-Ringes sowie ein Singulett für die koordinierten Acetonitril-Liganden bei 2.47 ppm. Man findet im IR-Spektrum des Acetonitril-Adduktes eine schwache Bande bei

2248 cm⁻¹ für die C-N-Streckschwingung, welche in Vergleich zu freiem Acetonitril leicht verschoben ist.

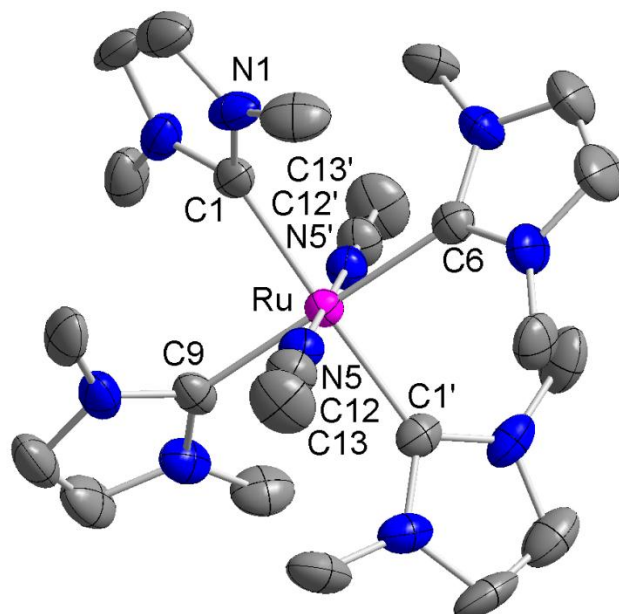


Abbildung 30: Molekülstruktur des kationischen Komplexfragmentes $[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})_4(\text{NCMe})_2]^{2+}$ in Verbindung $[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})_4(\text{NCMe})_2]\text{Cl}_2$ **27** im Kristall (Schwungungsellipsoide mit 40 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome, Chloratome und die Acetonitril-Lösemittelmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru-C1 2.1036(50), Ru-C6 2.1106(67), Ru-C9 2.1186(67), Ru-N5 2.0200(47), C1-Ru-C1' 178.044(178), C(1)-Ru-C(6) 89.022(122), C(1)-Ru-C(9) 90.987(121); C(1)-Ru-N(5) 90.266(196), C(1)-Ru-N(5') 89.735(196), C(6)-Ru-C(9) 180.000(1), C(6)-Ru-N(5) 90.013(108), C(9)-Ru-N(5) 89.987(108), C(12)-N(5)-Ru 178.179(497).

Von $[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})_4(\text{NCMe})_2]\text{Cl}_2$ **27** konnten farblose Einkristalle aus einer gesättigten Lösung von **27** in Acetonitril und Toluol bei -40 °C erhalten werden. Die Chloratome und weitere Lösemittelmoleküle nehmen dabei freie Positionen im Gitter ein. Die Molekülstruktur des kationischen Komplexes **27** ist in Abbildung 30 dargestellt. Das zentrale Rutheniumatom befindet sich in einer oktaedrischen Koordinationssphäre aus vier NHC-Liganden und zwei *trans*-ständigen MeCN-Liganden. Die Ruthenium-Stickstoff-Abstände von 2.020 Å sind vergleichbar mit denjenigen in ähnlichen kationischen Komplexen wie $[\text{Ru}\{1,2\text{-Bis}(2,2'\text{-bipyridyl-6-yl)ethan}\}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (2.018 Å)^[175] und $[\text{Ru}(\text{phen-NH-phen})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (2.026 Å, phen-NH-phen = *N,N*-bis(1,10-phenanthrolin-2-yl)amin).^[176] Die Ru-C_{Carben}-Bindungslängen liegen mit 2.104 bis 2.118 Å im gleichen Bereich wie für Verbindung **25** bzw. **26**. Das farblose MeCN-Addukt $[\text{Ru}(n\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{NCMe})_2]\text{Cl}_2$ **28** wurde ebenfalls durch Lösen von **26** in Acetonitril quantitativ dargestellt, wobei es nicht

möglich war Verbindung **28** in reiner Form zu isolieren. Unter normalen Vakuumbedingungen werden die koordinierten MeCN-Moleküle eliminiert und es bildet sich erneut **26**. Ursache hierfür ist vermutlich der wachsende sterische Anspruch des koordinierten NHC-Liganden von Me₂Im zu *n*Pr₂Im. Im IR-Spektrum findet man bei 2209 cm⁻¹ eine schwache Bande für den koordinierten Acetonitrilliganden. Verglichen mit **27** (2248 cm⁻¹) ist diese C-N-Streckschwingung hin zu niedrigeren Wellenzahlen hin verschoben, was eine schwächere Ru-NCMe-Bindung vermuten lässt und somit die obige Annahmen bestärkt.

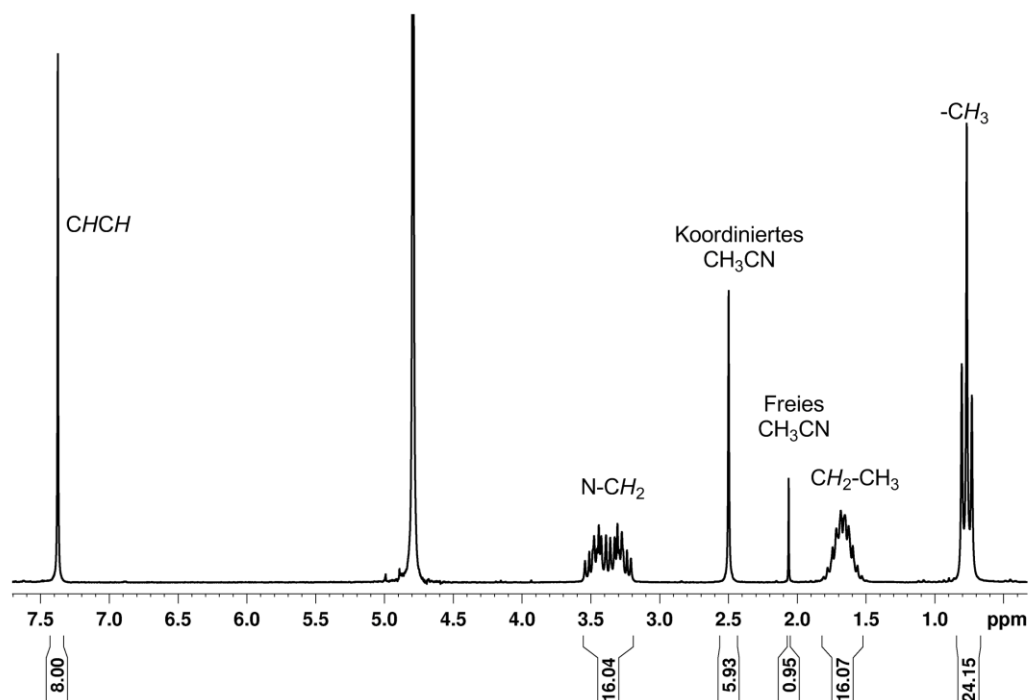


Abbildung 31: ¹H-NMR-Spektrum von **28** aufgenommen in D₂O bei 23 °C.

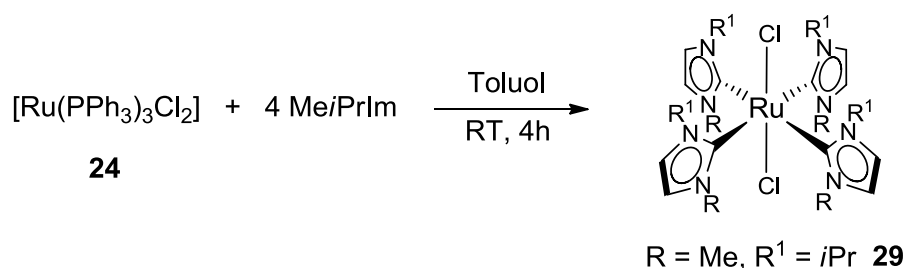
Durch Lösen von **26** in Acetonitril und anschließendem Ausfällen des Produktes mit Hexan wurde Verbindung **28** isoliert und mittels ¹H und ¹³C-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Es ergeben sich signifikante Änderungen verglichen mit den Spektren von **26**. Der Austausch beider Chloroliganden durch die neutralen Acetonitrilliganden hat eine Verschiebung der Resonanzen des *n*Pr-Substituenten im ¹H-NMR-Spektrum zur Folge. Die Methylengruppen in Nachbarschaft zum Stickstoffatom des NHC's spalten zu zwei überlagerten Multipletts bei 3.29 und 3.45 ppm auf und sind damit wesentlich stärker zu höherem Feld hin verschoben als in der Eduktverbindung **26**. Die Änderung der chemischen Verschiebungen ($\Delta\delta$) der beiden diastereotopen Protonen ist viel größer bei Verbindung **26** ($\Delta\delta = 2.37$ ppm) als bei **28** ($\Delta\delta = 0.16$ ppm). Dieser Unterschied ist vermutlich auf eine wesentlich schwächere

Wechselwirkung des *n*Pr-Seitenarms mit dem axialen Liganden (Cl⁻ contra MeCN) zurückzuführen.

3.3.2. Reaktionsverhalten von [Ru(PPh₃)₃Cl₂] gegenüber Me*i*PrIm

Der Komplex [Ru(PPh₃)₃Cl₂] **24** reagiert quantitativ mit vier Äquivalenten Me₂Im oder *n*Pr₂Im zu den Verbindungen [Ru(Me₂Im)₄Cl₂] **25** beziehungsweise Ru(*n*Pr₂Im)₄Cl₂] **26**. Jedoch haben sich für die weitere Umsetzungen zwei Nachteile ergeben. Verbindung **25** ist unlöslich in den gängigen organischen Lösemitteln, wohingegen **26** zwar löslich ist, aber die NMR-Spektren von Reaktionsgemischen dieses Komplexes mit anderen Verbindungen kompliziert zu interpretieren sind. Eine Möglichkeit diese Nachteile zu vermeiden, bestand in der Synthese ähnlicher Komplexe mit NHC-Liganden, welche *i*Pr-Substituenten tragen. Dadurch sollte zum einen die Löslichkeit dieser Komplexe erhöht und zum anderen die Interpretation der NMR-Spektren vereinfacht werden. Die bisher dargestellten Molekülstrukturen zeigen zum Teil eine überfrachtete Ligandensphäre um das Metall-Atom. Daher wurden für diese Experimente sowohl das symmetrische *N*-heterozyklische Carben *i*Pr₂Im als auch die gemischt substituieren NHC-Liganden Me*i*PrIm und Me*t*Bulm eingesetzt.

Die Reaktion von [Ru(PPh₃)₃Cl₂] **24** mit vier Äquivalenten Me*i*PrIm führt nach vier Stunden bei Raumtemperatur in Toluol zu einer roten Lösung, welche verschiedene Isomere von [Ru(Me*i*PrIm)₄Cl₂] **29** enthält (siehe Schema 34).



Schema 34: Synthese von [Ru(Me*i*PrIm)₄Cl₂] **29**.

Der Unterschied der einzelnen Isomere liegt in der relativen Ausrichtung des unsymmetrisch substituierten NHC-Liganden bezüglich des Ru-Cl-Vektors (siehe unten). Bis heute ist es

nicht gelungen, gezielt ein einzelnes Isomer zu isolieren. Es konnte jedoch das Hauptisomer dieser Reaktion identifiziert werden und zwar das „up, down, up, down“ Isomer. Dabei zeigen die Methyl-Gruppen der koordinierten NHC-Liganden abwechselnd in die entgegengesetzte Richtung relativ zur Ru-C_{Carben}-Ebene oder bezogen auf die Ru-Cl-Achse. Dieses Isomer zeigt im ¹H-NMR-Spektrum jeweils einen Signalsatz für die Methyl-Gruppen, für die *i*Pr-Substituenten und für das Rückgrat des Imidazol-Rings in passendem Integrationsverhältnis. Zusätzlich zu diesen Resonanzen werden im NMR-Spektrum drei weitere Signalsätze beobachtet. Das Verhältnis dieser Isomere ist abhängig von den gewählten Reaktionsbedingungen. Ein Zusammenhang zwischen den verschiedenen gewählten Reaktionsbedingungen bei der Synthese von **29** und den erhaltenen Isomeren konnte bislang nicht festgestellt werden. Das Verhältnis der Isomerengemische kann dadurch beeinflusst werden, dass man die erhaltene Lösung bei Raumtemperatur rühren lässt. Die Ausbeute des Hauptisomers kann beispielsweise nach einer Woche Rühren in THF auf 78 % erhöht werden. Nach über 20 Umsetzungen, die alle unter verschiedenen Reaktionsbedingungen durchgeführt wurden, konnte die Verbindung **29a** als Hauptisomer identifiziert werden. Das ¹H-NMR Spektrum des Hauptproduktes zeigt zwei Dubletts bei 0.90 und 1.36 ppm für die Protonen der Methyl-Gruppen des *i*Pr-Seitenarms, ein Septett bei 5.67 ppm für die Methin-Protonen und ein Singulett bei 3.56 ppm für die Methyl-Gruppen in Nachbarschaft zum Stickstoffatom des NHC's. Des Weiteren werden zwei Dubletts bei 6.43 und 6.66 ppm für die Wasserstoffatome des Rückgrats detektiert (siehe Abbildung 32). Aufgrund der überlappenden Signale und mehrerer komplizierter Aufspaltungsmuster der anderen möglichen Isomere konnten nicht alle Resonanzen eindeutig den verschiedenen Verbindungen zugeordnet werden.

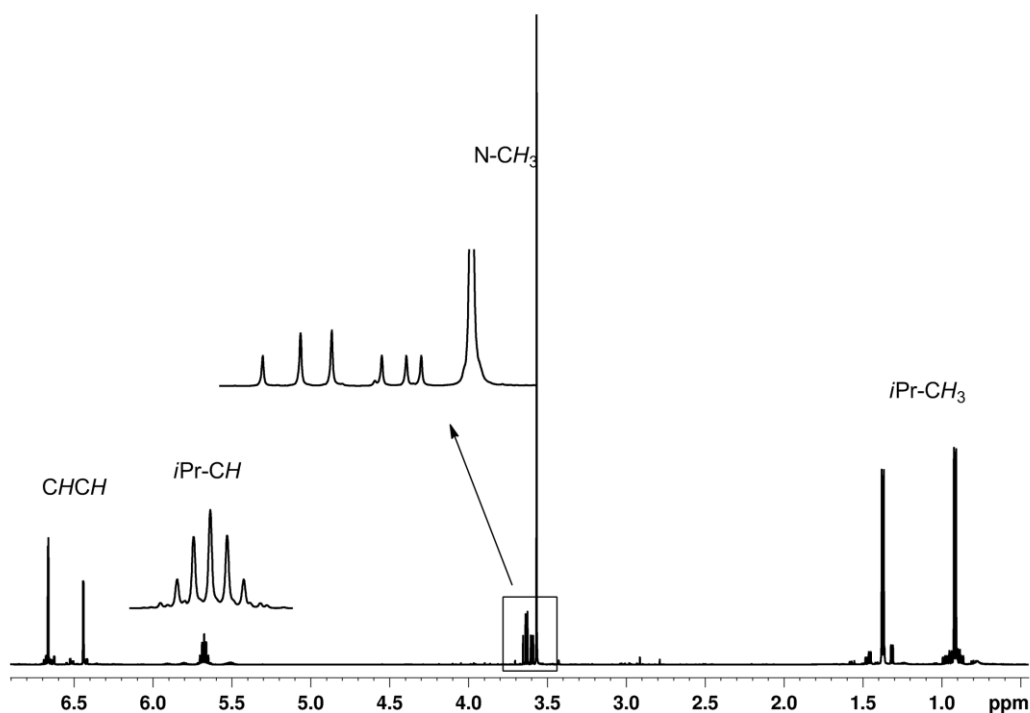


Abbildung 32: ^1H -NMR-Spektrum von **29** in C_6D_6 bei $23\text{ }^\circ\text{C}$.

Es zeigte sich, dass sich im ^1H -NMR Spektrum der Bereich zwischen 3.00 und 4.00 ppm eignet um die anderen Isomere in Lösung zu identifizieren, da hier die einzelnen Signale getrennt voneinander aufgelöst sind. In diesem Bereich werden sieben Singulets bei 3.56, 3.59, 3.60, 3.61, 3.63, 3.64 und 3.65 ppm detektiert. Die Zuordnung wurde wie folgt getroffen: das Signal bei 3.56 ppm wurde dem „up, down, up, down“-Isomer **29a**, 3.63 ppm dem „up, up, up, up“-Isomer **29b**, 3.64 ppm dem „up, up, down, down“-Isomer **29c**, die Signale bei 3.59, 3.60, 3.61 und 3.65 ppm dem „up, up, up, down“-Isomer **29d** zugeordnet. Sterische Gründe bekräftigen die Annahme, dass es sich bei dem „up, down, up, down“-Isomer **29a** um das Hauptprodukt handeln muss. Die Aufspaltung der Methyl-Resonanzen bei **29d** zu vier Signalen resultiert aus der propeller-artigen Anordnung der NHC-Liganden um das Rutheniumatom. Dies führt zu einer unterschiedlichen Orientierung beider Methyl-Gruppen der *trans*-ständigen „up“ Liganden hinsichtlich des „down“ Liganden. Das Ergebnis eines $^{15}\text{N}/^1\text{H}$ -heteronuklearem Korrelations-NMR-Experiment (HMBC) des Isomerengemisches in dem Bereich zwischen 3.67 bis 3.55 ppm (^1H) und -201.5 bis -198 ppm (^{15}N) ist in Abbildung 33 dargestellt.

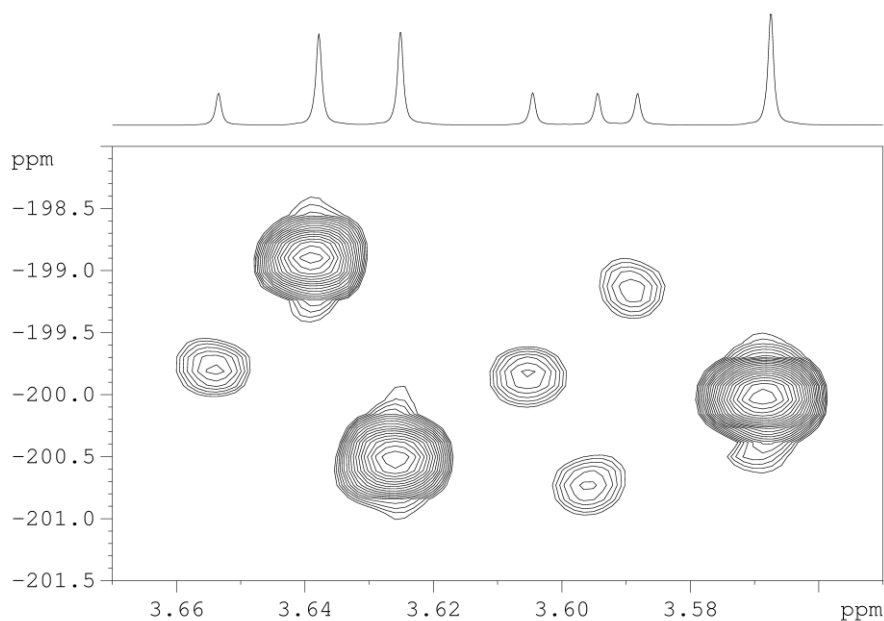


Abbildung 33: Ausschnitt des $^1\text{H}/^{15}\text{N}$ HMBC NMR-Experiment des Isomerengemischs im Bereich von 3.67 bis 3.55 ppm (^1H) und -201.5 bis -198.0 ppm (^{15}N).

Dieses Spektrum zeigt jeweils einen ^{15}N - ^1H -Kreuzpeak bei -200.1, -200.6 und -199.0 ppm für jedes der drei Isomere **29a**, **29b** und **29c**. Für jedes der vier Singulets von **29d** bei 3.59, 3.60, 3.61 und 3.65 ppm findet man jeweils einen dazugehörigen ^{15}N - ^1H -Kreuzpeak bei -199.37, -200.81, -199.89 und -199.90 ppm.

Alle Isomere sind sehr gut in Toluol und in polaren Lösemitteln wie Dichlormethan und THF löslich. Es ist nicht gelungen die einzelnen Isomere getrennt voneinander zu isolieren. Es ist jedoch gelungen mittels Röntgendiffraktometrie eine Strukturanalyse des „up, up, up, up“ Isomers **29b** anzufertigen. Geeignete Einkristalle konnten sowohl durch Überschichten einer Toluol-Lösung mit Hexan (Toluol/Hexan, 1:1) als auch aus einer gesättigten Lösung in Diethylether bei -40 °C erhalten werden. In Abbildung 34 ist die Molekülstruktur der Verbindung dargestellt.

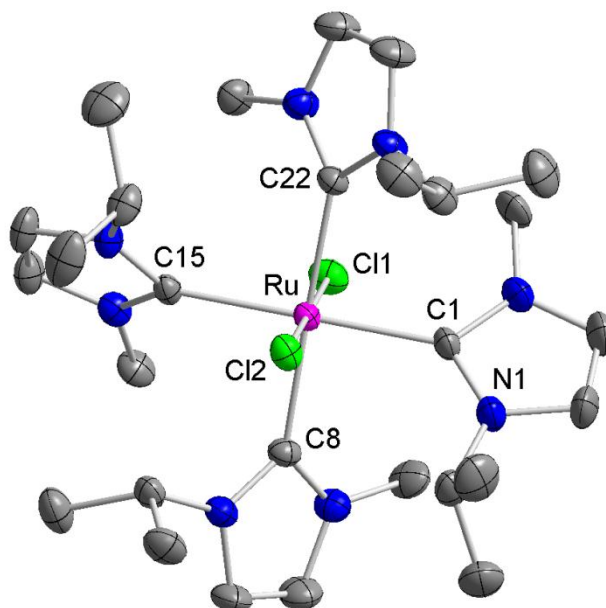
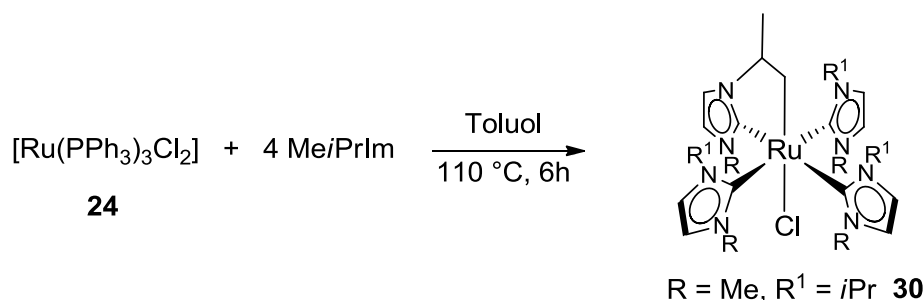


Abbildung 34: Molekülstruktur des „up, up, up, up“-Isomers $[\text{Ru}(\text{MeIPrIm})_4\text{Cl}_2]$ **29b** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome und das Diethylether-Molekül wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru-C1 2.1203(24), Ru-C8 2.1096(23), Ru-C15 2.1230(23), Ru-C22 2.1223(23), Ru-Cl1 2.4953(8), Ru-Cl2 2.4689(7); C1-Ru-C8 89.488(104), C1-Ru-C15 177.088(89), C1-Ru-C22 89.164(103), C1-Ru-Cl1 89.527(77), C1-Ru-Cl2 89.781(76), C8-Ru-C22 178.560(87).

Verbindung **29b** kristallisiert in zwei verschiedenen Phasen. Zum einen in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ (nicht abgebildet) und zum anderen in der Raumgruppe $Pna2_1$ (siehe Abbildung 34). In beiden Fällen wurde die Molekülstruktur des „up, up, up, up“ Isomers von Verbindung **29** verfeinert. Beide Molekülstrukturen zeigen die gleiche chemische Struktur. So befindet sich das Rutheniumatom in beiden Fällen in einer oktaedrischen Anordnung bestehend aus zwei Chloratomen und vier NHC Liganden, welche sich in einer „propellerartigen“ Anordnung um das zentrale Rutheniumatom befinden und um circa 46.8° gegen die $\text{Ru-C}_{\text{Carben}}$ -Ebene verdreht sind. In beiden Phasen wurden zwei verschiedene Isomere der Verbindung **29** beobachtet. Der Unterschied dieser Isomere liegt in der relativen Orientierung der NHC-Liganden. Vergleicht man die Orientierung der Methyl-Gruppen der NHC-Liganden mit dem Ru-Cl-Vektor, so ergibt sich aus der Stellung der NHC-Liganden eine unterschiedliche Helix. Für die dargestellte Molekülstruktur in Abbildung 34 ergibt sich eine links-händige Helix, das Λ -„up, up, up, up“ $[\text{Ru}(\text{MeIPrIm})_4\text{Cl}_2]$ Isomer. Andere Moleküle in der Elementarzelle zeigen eine rechts-händige Helix, was der Geometrie des Δ -„up, up, up, up“ $[\text{Ru}(\text{MeIPrIm})_4\text{Cl}_2]$ Isomers entspricht (nicht abgebildet).

Während den Untersuchungen zur Isomerisierung von **29** in siedendem Toluol wurde eine Farbänderung der Lösung beobachtet. Bei erhöhten Temperaturen findet eine

intramolekulare C-H Aktivierung des *i*Pr-Substituenten eines NHC-Liganden statt, wobei HCl eliminiert wird und sich das Cyclometallierungs-Produkt **30** ausbildet.



Schema 35: Synthese von Verbindung $[\text{Ru}(\text{Me}i\text{PrIm})_3\{i\text{Pr}(\text{C}_3\text{H}_6)\text{Im}\}\text{Cl}]$ **30**.

Ähnliche Ergebnisse lieferte die Reaktion von $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$ **24** mit vier Äquivalenten *Me*/*i*PrIm in Toluol bei 110 °C für sechs Stunden (siehe Schema 35). Durch die Zugabe von Hexan zur Reaktionslösung bei Raumtemperatur wurde die Bildung eines Niederschlages beobachtet, welcher weitestgehend nicht charakterisiert werden konnte. Im EI-Massenspektrum des Produktes konnte ein Peak bei $m/z = 632.3$ detektiert werden, welcher mit der Verbindung $[\text{Ru}(\text{Me}i\text{Pr})_4\text{Cl}_2]\text{HCl}$ übereinstimmt. Die Elementaranalyse stimmte jedoch nicht zufriedenstellend mit der gewünschten Verbindung überein. Die Interpretation der NMR-Spektren war aufgrund der vielen gebildeten Isomere nicht möglich. Verbindung **29** konnte nur als Isomerengemisch, bestehend aus vier Verbindungen, dargestellt werden. Im Falle einer HCl-Eliminierung ist die Bildung von acht Isomeren denkbar, woraufhin diese Reaktion nicht weiter verfolgt wurde. Durch Übersichten einer Toluol-Lösung mit Hexan konnten für die Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle erhalten werden. Das Ergebnis der Strukturanalyse ist in Abbildung 35 dargestellt. Sie bestätigt die HCl Eliminierung aus einem der Isomere von Verbindung **29** (vermutlich aus dem „up, up, up, down“ Isomer **29d**).

Die Molekülstruktur von Verbindung **30** zeigt eindeutig, dass unter HCl-Eliminierung von $[\text{Ru}(\text{Me}i\text{PrIm})_4\text{Cl}_2]$ eine C-H-Aktivierung an einer Methylgruppe eines *iso*-Propylsubstituenten stattgefunden hat.

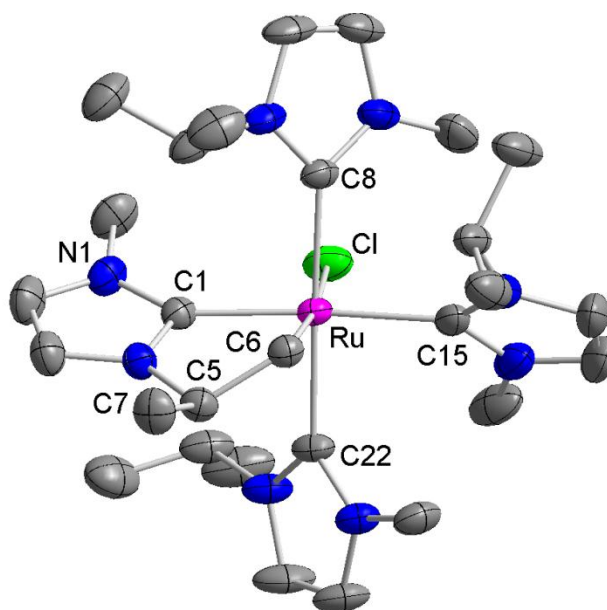
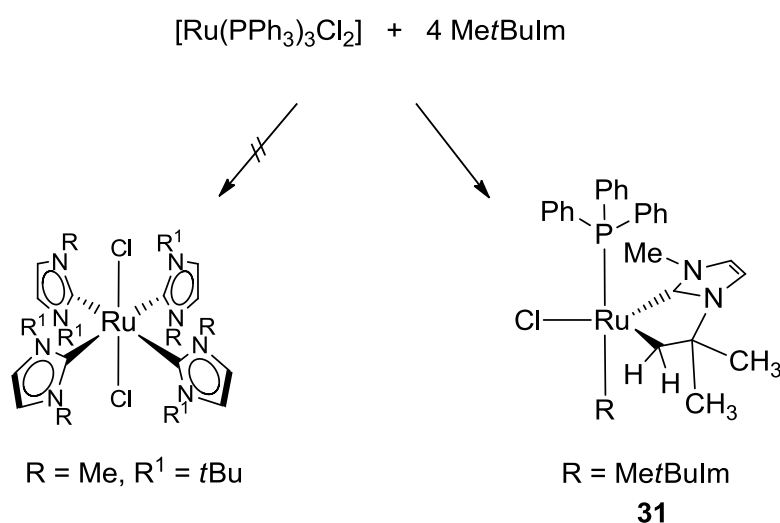


Abbildung 35: Molekülstruktur von $[\text{Ru}(\text{MeIPrlm})_3\{\text{Me}(\text{C}_3\text{H}_6)\text{Im}\}\text{Cl}]$ **30** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome und das Toluol-Molekül wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru-C1 2.0532(24), Ru-C8 2.1079(22), Ru-C15 2.1032(26), Ru-C22 2.1192(21), Ru-C6 2.1253(30), Ru-Cl 2.7528(11), C5-C6 1.5382(31), C5-C7 1.5265(43); C1-Ru-C8 92.515(101), C1-Ru-C15 170.127(91), C1-Ru-C22 88.939(100), C1-Ru-C6 77.257 (91), C1-Ru-Cl 95.088(69), C6-Ru-C8 96.957(104), C6-Ru-C15 92.963(96), C6-Ru-C22 87.110(99), C6-Ru-Cl 172.238(68), C8-Ru-C15 89.983(106), C8-Ru-C22 175.891(105), C8-Ru-Cl 84.532(76), C15-Ru-C22 89.226(105), C15-Ru-Cl 94.657(72), C22-Ru-Cl 91.513(73), C5-C6-Ru 109.725(159).

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit einem Molekül und einem Toluol-Molekül und der asymmetrischen Einheit. Die Bindungslänge Ru-C6 beträgt 2.125 Å und liegt damit in dem typischen Bereich, der für Ruthenium-Kohlenstoffbindungen zu finden ist. Es wurden bisher zahlreiche C-H-Aktivierungsreaktionen an Liganden in der Literatur beschrieben.^[170, 172-173, 177-185] Die hier gezeigte Molekülstruktur von Verbindung **30** zeigt deutlich, dass Cyclometallierungsreaktionen unter HCl-Eliminierung an Komplexen mit $[\text{Ru}(\text{NHC})_4]$ -Kern ablaufen können.

3.3.3. Reaktionsverhalten von $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$ gegenüber $\text{Me}t\text{Bulm}$

Da die Reaktion von $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$ **24** mit dem unsymmetrisch substituierten NHC 1-Methyl-3-*iso*-propyl-imidazolin-2-yliden bei Raumtemperatur zur Ausbildung mehrere Isomere führte, wurde versucht die Bildung der verschiedenen Isomere durch Erhöhung des sterischen Anspruchs am NHC-Liganden zu unterdrücken. Ersetzt man die *iso*-Propylgruppe des NHC-Liganden durch die sterisch anspruchsvollere *tert*-Butylgruppe sollte sich bei analoger Reaktion lediglich das „up, down, up, down“-Isomer bilden (siehe Schema 36).



Schema 36: Reaktion von **24** mit $\text{Me}t\text{Bulm}$.

Verbindung **24** wurde daraufhin mit vier Äquivalenten $\text{Me}t\text{Bulm}$ bei Raumtemperatur umgesetzt. Innerhalb kürzester Zeit kommt es zur Bildung eines gelartigen gelben Niederschlages. Jedoch konnte nach Aufarbeitung des Niederschlags nicht wie angenommen die Verbindung $[\text{Ru}(\text{Me}t\text{Bulm})_4\text{Cl}_2]$ isoliert werden. Dagegen wurde aus einer Kristallstrukturanalyse und den durchgeführten NMR-Experimenten die Bildung der Verbindung $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)(\text{Me}t\text{Bulm})\{\text{Me}(\text{C}_4\text{H}_8)\text{Im}\}\text{Cl}]$ **31** nachgewiesen. Der zu hohe sterische Anspruch der *tert*-Butylgruppe ist vermutlich der Grund, warum es bei der Reaktion selbst mit einem Überschuss an NHC nicht zur gewünschten vierfachen Substitution kommt. Stattdessen findet analog zu den Reaktionen mit $\text{Me}t\text{PrIm}$ eine HCl-Eliminierung und die daraus resultierende Orthometallierung statt. Das ¹H-NMR-Spektrum von **31** liefert im Bereich von 7.29-7.07 ppm die Protonen der Phenylgruppen des Triphenylphosphan Liganden. Bei 6.96, 6.76, 6.67 und 6.61 ppm werden die Wasserstoffatome des Rückgrats der NHC-Liganden jeweils als Dublett beobachtet. Die Methylgruppe und die *tert*-Butylgruppe des intakten NHC-Liganden ergeben ein Singulett bei 2.88 und 1.05 ppm. Die Protonen der

Methylgruppe des aktivierten NHC-Liganden findet man bei 3.57 ppm und die beiden Methylgruppen der *tert*-Butylgruppe bei 0.63 und 0.52 ppm. Die diastereotopen Methylenprotonen der direkt an das Rutheniumatom gebundenen CH₂-Gruppe spalten durch die ³J-Kopplung zum Phosphoratom zu zwei Dubletts von Dubletts bei 1.51 und 1.25 ppm auf. Das ³¹P-NMR-Spektrum liefert ein Singulett bei 43.3 ppm für den Phosphanliganden. Zusätzlich konnte von Verbindung **31** eine Strukturanalyse durchgeführt werden. Geeignete Einkristalle konnten aus einer gesättigten Lösung der Verbindung in Dichlormethan bei Raumtemperatur erhalten werden.

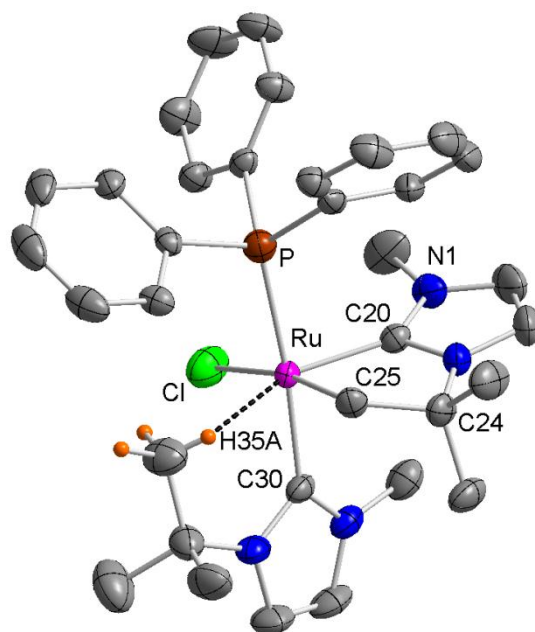


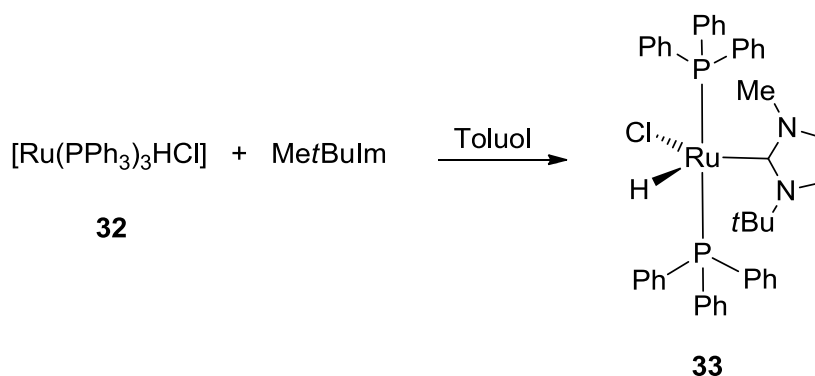
Abbildung 36: Molekülstruktur von [Ru(PPh₃)(Me₂Bulm){Me(C₄H₈)Im}Cl] **31** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru-P 2.3699(11), Ru-C20 1.9684(35), Ru-C30 2.0583(39), Ru-C25 2.1471(38), Ru-Cl 2.5449(14), Ru-H35A 2.0351(320); C20-Ru-P 88.791 (110), C20-Ru-C30 96.751(145), C20-Ru-C25 77.314(140), C20-Ru-Cl 106.887(110), C25-Ru-P 90.101(107), C25-Ru-C30 90.835(159), C25-Ru-Cl 170.003(105), Cl-Ru-P 98.972(40), Cl-Ru-C30 79.734(118), C30-Ru-P 174.451(113).

Die Verbindung **31** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Das Rutheniumatom befindet sich in einer verzerrt quadratisch pyramidalen Koordinationssphäre, wobei die freie Koordinationsstelle in axialer Position durch eine agostische Wechselwirkung eines der Wasserstoffatome der Methylgruppe mit dem Rutheniumatom abgesättigt wird. Auffällig in dieser Molekülstruktur ist zum einen der Ru-C20 Abstand mit 1.968 Å, welcher im Vergleich zu den bisher in dieser Arbeit beobachteten Ru-C_{Carben}-Abstände um circa 0.10 Å verkürzt ist. Zum anderen beträgt der Abstand zwischen dem Rutheniumatom und dem Wasserstoffatom (H35A) lediglich 2.035 Å,

wodurch eine agostische Wechselwirkung der beiden Atome nicht ausgeschlossen werden kann. Diese Beobachtung legt die Vermutung nahe, dass die Orthometallierung eben durch eine derartige Wechselwirkung begünstigt wird. Theoretisch könnte eine weitere intramolekulare HCl-Eliminierung an der Verbindung **31** stattfinden. Diese Reaktion konnte jedoch nie beobachtet werden.

Die intramolekulare C-H-Aktivierung an ähnlichen Komplexen wurde bereits im vorherigen Abschnitt 3.3.2 diskutiert. Bei der dort behandelten Verbindung wurde diese Reaktion an dem sterisch weniger anspruchsvollen NHC Me*i*PrIm beobachtet. Zur Aktivierung der *i*Pr-Gruppen waren dort jedoch höhere Temperaturen oder viel längere Reaktionszeiten notwendig. Betrachtet man die obige Reaktion von **24** mit Me*t*Bulm (siehe Schema 36) so liegt die Vermutung nahe, dass auch bei der Bildung von $[\text{Ru}(\text{Me}i\text{PrIm})_3\{i\text{Pr}(\text{C}_3\text{H}_6)\text{Im}\}]\text{Cl}$ **30** der HCl-Eliminierung eine agostische Ruthenium-Wasserstoff Wechselwirkung vorrausgeht, obwohl der kürzeste Abstand des Rutheniumatoms zu einem Wasserstoffatom einer *iso*-Propylgruppe im Komplex **30** 4.30 Å beträgt (siehe Abbildung 35) und damit fast doppelt so lang ist wie in der Verbindung **31** (2.04 Å). Vermutlich ist diese Tatsache der Grund für die harscheren Reaktionsbedingungen (hohe Temperaturen/ lange Reaktionszeiten), die bei der Synthese für **30** benötigt werden.

Es ist im Rahmen dieser Arbeit nicht gelungen Verbindung **31** NMR-spektroskopisch sauber zu isolieren. Grund hierfür war zum einen die gelartige Konsistenz des Produktes und zum anderen die ähnliche Löslichkeit der entstandenen Nebenprodukte. Es wurde daher versucht über eine andere Syntheseroute zu Verbindung **31** zu gelangen. Bei den Umsetzungen von NHC-Liganden, die *i*Pr- beziehungsweise *t*Bu-Gruppen am Imidazolring tragen, kommt es aus dem Dichloro-Komplex **24** zur HCl-Eliminierung. Um diese Reaktion zu umgehen wurde die Synthese ausgehend vom entsprechenden Hydrido-Chloro-Komplex $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{HCl}]$ **32** wiederholt. Die Reaktion wurde zunächst in stöchiometrischem Verhältnis $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{HCl}] : \text{Me}i\text{Bulm}$ von 1 : 1 durchgeführt (siehe Schema 37).



Schema 37: Reaktion von $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{HCl}]$ **32** mit Me*i*Bulm.

Die Umsetzung bei Raumtemperatur liefert in guten Ausbeuten den einfach NHC-substituierten Hydrido-Chloro-Komplex $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{Me}t\text{Bulm})\text{HCl}]$ **33**. Das ^1H -NMR-Spektrum liefert neben den Protonen der Phenylgruppen des Phosphanliganden zwischen 7.17 und 7.50 ppm zwei Dubletts für das Rückgrat des NHC-Liganden bei 6.72 und 6.12 ppm. Des Weiteren werden zwei Singulets für die Methyl- bzw. *tert*-Butylgruppe bei 1.58 und 1.03 ppm beobachtet. Aus der Kopplung des Hydrido-Liganden mit den beiden Phosphoratomen resultiert ein Triplett bei -22.33 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{\text{HP}} = 24$ Hz (siehe Abbildung 37).

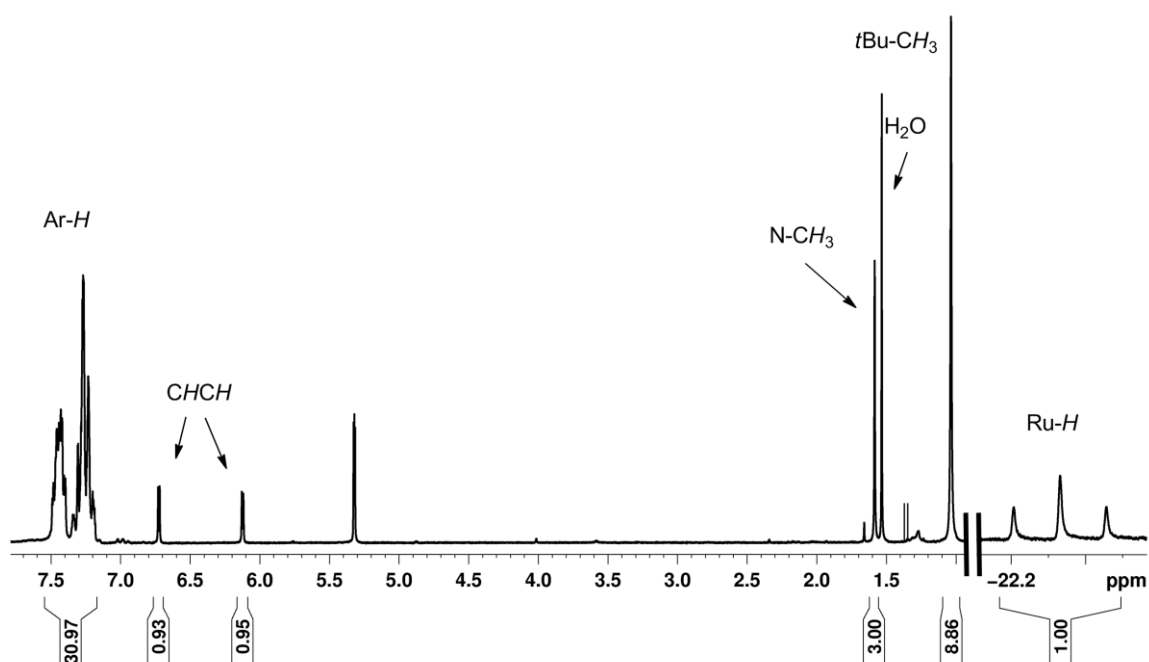
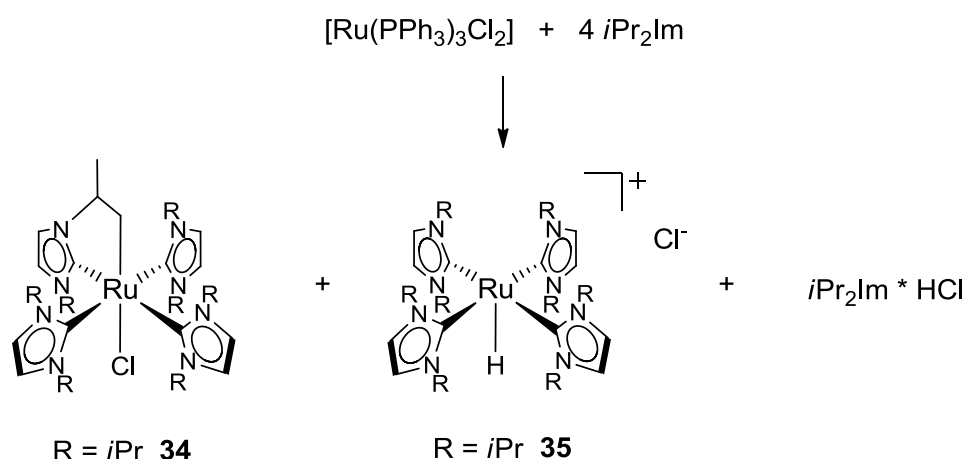


Abbildung 37: ^1H -NMR-Spektrum von **33** gemessen in CD_2Cl_2 bei 23 °C.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet man ein Dublett bei einer chemischen Verschiebung von 47.0 ppm für die Resonanzen der beiden chemisch äquivalenten Phosphoratome. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt neben den Signalen für den NHC-Liganden ein Spektrum höherer Ordnung für die Phenylringe der Phosphan-Liganden. Das ABX-Spinsystem (A, B = P-Atom, X = C-Atom) ergibt sich aus der Kopplung der Kohlenstoffatome zu den beiden magnetisch inäquivalenten Phosphoratomen. So sind für die *ipso*-, *ortho*-, *meta*- und *para*-Kohlenstoffatome jeweils ein virtuelles Triplett bei 137.9, 134.5, 127.9 und 128.9 ppm zu beobachten.

3.3.4. Reaktionsverhalten von $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$ gegenüber $i\text{Pr}_2\text{Im}$

Abhängig von den Reaktionsbedingungen führt die Reaktion von $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$ **24** mit $i\text{Pr}_2\text{Im}$ zu Produktgemischen, wobei die Bildung des Dichloro-Komplexes $[\text{Ru}(i\text{Pr}_2\text{Im})_4\text{Cl}_2]$ nicht beobachtet werden konnte. Das Produktgemisch besteht zum einen aus dem blauen C-H-Aktivierungsprodukt $[\text{Ru}(i\text{Pr}_2\text{Im})_3\{i\text{Pr}(\text{C}_3\text{H}_6)\text{Im}\}\text{Cl}]$ **34**, welches formal das HCl-Eliminierungsprodukt des Dichloro-Komplexes $[\text{Ru}(i\text{Pr}_2\text{Im})_4\text{Cl}_2]$ darstellt und zum anderen aus einem violetten Hydrido-Chloro-Komplex $[\text{Ru}(i\text{Pr}_2\text{Im})_4\text{HCl}]$ **35**. Als dritte Komponente findet man das Imidazoliumsalz $i\text{Pr}_2\text{Im}^+\text{HCl}^-$ zu verschiedenen Anteilen (siehe Schema 38).



Schema 38: Reaktion von $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$ mit $i\text{Pr}_2\text{Im}$.

Die Reaktion von $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$ **24** mit $i\text{Pr}_2\text{Im}$ in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:6 in Toluol bei Raumtemperatur führt nach 14 Stunden zu einem blauen Niederschlag, welcher aus Verbindung **34** und dem Imidazoliumsalz $i\text{Pr}_2\text{Im}^+\text{HCl}^-$ besteht sowie einer braunen Lösung bestehend aus PPh_3 und geringen Mengen der Nebenprodukte. Die Verbindung **34** und das Imidazoliumsalz $i\text{Pr}_2\text{Im}^+\text{HCl}^-$ haben eine sehr ähnliche Löslichkeit in organischen Lösemitteln. Die Trennung beider Reaktionsprodukte gelingt jedoch durch Deprotonierung des Imidazoliumsalzes mit KO^tBu , wodurch das freie NHC entsteht. Anschließend kann das entstandene $^t\text{BuOH}$ und das freie NHC mit Hexan extrahiert werden. Zuletzt wird das Gemisch, bestehend aus $[\text{Ru}(i\text{Pr}_2\text{Im})_3\{i\text{Pr}(\text{C}_3\text{H}_6)\text{Im}\}\text{Cl}]$ **34** und KCl , mit THF beziehungsweise mit CH_2Cl_2 extrahiert.

Aufgrund der unsymmetrischen Koordination des Rutheniumatoms ergibt sich für jede CH_x -Gruppe ($x = 1, 2, 3$) des Moleküls ein Signal im ^1H -NMR-Spektrum. Es werden acht

Dubletts im Bereich von 7.08 und 6.85 ppm für jedes Proton des Rückgrates beobachtet. Weiterhin zeigt das Protonenspektrum von Verbindung **34** sieben Septetts für die *iso*-Propyl-Methinprotonen zwischen 5.51 und 2.97 ppm und ein Multiplett bei einer chemischen Verschiebung von 2.47 ppm für das Methinproton in Nachbarschaft zur aktivierten CH₂-Gruppe. Die Protonen der an das zentrale Rutheniumatom gebundene Methylengruppe ergeben jeweils zwei Multipletts bei 1.27 und 1.44 ppm. Für die CH₃-Gruppen der *iso*-Propylsubstituenten werden 15 Dubletts im Bereich zwischen 1.47 und 0.69 ppm beobachtet. Das Signal für das Kohlenstoffatom der CH₂-Gruppe wird im ¹³C-NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von 1.08 ppm detektiert. Die Zuordnung der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren wurde mit DEPT-135, ¹H-¹H-COSY und ¹H-¹³C-HSQC (**heteronuclear single quantum coherence**) Experimenten bestätigt.

Zusätzlich konnte aus der Mutterlauge eine Vorstufe von Verbindung **34** erhalten und charakterisiert werden. Analog zu den Beobachtungen in Kapitel 3.3.2 und Kapitel 3.3.3 konnte Verbindung [Ru(PPh₃)₂{*i*Pr(C₃H₆Im)}Cl] **36** nur mittels Röntgendiffraktometrie untersucht werden. In Abbildung 38 ist die Molekülstruktur einer Zwischenstufe zur Ausbildung von **34** abgebildet. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c mit jeweils einer Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit. Das Rutheniumatom ist verzerrt pentagonal-bipyramidal von zwei Phosphanliganden, einem Chloroligand und einem über die *iso*-Propylgruppe aktivierten NHC-Liganden koordiniert. Die Bindungswinkel und -abstände liegen im gleichen Bereich wie zuvor bei Verbindung **31** diskutiert wurde beziehungsweise wie sie in der Literatur für ähnliche Verbindungen angegeben ist.^[182] Es wurde versucht die Verbindung **36** gezielt zu synthetisieren, was jedoch nicht gelungen ist. Aus stöchiometrischen Reaktionen wurden jeweils Produktgemische aus Einfach- und Mehrfachsubstitution isoliert. Zusätzlich findet man das Imidazoliumsalz *i*Pr₂Im⁺HCl, welches aus dem in Lösung vorliegenden HCl und dem freien NHC entsteht. Aufgrund der ähnlichen Löslichkeiten der einzelnen Komponenten ist es nicht gelungen die einzelnen Produkte voneinander zu trennen und zu isolieren.

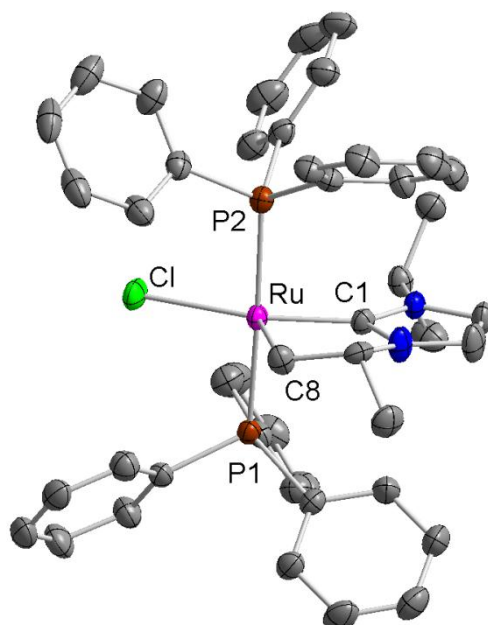


Abbildung 38: Molekülstruktur von $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\{\text{tPr}(\text{C}_3\text{H}_6)\text{Im}\}]\text{Cl}$ **36** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru-C1 1.9655(29), Ru-C8 2.1024(32), Ru-P1 2.3371(8), Ru-P2 2.3319(8), Ru-Cl 2.4345(9); C1-Ru-C8 77.069(115), C1-Ru-Cl 160.241(84), C1-Ru-P1 91.538(77), C1-Ru-P2 90.297(77), C8-Ru-Cl 122.677(83), C8-Ru-P1 91.619(102), C8-Ru-P2 92.240(103), Cl-Ru-P1 88.774(29), Cl-Ru-P2 88.304(29), P1-Ru-P2 176.014(30).

Die Bildung von Verbindung **34** kann durch Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 100 °C beschleunigt werden, wodurch die Reaktion nach drei Stunden vollständig abgelaufen ist. Jedoch wird nach Ende der Reaktion die Bildung des Hydrido-Chloro-Komplexes **35** beobachtet. Ähnliche Resultate wurden durch die Verwendung anderer Ru(II) Edukte wie $[\{\text{Ru}(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{Cl}_2\}_2]$ oder $[\{\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}_2\}_x]$ erzielt. Diese Tatsache spielt unter Umständen eine wichtige Rolle bei katalytischen Transformationen unter Verwendung von Ru(II)-Verbindungen und einem Überschuss an NHC-Liganden. Höhere Temperaturen und längere Reaktionszeiten führen zu einer erhöhten Bildung von **35**. Ausgehend von anderen Edukten wurden in jüngster Zeit Methoden zur Synthese ähnlicher Hydrido-Chloro-Komplexe mit einem $[\text{Ru}(\text{NHC})_4]$ -Kern von den Arbeitsgruppen um *Whittlesey* und *Wolf* publiziert.^[172-174, 186] Setzt man ein Äquivalent $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$ **24** mit sechs Äquivalenten tPr_2Im in Xylol bei 140 °C um, so lässt sich nach beendeter Reaktion ein violetter Feststoff isolieren, welcher $[\text{Ru}(\text{tPr}_2\text{Im})_4\text{H}]\text{Cl}$ **35** und zwei Äquivalente $\text{tPr}_2\text{Im} \cdot \text{HCl}$ enthält. Die Isolierung des Hydrido-Chloro-Komplexes **35** gelingt analog zur vorher beschriebenen Prozedur für Verbindung **34**. Das ^1H -NMR-Spektrum von **35** ist in Abbildung 39 dargestellt und zeigt vier Dubletts bei einer chemischen Verschiebungen von 0.56, 0.67, 1.20 und 1.28 ppm für die Resonanzen der Methylgruppen der *iso*-Propyl-Substituenten. Des Weiteren findet man zwei Septetts bei

4.19 und 5.18 ppm für die Signale der Methinprotonen und zwei Dubletts bei 6.96 und 6.97 ppm für das Rückgrat des Imidazol-Ringes. Der Hydridoligand wird mit einer signifikanten Hochfeld-Verschiebung bei -41.00 ppm im Protonenspektrum detektiert. Analog dazu berichteten *Whittlesey* und Mitarbeiter für Komplexe des Typs $[\text{Ru}(\text{NHC})_4\text{HCl}][\text{BARF}_4]$ ähnliche Hydrid-Resonanzen. Die Zuordnung der einzelnen Signale wurde mit Hilfe von $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY/NOESY Experimenten durchgeführt.

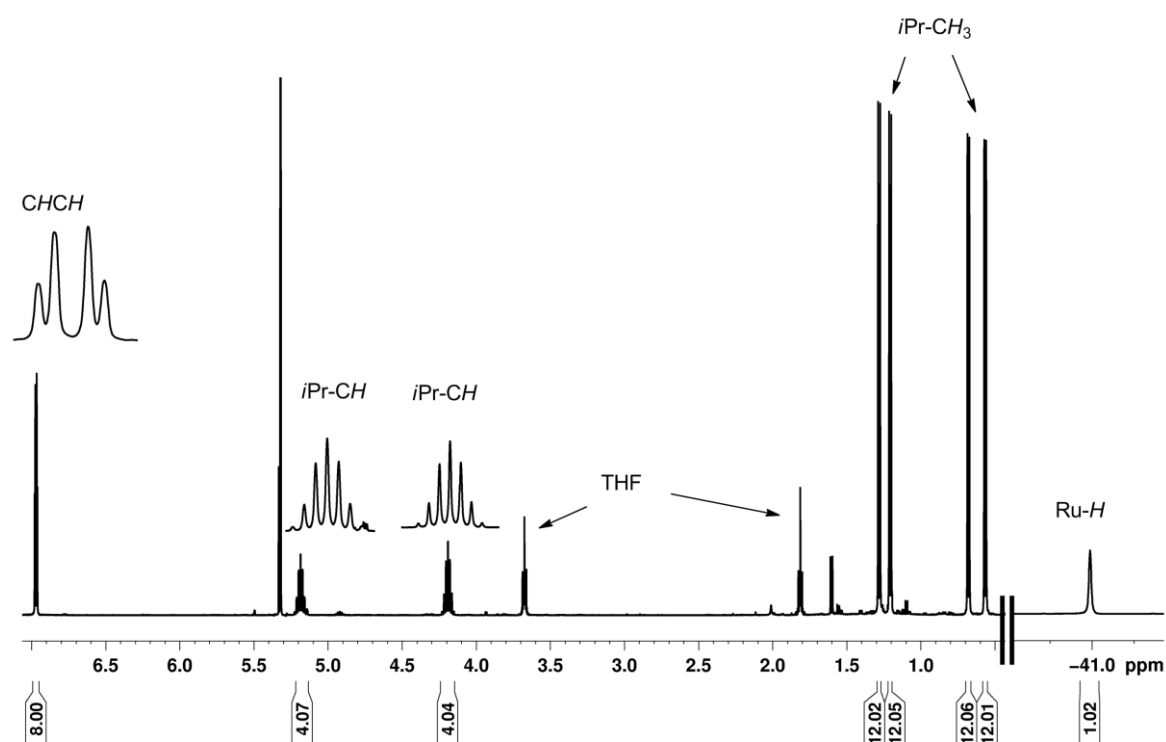


Abbildung 39: ^1H -NMR-Spektrum von **35** aufgenommen in CD_2Cl_2 bei 23 °C.

Zusätzlich konnte **35** mittels Röntgendiffraktometrie untersucht werden. Geeignete Einkristalle wurden aus einer gesättigten Lösung in H_2O bei Raumtemperatur erhalten (siehe Abbildung 40). Verbindung **35** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit jeweils einer Formeleinheit und neun Molekülen H_2O in der asymmetrischen Einheit. Das Rutheniumatom befindet sich in einer quadratisch pyramidalen Koordinatiosphäre. Die NHC-Liganden sind circa 58° gegen die $\text{Ru-C}_{\text{Carben}}$ -Ebene verdreht. Der Abstand des Hydridoliganden zum Rutheniumatom beträgt 1.484 Å und steht damit genau wie die $\text{Ru-C}_{\text{Carben}}$ Bindungslängen mit 2.099 Å im Einklang mit den bisher gezeigten Bindungslängen.

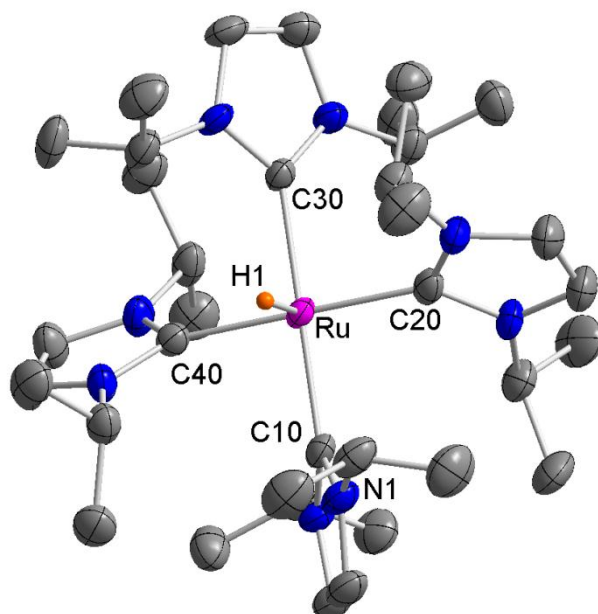


Abbildung 40: Molekülstruktur des kationischen Komplexfragmentes $[\text{Ru}(\text{iPr}_2\text{Im})_4\text{H}]^+$ in $[\text{Ru}(\text{iPr}_2\text{Im})_4\text{H}]\text{Cl}$ **35** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Außer dem Hydridoliganden wurden die Wasserstoffatome, das Chlorid-Gegenion und die Lösemittelmoleküle aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru-H1 1.4840(631), Ru-C10 2.0932(44), Ru-C20 2.0813(52), Ru-C30 2.0963(43), Ru-C40 2.0854(52); H1-Ru-C10 93.000(2139), H1-Ru-C20 88.120(2063), H1-Ru-C30 87.559(2142), H1-Ru-C40 92.128(2057), C10-Ru-C20 90.495(175), C10-Ru-C30 179.378(162), C10-Ru-C40 89.314(175), C20-Ru-C30 89.797(174), C20-Ru-C40 179.620(186), C30-Ru-C40 90.391(174).

Um die Herkunft des Hydridoliganden zu klären, wurde die Reaktion in C_6D_6 wiederholt. Das ^1H -NMR-Spektrum der isolierten Substanz ist mit demjenigen von **35** identisch, lediglich das Hydridsignal bei -40.92 ppm wurde nicht detektiert. Diese Beobachtung legt die Vermutung nahe, dass während der Reaktion ein Intermediat entsteht, welches mit dem Lösemittel reagiert und es so zur Hydridübertragung auf das Rutheniumatom kommt. Weitere Versuche den Reaktionsmechanismus zur Bildung von **35** aufzuklären, blieben bislang ohne Erfolg.

3.3.5. Allgemeine Reaktivität von $[\text{Ru}(\text{NHC})_4\text{Cl}_2]$ -Komplexen

Bei der dargestellten Verbindung $[\text{Ru}(\text{iPr}_2\text{Im})_4\text{HCl}]$ **35** konnte sowohl in Lösung als auch im Festkörper gezeigt werden, dass der Chloroligand nicht direkt am Rutheniumatom gebunden ist, sondern lediglich als Gegenion für das kationische Komplexfragment $[\text{Ru}(\text{iPr}_2\text{Im})_4\text{H}]^+$ dient. Die quadratisch pyramidale Anordnung der Verbindung (vgl. Abbildung 40 und Abbildung 41) sollte sich hervorragend für die Untersuchung von Bindungs- und Koordinationsprozessen kleiner Moleküle eignen. Ähnliche Verbindungen wurden bereits in der Vergangenheit erfolgreich in der Untersuchung solcher Reaktionen eingesetzt.

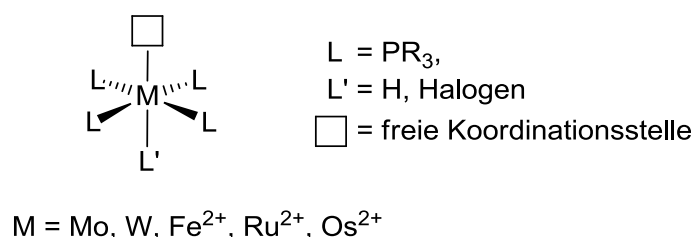
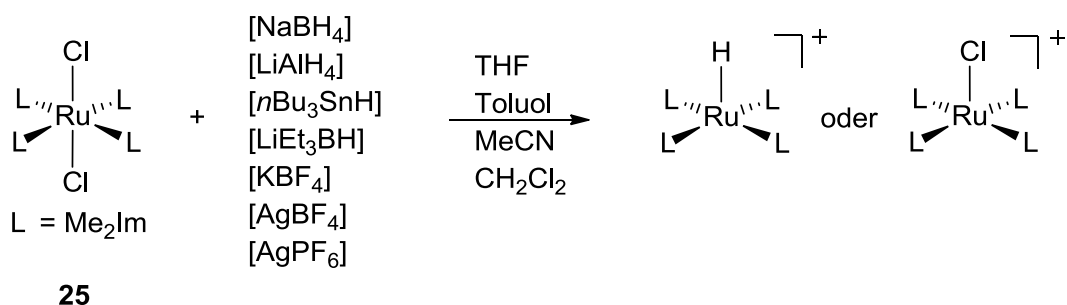


Abbildung 41: Schematische Darstellung geeigneter Komplexe zur Aktivierung kleiner Moleküle.

Das Forschungsinteresse an der Aktivierung kleiner Moleküle (NO , O_2 , H_2 , CO , CO_2 , N_2 , etc.) ist in den letzten Jahren stark gestiegen, da es eine erhebliche Bedeutung für die Biologie, Medizin, in industriellen Katalyseprozessen und den Umweltschutz spielt.^[187-189] Jeder Aktivierungsprozess benötigt seine speziellen Voraussetzungen, welche in erster Linie von der gewünschten Reaktionsführung, Selektivität, Effektivität und Ausbeute abhängig sind.^[190] Die Arbeitsgruppe um *Morris* zeigte mehrmals, dass mit Hilfe der von ihnen gewählten kationischen Komplexfragmenten des Typs $[\text{M}(\text{L})_4]^+$ ($M = \text{Fe, Ru, Os}$; $L = \text{Phosphanligand}$) sich diese Aktivierungsreaktionen gut untersuchen lassen.^[179, 191-194] Diese Verbindungen lieferten die ersten Beispiele für isolierbare Di-Wasserstoff-Hydrido-Komplexe $[\text{M}(\text{P-P})_2(\eta^2\text{-H}_2)\text{H}]$ ^[195-199] ($M = \text{Fe, Ru, Os}$; $\text{P-P} = \text{chelatisierendes Phosphan}$) und zeigten außerdem, dass diese fähig waren N_2 und O_2 zu binden.^[200-203] In den meisten strukturell charakterisierten Fällen werden bidentate Phosphanliganden mit sterisch anspruchsvollen Resten verwendet. Eine Möglichkeit die Familie der $[\text{ML}_4\text{H}]^+$ Spezies zu erweitern, stellt der Austausch der Phosphanliganden gegen *N*-heterozyklische Carbene dar. NHC-Liganden sind, wie Phosphane, starke zwei-Elektronen-Donorliganden, bei denen sich durch die Variation der Substituenten am Imidazolring die stereoelektronischen Eigenschaften verändern lassen.^[22, 204-206] Durch den Austausch findet man außerdem in vielen Fällen signifikante Änderungen in stöchiometrischen und katalytischen Reaktionen.^[37, 67, 174, 207-209]

Die in der Arbeit vorgestellte Verbindung **35** entspricht strukturell den oben erwähnten Komplexen. Sie unterscheidet sich aber stark in den elektronischen Eigenschaften, da hier anstelle zweier chelatisierender Phosphanliganden vier NHC-Liganden um das Rutheniumatom angeordnet sind. Der Hydridoligand stellt eine ausgezeichnete Sonde für die NMR-Spektroskopie dar, da sich die chemische Verschiebung bei einer Koordination in *trans*-ständiger Position drastisch ändern sollte. Um einen Einblick in die elektronischen und sterischen Einflüsse der verschiedenen NHC-Liganden zu bekommen, wurde versucht andere kationische Komplexfragmente des Typs $[\text{RuL}_4\text{H}]^+$ ($\text{L} = \text{Me}_2\text{Im}$, $n\text{Pr}_2\text{Im}$) aus den Di-Chloro-Verbindungen $[\text{RuL}_4\text{Cl}_2]$ ($\text{L} = \text{Me}_2\text{Im}$ **25**, $n\text{Pr}_2\text{Im}$ **26**) gezielt zu synthetisieren. Eine Synthese von **35** ausgehend von dem Hydrido-Chloro-Komplex $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{HCl}]$ **32** wurde gleichzeitig zu den hier durchgeführten Experimenten publiziert.^[174] Aufgrund der besseren NMR-Sonden sollte sich die Di-Chloro-Verbindung $[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})_4\text{Cl}_2]$ **25** hierfür jedoch besser als Vorläuferverbindung eignen als der entsprechende *n*-Propylsubstituierte Komplex **26**. In ersten Untersuchungen wurde **25** mit verschiedenen Hydrid-Übertragungsreagenzien beziehungsweise mit Salzen schwach koordinierender Anionen zur Reaktion gebracht (siehe Schema 39).

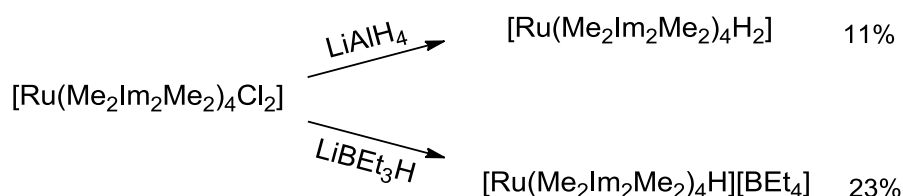


Schema 39: Verschiedene Umsetzungen von **25** mit Hydrid-Übertragungsreagenzien beziehungsweise Salze schwach koordinierender Anionen.

Die Umsetzungen mit Hydrid-Übertragungsreagenzien sollten kationische Hydridokomplexe mit der allgemeinen Formel $[\text{Ru}(\text{L})_4\text{H}]^+$ liefern. Jedoch konnte aus keiner Reaktion die Bildung einer solchen Verbindung beobachtet werden. Im Falle einer Reaktion entstanden immer Produktgemische, bei denen es nicht möglich war, eine Aussage über die Zusammensetzung der entstandenen Verbindungen zu treffen. Die Umsetzungen mit Salzen schwach koordinierender Anionen sollten kationische Chloroverbindungen des Typs $[\text{RuL}_4\text{Cl}]^+$ hervorbringen. Diese Komplexfragmente sind bislang wenig und im Falle des Rutheniums überhaupt nicht untersucht. Da Chloroliganden andere elektronische Eigenschaften als Hydridoliganden besitzen, sollten die Verbindungen auch andere Reaktivitäten aufweisen. In fast allen Fällen konnte keine Reaktion beobachtet werden, was vermutlich auf die schlechte Löslichkeit von **25** zurückzuführen ist. Bei Umsetzung von **25** mit

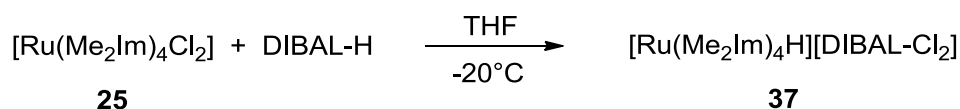
[AgPF₆] in Dichlormethan konnte aus der Mutterlauge ein Einkristall isoliert werden. Das erhaltene Produkt konnte mittels Röntgendiffraktometrie als [Ru³⁺(Me₂Im)₄Cl₂][PF₆] identifiziert werden. Die vorläufige Kristallstruktur weist die selbe Geometrie wie Verbindung **25** auf (vgl. Abbildung 27). Auf Grund der höheren Oxidationsstufe am Rutheniumatom ergeben sich, im Vergleich zu [Ru²⁺(Me₂Im)₄Cl₂] **25**, leicht verkürzte Abstände zu den NHC- ($\Delta = 0.014 \text{ \AA}$) und den Chloroliganden ($\Delta = 0.133 \text{ \AA}$). Der Verlauf der Reaktion (Oxidation von Ru²⁺ zu Ru³⁺) lässt sich vermutlich auf das Redoxpotential von Ag⁺/Ag⁰ in CH₂Cl₂ zurückführen.

Gleichzeitig zu den eigenen durchgeführten Untersuchungen wurde von der Arbeitsgruppe um *Wolf* eine Hydrierung der zu **25** analogen Verbindung [Ru(Me₂ImMe₂)₄Cl₂] publiziert.^[172] Hierbei wird durch die Reaktion mit LiAlH₄ der Di-Hydridokomplex [Ru(Me₂ImMe₂)₄H₂] erhalten. Des Weiteren konnte der Mono-Hydridokomplex [Ru(Me₂ImMe₂)₄H][BEt₄] durch die Umsetzung mit LiBEt₃H dargestellt werden (siehe Schema 40).



Schema 40: Reaktion von [Ru(Me₂ImMe₂)₄Cl₂] mit Hydridreagenzien.

Mit der Reaktionsführung analog zur Literatur konnte bei der Umsetzung von **25** mit LiAlH₄ und LiBEt₃H kein einheitliches Produkt isoliert oder charakterisiert werden. Die Synthese eines Mono-Hydridokomplexes [Ru(Me₂Im)₄H][DIBAL-Cl₂] (DIBAL = Di-*iso*-butylaluminium) **37** gelang letztlich aus der Reaktion von **25** mit DIBAL-H in THF (siehe Schema 41).



Schema 41: Reaktion von **25** mit DIBAL-H.

Die Verbindung ist stark hydrolyse- und oxidationsempfindlich und kann in Ausbeuten von 70 % isoliert werden. Im ¹H-NMR-Spektrum wird bei einer chemischen Verschiebung von -39.45 ppm die Resonanz des hydridischen Wasserstoffatoms detektiert. Für die Methylgruppen sowie das Rückgrat des NHC-Liganden beobachtet man vier Singulets bei 2.72, 3.14, 6.21 und 6.28 ppm. Die *iso*-Butylgruppen des Gegenions liefern zwei Dubletts für die Methylen- beziehungsweise für die Methyleinheiten bei 0.78 und 1.52 ppm. Des Weiteren wird ein Multipllett bei 2.64 ppm für die beiden Methinprotonen des [DIBAL-Cl₂] beobachtet.

Das Carbenkohlenstoffatom wird im ^{13}C -NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von 202.1 ppm detektiert.

Das IR-Spektrum von Verbindung **37** zeigt bei 2079 cm^{-1} eine schwache Bande für die Ru-H-Streckschwingung. Im oben erwähnten Komplex $[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{ImMe}_2)_4\text{H}][\text{BET}_4]$ lässt sich die entsprechende Bande bei 2081 cm^{-1} detektieren. In Abbildung 42: ist das Ergebnis der Einkristall-Strukturanalyse von **37** abgebildet. Geeignete Kristalle konnten aus einer gesättigten Lösung der Verbindung in THF bei -20 °C erhalten werden.

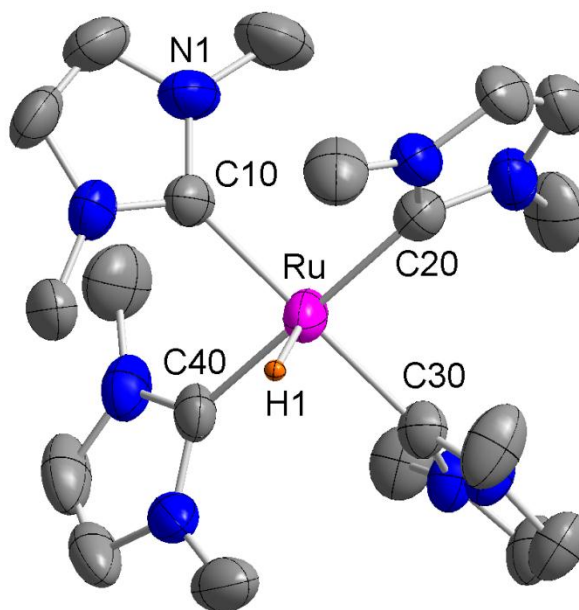
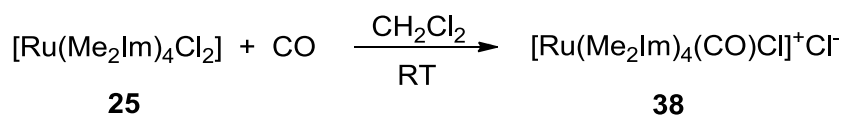


Abbildung 42: Molekülstruktur des kationischen Komplexfragmentes $[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})_4\text{H}]^+$ in $[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})_4\text{H}][\text{DIBAL-Cl}_2]$ **37** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Außer dem Hydridoliganden wurden die Wasserstoffatome und das Gegenion $[\text{DIBAL-Cl}_2]^-$ aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$]: Ru-H1 1.6629(588), Ru-C10 2.0780(74), Ru-C20 2.0741(72), Ru-C30 2.0727(66), Ru-C40 2.0711(69); C10-Ru-H1 89.812(2011), C10-Ru-C20 90.215(281), C10-Ru-C30 179.483(264), C10-Ru-C40 90.155(269), C20-Ru-H1 93.996(2010), C20-Ru-C30 89.482(261), C20-Ru-C40 176.036(278), C30-Ru-H1 90.626(2011), C30-Ru-C40 90.119(245), C40-Ru-H1 89.952(2007).

Verbindung **37** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit jeweils vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Analog zur isostrukturellen Verbindung $[\text{Ru}(\text{iPr}_2\text{Im})_4\text{H}]^+\text{Cl}^-$ **35** befindet sich das Rutheniumatom in einer quadratisch pyramidalen Anordnung, wobei sich der Hydridoligand in apicaler Position befindet. Neben den etwas verkürzten Ru-C_{Carben}-Bindungsabständen (0.01-0.02 Å) findet man einen Ru-H-Abstand von 1.663 Å, wobei darauf hingewiesen werden muss, dass die Lokalisierung von Wasserstoffatomen mittels Röntgendiffraktometrie generell problematisch ist.

Wie bereits diskutiert, ist Verbindung **25** nahezu unlöslich in Dichlormethan und in anderen organischen Lösemitteln wie beispielsweise Toluol oder THF (vgl. Abschnitt 3.3.1). Bei der Verwendung von Dichlormethan können Hydrierungsreagenzien wie [DIBALH] nicht verwendet werden, da diese sofort mit dem Lösemittel reagieren würden. Ebenfalls als problematisch hat sich die Verwendung von Silbersalzen wie [AgPF₆] herausgestellt, da diese ein hohes Redoxpotential besitzen und somit unter Umständen die Oxidation des Rutheniumatoms zur Folge haben.^[210] Daher wurde versucht die Verbindung **25** mit Kohlenmonoxid in Dichlormethan zur Reaktion zu bringen, da dies zunächst keine Nebenreaktionen mit dem Lösemittel zur Folge haben sollte und keinen Elektronenakzeptor für mögliche Redoxreaktionen darstellt. Als Produkt dieser Reaktion konnte der Komplex [Ru(Me₂Im)₄(CO)Cl]⁺Cl⁻ **38** isoliert und charakterisiert werden (siehe Schema 42).



Schema 42: Reaktion von **25** mit CO.

Die Methylsubstituenten der NHC-Liganden ergeben im ¹H-NMR-Spektrum zwei Singulets bei 3.32 und 3.43 ppm. Für die Wasserstoffatome des Rückgrates lassen sich zwei Dubletts bei 7.00 und 7.12 ppm beobachten. Im ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung werden die Resonanzen des Carben- sowie des Kohlenstoffatoms des CO-Liganden bei 181.9 beziehungsweise 206.1 ppm detektiert. Im IR-Spektrum der Verbindung konnte eine starke Bande bei 1894 cm⁻¹ für die CO-Streckschwingung beobachtet werden. Aus einer gesättigten Lösung von **38** in Dichlormethan bei Raumtemperatur erhaltene Einkristalle konnten mittels Röntgendiffraktometrie untersucht werden. Das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse ist in Abbildung 43 dargestellt. Die Verbindung **38** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Ccca mit 16 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Rutheniumatom befindet sich in einer oktaedrischen Koordinationssphäre umgeben von vier NHC-, einem Chloro- und einem CO-Liganden. Dabei stehen die beiden letzteren Liganden in *trans*-ständiger Position zueinander.

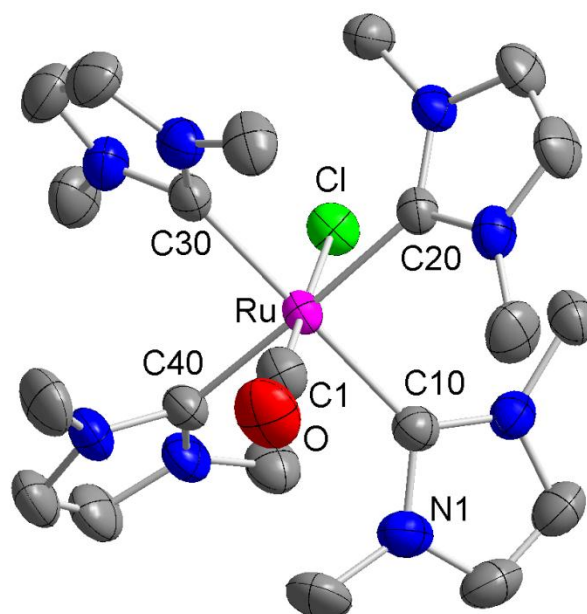
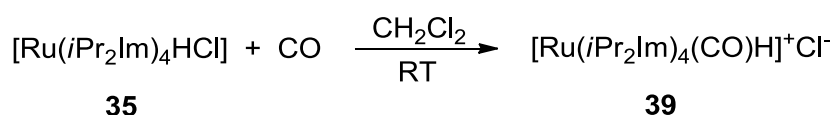


Abbildung 43: Molekülstruktur des kationischen Komplexfragments $[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})_4(\text{CO})\text{Cl}]^+$ **38** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome, das Chlorid-Gegenion und die drei Lösemittelmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru-C1 1.8124(30), Ru-Cl 2.5293(8), Ru-C10 2.1445(26), Ru-C20 2.1183(23), Ru-C30 2.1239(26), Ru-C40 2.1340(23); C1-Ru-C10 90.230(121), C1-Ru-C20 92.580(123), C1-Ru-C30 90.441(118), C1-Ru-C40 90.968(123), C1-Ru-Cl 178.824(98), C10-Ru-C20 92.581(91), C10-Ru-C30 179.229(97), C10-Ru-C40 88.764(91), C10-Ru-Cl 88.624(74), C20-Ru-C30 87.764(91), C20-Ru-C40 176.221(87), C20-Ru-Cl 87.735(69), C30-Ru-C40 90.905(91), C30-Ru-Cl 90.703(69), C40-Ru-Cl 88.743(69).

In einer analogen Reaktionsführung wurde die Verbindung $[\text{Ru}(i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{CO})\text{H}]\text{Cl}$ **39** dargestellt (siehe Schema 43). Im ^1H -NMR-Spektrum ist das Singulett des Hydridsignals um fast 45 ppm tieffeld-verschoben und wird bei 3.36 ppm gefunden. Die Methylgruppen des NHC-Liganden ergeben vier Dubletts bei 0.55, 0.78, 1.25 und 1.40 ppm. Des Weiteren beobachtet man für die die Methineinheiten zwei Septetts bei 5.14 und 5.56 ppm und zwei Dubletts für die Wasserstoffatome des Rückgrats bei 7.02 und 7.04 ppm. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **39** werden die Signale für die Resonanzen der Kohlenstoffatome der NHC- und des CO-Liganden bei 181.9 und 206.1 ppm detektiert.



Schema 43: Reaktion von **35** mit CO.

Das IR-Spektrum zeigt eine starke Bande bei 1887 cm^{-1} für die CO-Streckschwingung, was im Vergleich zu **38** ein wenig zu höheren Wellenzahlen verschoben ist ($\Delta\nu = 7\text{ cm}^{-1}$). Die Ursache hierfür ist womöglich in dem stärkeren *trans*-Effekt des Hydridoliganden von **39** im Vergleich zum Chloroliganden von **38** zu finden.

Weitergehend zeigt Verbindung **35** eine hohe Reaktivität gegenüber kleiner Moleküle wie beispielsweise O_2 , N_2 und H_2 . Aufgrund der Geometrie dieses Komplexes wurde die Bildung von kationischen Spezies des Typs $[\text{Ru}(\text{L})_4\text{H}(\eta^2\text{-O}_2)]^+$, $[\text{Ru}(\text{L})_4\text{H}(\eta^1\text{-N}_2)]^+$ und $[\text{Ru}(\text{L})_4\text{H}(\eta^2\text{-H}_2)]^+$ angenommen. In den eigens durchgeführten Untersuchungen wurden mittels Röntgendiffraktometrie vorläufige Kristallstrukturen angefertigt, durch welche die postulierten Spezies bestätigt wurden. Parallel zu diesen ersten Erkenntnissen veröffentlichten binnen kürzester Zeit die beiden Arbeitsgruppen von *Whittlesey* und *Wolf* Ergebnisse zur Synthese und Reaktivität von isostrukturellen Verbindungen $[\text{Ru}(\text{L})_4\text{H}][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$ ($\text{L} = \text{Me}_2\text{ImMe}_2$, Et_2ImMe_2 , $i\text{Pr}_2\text{ImMe}_2$, $\text{BAR}^{\text{F}}_4 = \text{B}(\text{C}_8\text{H}_3\text{F}_6)_4$) beziehungsweise $[\text{Ru}(\text{L})_4\text{Cl}_2]$ ($\text{L} = \text{Me}_2\text{ImMe}_2$).^[172, 174, 186] Dabei wurden von *Whittlesey et al.* ausführlich die Reaktivität dieser Verbindungen bezüglich der Umsetzungen mit O_2 , N_2 und H_2 beschrieben. Es wurde gezeigt, dass die Fähigkeit der 16-Elektronen-Ru-NHC-Spezies kleine Gas-Moleküle zu binden von den Substituenten der NHC-Liganden abhängig ist. Neben den beobachteten reversiblen Koordinationsprozessen von O_2 , N_2 und H_2 an das Rutheniumatom konnten die einzelnen Verbindungen gezielt isoliert und charakterisiert werden. Vor diesem Hintergrund wurden diesbezüglich die eigenen experimentellen Arbeiten eingestellt und die angestrebten Untersuchungen nicht weiter verfolgt.

3.4. NHC-Eisen-Verbindungen

Viele der bislang entwickelten katalytischen Verfahren benutzen Edelmetalle wie Ruthenium, Rhodium, Iridium, Palladium oder Platin - Metalle die relativ selten und teuer sind. Das begrenzte Vorkommen dieser Metalle, deren hoher Preis und deren Toxizität lösten eine Suche nach ökonomischeren und umweltfreundlicheren Alternativen aus.^[211] Es gibt ein zunehmendes Interesse in der Katalyse durch den Einsatz von Verbindungen der häufigeren (und damit meist günstigeren) 3d-Metalle, wie Eisen oder Kobalt, umweltverträglichere und nachhaltige Katalysatoren zu entwickeln. Elemente wie Eisen und Kobalt sind Bestandteile biologischer Systeme und diverse Metallproteine mit Eisen- oder Kobaltzentren sind am Metabolismus beteiligt, transportieren kleine Moleküle oder bewirken Elektronentransferreaktionen. Das Interesse an Kobalt- und vor allem auch an Eisenverbindungen für den Einsatz in der Katalyse und der organischen Synthese stieg deshalb in den letzten Jahren erheblich an.

NHC-stabilisierte Eisenkomplexe

In den letzten Jahren haben sich Untersuchungen zu Eisen-katalysierten Transformationen zu einem wichtigen und anspruchsvollen Forschungsgebiet entwickelt, das bezüglich der Wirtschaftlichkeit und der Nachhaltigkeit gute Perspektiven bietet.^[212-224] Vor allem auch niedervalente Eisenkatalysatoren haben dabei ein großes Potenzial, allerdings ist eine Charakterisierung von definierten Katalysatoren unabdingbar, um mehr Informationen über mechanistische Abläufe zu erhalten und die Anwendungsbreite zu vergrößern.^[225-234] Obwohl Eisenkomplexe ein großes Potential in der organischen Synthese und der Katalyse zeigen, gibt es bis heute nur wenige literaturbekannte Beispiele, die sich mit dem Einsatz NHC-stabilsierter Eisen-Komplexen sowohl in der Katalyse als auch in stöchiometrischen Reaktionen befassen.^[235-237] Zu den wenigen Beispielen gehören Kreuzkupplungsreaktionen, die katalytische Borylierung von Aromaten, Hydrosilylierungs- und Polymerisationsreaktionen.

Speziell bei C-C-Knüpfungen durch Kreuzkupplungsreaktionen zeigen Eisen-basierte Katalysatoren vielversprechende Ergebnisse.^[212-223, 238-240] In den meisten Fällen bestehen die verwendeten Vorläufer der Katalysatoren aus einfachen Salzen bzw. einfachen Eisen(II)- oder Eisen(III)-Koordinationsverbindungen. In der Literatur sind nur wenige Beispiele bekannt, bei denen systematisch NHC-Liganden an katalytisch aktive Eisenzentren zur Feinabstimmung eingeführt wurden. Im Jahre 2006 zeigten *Bedford et al.*, dass NHCs effiziente Liganden in der $[\text{FeCl}_3]$ -katalysierten *Kumada-Corriu*-Kreuzkupplung primärer und

sekundärer Alkylhalogenide mit 4-Tolyl-Magnesiumbromid darstellen.^[241] Für die Reaktion von Aryl-Magnesiumbromiden mit Arylchloriden berichteten *Nakamura* und Mitarbeiter ebenfalls eine bemerkenswerte Aktivität von NHCs in der Eisen vermittelten Kreuzkupplung.^[242-243] Danach lassen sich mit einem System aus $[\text{FeF}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ und einem Imidazoliumchlorid bei geringer Katalysatorenbeladung (3-5 mol%) sowohl bei elektronenarmen als auch bei elektronenreichen Arylchloriden gute bis sehr gute Ausbeuten erzielen.^[242-243] *Shirakawa, Hayashi* und Mitarbeitern gelang es C-C-Bindungen durch Carbometallierungsreaktionen zu knüpfen. Hierbei wurde eine Serie von Aryl-Magnesiumbromiden mit Aryl- bzw. Alkylacetylenen in Gegenwart von $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ (acac = acetylacetonato) und Dipp_2Im gekuppelt.^[244] Über den Mechanismus der Reaktion konnte nur spekuliert werden. *Sun et al* setzten mit $[\text{Dipp}_2\text{ImH}]^+[\text{Fe}(\text{Dipp}_2\text{Im})\text{Br}_3]^-$ einen isolierten Vorläufer ein, der sehr hohe Aktivität in der Kreuzkupplung von 4-Tolyl-Magnesiumbromid mit Cyclohexylbromid aufweist.^[245]

Im Vergleich zu diesen Anwendungen sind grundlegende koordinationschemische Reaktionen an NHC-stabilisierten Eisenkomplexen schlecht untersucht. *Lappert* und Mitarbeiter berichteten bereits 1977 über Eisen-Komplexe von Imidazolidin-2-ylidenen (= L) wie $[\text{LFe}(\text{CO})_4]$, *trans*- $[\text{L}_2\text{Fe}(\text{CO})_3]$, $[\text{L}_2\text{Fe}(\text{NO})_2]$ und Derivaten dieser Verbindungen, welche aus der Umsetzung des entsprechenden „Wanzlick-Dimeren“ mit Eisenpentacarbonyl oder $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2]$ unter CO-Substitution hervorgehen.^[246] Auf diese Arbeiten aufbauend stellte *Darensbourgh et al.* jüngst verschiedene NHC-stabilisierte Carbonyl-, Dinitrosyl- und Trinitrosyl-Eisenkomplexe und Derivate vor und untersuchten deren Eigenschaften beispielsweise in der Freisetzung von NO („NO-releasing molecules“).^[247-249] Aus dem gleichen Arbeitskreis,^[250] wie auch aus anderen Gruppen,^[251-252] stammen Untersuchungen an NHC-stabilisierten di- und polynuklearen Eisenkomplexen als Modelle für Hydrogenasen oder Eisen-Schwefel-Redoxcluster.

Schon frühzeitig konnte gezeigt werden, dass Eisen(II)-Komplexe des Typs $[\text{Fe}(\text{NHC})_2\text{X}_2]$ (X = Cl, Br) (NHC = 1,3-Di-*iso*-propyl-4,5-dimethyl-imidazolin-2-yliden) effiziente Katalysatoren für die radikalische Atomtransfer-Polymerisation (ATRP) von Styrol und Methylmethacrylat sind.^[253] Diese Verbindungsklasse wurde aus der Reaktion des Eisendihalogenids mit dem NHC in guten Ausbeuten dargestellt. Die hohe Lewis-Basizität der NHC-Liganden reduziert dabei das Redoxpotential der Eisen(II)zentren, wodurch die Halogenabstraktion der inaktiven Polymerkette erleichtert wird. Die NHC-Liganden stabilisieren darüber hinaus vermutlich eine intermediär auftretende, nicht näher charakterisierte Eisen(III)spezies, wodurch der schnelle Halogenaustausch zwischen der inaktiven und aktiven Polymerkette erleichtert wird. Jüngste Arbeiten von *Deng* und Mitarbeitern^[254] zeigen, dass Komplexe des Typs $[\text{Fe}(\text{NHC})_2\text{Cl}_2]$ (NHC = 1,3-Diethyl-4,5-

dimethyl-imidazolin-2-yliden; 1,3-Di-*iso*-propyl-4,5-dimethyl-imidazolin-2-yliden) durch die Umsetzungen mit Organolithium-Verbindungen wie LiMe, LiCH₂(SiMe₃) oder LiMes alkylierbar sind, teilweise aber zu Nebenreaktionen neigen. Beobachtet werden konnte zum einen die Abspaltung eines der stabilisierenden NHC-Liganden und zum anderen die Spaltung eines der Substituenten am NHC-Stickstoffatom unter Ausbildung dinuklearer Komplexe. Verbindungen des Typs [Fe(NHC₂)Cl₂] mit chelatisierenden Carbenen NHC₂ wurden jüngst von den Arbeitsgruppen um Meyer und Ingleson in zwei unabhängigen Publikationen vorgestellt.^[255-256] Ausgehend von [Fe{N(SiMe₃)₂}]₂ bzw. dem Basen-Addukt [Fe{N(SiMe₃)₂}(THF)] und dem entsprechenden Imidazoliumsalz wurden Komplexe des Typs [Fe(NHC₂)X₂] bzw. [Fe(NHC₂)₂]²⁺2X⁻ synthetisiert und teilweise strukturell charakterisiert. In Abhängigkeit von der Natur der Brücken des chelatisierenden Dicarbens treten Verbindungen [Fe(NHC₂)₂]²⁺2X⁻ hierbei als schwer abzutrennende Verunreinigungen auf. Über die Reaktion von [Fe{N(SiMe₃)₂}] mit verschiedenen Azoliumchloriden unter Ausbildung von Komplexen mit nicht-chelatisierenden Liganden [Fe(NHC)₂Cl₂], [Fe(NHC){N(SiMe₃)₂}Cl] bzw. [NHC-H]⁺[Fe{N(SiMe₃)₂}Cl]⁻ berichten Danopoulos und Mitarbeiter in einer sehr aktuellen Publikation.^[257] Layfield *et al.* konnten darüber hinaus jüngst zeigen, dass aus der Reaktion von [Fe{N(SiMe₃)₂}] mit den NHCs, Mes₂Im und Dipp₂Im, Addukte vom Typ [Fe(NHC)(N(SiMe₃)₂)₂] zugänglich sind.^[258] DFT Berechnungen an diesen Verbindungen belegen einerseits, dass die Fe-C Bindung eine reine σ-Bindung ist und π-Rückbindungsanteil keine Rolle spielen, andererseits, dass diese Bindung verhältnismäßig schwach ist und dass die Dissoziationsenergie mit zunehmenden sterischen Anspruch des NHCs beträchtlich abnimmt. Die Tatsache, dass die Bindung insbesondere sterisch anspruchsvoller NHCs zu einigen elektronenreichen 3d-Übergangsmetallen relativ schwach ist und solche Carbene ggf. nur reversibel koordinieren können, wurde von Grubbs und Mitarbeitern genutzt, um [Fe(COT)₂] (COT = *cyclo*-Octatetraen) mit Hilfe eines monodentaten NHC katalytisch zu oligomerisieren.^[259-261] Erst bei Einsatz des sterisch wenig anspruchsvollen Carbens N,N-bis(di-*iso*-propyl)aminocyclopropenyliden (BAC) konnte eine Oligomerisierung des Eduktes unterdrückt werden und die mononukleare Verbindungen [Fe(BAC)(cot)₂] bzw. [Fe(BAC)₂(cot)] isoliert werden.^[260]

Die Darstellung von Komplexen mit drei NHC-Liganden in der Koordinationssphäre des Eisens sind durch den Einsatz tripodaler Liganden möglich, wie die Gruppen um Smith^[262-269] und Meyer^[270-271] zeigen konnten. Unter Verwendung der Scorpionatliganden TIMEN^{aryl} bzw. PhB(RIm)₃ (R = *t*Bu, Mes) wurden Fe(II) Komplexe wie [(TIMEN^{aryl})FeCl]Cl, [(TIMEN^{aryl})Fe](BF₄)₂ und [PhB(RIm)₃FeX] (X = Cl, Br) isoliert. Ausgehend von [PhB(MesIm)₃FeCl] oder [(TIMEN^{aryl})FeCl]Cl wurden die Eisen(IV)nitride [(TIMEN^{aryl})Fe≡N]BPh₄^[270] bzw. [PhB(RIm)₃Fe≡N]^[263] synthetisiert. Die Reaktion von

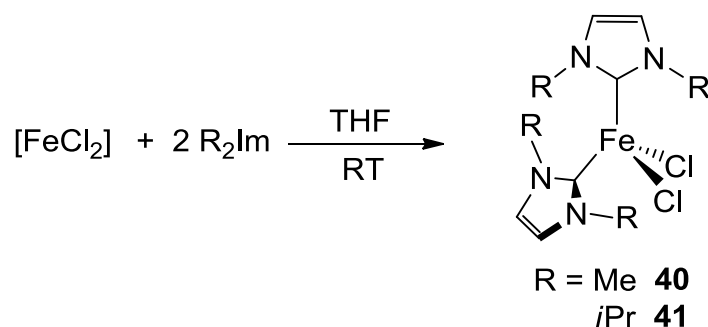
[PhB(*t*Bulm)₃Fe≡N] mit PPh₃ bzw. CN*t*Bu lieferte unter Stickstoffatom-Transfer auf das Phosphan bzw. das Isonitril den Phosphaniminatokomplex [PhB(*t*Bulm)₃Fe-N=PPh₃] bzw. den Carbodiimidokomplex [PhB(*t*Bulm)₃Fe-N=C=N*t*Bu]. Die Reaktion von [PhB(MesIm)₃FeN] mit geeigneten Wasserstoffatom-Donoren (TEMPO-H) führt zur Bildung von Ammoniak. Ebenso war es möglich durch Oxidation den Eisen(V)komplex [PhB(*t*Bulm)₃Fe≡N]⁺[B(3,5-(CF₃)₂C₆H₃)₄]⁻ zu isolieren und zu charakterisieren.

In jüngster Zeit wurden einige wenige Arbeiten veröffentlicht, welche den Einsatz NHC-stabilsierter Eisenkomplexe in der Hydrosilylierung von Aldehyden und Ketonen beschreiben.^[272-276] Hierbei kommen meist Halbsandwichkomplexe des Typs [(*η*⁵-C₅R₅)Fe(NHC)LL'] (NHC = *i*Pr₂Im, Mes₂Im, Dipp₂Im; L = CO; L' = CO, I, Cl)^[272-279] zum Einsatz, die auch bereits isoliert und charakterisiert werden konnten. *Darcel* und Mitarbeitern ist es dabei gelungen, ohne die Verwendung von Lösemitteln katalytisch Benzaldehyd bzw. Acetophenon mit PhSiH₃ zu hydrosilylieren.^[273-276] In Abhängigkeit von der Natur des eingesetzten NHC-Liganden verlaufen die Reaktionen in mäßigen bis sehr guten Ausbeuten. Die Arbeitsgruppe um *Adolfsson* führte ebenfalls entsprechende Experimente durch, wobei in diesem Falle die katalytisch aktive Eisenspezies *in situ* aus Eisen(II)acetat, dem Imidazoliumsalz und einer Hilfsbase generiert wurde.^[280] Diese Art der Hydrosilylierung weist eine hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen auf und lieferte letztlich eine chemoselektive Reduktion an Substraten, die mehr als eine reduzierbare Gruppe beinhalten. Der Arbeitsgruppe um *Gois* gelang es jüngst mittels einer NHC/[Fe(OTf)₂]-katalytischen, aerob-oxidativen Veresterung Aldehyde mit Phenolen zu Estern zu kuppeln.^[281-282] Für diese Reaktion wird momentan ein kooperativer Mechanismus diskutiert, nach dem das NHC für die Aktivierung des Aldehyds und die Eisenverbindung für die Oxidation verantwortlich ist. *Tatsumi* und Mitarbeiter^[283-284] beschrieben eine Reihe von Verbindungen des Typs [(*η*⁵-C₅Me₅)Fe(NHC)R] (NHC = 1,3-Di-*iso*-propyl-4,5-dimethyl-imidazolin-2-yliden; 1,3-Dimesityl-imidazolin-2-yliden; R = Me, Ph), welche intramolekulare Cyclometallierungsreaktionen eingehen und in intermolekularen Reaktionen C-H-Bindungen von Thiophenen, Furanen und Pyridinen aktivieren. Diese C-H-Aktivierung konnte auf die katalytische dehydrogenative Kupplung von Furanen und Thiophenen mit Pinakolboran in Gegenwart von *tert*-Butylethylen angewendet werden.

3.5. Reaktionsverhalten von FeCl_2 gegenüber alkyl-substituierten NHC's

Untersuchungen der eigenen Arbeitsgruppe zeigten bislang, dass sich das Metallfragment $[\text{Ni}^0(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$ hervorragend zur Aktivierung von C-X-Bindungen (X = F, Cl, Br) eignet.^[153, 157-161] Da es im Gegensatz zur Chemie des Nickels bislang keine geeigneten Startmaterialien des nullwertigen Eisens gibt, zielten bislang die durchgeführten Reaktionen auf Synthesen von Komplexen des Typs $[\text{L}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{X}_2]$ (L = iPr_2Im , X = Cl) und deren Reduktion zu Komplexfragmenten des Typs $[\text{L}_2\text{Fe}^0]$ ab.^[285] Der Dihalogenkomplex $[\text{FeCl}_2]$ beziehungsweise dessen basenstabilisierte Addukte stellte sich als geeignete Ausgangsverbindung für diese Untersuchungen heraus. Die erste Verbindung dieses Typs $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{ImMe}_2)_2\text{Cl}_2]$ wurde 2000 von *Louie* und *Grubbs* publiziert.^[253] Ausgehend von diesen Komplexen veröffentlichten *Deng* und Mitarbeiter verschiedene Untersuchungen zur Alkylierungs- und C-N-Bindungsspaltungs-Reaktionen.^[254]

Aufgrund der simplen Synthese und guten Ausbeuten von $[\text{FeL}_2\text{X}_2]$, stellt diese Verbindungsklasse ein geeignetes Edukt für weitere Untersuchungen dar. Ausgehend von kommerziell erhältlichen $[\text{FeCl}_2]$ lassen sich in stöchiometrischen Umsetzungen mit *N*-Heterozyklischen-Carbenen die entsprechenden Komplexe in guten Ausbeuten darstellen (siehe Schema 44).



Schema 44: Reaktion von $[\text{FeCl}_2]$ mit iPr_2Im und Me_2Im .

Da es sich hierbei um paramagnetische Eisen(II)-Verbindungen handelt, konnten keine interpretierbaren NMR-Spektren aufgenommen werden. Die Charakterisierung erfolgte im Allgemeinen durch Elementaranalyse und IR-Spektroskopie. Zur Aufklärung der Molekülstruktur von **40** wurde versucht Einkristalle dieser Substanz zu erhalten. Dies gelang durch Abkühlen einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung von $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{Im})\text{Cl}_2]$ in THF auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$, wobei sich farblose zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle bildeten. In Abbildung

44 ist die Molekülstruktur von **40** im Festkörper abgebildet. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcn* mit einem halben Molekül und einem Lösemittelmolekül THF in der asymmetrischen Einheit. Das zentrale Eisenatom ist verzerrt tetraedrisch von zwei NHC- und zwei Chloroliganden koordiniert. Der Bindungsabstand Fe-C1 ist mit 2.111 Å um circa 0.220 Å länger als in dem isostrukturellen Komplex $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{ImMe}_2)_2\text{Cl}_2]$,^[253] was sich auf die unterschiedlichen elektronischen- beziehungsweise sterischen Eigenschaften der eingesetzten NHC-Liganden zurückführen lässt. Auch die Fe-Cl-Bindungsabstände sind ebenfalls 0.08 Å länger als in der analogen Verbindung. Die Winkel liegen zwischen 99.5° und 115.6° und stimmen mit den publizierten Ergebnissen von $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{ImMe}_2)_2\text{Cl}_2]$ überein.

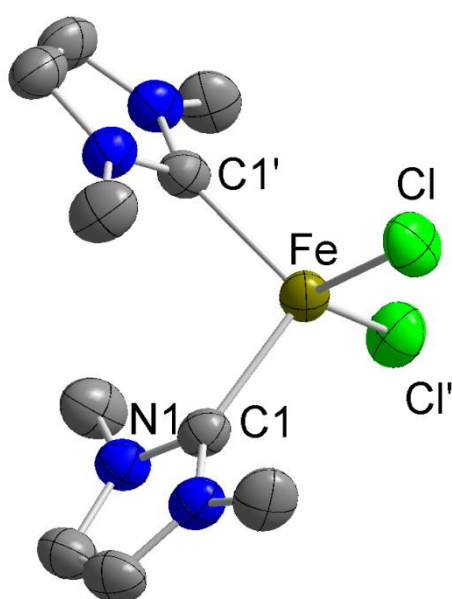


Abbildung 44: Molekülstruktur von $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{Im})_2\text{Cl}_2]$ **40** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome und das THF-Molekül wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe-C1 2.1112(38), Fe-Cl 2.2890(13); C1-Fe-C1' 99.502(136), C1-Fe-Cl 115.551(110), C1-Fe-Cl' 105.200(102).

Die Verbindung $[\text{Fe}(\textit{iPr}_2\text{Im})_2\text{Cl}_2]$ **41** wurde ebenfalls mittels Elementaranalyse und IR-Spektroskopie charakterisiert. Die Molekülstruktur von **41** ist bereits länger im Arbeitskreis bekannt und steht im Einklang mit dem obigen Ergebnis von **40**. Ferner konnte aus der Mutterlauge von **41** nach drei Tagen bei Raumtemperatur ein Einkristall entnommen werden und mittels Röntgendiffraktometrie untersucht werden. Das Ergebnis der Strukturanalyse ist in Abbildung 45 zu sehen und stellt vermutlich ein Nebenprodukt aus der Synthese von **41** dar. Hierbei kommt es zur Bildung eines anionischen Komplexfragmentes $[\text{Fe}(\textit{iPr}_2\text{Im})\text{Cl}_3]$, welches durch das Imidazolium-Kation $\textit{iPr}_2\text{ImH}^+$ stabilisiert wird. Die Verbindung $[\text{Fe}(\textit{iPr}_2\text{Im})\text{Cl}_3][\textit{iPr}_2\text{ImH}]$ **42** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit einer

Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit. Die Molekülstruktur zeigt eine verzerrt tetraedrische Koordination des Eisenatoms durch drei Chloratome und einen NHC-Liganden. Der Abstand Fe-C1 beträgt 2.119 Å und steht im Einklang mit den bereits diskutierten Ergebnissen der Strukturanalyse von **40**. Mit einer Länge von 2.305 bis 2.323 Å liegen die Bindungslängen der Chloroliganden zum Eisenatom im erwarteten Bereich für basenstabilisierte $[\text{FeCl}_3]^-$ -Anionen.^[286] Formal entsteht der Komplex **42** aus der Reaktion von $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})\text{Cl}_2]$ **41** mit einem Äquivalent HCl. Der Reaktionsmechanismus beziehungsweise die Herkunft des Chlorwasserstoffs wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht weiter untersucht.

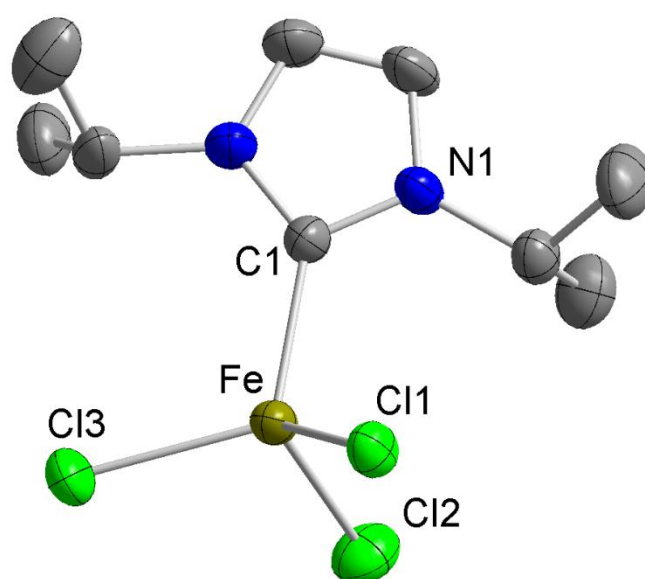
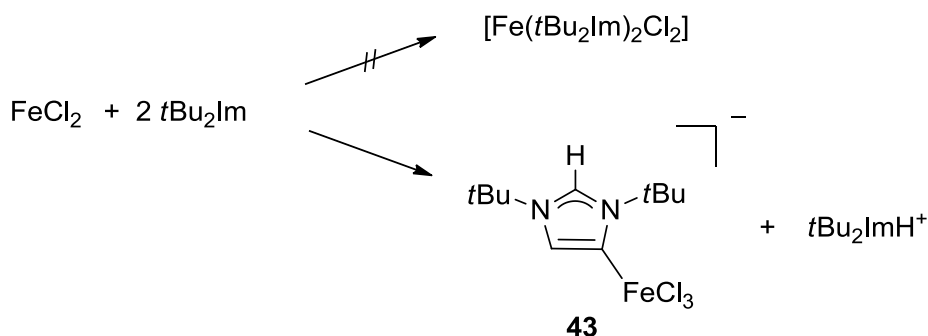


Abbildung 45: Molekülstruktur des anionischen Komplexfragments $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Cl}_3]^-$ in $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})\text{Cl}_3][i\text{Pr}_2\text{ImH}]$ **42** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome und das Gegenion $i\text{Pr}_2\text{ImH}^+$ wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe-C1 2.1192(44), Fe-Cl1 2.3231(14), Fe-Cl2 2.3052(19), Fe-Cl3 2.3128(15); C1-Fe-Cl1 105.930(140), C1-Fe-Cl2 109.931(128), C1-Fe-Cl3 113.798(139), Cl1-Fe-Cl2 106.563(58), Cl1-Fe-Cl3 116.931(128), Cl2-Fe-Cl3 103.961(59).

In Analogie zur Synthese von **40** und **41** wurde versucht zwei Äquivalente 1,3-Di-*tert*-butylimidazolin-2-ylden ($t\text{Bu}_2\text{Im}$) mit FeCl_2 zur Reaktion zu bringen (siehe Schema 45). Statt der Bildung des gewünschten neutralen Komplexes $[\text{FeL}_2\text{Cl}_2]$ konnte die Entstehung des Metallsalzes $[\text{Fe}(t\text{Bu}_2\text{Im})^+\text{Cl}_3]^- t\text{Bu}_2\text{ImH}^+$ mittels Elementaranalyse und Röntgendiffraktometrie nachgewiesen werden.



Schema 45: Reaktion von FeCl_2 mit $t\text{Bu}_2\text{Im}$.

Hierbei kommt es entsprechend der Bildung von **42**, welches als Nebenprodukt bei der Synthese von **41** nachgewiesen werden konnte, zur Bildung des HCl-Adduktes der Verbindung $[\text{Fe}(t\text{Bu}_2\text{Im})_2\text{Cl}_2]$. Im Unterschied zur Verbindung **42** ist jedoch in **43** das *N*-Heterozyklische Carben nicht wie gewöhnlich über das Carben-Kohlenstoffatom (C1) sondern über das Rückgrat (C3) des Liganden an das Metallatom gebunden.

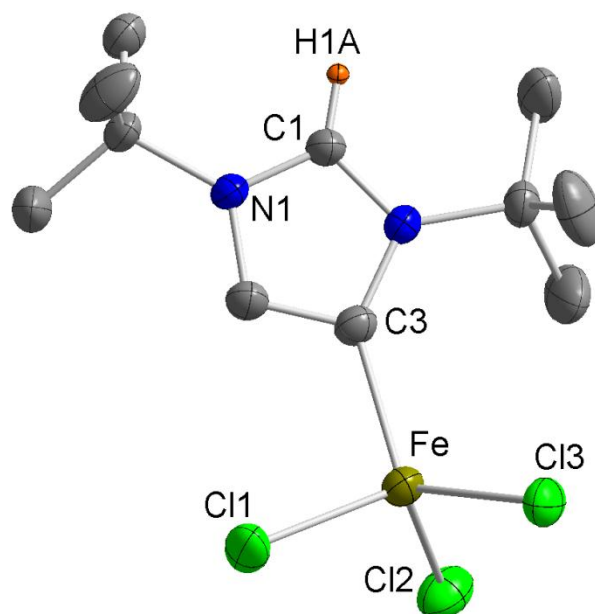


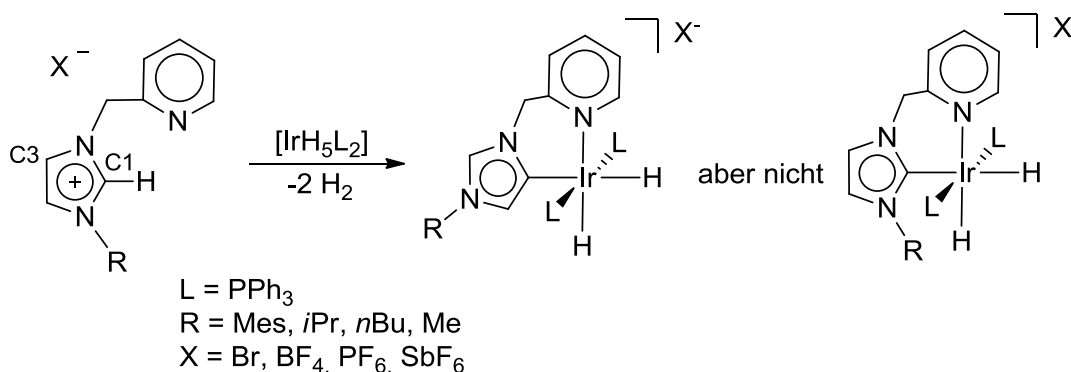
Abbildung 46: Molekülstruktur des anionischen Komplexfragments $[\text{Fe}(t\text{Bu}_2\text{Im})_2\text{Cl}_3]^-$ in $[\text{Fe}(t\text{Bu}_2\text{Im})_2\text{Cl}_3][t\text{Bu}_2\text{ImH}]$ **43** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome und das $t\text{Bu}_2\text{ImH}^+$ wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe-C3 2.1023(30), Fe-Cl1 2.3303(12), Fe-Cl2 2.3457(13), Fe-Cl3 2.3100(13); C1-Fe-Cl1 115.323(91), C1-Fe-Cl2 110.719(92), C1-Fe-Cl3 114.126(94), Cl1-Fe-Cl2 104.423(37), Cl1-Fe-Cl3 108.560(42), Cl2-Fe-Cl3 113.172(42).

In Abbildung 46 ist das anionische Komplexfragment $[\text{Fe}(t\text{Bu}_2\text{Im})\text{Cl}_3]^-$ **43** dargestellt. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit einer Formeleinheit in der

asymmetrischen Einheit. Das Eisenatom ist verzerrt tetraedrisch von drei Chloratomen und einem über das Rückgrat gebundenen NHC umgeben.

Die Bindungslängen und -winkel stehen im Einklang mit der Molekülstruktur von **42**. Der Abstand des Eisenatoms zum Rückgrat des NHC-Liganden (Fe-C3) beträgt 2.102 Å und ist somit nahezu identisch mit dem Fe-C1-Abstand von 2.119 Å in **42**.

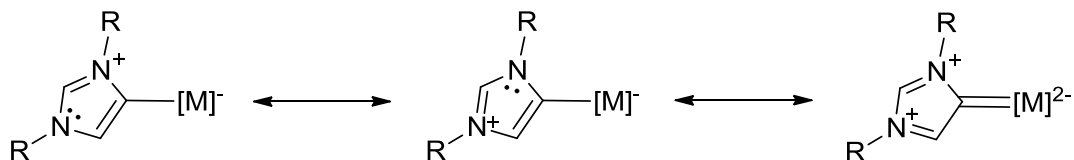
In der Literatur werden über das Rückgrat koordinierte NHC-Liganden als „abnormale“ NHC-Liganden bezeichnet. Es wurden verschiedenste Methoden entwickelt um die Komplexierung von solchen ungewöhnlichen NHC-Liganden zu ermöglichen. Einige dieser Methoden sind ähnlich zu den Synthesen von gewöhnlichen C1 gebundenen Imidazolin-2-yliden-Komplexen, während andere für diese spezielle Klasse an NHC-Liganden extra entwickelt worden sind. Die erste abnormale C3 Metallierung eines Imidazoliumsalzes wurde von *Crabtree et al.* im Jahre 2002 beobachtet (siehe Schema 46).^[287]



Schema 46: Reaktion eines Imidazoliumsalzes mit $[\text{IrH}_5(\text{PPh}_3)_3]$ und die beiden möglichen Reaktionsprodukte. Links: „abnormal“ über das C3 Atom gebundenes NHC. Rechts: „normales“ über das C1 Atom gebundene NHC.

Hierbei führte die Reaktion eines Pyridin funktionalisierten Imidazoliumsalzes mit dem Iridium-Polyhydrido-Komplex $[\text{IrH}_5(\text{PPh}_3)_2]$ zu dem entsprechendem Iridium(III)-Komplex, welcher durch ein „abnormal“ gebundenes NHC stabilisiert wird. Dabei wurde keine Isomerisierung zu dem vermeintlich stabileren „normalen“ über das C1-Kohlenstoffatom gebundenen NHC-Liganden beobachtet (siehe Schema 46). Dieses Ergebnis zeigte zum ersten Mal, dass bei der *in situ* Synthese von NHC-Komplexen aus Imidazoliumsalzen und Metall-Vorläufern nicht notwendigerweise das üblicherweise angenommene Produkt mit C1-koordiniertem NHC-Liganden entsteht. Mit diesem Wissensstand wurden in der Folgezeit viele Synthesen solcher Verbindungen publiziert.^[288-296] Die Darstellung dieser Verbindungen kann beispielsweise über Transmetallierung oder über C-X-Bindungsaktivierung ($X = \text{H}, \text{Alkyl}$) des freien NHC's realisiert werden.^[297] Für derartige Liganden ist es nicht möglich eine

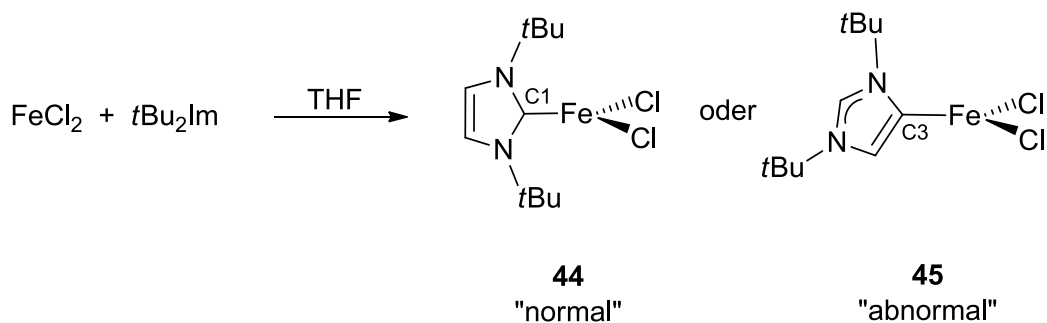
neutrale Valenz-Struktur zu schreiben, bei der das Metallatom formal eine π -Bindung mit dem NHC-Liganden ausbildet. Die positive Formalladung teilt sich zwischen den beiden Stickstoffatomen auf, während die negative Ladung auf das Metall und das Metallgebundene Kohlenstoffatom gerichtet ist (siehe Schema 47).



Schema 47: Mesomere Grenzstrukturen von „abnormal“ gebundenen NHC-Liganden.

Dennoch ist mit sechs verfügbaren π -Elektronen eine potenzielle Metall-Kohlenstoff- π -Wechselwirkung, bei der ein π^* -Molekülorbital des *N*-heterozyklischen Rings beteiligt ist, denkbar und kann nicht ausgeschlossen werden.^[298] Aus allen bisherigen Studien geht übereinstimmend hervor, dass Liganden dieses Typs stärkere σ -Donoren und schwächere π -Akzeptoren verglichen zu den Isomeren sind, in denen der NHC-Ligand „normal“ koordiniert ist. Derartige Komplexe weisen für das gebundene Kohlenstoffatom eine deutlich zu höherem Feld verschobene Resonanz im ^{13}C -NMR-Spektrum als entsprechende Imidazolin-2-yliden Verbindungen auf. Theoretische Berechnungen zu derartigen Bindungen ergaben, dass in allen untersuchten NHC-Komplexen diese Bindungen hohen ionischen Charakter aufweisen.^[298-302] Nur etwa ein Drittel der Bindungsenergie kann auf kovalente Wechselwirkungen zurückgeführt werden. Bei Isomeren in denen der NHC-Ligand „normal“ über das C1-Carbenkohlenstoffatom koordiniert, können ionische Bindungsanteile ausgeschlossen werden. Die genauen σ/π -Bindungs-Beiträge hängen von der Art des NHC-Liganden, der Coliganden und der elektronischen Konfiguration am Metallzentrum ab.

Der Reaktionsmechanismus der Bildung des Komplexanions $[\text{Fe}(\text{tBu}_2\text{Im})_2\text{Cl}_3]^-$ **43** konnte nicht weiter aufgeklärt werden. Um diese unerwünschte Reaktion zu umgehen, wurde FeCl_2 mit nur einem Äquivalent an Di-*tert*-butylimidazolin-2-yliden umgesetzt. Auf diese Weise konnte der Komplex $[(\text{tBu}_2\text{Im})\text{FeCl}_2]$ **44** in guten Ausbeuten erhalten werden (siehe Schema 48).



Schema 48: Reaktion von FeCl_2 mit einem Äquivalent $t\text{Bu}_2\text{Im}$.

Die chemische Zusammensetzung konnte mittels Elementaranalyse bestätigt werden. Weiterhin wurde die Verbindung IR-spektroskopisch charakterisiert. Allerdings ist bei der Reaktion die Bildung zweier Produkte denkbar. Zum einen der „normale“ über das C2-Atom gebundene NHC-Ligand **44** und zum anderen der „abnormale“ über das C4-Atom gebundene NHC-Ligand **44**. Die unterschiedliche Koordination des NHC-Liganden lässt sich im Allgemeinen über die chemische Verschiebung der Kohlenstoffatome im ^{13}C -NMR-Spektrum nachweisen. Da es sich sowohl bei **44** als auch bei **45** um paramagnetische Verbindungen des Eisen(II) handelt, die keine interpretierbaren NMR-Spektren liefern, konnte diese Analysemethode jedoch nicht verwendet werden. Alle Untersuchungen zur genauen Strukturaufklärung mittels Röntgendiffraktometrie blieben bislang ohne Erfolg.

3.5.1. Reduktionsversuche von $[(\text{NHC})_2\text{FeCl}_2]$

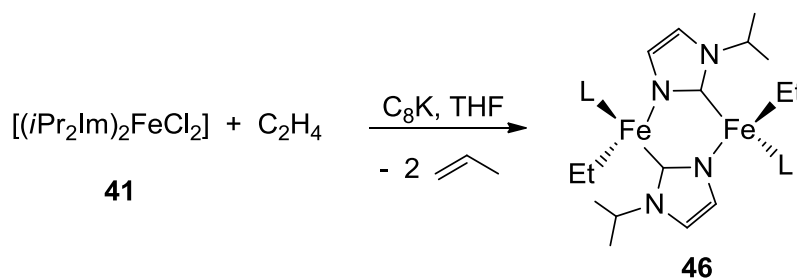
Umfangreiche Untersuchungen zu C-C-Kupplungsreaktionen von Benzolderivaten wurden in der eigenen Arbeitsgruppe am nullwertigen Nickelkomplex $[(i\text{Pr}_2\text{Im})_4\text{Ni}_2(\text{COD})]$ vorgenommen.^[162] C-C-Knüpfungsreaktionen am Nickel gelingen allgemein dann, wenn die durch das nullwertige Nickelatom vorgegebene hohe effektive Elektronendichte am Metallatom zusätzlich durch stark basische Liganden unterstützt wird. Will man in diesem Sinne C-C-Kupplungsreaktionen auch am Eisen erreichen, ist es sicherlich sinnvoll von Eisenkomplexen der formalen Oxidationsstufe 0 auszugehen, die beispielsweise durch Neutralliganden wie Amine, Phosphane oder NHC-Liganden stabilisiert werden. Da die meisten Fe(0)-Komplexe jedoch Kohlenmonoxid, einen starken π -Akzeptor, als Liganden enthalten sind sie in der Regel für C-C-Knüpfungsreaktionen nicht sonderlich gut geeignet. Deshalb steht die Synthese von CO-freien Eisen(0)-Komplexen im Fokus der aktuellen Forschung.^[303] Vor allem 1,3-Bisolefin-Eisen(0)-Verbindungen wie beispielsweise $[(\text{PMe}_3)_3\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_6)_2]$,^[304-305] $[(\text{PMe}_3)_2\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_6)_2]$,^[306] $[(\text{PMe}_3)_3\text{Fe}(\text{Isopren})]$,^[307] $[(P(n\text{Bu})_3)_3\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_6)_2]$,^[308] $[(\text{PPh}_3)_3\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_6)_2]$,^[309] $[(\text{PPh}_3)_3\text{Fe}(\text{Isopren})]$ ^[309] und $[\text{Fe}(\text{COT})_2]$ ^[310] sind bereits publiziert. Diese Komplexe wurden erfolgreich in verschiedenen C-C-Kupplungsreaktionen getestet.^[311] Nachteile einiger dieser Verbindungen sind zum einen, dass die benötigten Edukte teuer sind und zum anderen, dass die Ausbeuten bei hohem Arbeitsaufwand relativ gering sind. Entsprechende Eisen(0)-Komplexe, die einen oder mehrere NHC-Liganden tragen, sind bislang selten in der Literatur beschrieben.^[236-237, 259, 261] Hierzu wurde neuerdings von *Danopoulos* und Mitarbeitern über Di-Stickstoff-Komplexe des nullwertigen Eisens berichtet, welche durch einen dreizähligen Pinzetten-Pyridin-Dicarbenliganden stabilisiert werden.^[237, 312]

Deshalb sollten in Umsetzungen von Dichloro-Komplexen $[\text{L}_2\text{FeCl}_2]$ (L= Me_2Im (**40**), $i\text{Pr}_2\text{Im}$ (**41**)) mit Olefinen unter reduktiven Bedingungen die Darstellung von Komplexen des Typs $[\text{L}_2\text{Fe}^0(\text{Olefin})_x]$ untersucht werden.^[307]

Bei allen Versuchen zur direkten Reduktion von Fe^{II} zu Fe^0 -Komplexen wurden jeweils Verbindungen $[\text{L}_2\text{FeCl}_2]$ (L= Me_2Im (**40**), $i\text{Pr}_2\text{Im}$ (**41**)) mit zwei Äquivalenten Kaliumgraphit und dem jeweiligen Olefin in THF zur Reaktion gebracht. Ferner wurden in einigen Versuchen die beiden Eisen-Verbindungen mit zwei Äquivalenten C_8K in Abwesenheit des Olefins umgesetzt. Nachdem das Graphit von der Reaktionslösung abgetrennt wird, erhält man eine Lösung, bei der nach kürzester Zeit die Bildung eines schwarzen Feststoffs zu beobachten ist. Durch Zugabe von wässriger Salzsäure zu dem isolierten Feststoff wurde

dieser unter Gasentwicklung gelöst, was letztlich die Vermutung nahelegt, dass es sich bei dem entstandenen Feststoff um elementares Eisen handelt. Die Umsetzungen von **40** und **41** mit den Olefinen COD, COE, Trimethylvinylsilan und Isopren führten unter reduktiven Bedingungen zu keinem eindeutigen Ergebnis. Vorläufig angefertigte Strukturanalysen legen die Vermutung nahe, dass die NHC-Liganden nur schwach an das Eisenatom koordiniert sind und unter diesen Reaktionsbedingungen stöchiometrische Reaktionsprodukte nicht zwingend zu erwarten sind.

Die erhaltenen Lösungen zeigten, sofern kein elementares Eisen ausgefallen ist, eine starke Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit. Aus den erhaltenen NMR-, IR- und UV/Vis-Spektren konnten keine Rückschlüsse auf mögliche Zusammensetzungen der Reaktionsprodukte getroffen werden. Neben den eingesetzten Olefinen wurde auch versucht durch Reduktion in Gegenwart von Phosphanen (PMe_3 , PPh_3) mögliche Fe^0 -Spezies zu stabilisieren. Jedoch konnten hierbei ebenfalls keine definierten Verbindungen erhalten werden. Bei der Reduktion von $[(i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{FeCl}_2]$ **41** mit zwei Äquivalenten C_8K unter einer Ethen-Atmosphäre kann jedoch nach kurzer Zeit eine intensive Grünfärbung der Reaktionslösung beobachtet werden (siehe Schema 49).



Schema 49: Reaktion von $[(i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{FeCl}_2]$ mit Ethen und C_8K .

Während der Reaktion wird bei zwei NHC-Liganden ein *iso*-Propylsubstituent eliminiert, während mit zwei Eisenatomen ein sechsgliedriger Ring ausgebildet wird, woraus ein unerwarteter dinuklearer Komplex resultiert. Formal wird ein Wasserstoffatom einer *iso*-Propylgruppe auf einen Ethenrest übertragen, woraufhin sich eine Ethylgruppe ausbildet und entstehendes Propen als Gas aus der Reaktionslösung austritt. Nach beendeter Reaktion und anschließender Aufarbeitung können im IR-Spektrum der erhaltenen dimeren Verbindung $[(i\text{Pr}_2\text{Im})\text{Fe}(i\text{PrIm})(\text{Et})_2]$ **46** zusätzliche Banden für CH_2 -Schwingungen im Vergleich zum Edukt **41** bei $1167\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ detektiert werden. Es ist nicht gelungen die Zusammensetzung der Verbindung mittels Elementaranalyse zu bestätigen, da es sich bei dem isolierten Produkt um eine hochviskose, hydrolyse- und oxidationsempfindliche Flüssigkeit handelt. Es konnten jedoch wenige zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle aus einer gesättigten Lösung in THF bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden. Das Ergebnis der

Strukturanalyse ist in Abbildung 47 dargestellt. Die Verbindung **46** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit einer halben Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit. Das Eisenatom ist verzerrt tetraedrisch von drei NHC- und einem Ethylliganden umgeben. Dabei bilden die beiden Eisenatome und zwei NHC-Liganden einen planaren sechsgliedrigen Ring aus. Die Koordination der beiden NHC-Liganden dieses Ringes an die beiden Eisenzentren erfolgt zum einen über das Carbenkohlenstoffatom und zum anderen über ein benachbartes Stickstoffatom. Der Abstand des Eisenatoms zu den Carbenkohlenstoffatomen beträgt 2.125 Å (Fe-C1), 2.107 Å (Fe-C10'), zum σ -gebundenem Ethylrest 2.097 Å und zum Stickstoffatom 2.060 Å (Fe-N4). Der Winkel C10'-Fe-N4 beträgt 104.9° und weicht damit nur wenig vom idealen Tetraederwinkel von 109.5° ab.

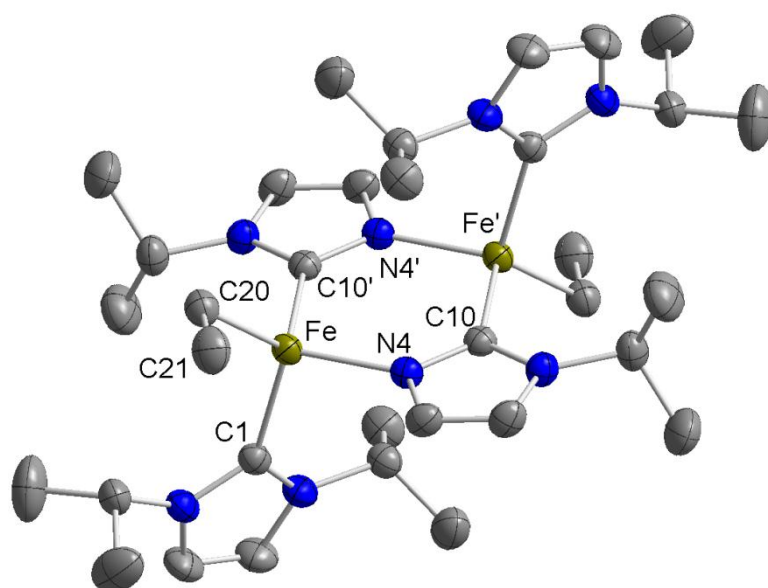
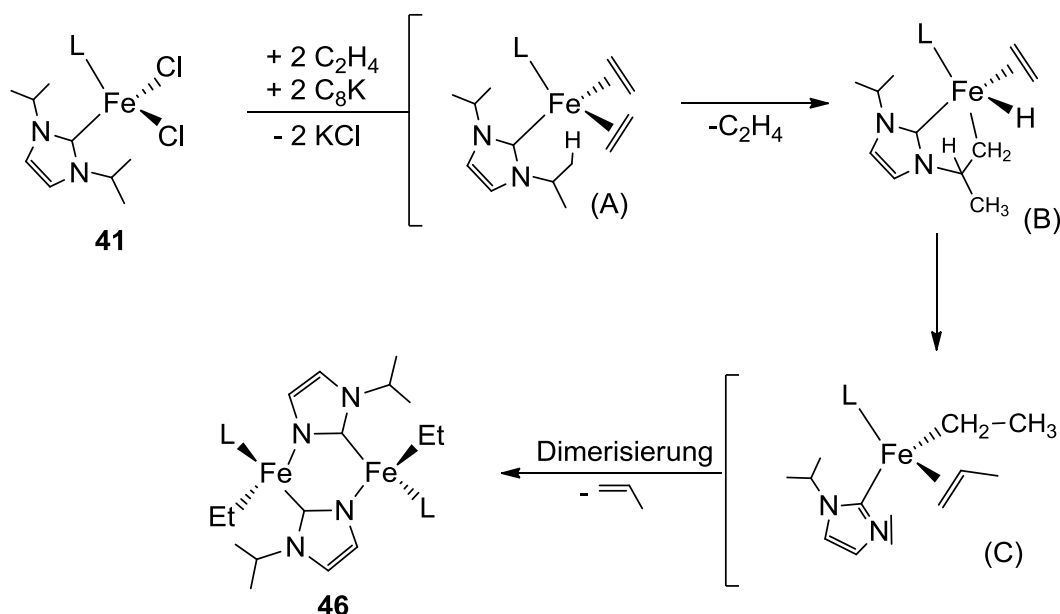


Abbildung 47: Molekülstruktur von $[(iPr_2Im)Fe(iPrIm)(Et)]_2$ **46** im Kristall (Schwingsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe-C1 2.1246(19), Fe-C10' 2.1071(19), Fe-N4 2.0596(16), Fe-C20 2.0965(22), C20-C21 1.5205(37); C1-Fe-C10' 98.670(72), C1-Fe-N4 104.913(68), C1-Fe-C20 117.629(80), C10'-Fe-N4 104.960(67), C10'-Fe-C20 115.115(76), N4-Fe-C20 113.714(75).

Die Bildung der Imidazoly-Brücke in **46** zeigt, dass während der Reaktion eine C-N-Bindungsspaltung stattgefunden haben muss. Ein derartiges Reaktionsverhalten ist für NHC-Liganden bereits in der Literatur beschrieben.^[254, 313] Ein möglicher Reaktionsmechanismus zur Bildung von **46** ist in Schema 50 abgebildet. Zunächst wird der Dichlorokomplex **41** mit zwei Äquivalenten C_8K reduziert, woraufhin es zur Koordination zweier Ethenmoleküle kommt und sich der Bis-Olefinkomplex (A) ausbildet. Anschließend findet eine intramolekulare C-H-Aktivierung einer Methylgruppe des *iso*-Propylsubstituenten eines NHC-

Liganden statt. Unter Dissoziation eines Ethenliganden, wobei sich das Cyclometallierungsprodukt (B) bildet. Durch eine Hydrid-Wanderung auf den Ethenliganden kommt es zur Ausbildung des Ethylrestes. Nach Umlagerung der aktivierten *iso*-Propylseitenkette wird Ethen eliminiert. Die erneute Anlagerung eines Olefins führt zu dem hochenergetischen Intermediat (C) welches vermutlich direkt unter Dissoziation des Olefins mit einem zweiten Molekül zum letztendlichen Produkt **46** dimerisiert.



Schema 50: Postulierter Reaktionsmechanismus zur Bildung von **46**.

Zusammenfassend lässt sich über die Reduktion der Dichlorokomplexe **40** und **41** mit Kaliumgraphit sagen, dass unter den gewählten Bedingungen die NHC-Liganden der Eisenverbindung dissoziationslabil sind, was eine Vorhersage der Produkte einer stöchiometrischen Reaktion kaum möglich macht. Aus der Umsetzung von **41** mit C_8K und Ethen ist erkennbar, dass die vermutlich intermediär erzeugten Eisen(0)-Spezies äußerst instabil sind und die entstandenen Intermediate zu stabileren Produkten weiterreagieren (vgl. Bildung von **46**). Eine weitere Ursache für die Ausbildung der unerwarteten Produkte könnte zum einen an der Art des verwendeten Reduktionsmittels und zum anderen an den verwendeten Olefinen liegen. In der Literatur werden Verbindungen des Typs $[(\text{PR}_3)_3\text{Fe}(\eta^4\text{-Olefin})]$ beschrieben, die ausgehend von FeCl_2 mit Mg-Olefinen in Anwesenheit von Phosphanen synthetisiert werden.^[314] Analog dazu wurde versucht die Komplexe **40** und **41** mit Magnesium-Anthracen (Mg^*A) zu reduzieren. Der Aromat sollte dabei eine Stabilisierung von möglichen Reduktionsprodukten gewährleisten (siehe Schema 51). Bei Umsetzungen von **40** beziehungsweise **41** in THF wird nach Zugabe des Reduktionsmittels Mg^*A die Bildung einer tiefgrünen Lösung beobachtet. Von Vorteil hat sich die Verwendung

Butadienkomplexen des Typs $[(L)_3Fe(\eta^4-C_4H_6)]$ ($L = PR_3, CO$).^[310, 315-316] Jedoch findet man bei diesen Verbindungen neben dem koordinierten Olefin immer drei weitere Hilfsliganden. Strukturen des Typs $[(L)_2Fe(\eta^4-Olefin)]$ sind bislang kaum bekannt.^[317]

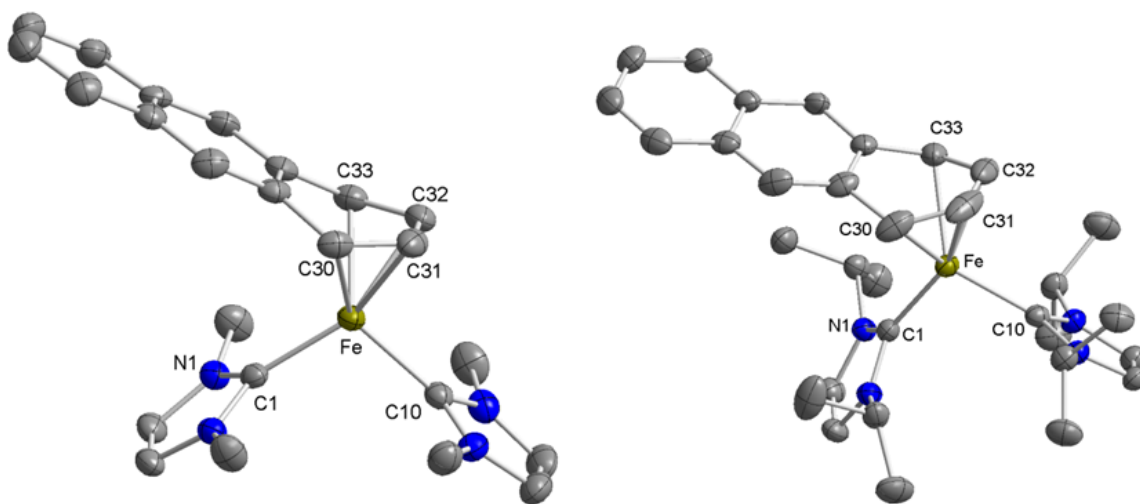


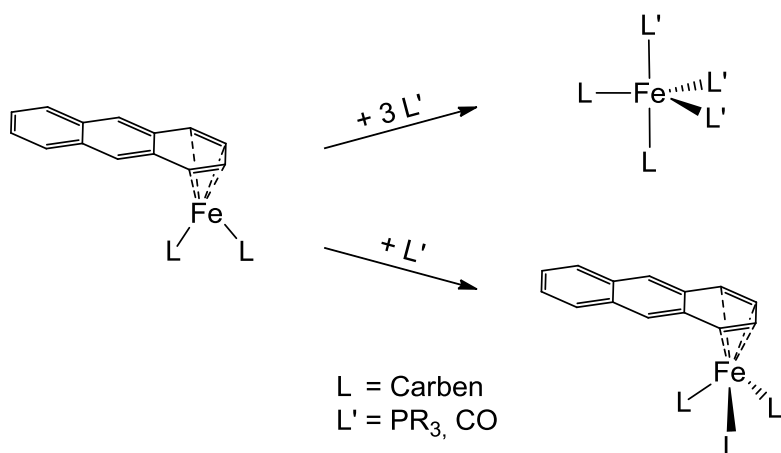
Abbildung 48: Molekülstruktur von $[(Me_2Im)_2Fe(\eta^4-C_{14}H_{10})]$ **47** (links) und $[(iPr_2Im)_2Fe(\eta^4-C_{14}H_{10})]$ **48** (rechts) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **47** (links): Fe-C1 1.9707(26), Fe-C10 1.9936(29), Fe- $\eta^4_{Centroid}$ 1.8104(5), Fe-C30 2.1982(31), Fe-C31 2.0443(29), Fe-C32 2.0478(32), Fe-C33 2.1750(32); C1-Fe-C10 104.561(109), C1-Fe- $\eta^4_{Centroid}$ 143.124(83), C10-Fe- $\eta^4_{Centroid}$ 108.032(85), C30-C31-C32-C33 1.425(478), C29-C28-C33-C32 25.035(448), C28-C29-C30-C31 29.429(435), C30-C29-C28-C33 3.383(420); Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **48** (rechts): Fe-C1 1.9820(17), Fe-C10 2.0331(17), Fe- $\eta^4_{Centroid}$ 1.7197(2), Fe-C30 2.1689(22), Fe-C31 2.0381(24), Fe-C32 2.0520(22), Fe-C33 2.2417(20); C1-Fe-C10 98.866(72), C1-Fe- $\eta^4_{Centroid}$ 141.794(51), C10-Fe- $\eta^4_{Centroid}$ 119.340(52), C30-C31-C32-C33 2.444(348), C29-C28-C33-C32 30.733(274), C28-C29-C30-C31 26.659(309), C30-C29-C28-C33 3.605(265).

In jüngster Zeit wurde von *Ellis* der Eisen(I)-Komplex $[Fe(\eta^4-C_{14}H_{10})_2]^-$ publiziert.^[318] Das Eisenatom ist dabei von zwei η^4 -gebundenen Anthracenliganden tetraedrisch koordiniert. Als Gegenion dient in dieser Verbindung ein komplexiertes Kalium-Kation. Ausgehend von dieser Verbindung lässt sich mit einem Überschuss an Triethylphosphit ein Anthracenligand substituieren. Der erhaltene Eisen(0)-Komplex $[(P(OEt)_3)_3Fe(\eta^4-C_{14}H_{10})]$ weist analog zu den Verbindungen **47** und **48** eine Abwinklung des Anthracenliganden von 40.8° auf.

Um eine Aussage über die Oxidationsstufe beziehungsweise über die Spinzustände von **47** und **48** treffen zu können, wurden in Kooperation mit dem Arbeitskreis *Powell*, am Karlsruher Institut für Technologie (KIT), die Verbindungen mittels Mößbauerspektroskopie untersucht.

Das Ergebnis der Mößbaueruntersuchungen zeigte für beide Verbindungen das gleiche Ergebnis. Aus den erhaltenen Isomerieverschiebungen und der Quadrupolaufspaltung ergibt sich ein Eisen(II) low-spin Komplex mit zwei ungepaarten Elektronen und einem Spinzustand von $S=1$.

In ersten Untersuchungen zur Reaktivität der beiden 16-Elektronen-Komplexe **47** und **48** wurden die Verbindungen mit Zwei-Elektronen-Donoren wie beispielsweise PR_3 ($R = \text{Me, OMe, Et, Ph, OPh}$), MeCN und CO umgesetzt. Prinzipiell sollten die Ausgangsverbindungen in der Lage sein auf zwei mögliche Arten mit solchen Substraten zu reagieren. Zum einen könnte unter Ausbildung eines 18-Elektronen-Komplexes ein weiterer Ligand an das Eisenatom koordinieren, was die Bildung von Verbindungen des Typs $[\text{L}_3\text{Fe}(\eta^4\text{-C}_{14}\text{H}_{10})]$ zur Folge hätte. Zum anderen könnten, unter Abspaltung des Anthracenliganden, Verbindungen des Typs $[(\text{L})_x\text{Fe}]$ ($x = 4, 5$) entstehen (siehe Schema 52).



Schema 52: Mögliche Reaktionen von $[\text{L}_2\text{Fe}(\eta^4\text{-C}_{14}\text{H}_{10})]$ mit Phosphanen bzw. CO.

Bei der Reaktion von **47** mit CO konnte nach kurzer Zeit eine rote Färbung der Reaktionslösung beobachtet werden. Die anschließend durchgeführten spektroskopischen Untersuchungen (IR, UV/Vis, NMR) ließen keine eindeutigen Rückschlüsse auf ein definiertes Produkt zu. Im IR-Spektrum der Verbindung konnten mehrere CO-Schwingungsbanden im Bereich von 1800 bis 2100 cm^{-1} detektiert werden, was auf die Bildung eines Produktgemisches hindeutet. Nach drei Monaten konnte aus einer gesättigten Lösung in THF bei $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ ein Einkristall entnommen und mittels Röntgendiffraktometrie untersucht werden. Das Ergebnis der Strukturanalyse zeigt den Mono-Carbonylkomplex $[(\text{Me}_2\text{Im})_2\text{Fe}(\text{CO})(\eta^4\text{-C}_{14}\text{H}_{10})]$ **49** und ist in Abbildung 49 dargestellt. Die Verbindung **49** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit einer Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit. Das Eisenatom ist dabei verzerrt tetraedrisch von einem CO-Molekül, zwei NHC- und einem η^4 -koordinierten Anthracenliganden umgeben. Im

Vergleich zu **47** sind die Bindungslängen nur unwesentlich verändert. Das IR-Spektrum des Kristalls zeigt eine Bande bei 1836 cm^{-1} für die CO-Streckschwingung.

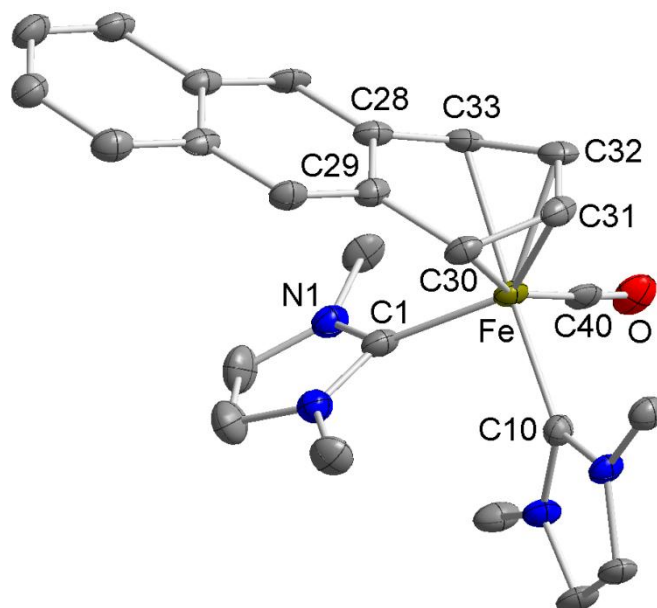


Abbildung 49: Molekülstruktur von $[(\text{Me}_2\text{Im})_2\text{Fe}(\text{CO})(\eta^4\text{-C}_{14}\text{H}_{10})]$ **49** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe-C1 1.9707(40), Fe-C10 1.9860(37), Fe- η^4_{Centroid} 1.7023(6), Fe-C30 2.1814(40), Fe-C31 2.0539(40), Fe-C32 2.0357(37), Fe-C33 2.1617(37), Fe-C40 1.7370(41); C1-Fe-C10 92.336(159), C1-Fe-C40 103.885(179), C10-Fe-C40 88.819(169), C1-Fe- η^4_{Centroid} 116.671(111), C10-Fe- η^4_{Centroid} 130.089(109), C40-Fe- η^4_{Centroid} 118.767(127), C30-C31-C32-C33 0.515(530), C29-C28-C33-C32 33.930(533), C28-C29-C30-C31 34.546(514), C30-C29-C28-C33 0.292(495).

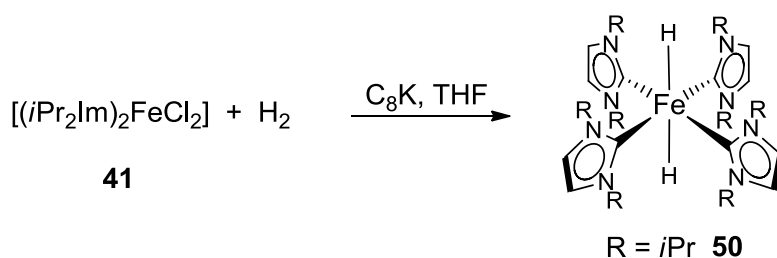
Auffällig ist der, im Vergleich zu **47**, größere Winkel in der Abwinklung des Anthracenliganden, welcher durch die beiden Ebenen C30-C31-C32-C33 und C28-C29-C30-C33 beschrieben wird. Die Abwinklung in Verbindung **49** beträgt 32.5° und ist damit um fast 6° , im Vergleich zu **47**, vergrößert. Betrachtet man jedoch die Winkel C1-Fe- η^4_{Centroid} so verringert sich dieser von 143.12° (**47**) um 25° auf 118.77° (**49**). Somit ist vermutlich der verkleinerte Winkel und der damit verbundene sterische Anspruch des NHC's, Ursache für die größere Abwinklung des Arenliganden.

Des Weiteren wurden **47** und **48** mit vielen verschiedenen Substraten wie Beispielsweise $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, C_6F_6 , Tolan, PMe_3 , $\text{P}(\text{OMe})_3$, P_4 , und $\text{H}_{1+x}\text{SiPh}_{3-x}$ ($x = 0, 1, 2$) zur Reaktion gebracht. In allen Fällen konnte nach spätestens 12 Stunden eine starke Farbänderung der Reaktionslösung beobachtet werden. Jedoch konnte bei keiner Umsetzung eine eindeutige Charakterisierung der entstandenen Produkte vorgenommen werden. In den meisten Fällen

konnten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die charakteristischen Signale für unkoordiniertes Anthracen beobachtet werden. Zusätzlich wurden im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum im Bereich zwischen -100 und +100 ppm stark verbreiterte Signale beobachtet, was die Entstehung einer paramagnetischen Eisenspezies vermuten lässt. Alle Bemühungen diese Eisenverbindungen eindeutig zu charakterisieren blieben jedoch ohne Erfolg.

3.6. Synthese und Reaktivität von Tetrakis-NHC-Eisen(II)-Komplexen

Analog zu den bisher beschriebenen Tetrakis-NHC-Ruthenium(II)-Komplexen des Typs $[\text{Ru}(\text{L})_4]^{2+}$ (vgl. Kapitel 3.3) sind entsprechende Eisenverbindungen nur wenig bekannt.^[307, 319] Häufiger findet man Komplexe, bei denen chelatisierende Phosphan oder neuerdings auch chelatisierende NHC-Liganden zum Einsatz kommen.^[191, 255, 320] Das Eisenatom in den Komplexen des Typs $[\text{Fe}(\text{L})_2]^{2+}$ ($\text{L} = \text{dppe}, \text{depe}, (\text{iPrIm})_2\text{CH}_2$) weist dabei meistens eine quadratisch planare Anordnung auf. Erste Ergebnisse zur Synthese von Eisen(II)-Verbindungen mit einzähnigen NHC-Liganden wurden aus der Reaktion von **41** mit H_2 unter reduktiven Bedingungen erhalten (siehe Schema 53).



Schema 53: Reaktion von **41** mit C_8K und H_2 .

Nach beendeter Reaktion und anschließender Aufarbeitung konnte die Verbindung $[(\text{iPr}_2\text{Im})_4\text{Fe}(\text{H})_2]$ **50** als gelber Feststoff in geringen Ausbeute von 16 % erhalten werden. Die Zusammensetzung konnte zunächst mittels Elementaranalyse bestätigt werden. In Abbildung 50 ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung dargestellt.

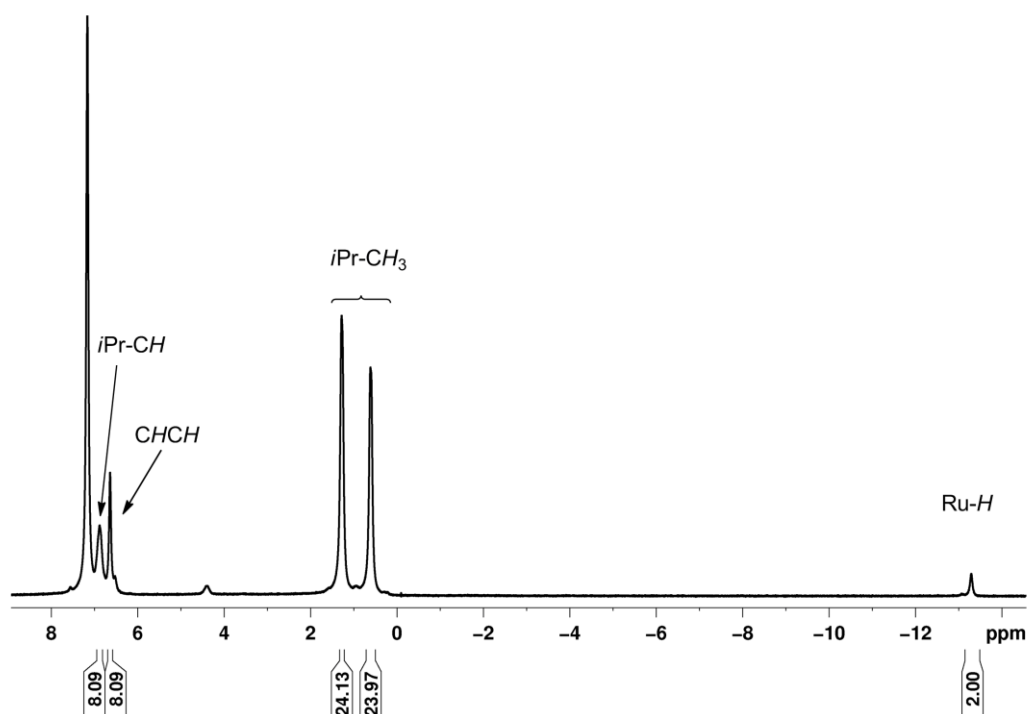


Abbildung 50: ^1H -NMR-Spektrum von **50** in C_6D_6 bei $23\text{ }^\circ\text{C}$.

Es zeigt ein breites Singulett für die beiden *trans*-ständigen Hydridoliganden bei -13.30 ppm . Zwei weitere verbreiterte Signale werden für die Methylgruppen bei 0.61 und 1.28 ppm beobachtet. Die Resonanzen der Methinprotonen und die der Wasserstoffatome des Rückgrats werden bei 6.88 und 6.63 ppm detektiert. Der Grund für die stark verbreiterten Signale kann eventuell auf eine schnelle *cis-trans*-Isomerisierung zurückgeführt werden. Dieses dynamische Verhalten in Lösung ist in der Literatur für Komplexe des Typs $[(\text{L})_4\text{Fe}(\text{H})_2]$ bereits beschrieben.^[319, 321-323] Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Lagerung einer gesättigten Lösung in THF:Pentan (4:1) bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe Cc mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit. Eine zweizählige Drehachse beinhaltet die Atome C10, Fe und C20.

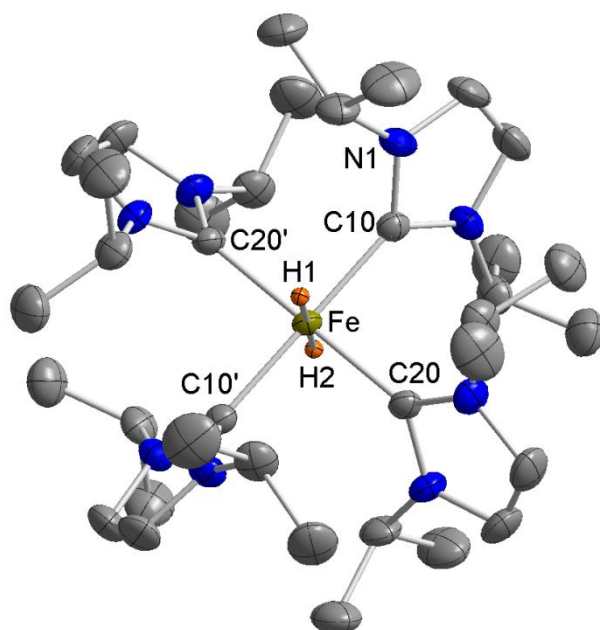
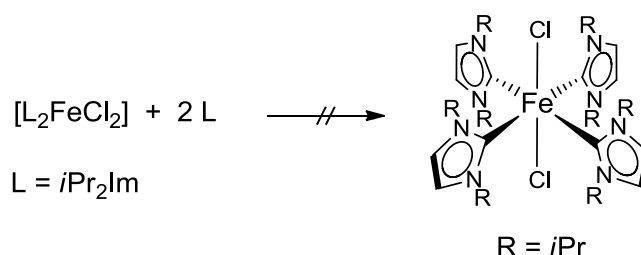


Abbildung 51: Molekülstruktur von $[(\text{Pr}_2\text{Im})_4\text{Fe}(\text{H})_2]$ **50** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 40 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe-H1 1.4549(291), Fe-H2 1.4698(309), Fe-C10 1.9482(21), Fe-C20 1.9549(20); H1-Fe-H2 180.00, C10-Fe-C20 90.140(83), C10-Fe-C10' 179.669(86), C10-Fe-C20' 89.859(83), C10-Fe-H1 89.843(65), C10-Fe-H2 90.166(66), C20-Fe-C10' 89.859(83), C20-Fe-C20' 179.691(86), C20-Fe-H1 89.846(65), C20-Fe-H2 90.154(65).

Das Eisenatom ist oktaedrisch von vier NHC-Liganden und zwei *trans*-ständigen Wasserstoffatomen umgeben. Prinzipiell ist die Lokalisierung von Wasserstoffatomen in der Nähe von Schweratomen in Strukturanalysen problematisch, trotzdem konnte jedes der beiden hydridischen Wasserstoffatome frei verfeinert werden. Der Fe-H1- und der Fe-H2-Abstand beträgt 1.455 Å beziehungsweise 1.470 Å. Diese Bindungslängen sind im Vergleich zu literaturbekannten Phosphankomplexen um 0.050-0.070 Å kürzer, was auf die Unzuverlässigkeit kristallographisch bestimmter Metall-Wasserstoffabstände zurückzuführen ist.^[324-326] Die NHC-Liganden sind „propellerartig“ um das zentrale Eisenatom angeordnet und um etwa 56.6°, bezogen auf die Ebene Fe-C10-C20-C10'-C20', verdreht. Daraus ergibt sich das gleiche Strukturmotiv wie es bereits für die $[\text{RuL}_4]$ -Komplexen diskutiert wurde (siehe Kapitel 3.3). Im IR-Spektrum konnten keine Metall-Hydrid-Schwingungen beobachtet werden, was vermutlich an der hohen Symmetrie der Verbindung liegt. Die Ursache, dass in durchgeführten Raman-Experimenten ebenfalls keine Banden einer solchen Schwingung zugeordnet werden, liegt vermutlich daran, dass sich die Probe im Laserstrahl zersetzt. In der Literatur sind für Metall-Hydrid-Schwingungen Banden im Bereich zwischen 2020 und 1615 cm^{-1} angegeben.^[327]

Aus Schema 53 geht hervor, dass die durchgeführte Reaktion nicht stöchiometrisch abläuft, was wiederum die schlechten Ausbeuten von **50** erklärt. In weiteren Umsetzungen wurde zur Reaktion ein Überschuss an NHC hinzugegeben, was jedoch nicht zu einer Erhöhung der Ausbeute führte. Genaue Untersuchungen bezüglich der verbleibenden Metallspezies blieben ohne Erfolg.

Die Molekülstruktur von $[(iPr_2Im)_4Fe(H)_2]$ **50** zeigt zum einen, dass es möglich ist vier NHC-Liganden an ein Eisenatom zu koordinieren und zum anderen, dass Eisen(0)-Intermediate direkt mit H_2 zu Eisen(II)-Verbindungen weiterreagieren können. Daher wurde versucht durch Umsetzung der zweiwertigen Eisenkomplexe $[L_2FeCl_2]$ (**40** und **41**) mit zwei weiteren Äquivalenten NHC die entsprechenden Dichloro-Verbindungen $[L_4FeCl_2]$ zu erhalten (siehe Schema 54). In ersten Reaktionen von $[Fe(iPr_2Im)_2Cl_2]$ **41** mit zwei Äquivalenten iPr_2Im konnte die Bildung eines Produktgemisches beobachtet werden, welches vermutlich höher koordinierte Komplexe wie beispielsweise $[Fe(iPr_2Im)_3Cl_2]$ enthält. Weder durch Variation der Ausgangsverbindung noch durch Veränderung der Reaktionsbedingungen konnte die Bildung des Komplexes $[(iPr_2Im)_4FeCl_2]$ beobachtet werden. Vermutlich ist der größere sterische Anspruch des Chloratoms im Vergleich zum Hydridoliganden von **50** der Grund, warum die gewünschte Verbindung $[(iPr_2Im)_4FeCl_2]$ nicht gebildet wird.

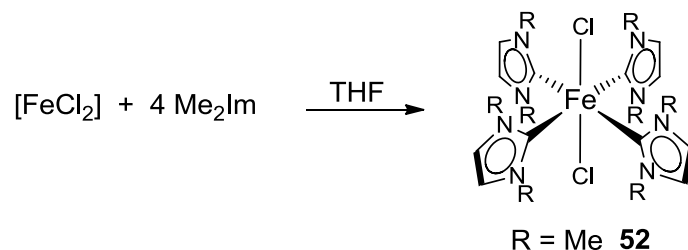


Schema 54: Reaktion von $[L_2FeCl_2]$ mit zwei Äquivalenten eines *N*-Heterozyklischen Carbens.

Darüber hinaus wurde FeI_2 mit einem Überschuss an iPr_2Im umgesetzt.^[255] Aufgrund der stabileren Abgangsgruppe (I^- vs. Cl^-) sollte diese Reaktion unter Umständen die Bildung von kationischen Komplexen des Typs $[L_4Fe]^{2+}$ beziehungsweise $[L_4FeI]^+$ zur Folge haben. Aus der Umsetzung konnte ein brauner, mäßig hydrolyse- und oxidationsempfindlicher Feststoff erhalten werden. Mittels Elementaranalyse konnte die Zusammensetzung des Komplexes als $[(iPr_2Im)_2FeI_2]$ **51** bestätigt werden.

Aus der Reaktion von $[Fe(Me_2Im)_2Cl_2]$ **40** mit zwei Äquivalenten 1,3-Di-methyl-imidazolin-2-yliden in THF entsteht nach kurzer Zeit ein gelber, hydrolyse- und oxidationsempfindlicher Feststoff, welcher durch Filtration und anschließendem Waschen aufgereinigt wird. Mittels

Elementaranalyse konnte die Zusammensetzung der Verbindung auf die Bildung des Komplexes $[(\text{Me}_2\text{Im})_4\text{FeCl}_2]$ **52** zurückgeführt werden (siehe Schema 55).



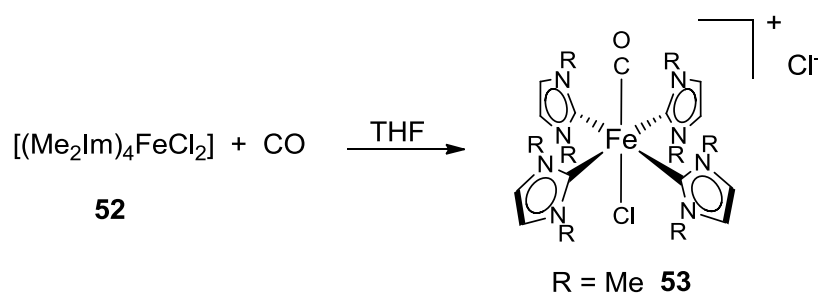
Schema 55: Reaktion von $[\text{FeCl}_2]$ mit Me_2Im .

Weitere Untersuchungen ergaben, dass **52** aus der Reaktion von $[\text{FeCl}_2]$ mit vier Äquivalenten Me_2Im quantitativ isoliert werden kann. Die Verbindung wurde mittels IR- und UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert. Im UV/Vis-Spektrum von **52** beobachtet man zwei Absorptionsbanden bei 347.5 ($\epsilon = 3866 \text{ L/mol}$) und 421 ($\epsilon = 1047 \text{ L/mol}$) nm. Verbindung **52** ist schlecht löslich in organischen Lösemitteln wie THF, Toluol oder Dichlormethan. Zusätzlich zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum stark verbreiterte Signale, was eine eindeutige Zuordnung nicht möglich macht. Die breiten Signale von **52** lassen einen paramagnetischen Zustand der Verbindung bei Raumtemperatur in Lösung vermuten, obwohl aus der angenommenen oktaedrischen Anordnung ein diamagnetischer Zustand resultieren sollte. Nach Boltzmann werden paramagnetische Zustände bei geringer Temperatur ungleich besetzt. Energetisch tiefliegende Zustände mit paralleler Ausrichtung der magnetischen Momente werden dabei stärker besetzt als die energetisch höher liegenden Zustände mit antiparalleler Ausrichtung der magnetischen Momente. Mit zunehmender Temperatur werden die letztgenannten Zustände immer häufiger besetzt und somit sinkt das paramagnetische Moment. Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung **50** in höhersiedenden Lösemitteln wie Benzol oder Toluol konnten keine Hochtemperatur-NMR-Messungen durchgeführt werden.

Aufgrund der Elementaranalyse von **52** wird davon ausgegangen, dass es sich bei der Verbindung $[(\text{Me}_2\text{Im})_4\text{FeCl}_2]$ **52** um die diskutierte Molekülstruktur $[(\text{Me}_2\text{Im})_4\text{FeCl}_2]$ handeln sollte (siehe unten). Eine Analyse mittels Röntgendiffraktometrie zur exakten Strukturaufklärung steht noch aus. Die Verbindung wurde anschließend mit zahlreichen Substraten wie beispielsweise PR_3 ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}, \text{OPh}, \text{OMe}$), H_2 , N_2 und O_2 hinsichtlich ihrer Reaktivität untersucht. Weiterhin wurde versucht die Chloroliganden aus Verbindung **52** mit Substraten wie beispielsweise KCN , KSCN , NaOMe , AgBF_4 und NaBPh_4 zu substituieren. Leider konnten aus den durchgeführten Umsetzungen keine eindeutig charakterisierten Produkte isoliert werden. Aus den erhaltenen NMR-, IR- und UV/Vis-Spektren konnte

ebenfalls keine eindeutigen Aussagen über die entstandenen Produkte getroffen werden. In den meisten Fällen wurde die Entstehung eines schwarzen Feststoffes beobachtet, was die Bildung von elementarem Eisen vermuten ließ.

Analog zu den Reaktivitätsuntersuchungen des Tetrakis-NHC-Rutheniumkomplexes $[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})_4\text{Cl}_2]$ **25** (siehe Kapitel 3.3.5.) wurde die isostrukturelle Eisen-Verbindung **52** mit CO zur Reaktion gebracht. Bei der Umsetzung von $[(\text{Me}_2\text{Im})_4\text{FeCl}_2]$ **52** mit CO in THF kommt es nach kurzer Zeit zur Bildung eines grünen Niederschlages. Nach beendeter Reaktion und anschließender Aufarbeitung wurde die Verbindung $[(\text{Me}_2\text{Im})_4\text{Fe}(\text{CO})\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$ **53** als grüner Feststoff in einer Ausbeute von 82 % erhalten (siehe Schema 56).



Schema 56: Reaktion von $[(\text{Me}_2\text{Im})_4\text{FeCl}_2]$ **52** mit CO.

Verbindung **53** ist hydrolyse- und oxidationsempfindlich, löst sich mäßig in organischen Lösemitteln wie THF beziehungsweise Toluol und zersetzt sich langsam in polaren Lösemitteln wie Aceton oder Dichlormethan. Der Komplex wurde mittels IR- und UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert. Die Zusammensetzung der Verbindung wurde über die Elementaranalyse bestätigt. Im IR-Spektrum von **53** beobachtet man eine charakteristische CO-Schwingungsbande bei einer Wellenzahl von 1892 cm^{-1} . Das UV-Vis-Spektrum der Verbindung zeigt einen erlaubten elektronischen Übergang bei 386 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von $\epsilon = 1043 \text{ L/mol}$ und einen verbotenen Übergang bei 634 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von $\epsilon = 64 \text{ L/mol}$. Zur Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer gesättigten Lösung in Toluol bei $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden. In Abbildung 52 ist das kationische Komplexfragment $[(\text{Me}_2\text{Im})_4\text{Fe}(\text{CO})(\text{Cl})]^+$ dargestellt.

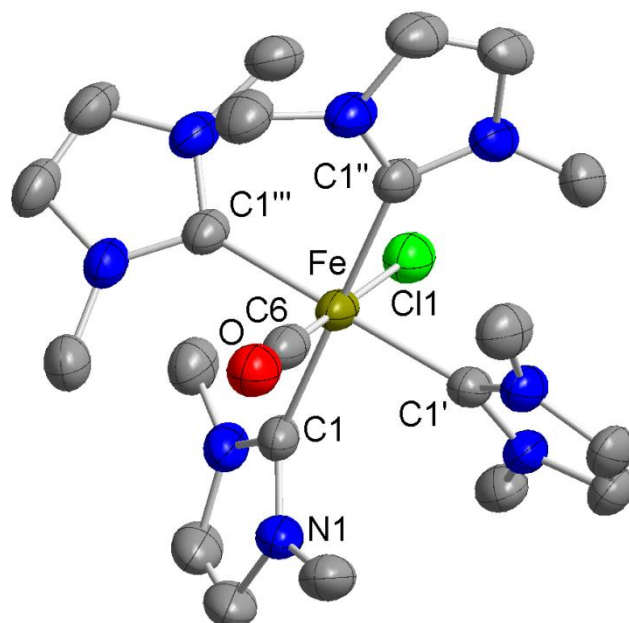


Abbildung 52: Molekülstruktur des kationischen Komplexfragmentes $[(\text{Me}_2\text{Im})_4\text{Fe}(\text{CO})(\text{Cl})]^+$ in Verbindung $[(\text{Me}_2\text{Im})_4\text{Fe}(\text{CO})(\text{Cl})]\text{Cl}$ **53** im Kristall (Schwungungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome, das Gegenion und das Toluolmolekül wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe-C1 2.0269(28), Fe-C6 1.7357(116), Fe-Cl 2.4265(25), C6-O 1.0800(139); C1-Fe-C1' 89.996(110), C1-Fe-C6 90.458(109), C1-Fe-Cl 89.542(109).

Die Verbindung kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P4/n$ mit einem Viertel des Moleküls, einem Viertel des Chloridanions und einem Molekül Toluol in der asymmetrischen Einheit. Das zentrale Eisenatom ist oktaedrisch von vier NHC-Liganden, dem Carbonylligand und dem dazu *trans*-ständigen Chloratom umgeben. Die NHC-Liganden sind „propellerartig“ um das zentrale Eisenatom angeordnet und um etwa 45.3° , bezogen auf die Ebene Fe-C1-C1'-C1''-C1''', gekippt.

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 Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit 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 bzw. der Firma Innovative Technology 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.^[328] Tetrahydrofuran (THF), Diethylether (Et_2O), 1,2-Dimethoxyethan (DME), Toluol und Benzol wurden über Natrium und Benzophenon getrocknet (Ketyl-trocknung). *n*Hexan und *n*-Pentan wurden über Lithiumaluminiumhydrid, Dichlormethan und Chloroform über Calciumhydrid bzw. über Alox (basisch, akt. 0) 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

Mikroelemetaranalyse

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. 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 zehn 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.

ESI-Spektren wurden an einer micrOTOF der Firma BRUKER aufgenommen.

UV-Vis-Spektren wurden an einem UV-1650PC der Firma SHIMADZU und an einem JASCO V-660 UV-Vis-Spektrometer aufgenommen.

Infrarotspektroskopie: Die IR-Spektren wurden mit den Geräten BRUKER Vertex 70 FT-IR, Fischer Scientific NICOLET 380 FT-IR und JASCO FT/IR-6200 als KBr-Pressling oder mit einer ATR-Einheit in Substanz gemessen. Bei den Angaben wurden folgende Zuordnungen getroffen: sehr stark (vs), stark (s), mittel (m), schwach (w), sehr schwach (vw), breit (br).

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.^[329-332] Dabei wurden folgende Abkürzungen getroffen: ν_{ij} : Streckschwingung der Atome i und j (für C-H Schwingungen im Speziellen gilt $\nu = \text{CH}$: C-H-Streckschwingung von C-Atomen mit C-C-Doppelbindung, νCH : C-H-Streckschwingung von Alkanen), γ : Gerüstschwingungen, δ : Deformationsschwingungen, ip: Schwingungen in der Ebene (in plane), oop: Schwingungen aus der Ebene (out of plane), sy: symmetrisch, as: antisymmetrisch.

Kernresonanzspektroskopie

Die NMR-Spektren wurden an der Universität Karlsruhe (TH) mit dem Gerät AC 400 der Firma BRUKER bei 298 K aufgenommen. An der Universität Würzburg wurden die Spektren mit den Geräten Avance 200, DRX-300, Avance 400, Avance 500 und Avance 600 DMX der Firma BRUKER bei 296 K aufgenommen. Alle Spektren wurden entsprechend der Empfehlung durch IUPAC referenziert.^[333] Die chemische Verschiebung δ wird in ppm angegeben und bezieht sich auf Tetramethylsilan (^1H , ^{13}C , ^{29}Si) und auf 85%ige H_3PO_4 (^{31}P), Cl_3CF (^{19}F) als externen Standard, als interner Standard dienen die Restprotonensignale der deuterierten Lösungsmittel für die Protonen-NMR-Spektren (^1H : C_6D_6 , 7.16 ppm, DMSO- d_6 2.50 ppm, Toluol- d_8 2.08 ppm, Aceton- d_6 2.05 ppm, THF- d_8 1.72 ppm, D_2O 4.79 ppm, CD_2Cl_2 5.32 ppm, CDCl_3 7.26 ppm) und die Resonanzen des natürlich auftretenden ^{13}C -Isotops in den Kohlenstoff-NMR-Spektren (^{13}C : C_6D_6 , 128.06 ppm, DMSO- d_6 , 39.52 ppm, Toluol- d_8 20.43 ppm, Aceton- d_6 29.84 ppm, THF- d_8 67.21 ppm, CD_2Cl_2 53.84 ppm, CDCl_3 77.17 ppm).^[334] Alle im Folgenden aufgeführten ^{13}C -NMR-Spektren sind ^1H -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 = Multipllett, br = breit, v = virtuell. Zur Zuordnung der NMR-Signale werden folgende Abkürzungen verwendet: aryl = Protonen oder Kohlenstoffatome von Aromaten; tiefgestelltes i, o, m und p = Protonen oder Kohlenstoffatome in ipso-, ortho-, meta- und para-Stellung von Aromaten; CHCH = Protonen im Rückgrat der NHC-Liganden,

NCCN = Kohlenstoffatome im Rückgrat der NHC-Liganden; NCN = Carben-Kohlenstoffatom. Proben von hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Verbindungen wurden grundsätzlich unter Inertgasbedingungen abgefüllt und die NMR-Rohre unter Vakuum abgeschmolzen.

Bemerkung zur Auswertung von NMR-Spektren

Sofern es die Multiplizität und Intensitätsverteilung (nach Binomialverteilung) der Signale zuließen, 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. Darstellung der Ausgangsverbindungen

4.2.1. Eduktsynthese nach Literaturvorschrift

[Mg(C₁₄H₁₀)] * 3 THF wurde analog zur Literaturvorschrift dargestellt und ohne weitere Analytik eingesetzt.^[335-336]

[FeCl₂] wurde käuflich erworben beziehungsweise analog zur publizierten Vorschrift dargestellt und ohne weitere Analytik eingesetzt.^[337]

Die Darstellung der folgenden Verbindungen erfolgte analog zu den in der Literatur angegebenen Synthesen. Zum Vergleich sind die NMR-Spektren angegeben.

1,3-Di-methyl-imidazol-2-yliden (**Me₂Im**)^[15, 162]

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ_H / ppm = 3.43 (s, 6 H, CH₃), 6.70 (s, 2 H, NCHCHN).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ_C / ppm = 37.4 (CH₃), 120.2 (NCCN), 214.6 (NCN).

1,3-Di-*n*-propyl-imidazol-2-yliden (***n*Pr₂Im**)^[15, 162]

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ_H / ppm = 0.72 (t, 6 H, ³J_{HH} = 7.8 Hz, CH₃), 1.63 (m, 4 H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, CH₂CH₃), 3.80 (t, 4 H, ³J_{HH} = 7.1 Hz, NCH₂), 6.8 (s, 2 H, NCHCHN).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ_C / ppm = 11.7 (CH₃), 26.1 (NCH₂CH₂), 53.7 (NCH₂), 119.7 (NCCN), 214.9 (NCN).

1,3-Di-*iso*-propyl-imidazol-2-yliden (***i*Pr₂Im**)^[15, 162]

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ_H / ppm = 1.27 (d, 12 H, CH₃), 4.40 (m, 2 H, *i*Pr-CH), 6.63 (s, 2 H, NCHCHN).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ_C / ppm = 24.3 (*i*Pr-CH₃), 52.1 (*i*Pr-CH), 115.7 (NCCN), 211.9 (NCN).

1,3-Di-*tert*-butyl-imidazol-2-yliden (***t*Bu₂Im**)^[338-339]

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ_H / ppm = 1.50 (s, 18 H, *t*Bu-CH₃), 6.78 (s, 2 H, NCHCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ_{C} / ppm = 31.7 (CH_3), 56.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 115.3 (NCCN), 213.0 (NCN).

1-Methyl-3-*iso*-propyl-imidazol-2-yliden (Me*i*PrIm)^[15, 162]

^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ_{H} / ppm = 1.26 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, *i*Pr-CH₃), 3.44 (s, 3 H, N-CH₃), 4.36 (sept, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, *i*Pr-CH), 6.59 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, NCHCHN), 6.71 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, NCHCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ_{C} / ppm = 25.0 (*i*Pr-CH₃), 38.4 (N-CH₃), 52.7 (*i*Pr-CH), 117.4 (NCCN), 120.8 (NCCN), 214.4 (NCN).

[Ru(η^4 -COD)(η^6 -COT)]^[164, 166]

^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ_{H} / ppm = 0.84 (m, 2 H, COT), 1.68 (m, 2 H, COT), 2.26 (m, br, 8 H, COD), 2.93 (m, br, 4 H, COD), 3.78 (m, 2 H, COT), 4.72 (m, 2 H, COT), 5.21 (m, 2 H, COT).

4.2.2. Modifizierte Synthesevorschriften

Darstellung von 1-*tert*-Butylimidazol (*t*BulmH)

58.4 g (800 mmol) *tert*-Butylamin und 54.0 mL (800 mmol, 85%ig in Wasser) Phosphorsäure werden in einen 1 L Rundkolben gegeben, wobei sich eine Suspension bildet (*tert*-Butylammoniumdihydrogenphosphat). Nach Zugabe von 92.0 mL (800 mmol, 40%ig in Wasser) Glyoxallösung und 24.0 g (800 mmol, suspendiert in 160 mL Wasser) Paraformaldehyd wird die Reaktionsmischung auf 95 °C erhitzt und 42.8 g (gelöst in 200 mL Wasser) Ammoniumchlorid innerhalb von 30 Minuten hinzugegeben. Die bräunliche Lösung wird eine weitere Stunde auf 95°C erhitzt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur durch Zugabe von Kaliumhydroxid auf pH = 12 gebracht. Die erhaltene Lösung wird mit Essigsäureethylester (viermal mit 250 mL) extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter verminderten Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt fraktionierend destilliert (Sdp.: 62°C, $1 \cdot 10^{-1}$ mbar).

Ausbeute: 36.3 g (18 %) farblose Flüssigkeit.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ_H / ppm = 1.05 (s, 9 H, CH₃); 6.77-6.78 (m, 1 H, CHCH); 7.19 (m, 1 H, CHCH); 7.52 (s, 1 H, NCHN).

Darstellung von 1-*tert*-butyl-3-methyl-imidazolium-Iodid (Me~~t~~BulmHI)

Es werden 20.0 g (161 mmol) 1-*tert*-Butylimidazol und 90 mL *iso*-Propanol in einem 250 mL Rundkolben mit Rückflusskühler unter Rühren vorgelegt. Durch Zugabe von 10.6 mL (169 mmol) Methyljodid startet die exotherme Reaktion, die ein Sieden und eine Gelbfärbung der Reaktionsmischung zur Folge hat. Die Suspension wird in eine Umkehrfritte überführt und fünfmal mit je ca. 20 ml *iso*-Propanol gewaschen bis ein farbloser Feststoff vorliegt. Anschließend wird das Rohprodukt im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 29.16 g (68 %) farbloser Feststoff.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ_H / ppm = 1.72 (s, 9 H, *t*Bu-CH₃), 4.16 (s, 3 H, N-CH₃), 7.46 (m, 1 H, CHCH), 7.52 (m, 1 H, CHCH); 10.18 (m, 1 H, NCHN).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ_C / ppm = 30.3 (*t*Bu-CH₃), 37.2 (N-CH₃), 60.7 (*t*Bu-C), 119.5 (NCCN), 123.9 (NCCN), 136.0(NCN).

Darstellung von 1-*tert*-butyl-3-methyl-imidazolin-2-yliden (Me~~t~~Bulm)

Zu 29.2 g (110 mmol) 1-Methyl-3-*tert*-butylimidazoliumiodid werden 2.90 g (120 mmol) Natriumhydrid und 0.62 g (5.54 mmol) Kalium-*tert*-Butanolat in ca. 300 mL Tetrahydrofuran gegeben. Die entstandene Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt durch Sublimation gereinigt (80 °C, 5*10⁻³ mbar).

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ_H / ppm = 1.48 (s, 9 H, *t*Bu-CH₃), 3.43 (s, 3 H, N-CH₃), 6.38 (d, ³J_{HH} = 1.8 Hz, 1 H, CHCH), 6.69 (s, ³J_{HH} = 1.8 Hz, 1 H, CHCH).

¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ_C / ppm = 31.4 (*t*Bu-CH₃), 37.9 (N-CH₃), 55.7 (*t*Bu-C), 115.8 (NCCN), 119.0 (NCCN), 213.9 (NCN).

Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RuCl}_2]_2$ ^[340]

5.00 g (18.9 mmol) Rutheniumtrichlorid-Trihydrat werden in 200 mL entgastem Methanol gelöst und 5.90 mL (38.5 mmol) Pentamethylcyclopentadien langsam zugetropft. Im Anschluss wird das Reaktionsgemisch vier Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die Reaktionslösung wechselt dabei die Farbe von dunkelgrün nach braun. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung für zwölf Stunden bei -80 °C gekühlt und der ausgefallene braune Feststoff abfiltriert. Der Feststoff wird anschließend zweimal mit je 10 mL Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.98 g (67 %) brauner, oxidations- und hydrolysestabiler Feststoff.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ_{H} / ppm = 1.53 (s, Cp*-CH₃).

Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\mu^3\text{-Cl})]_4$ **1** ^[341]

In einem Schlenkrohr werden 1.50 g (2.44 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RuCl}_2]_2$ in 30 mL THF gelöst. Unter Rühren werden 4.88 mL (4.88 mmol) Li(Et₃BH) zügig bei Raumtemperatur zugetropft. Die braune Lösung wird 45 Minuten gerührt, wobei sich ein rötlicher Feststoff bildet. Der orangefarbenen Feststoff wird abfiltriert und zweimal mit je 5 mL Hexan gewaschen.

Ausbeute: 0.94 g (71 %) orangefarbener, oxidations- und hydrolyse-stabiler Feststoff.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 25°C): δ_{H} / ppm = 1.56 (s, 60 H, Cp*-CH₃)

Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{-BPh}_3)]$ **9** ^[98]

100 mg (0.091 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\mu^3\text{-Cl})]_4$ **1** werden in 10 mL THF gelöst und 4.4 Äq Natriumtetraphenylborat zugegeben. Die braune Reaktionslösung färbt sich nach kurzer Zeit grau-gelb und wird weitere zwölf Stunden gerührt. Ausgefallene Verunreinigungen werden abfiltriert und die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird zwei Stunden in Hexan suspendiert und anschließend abfiltriert. Der isolierte Feststoff wird zweimal mit 5 mL Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 130 mg (63 %) farbloser, hydrolyse- und oxidationsstabiler Feststoff. Gut löslich in THF, CHCl₃ und CH₂Cl₂.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ_H / ppm = 1.74 (s, 15 H, Cp^{*}-CH₃), 4.93 (m, 1 H, η⁶-Ar-H), 5.10 (m, 2 H, η⁶-Ar-H), 5.58 (m, 2 H, η⁶-Ar-H), 6.97 (m, 3 H, Ar-H), 7.09 (m, 6 H, Ar-H), 7.49 (m, 6 H, Ar-H).

Darstellung von [(η⁶-Cymol)RuCl(μ-Cl)]₂ **12^[167]**

2.00 g (7.70 mmol) RuCl₃·3H₂O werden in 100 mL entgastem Ethanol gelöst. Nach Zugabe von 10 mL (61.8 mmol) α-Phellandren wird vier Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel auf die Hälfte eingengt und das Reaktionsgemisch auf -20° C abgekühlt. Der dabei ausgefallene rote Feststoff wird abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.80 g (76 %) orangeroter, feinpulvriger, oxidations- und hydrolysestabiler Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ_H / ppm = 1.26 (d, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 6 H, CH(CH₃)₂), 2.14 (s, 3 H, CH₃), 2.91 (sept, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 1 H, *i*Pr-CH), 5.32 (d, ³J_{HH} = 6.04 Hz, 2 H, Ar-H), 5.46 (d, ³J_{HH} = 6.04 Hz, 2 H, Ar-H).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25°C): δ_C / ppm = 18.9 (Ar-CH₃), 22.1 (*i*Pr-CH₃), 30.6 (*i*Pr-CH), 80.5 (Ar-C), 81.2 (Ar-C), 96.7 (Ar-C-CH₃), 101.2 (*i*Pr-C).

Darstellung von [(η⁶-C₆Me₆)RuCl(μ-Cl)]₂ **15^[163]**

2.00 g (3.24 mmol) [(η⁶-C₆H₄Me*i*Pr)RuCl(μ-Cl)]₂ **12** werden mit 10.0 g (61.7 mmol) Hexamethylbenzol vermischt und in einen 100 mL-Rundkolben mit aufgesetztem Sublimationsrohr gefüllt. Nun wird zirka fünf Stunden im Ölbad auf 185 °C erhitzt und gelegentlich das sublimierte Hexamethylbenzol mit einem langen Spatel zurück in den Reaktionskolben gekratzt. Die Reaktion muss nicht unter absoluten Schutzgasbedingungen durchgeführt werden, aber es empfiehlt sich vor Beginn des Erhitzens einige Minuten den Kolben und das Sublimationsrohr mit Inertgas zu spülen um Oxidationen zu verhindern und somit die Ausbeute zu erhöhen. Nachdem die Farbe der Schmelze im Sublimationskolben von rot nach hellbraun gewechselt hat, lässt man auf Zimmertemperatur abkühlen. Bei größeren Ansätzen bleibt die Schmelze rot und im Sublimationsrohr kondensiert flüssiges 1-*iso*-propyl-4-methylbenzol. In diesem Fall lässt man abkühlen, entfernt den flüssigen Aromaten bei Raumtemperatur im Endvakuum und erhitzt anschließend unter Normaldruck weiter auf 185 °C. Den erkalteten braunen Schmelzkuchen zerkleinert man im Mörser, bringt ihn auf eine Porzellanfritte und wäscht mit zirka 250 mL Diethylether, bis sich kein

Hexamethylbenzol mehr im Filtrat befindet (Beim Verdampfen eines Tropfens an einer Glaswand bleibt kein weißer Film zurück). Das Filtrat bewahrt man zur Regeneration des Hexamethylbenzols auf. Letzte Reste von Hexamethylbenzol entfernt man nach dem Trocknen des Arenkomplexes durch Sublimation im Endvakuum bei 125 °C. Durch Umkristallisation in Chloroform können rote Kristallnadeln erhalten werden.

Ausbeute: 1.90 g (87 %) hellbraunes Pulver. In Chloroform, Acetonitril und Ethanol gut löslich.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ_H / ppm = 2.10 (s, 18 H, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ_C / ppm = 15.9 (CH₃), 89.6 (Ar-C) ppm.

Aufarbeitung des Hexamethylbenzols: Nach Einengen der gesammelten Hexamethylbenzollösung zur Trockne wird der braune Rückstand in einen Kolben mit aufgesetztem Sublimationsrohr überführt. Diese Apparatur wird zum Vermeiden von Oxidationen mit einem Inertgas gespült und anschließend über einen Hahn auf zirka 1 Torr evakuiert. Man schließt den Hahn und erhitzt das geschlossene System im Ölbad auf 125°C. Während 3 Stunden sublimieren aus einem 100 mL Kolben etwa 15.0 g Hexamethylbenzol in ein luftgekühltes Sublimationsrohr. Eventuell muss nach einiger Zeit erneut evakuiert werden. Enthält das Hexamethylbenzol sehr viel 1-Isopropyl-4-methylbenzol trocknet man es bei Raumtemperatur im Endvakuum einige Zeit vor dem Sublimieren vor. Man beachte dabei, dass Hexamethylbenzol auch bei Raumtemperatur bereits langsam sublimiert.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 2.27 (s, 18 H, CH₃).

Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ **22** ^[163]

200 mg (0.30 mmol) $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})_2]$ werden mit 243 mg (1.80 mmol) C₈K in 15 mL THF suspendiert. Nun wird die Reaktionslösung entgast und unter eine Ethen-Atmosphäre (~ 1 bar) gesetzt und drei Stunden gerührt. Die Suspension wird über Kieselgur abfiltriert, die Lösung im Vakuum bis zur Trockene eingengt und der Rückstand mit 10 mL Toluol versetzt. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 159 mg (68 %) brauner Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ_H / ppm = 1.12 (m, 4 H, C₂H₄), 1.53 (m, 4 H, C₂H₄), 1.67 (s, 18 H, Ar-CH₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (400MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta_{\text{C}} / \text{ppm} = 14.8$ (Ar- CH_3), 39.7 (C_2H_4), 97.9 (Ar -C).

Darstellung von $[(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Ru}(\mu\text{-Cl})_2]_x$ ^[342]

Die Synthese muss nicht unter Inertbedingungen durchgeführt werden. 5.00 g (19.1 mmol) Rutheniumtrichlorid-Trihydrat werden in 40.0 mL entgastem Ethanol gelöst. Nach der Zugabe von 5.00 mL (40.0 mmol) 1.5-Cyclooctadien wird unter Rühren die Reaktionslösung für 24 Stunden refluxiert. Anschließend lässt man die Reaktionsmischung abkühlen und der rotbraune Niederschlag wird abfiltriert. Es wird dreimal mit je 5 mL Diethylether gewaschen und das reine Produkt im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 5.00 g (90 %) brauner feinpulvriger Feststoff, löslich in CHCl_3 und EtOH.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta_{\text{H}} / \text{ppm} = 1.27$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.01$, 8 H, CH_2), 3.76 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.02$, 4 H, CH).

Darstellung von $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ ^[343] **24**

3.00 g (10.7 mmol) $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ werden in 600 mL entgastem Methanol gelöst und 5 Minuten refluxiert. Nach dem Abkühlen werden 16.8 g (64.1 mmol, 6 Äq) Triphenylphosphan zugegeben und für weitere drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Der gebildete braune Niederschlag wird abfiltriert und mehrmals mit Diethylether gewaschen. Das Produkt wird im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 9.00 g (88.2 %) braunes, mikrokristallines Pulver.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (81 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 30.2$ ppm.

Darstellung von $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{HCl}]\text{C}_7\text{H}_8$ ^[344-345] **32**

Die Verbindung wurde analog zur literaturbekannten Vorschrift dargestellt. Bei der Synthese wurde jedoch statt wie angegeben $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_4\text{Cl}_2]$ die Verbindung $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$ **24** verwendet.

Ausbeute: 6.60 g (76 %) violetter, feinkristalliner Feststoff.

¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ_H/ ppm = -18.28 (q, ²J_{HP} = 25.9 Hz, 1 H, Ru-H), 2.35 (s, 3 H, Tol-CH₃), 6.95-7.25 (m, 50 H, Ar-H).

³¹P-NMR (81 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ_P/ ppm = 57.3 (br).

4.3. Experimente zur Darstellung von Cp*-Ruthenium(II)-Komplexen

Darstellung von [(η⁵-C₅Me₅)Ru(Me₂Im)(μ²-Cl)]₂ **2**

Zu einer Lösung von 200 mg (0.18 mmol) [(η⁵-C₅Me₅)Ru(μ³-Cl)]₄ **1** in 15 mL THF wird bei -78 °C 72.0 μl (0.73 mmol) Me₂Im zugetropft. Die Reaktionslösung wird im Anschluss vier Stunden gerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der entstandene Feststoff wird mit Hexan gewaschen, abfiltriert und zweimal mit je 5 mL Hexan gewaschen.

Ausbeute: 204 mg (76 %), orange-roter, mäßig hydrolyse- und oxidationsempfindlicher Feststoff. Gut löslich in THF, Toluol und Benzol.

Elementaranalyse für C₃₀H₄₈Cl₂N₄Ru₂ (738.14 g/mol): gefunden (berechnet): C = 49.92 (48.84), H = 6.61 (6.56), N = 8.12 (7.59).

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ_H/ ppm = 1.52 (s, br, 30 H, Cp*-CH₃), 3.86 (s, br, 12 H, N-CH₃), 6.51 (s, br, 4H, CHCH).

¹³C{¹H}-NMR (125 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ_C/ ppm = 10.9 (Cp*-CH₃), 25.8 (N-CH₃), 67.8 (Cp*-C) 121.0 (NCCN), 188.9 (NCN).

IR (ATR): ν̃ / cm⁻¹: 742 (w), 784 (vw), 806 (m), 877 (vw, γ_{Cp*}), 987 (w, γ_{Cp*}), 1035 (w), 1072 (m), 1105 (w), 1224 (w, NHC-γ_{CH}), 1326 (w), 1359 (w), 1444 (w), 2001 (vw), 2063 (vw), 2138 (vw), 2894 (w, ν_{CH}), 2950 (w, ν_{CH}), 3097 (w, ν_{CH}).

Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{iPr}_2\text{Im})(\mu^2\text{-Cl})_2]$ **3**

100 mg (0.09 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\mu^3\text{-Cl})_4]$ **1** wird bei Raumtemperatur in 10 ml THF gelöst und unter Rühren 55.0 μl (0.37 mmol) iPr_2Im zugetropft. Die Reaktionslösung wird weitere vier Stunden gerührt und anschließend im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Der rote Rückstand wird in 10 ml Hexan suspendiert, abfiltriert und nochmals mit je zweimal 5 mL Hexan gewaschen.

Ausbeute: 134.4 mg (86 %) roter, mäßig hydrolyse- und oxidationsempfindlicher Feststoff. Gut löslich in THF, Toluol und Benzol.

Elementaranalyse für $\text{C}_{38}\text{H}_{64}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Ru}_2$ (850.26 g/mol): gefunden (berechnet): C = 54.97 (54.70), H = 7.54 (7.59), N = 7.05 (6.59).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ_{H} / ppm = 1.00 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 12 H, iPr-CH_3), 1.19 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 12 H, iPr-CH_3), 1.62 (s, 30 H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 4.74 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 4 H, iPr-CH), 6.38 (s, 4 H, CHCH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ_{C} / ppm = 11.6 ($\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 22.9-24.1 (iPr-CH_3), 51.8 (iPr-CH), 73.5 ($\text{Cp}^*\text{-C}$), 116.3 (NCCN), 196.3 (NCN).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 737 (m), 1016 (s, ν_{Cp^*}), 1129 (m), 1208 (s), 1276 (s, $\text{NHC-}\nu_{\text{CH}}$), 1359 (m), 1412 (m, $\text{iPr-}\delta_{\text{CH}}$), 1464 (m), 2899 (s, ν_{CH}), 2954 (m, ν_{CH}), 2978 (m, ν_{CH}).

Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{nPr}_2\text{Im})(\mu^2\text{-Cl})_2]$ **4**

Zu einer Lösung aus 200 mg (0.182 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\mu^3\text{-Cl})_4]$ **1** und 15 ml THF wird bei -78 °C 128 μl (0.73 mmol) nPr_2Im getropft. Die Reaktionslösung wird im Anschluss vier Stunden gerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der entstandene Feststoff wird mit Hexan gewaschen, abfiltriert und nochmal mit je zweimal 5 mL Hexan gewaschen.

Ausbeute: 190 mg (59 %) brauner, mäßig hydrolyse- und oxidationsempfindlicher Feststoff. Gut löslich in THF, Toluol und Benzol.

Elementaranalyse für $\text{C}_{38}\text{H}_{64}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Ru}_2$ (850.26 g/mol): gefunden (berechnet): C = 56.63 (53.70), H = 7.54 (7.74), N = 7.05 (8.38).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta_{\text{H}} / \text{ppm} = 0.87$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 12 H, $n\text{Pr-CH}_3$), 1.46 (m, 8 H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.56 (s, br, 15 H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 1.68 (s, 15 H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 3.97 (m, br, 8 H, N-CH_2), 6.50 (s, 4H, CHCH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta_{\text{C}} / \text{ppm} = 11.0$ ($n\text{Pr-CH}_3$), 11.8 ($\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 24.4 (CH_2CH_3), 51.9 (N-CH_2), 84.7 ($\text{Cp}^*\text{-C}$), 119.2 (NCCN), 196.1 (NCN).

IR (ATR): $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$: 767 (w, $n\text{Pr-}\nu_{\text{CH}}$), 902 (w, γ_{Cp^*}), 1016 (w, γ_{Cp^*}), 1101 (w), 1224 (m, $\text{NHC-}\gamma_{\text{CH}}$), 1363 (w, $n\text{Pr-}\nu_{\text{CH}}$), 1411 (w), 1455 (w), 1562 (vw), 1697 (vw), 1941 (vw), 2028 (vw), 2103 (vw), 2873 (m), 2931 (w, ν_{CH}), 2962 (m, ν_{CH}), 3073 (w, ν_{CH}).

Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{CO})\text{Cl}]_2$ **5**

100 mg (0.11 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{iPr}_2\text{Im})(\mu^2\text{-Cl})_2]$ **3** werden in 15 ml THF gelöst. Anschließend wird das Schlenkrohr mehrmals evakuiert und unter eine Kohlenmonoxid-Atmosphäre gesetzt (1 bar). Nach wenigen Minuten färbt sich die ursprünglich violette Lösung gelb. Das Lösemittel wird im Vakuum abgezogen und der gelbe Feststoff mit Hexan gewaschen.

Ausbeute: 89.0 mg (87 %) gelber mäßig hydrolyse- und oxidationsempfindlicher Feststoff. Gut löslich in THF, Toluol und Benzol.

Elementaranalyse für $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{ClN}_2\text{ORu}$ (453.12 g/mol): gefunden (berechnet): C = 53.19 (53.14), H = 6.95 (6.91), N = 6.10 (6.20).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta_{\text{H}} / \text{ppm} = 1.18$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 6 H, iPr-CH_3), 1.27 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 6 H, iPr-CH_3), 1.61 (s, 15 H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 5.30 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 4 H, iPr-CH), 6.42 (s, 4 H, CHCH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta_{\text{C}} / \text{ppm} = 10.1$ ($\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 24.4 (iPr-CH_3), 51.6 (iPr-CH), 93.2 ($\text{Cp}^*\text{-C}$), 118.2 (NCCN), 180.5 (NCN), 208.5 (CO).

IR (ATR): $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$: 738 (m), 797 (s), 1020 (s, γ_{Cp^*}), 1076 (s), 1210 (m), 1259 (m, $\text{NHC-}\gamma_{\text{CH}}$), 1289 (m), 1364 (m), 1400 (m), 1448 (w, $\text{iPr-}\delta_{\text{CH}}$), 1890 (vs, ν_{CO}), 2912 (m, ν_{CH}), 2962 (m, ν_{CH}), 3092 (m, ν_{CH}), 3171 (w).

Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{PMe}_3)_2][\text{BPh}_4]$ **6**

In 10 ml THF werden 260 mg (0.30 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{iPr}_2\text{Im})(\mu^2\text{-Cl})_2]$ **3** gelöst und unter Rühren mit 0.50 mL (4.60 mmol) PMe_3 versetzt. Nach fünf Minuten werden 305 mg (0.90 mmol) NaBPh_4 zugegeben. Die Lösung färbte sich sofort orange und wird im Vakuum trocken gezogen. Der Rückstand wurde in CH_2Cl_2 gelöst und über Kieselgur gefiltert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand dreimal mit je 5 mL Hexan gewaschen.

Ausbeute: 380 mg (76 %) hellgelber, mäßig hydrolyse- und oxidationsempfindlicher Feststoff. Gut löslich in THF, Toluol und CH_2Cl_2 .

Elementaranalyse für $\text{C}_{49}\text{H}_{70}\text{BN}_2\text{P}_2\text{Ru}$ (861.40 g/mol): gefunden (berechnet): C = 68.60 (68.44), H = 8.03 (8.09), N = 3.31 (3.26).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ_{H} / ppm = 1.24-1.57 (m, br, 30 H, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, iPr-CH_3), 1.66 (t, $^4J_{\text{HP}} = 1.6$ Hz, 15 H, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 4,80 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^5J_{\text{HP}} = 1.3$ Hz, 2 H, iPr-CH), 6.84-7.36 (m, 20 H, Ar-H), 7.14 (s, 4 H, CHCH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ_{C} / ppm = 11.5 ($\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 24.0 ($\text{P}(\text{CH}_3)_3$), 26.9 (iPr-CH_3), 51.0 (iPr-CH), 91.7 ($\text{Cp}^*\text{-C}$), 120.4 (NCCN), 126.0 (q, $^3J_{\text{CB}} = 2.7$ Hz, BPh_4 , Aryl- C_m), 136.3 (m, BPh_4 , Aryl- C_o , Aryl- C_p), 164.5 (q, $^1J_{\text{CB}} = 48.8$ Hz, BPh_4 , Aryl- C_i), 182.6 (t, $^2J_{\text{CP}} = 13.9$ Hz, NCN).

$^{31}\text{P-NMR}$ (121 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ_{P} / ppm = -5.08 (s).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 690 (s), 728 (m, ν_{PC}), 788 (w), 943 (m, γ_{Cp^*}), 1010 (w, γ_{Cp^*}), 1147 (w), 1182 (w, Aryl- $\delta_{\text{CH,ip}}$), 1214 (m), 1259 (w, NHC- γ_{CH}), 1307 (w), 1392 (w), 1425 (w, $\text{iPr-}\delta_{\text{CH}}$), 1477 (w), 1579 (w), 1995 (vw, Aryl- $\delta_{\text{CH,oop}}$), 2059 (vw, Aryl- $\delta_{\text{CH,oop}}$), 2911 (w, ν_{CH}), 2981 (w, ν_{CH}), 3050 (w, ν_{CH}), 3118 (w).

Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{HPPPh}_2)_2][\text{BPh}_4]$ **7**

100 mg (0.11 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{iPr}_2\text{Im})(\mu^2\text{-Cl})_2]$ **3** werden in 15 mL THF gelöst und mit 0.10 mL (0.92 mmol) Diphenylphosphan versetzt. Die violette Lösung färbt sich bei Zugabe rot und nach zehn Minuten Rühren werden 80.7 mg (0.11 mmol) NaBPh_4 zugegeben. Nach kurzer Zeit bei Raumtemperatur ändert sich die Farbe der Lösung von rot nach gelb. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und ein gelbes Öl isoliert. Das Öl wird in Dichlormethan gelöst und über Kieselgur abfiltriert. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt

und der Rückstand über Nacht in 10 ml Hexan gerührt. Der gelbe Feststoff wird abfiltriert und zweimal mit je 5 mL Hexan und 5 ml Toluol gewaschen.

Ausbeute: 75.7 mg (62 %) gelber, hydrolyse- und oxidationsunempfindlicher Feststoff. Gut löslich in THF, Toluol und CH₂Cl₂.

Elementaranalyse für C₆₇H₇₄BN₂P₂Ru (1081.40 g/mol): gefunden (berechnet): C = 73.50 (74.50), H = 6.87 (6.81), N = 2.76 (2.59)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ_H/ ppm = 0.96 (d, br, 6 H, *i*Pr-CH₃), 1.39 (d, br, 6 H, *i*Pr-CH₃), 1.58 (t, ⁴J_{HP} = 1.7 Hz, 15 H, Cp*-CH₃), 4.82 (sept, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 2 H, *i*Pr-CH), 6.70 (d, ¹J_{HP} = 340 Hz, 1 H, HPPH₂), 6.53-7.43 (m, br, 40 H, PPh₂, BPh₄), 7.19 (s, 2H, CHCH).

¹³C{¹H}-NMR (125 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ_C/ ppm = 11.4 (Cp*-CH₃), 25.6 (t, ⁵J_{CP} = 13.4 Hz, *i*Pr-CH₃), 52.1 (*i*Pr-CH), 93.5 (NCCN), 122.08 (Cp*-C), 126.0 (q, ³J_{CB} = 2.7 Hz, BPh₄, Aryl-C_m), 131.8 (Aryl-C, PPh₂), 136.3 (m, BPh₄, Aryl-C_o, Aryl-C_p), 164.94 (q, ¹J_{CB} = 48.8 Hz, BPh₄, Aryl-C), 176.04 (t, ²J_{CP} = 14.0 Hz, NCN).

³¹P-NMR (121 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ_P/ ppm = 28.08 (d, ¹J_{HP} = 340 Hz)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹: 732 (m, ν_{PC}), 802 (w), 944 (w, γ_{Cp*}), 1029 (w, γ_{Cp*}), 1105 (w), 1213 (m, Aryl-δ_{CH,ip}), 1257 (w), 1394 (w), 1477 (w, *i*Pr-δ_{CH}), 1579 (w), 2223 (w, ν_{PH}), 2913 (w, ν_{CH}), 2983 (m, ν_{CH}), 3052 (m, ν_{CH}), 3120 (w).

Darstellung von [(η⁵-C₅Me₅)Ru(*i*Pr₂Im)₂][BPh₄] **8**

In einem Schlenkrohr werden 100 mg (0.12 mmol) [(η⁵-C₅Me₅)Ru(*i*Pr₂Im)(μ²-Cl)]₂ **3** in 15 mL Toluol gelöst. Danach werden 80.7 mg (0.24 mmol) NaBPh₄ zugegeben. Nach fünf Minuten Rühren werden schnell 35.0 μL (0.24 mmol) *i*Pr₂Im zugetropft. Die Reaktionslösung wird über Nacht gerührt und der entstandene blaue Niederschlag anschließend abfiltriert. Der Feststoff wird dreimal mit je 5 mL Toluol und zweimal mit je 5 mL Diethylether gewaschen.

Ausbeute: 154 mg (76 %) blauer, oxidations empfindlicher Feststoff. Gut löslich in THF und CH₂Cl₂.

Elementaranalyse für C₅₂H₆₇BN₄Ru (859.96 g/mol): gefunden (berechnet): C = 69.68 (72.62), H = 7.35 (7.85), N = 5.26 (6.51).

¹H-NMR (500 MHz, THF-*d*₈, 25 °C): δ_H / ppm = 0.98 (d, br, 12 H, *i*Pr-CH₃), 1.49 (s, br, 15 H, Cp*-CH₃), 1.49 (d, br, 12 H, *i*Pr-CH₃), 4.01 (sept, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 4 H, *i*Pr-CH), 6.65-7.30 (m, 20 H, Ar-H), 7.32 (s, 4H, CHCH).

¹³C{¹H}-NMR (125 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ_C / ppm = 10.9 (Cp*-CH₃), 22.3 (*i*Pr-CH₃), 52.1 (*i*Pr-CH), 76.3 (Cp*-C), 119.0 (NCCN), 124.7 (q, ³J_{CB} = 2.7 Hz, BPh₄, Aryl-C_m), 136.2 (m, BPh₄, Aryl-C_o, Aryl-C_p), 164.3 (q, ¹J_{CB} = 48.8 Hz, BPh₄, Aryl-C_i), 186.2 (NCN).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹: 767 (w), 794 (m), 869 (w), 1014 (w, ν_{Cp^*}), 1078 (w), 1106 (w), 1187 (w), 1216 (m, Aryl- $\delta_{\text{CH,ip}}$), 1286 (w), 1371 (m), 1400 (w), 1477 (w, *i*Pr- δ_{CH}), 1575 (w), 1951 (vw, Aryl- $\delta_{\text{CH,oop}}$), 1999 (vw, Aryl- $\delta_{\text{CH,oop}}$), 2038 (vw, Aryl- $\delta_{\text{CH,oop}}$), 2065 (vw, Aryl- $\delta_{\text{CH,oop}}$), 2973 (w, ν_{CH}), 3050 (w, ν_{CH}), 3106 (w), 3160 (w).

ESI: m/z = 541.28 [(η^5 -C₅Me₅)Ru(*i*Pr₂Im)₂]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂): nm: 626 (ϵ = 1763 L/mol).

Darstellung von [(η^5 -C₅Me₅)Ru(*i*Pr₂Im)₂(CO)][BPh₄] **10**

100 mg (0.116 mmol) [(η^5 -C₅Me₅)Ru(*i*Pr₂Im)₂][BPh₄] **8** werden in 15 mL THF gelöst und unter eine CO-Atmosphäre gesetzt (1 bar). Die blaue Lösung färbt sich innerhalb von zwei Minuten rosa. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und ein weißer Feststoff isoliert. Der Feststoff wird in Dichlormethan gelöst und über Kieselgur abfiltriert. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand in Hexan aufgenommen. Anschließend wird der Niederschlag abfiltriert, zweimal mit je 5 mL Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 92.0 mg (91 %) weißer, hydrolyse- und oxidationsunempfindlicher Feststoff. Gut löslich in THF und CH₂Cl₂.

¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ_H / ppm = 0.42 (d, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 3 H, *i*Pr-CH₃), 0.50 (d, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 3 H, *i*Pr-CH₃), 1.21-1.62 (m, 18 H, *i*Pr-CH₃), 1.80 (s, 15 H, Cp*-CH₃), 4.22 (sept, br, 1 H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, *i*Pr-CH), 4.38 (sept, br, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 1 H, *i*Pr-CH), 4.82 (sept, br, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 1 H, *i*Pr-CH), 5.06 (sept, br, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 1 H, *i*Pr-CH), 6.82 – 7.37 (m, 24 H, BPh₄, CHCH).

¹³C{¹H}-NMR (125 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ_C / ppm = 11.1 (Cp*-CH₃), 22.0 (*i*Pr-CH₃), 22.8 (*i*Pr-CH₃), 23.3 (*i*Pr-CH₃), 23.8 (*i*Pr-CH₃), 24.3 (*i*Pr-CH₃), 24.9 (*i*Pr-CH₃), 25.7 (*i*Pr-CH₃), 26.5 (*i*Pr-CH₃), 51.7, 52.3, 52.9 (*i*Pr-CH), 64.6 (Cp*-C), 97.7 (NCCN), 126.0 (q, ³J_{CB} = 2.7 Hz,

BPh₄, Aryl-C_m), 136.3 (m, BPh₄, Aryl-C_o, Aryl-C_p), 164.9 (q, ¹J_{CB} = 48.8 Hz, BPh₄, Aryl-C_i), 172.9 (NCN), 209.4 (CO).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹: 487(m), 570 (w), 806(m), 1014 (w, γ_{Cp^*}), 1120 (w), 1213 (w, Aryl- $\delta_{\text{CH,ip}}$), 1282 (w), 1396 (w), 1471 (w, $i\text{Pr}-\delta_{\text{CH}}$), 1579 (w), 1901 (m, ν_{CO}), 1951 (vw, Aryl- $\delta_{\text{CH,oop}}$), 1997 (vw, Aryl- $\delta_{\text{CH,oop}}$), 2037 (vw, Aryl- $\delta_{\text{CH,oop}}$), 2060 (vw, Aryl- $\delta_{\text{CH,oop}}$), 2875 (w, ν_{CH}), 2981 (w, ν_{CH}).

Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-O}_2)][\text{BPh}_4]$ **11**

In einem Schlenkrohr werden 100 mg (0.12 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2][\text{BPh}_4]$ **8** in 15 mL Dichlormethan gelöst anschließend mehrmals evakuiert und unter O₂-Atmosphäre gesetzt. Die blaue Reaktionslösung färbt sich innerhalb von fünf Minuten braun-orange und kann nach beendeter Oxidation an Luft gelagert werden. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand dreimal mit je 5 mL Hexan gewaschen.

Ausbeute: 82 mg (78 %) brauner, hydrolyse- und oxidationsunempfindlicher Feststoff. Gut löslich in THF und CH₂Cl₂.

Elementaranalyse für C₅₂H₆₉BN₄O₂Ru (894.46 g/mol): gefunden (berechnet): C = 69.33 (70.02), H = 7.33 (7.57), N = 6.20 (6.28).

¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ_{H} / ppm = 0.31 (d, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 3 H, $i\text{Pr}-\text{CH}_3$), 0.39 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 3 H, $i\text{Pr}-\text{CH}_3$), 1.06 (d, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 3 H, $i\text{Pr}-\text{CH}_3$), 1.35 (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 3 H, $i\text{Pr}-\text{CH}_3$), 1.44 (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 3 H, $i\text{Pr}-\text{CH}_3$), 1.51 (d, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 3 H, $i\text{Pr}-\text{CH}_3$), 1.55 (s, 15 H, Cp^{*}-CH₃), 1.55 (d, br, 3 H, $i\text{Pr}-\text{CH}_3$), 1.66 (d, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 3 H, $i\text{Pr}-\text{CH}_3$), 3.56 (sept, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 1 H, $i\text{Pr}-\text{CH}$), 4.28 (sept, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 1 H, $i\text{Pr}-\text{CH}$), 4.54 (sept, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 1 H, $i\text{Pr}-\text{CH}$), 5.06 (sept, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 1 H, $i\text{Pr}-\text{CH}$), 6.81-7.38 (m, 24 H, BPh₄, CHCH).

¹³C{¹H}-NMR (125 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ_{C} / ppm = 10.2 (Cp^{*}-CH₃), 24.2 ($i\text{Pr}-\text{CH}_3$), 50.32 ($i\text{Pr}-\text{CH}$), 64.6 (Cp^{*}-C), 104.9 (NCCN), 126.0 (q, ³J_{CB} = 2.7 Hz, BPh₄, Aryl-C_m), 136.3 (m, BPh₄, Aryl-C_o, Aryl-C_p), 164.1 (q, ¹J_{CB} = 48.8 Hz, BPh₄, Aryl-C_i), 193.9 (NCN).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹: 732 (s), 844 (w, ν_{O_2}), 920 (m), 1020 (m, γ_{Cp^*}), 1067 (m), 1130 (m), 1208 (s), 1261 (m, Aryl- $\delta_{\text{CH,ip}}$), 1288 (m), 1370 (s), 1395 (s), 1425 (m), 1477 (m, $i\text{Pr}-\delta_{\text{CH}}$), 1580 (m), 1821 (w), 1889 (w), 1941 (w, Aryl- $\delta_{\text{CH,oop}}$), 2355 (w), 2867 (m), 2934 (m, ν_{CH}), 2984 (s, ν_{CH}), 3055 (s, ν_{CH}), 3120 (m), 3176 (w).

ESI: m/z = 573.27 [Cp^{*}Ru($i\text{Pr}_2\text{Im}$)₂(O₂)]⁺.

4.4. Experimente zur Darstellung von Aren-Ruthenium(II)-Komplexen

Darstellung von $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{Ru}(\text{iPr}_2\text{Im})\text{Cl}_2]$ **13**

1.20 g (1.96 mmol) $\{[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6\text{Me}^i\text{Pr})\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})_2]\}$ **12** werden in 20 mL THF suspendiert und anschließend mit 0.60 mL (3.92 mmol) iPr_2Im versetzt. Nach drei Stunden wird die Lösung bis zur Trockene eingeeengt und der Rückstand in 10 mL Toluol suspendiert. Der erhaltene Feststoff wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 450 mg (25 %) brauner, mäßig hydrolyse- und oxidationsempfindlicher Feststoff.

Elementaranalyse für $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Ru}$ (458.08 g/mol): gefunden (berechnet): C 49.12 (49.78); H 6.83 (6.60); N 6.12 (6.22).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ_{H} / ppm = 1.27 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 6 H, Ar- iPr-CH_3), 1.35 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 12 H, NHC- iPr-CH_3), 2.15 (s, 3 H, Ar- CH_3), 3.16 (sept. $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 1 H, Ar- iPr-CH), 5.06 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 2 H, NHC- iPr-CH), 5.15 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.02$ Hz, 2 H, Ar- CH), 5.47 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.03$ Hz, 2 H, Ar- CH), 7.01 (s, 2 H, CHCH).

$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ_{C} / ppm = 22.7 (Ar- CH_3), 23.2 (N- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.0 (Ar- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 30.8 (Ar- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 52.0 (N- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 83.3 (Ar- C_m), 85.2 (Ar- C_o), 97.2 (Ar- C_p), 100.7 (Ar- C_i), 106.5 (NCCN), 118.9 (NCN).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 746 (vs, Aryl- $\delta_{\text{CH,oop}}$), 869 (w), 882 (w), 1031 (vw), 1064 (w), 1087 (vw), 1113 (w), 1147 (s), 1184 (s), 1214 (m, Aryl- $\delta_{\text{CH,ip}}$), 1265 (vw, Aryl- $\delta_{\text{CH,ip}}$), 1298 (vw), 1371 (s), 1392 (s), 1411 (vw), 1423 (vw), 1463 (w, $\text{iPr-}\delta_{\text{CH}}$), 1544 (vw), 2872 (vw, Aryl- δ_{CH}), 2931 (w, ν_{CH}), 2975 (m, ν_{CH}), 3035 (s, ν_{CH}), 3090 (vs, ν_{CH}).

Darstellung von $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})\text{Cl}_2]$ **14**

600 mg (1.00 mmol) $\{[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6\text{Me}^i\text{Pr})\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})_2]\}$ **12** werden in 20 mL THF suspendiert und anschließend werden 0.20 mL (2.00 mmol) Me_2Im tropfenweise dazugegeben. Die Reaktionslösung färbt sich tiefbraun. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung im Vakuum bis zur Trockene eingeeengt und der erhaltene Rückstand in 10 mL Toluol suspendiert. Der Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 366 mg (40 %) brauner, mäßig hydrolyse- und oxidationsempfindlicher Feststoff. Gut löslich in chlorierten Lösemitteln.

Elementaranalyse für $C_{15}H_{22}Cl_2N_2Ru$ (402.3 g/mol): gefunden (berechnet): C = 42.77 (44.78); H = 5.45 (5.51); N = 8.59 (6.69).

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ_H / ppm = 1.23 (d, $^3J_{HH} = 6.93$ Hz, 6 H, Ar-*i*Pr- CH_3), 2.05 (s, 3 H, Ar- CH_3), 2.92 (sept, $^3J_{HH} = 6.93$ Hz, 1 H, Ar-*i*Pr-CH), 3.97 (s, 6 H, N- CH_3), 5.11 (d, $^3J_{HH} = 5.93$ Hz, 2 H, Ar-CH), 5.38 (d, $^3J_{HH} = 5.92$ Hz, 2 H, Ar-CH), 6.97 (s, 2 H, CHCH).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ_C / ppm = 18.6 (Ar- CH_3), 22.5 (Ar-CH(CH_3) $_2$), 30.8 (Ar-CH(CH_3) $_2$), 39.5 (N- CH_3), 82.8 (Ar- C_m), 84.8 (Ar- C_o), 99.3 (Ar- C_p), 108.8 (Ar- C_i), 123.8 (NCCN), 173.3 (NCN).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 736 (w), 742 (vw, Aryl- $\delta_{CH,oop}$), 806 (vw), 856 (vw), 877 (vw), 1025 (w), 1035 (vw), 1060 (vw), 1088 (vw, Aryl- $\delta_{CH,ip}$), 1109 (vw), 1209 (vs), 1263 (vw, Aryl- $\delta_{CH,ip}$), 1296 (m), 1366 (m), 1370 (m), 1385 (w), 1390 (w), 1409 (m), 1418 (w), 1422 (w), 1430 (vw), 1448 (w), 2869 (w, Aryl- δ_{CH}), 2928 (w), 2980 (m, ν_{CH}), 3066 (vw, ν_{CH}), 3091 (m, ν_{CH}), 3106 (vw, ν_{CH}).

Darstellung von $[(\eta^6-C_6Me_6)Ru(iPr_2Im)Cl_2]$ **16**

200 mg (0.30 mmol) $[(\eta^6-C_6Me_6)RuCl(\mu-Cl)]_2$ **15** werden in 12 mL THF suspendiert und anschließend mit 0.09 mL (0.60 mmol) *i*Pr $_2$ Im versetzt. Die Reaktionslösung wurde 90 Minuten bei 60 °C im Ölbad gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung im Vakuum bis zur Trockene eingengt und der braune Rückstand mit 15 mL Hexan suspendiert. Der erhaltene hellbraune Feststoff wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 170 mg (58 %) hellbrauner, mäßig hydrolyse- und oxidationsempfindlicher Feststoff. Gut löslich in THF und chlorierten Lösemitteln.

Elementaranalyse für $C_{21}H_{34}Cl_2N_2Ru$ (486.5 g/mol): gefunden (berechnet): C = 50.04 (51.85); H = 6.93 (7.04); N = 6.37 (5.76).

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ_H / ppm = 1.47 (d, $^3J_{HH} = 6.5$ Hz, 12 H, *i*Pr- CH_3), 2.02 (s, 18 H, aryl- CH_3), 4.87 (sept, $^3J_{HH} = 6.5$ Hz, 2 H, *i*Pr-CH), 7.03 (s, 2 H, CHCH).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ_C / ppm = 23.3 (*i*Pr- CH_3), 29.5 (Ar- CH_3), 53.0 (*i*Pr-CH), 90.1 (Ar-C), 118.8 (NCCN), 172.8 (NCN).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 661 (w), 698 (w, Aryl- $\delta_{\text{CH,oop}}$), 811 (w), 1016 (w, $i\text{Pr-}\delta_{\text{CH}}$), 1134 (m), 1185 (m, $i\text{Pr-}\delta_{\text{CH}}$), 1211 (m), 1282 (m), 1333 (w), 1384 (vs), 1421 (w, $i\text{Pr-}\delta_{\text{CH}}$), 1450 (w), 1467 (m, $i\text{Pr-}\delta_{\text{CH,as}}$), 1513 (w), 1562 (w), 1619 (w), 1764 (w), 2247 (m), 2348 (w), 2928 (w, ν_{CH}), 2965 (s, ν_{CH}), 3091 (m, ν_{CH}).

Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})\text{Cl}_2]$ **17**

1.00 g (1.49 mmol) $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})_2]$ **15** werden in 20 mL THF suspendiert und anschließend mit 0.29 mL (2.99 mmol) Me_2Im versetzt. Die Reaktionslösung wird drei Stunden bei 60 °C im Ölbad gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung im Vakuum bis zur Trockene eingeeengt und der braune Rückstand mit 15 mL Hexan suspendiert. Der erhaltene braune Feststoff wird abfiltriert, mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Kristalle konnten aus einer Lösung THF:Hexan 1:2 nach fünf Tagen bei Raumtemperatur erhalten werden.

Ausbeute: 1.04 g (80 %) hellbrauner, mäßig hydrolyse- und oxidationsempfindlicher Feststoff. Gut löslich in THF und chlorierten Lösemitteln.

Elementaranalyse für $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Ru}$ (430.4): gefunden (berechnet): C = 46.02 (47.44), H = 5.96 (6.09), N = 6.75 (6.51).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ_{H} / ppm = 1.99 (s, 18 H, Ar- CH_3), 3.85 (s, 6 H, N- CH_3), 6.97 (s, 2 H, CHCH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ_{C} / ppm = 15.4 (Ar- CH_3), 39.0 (N- CH_3), 93.4 (Ar-C), 123.8 (NCCN), 176.8 (NCN).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 727 (w, Aryl- $\delta_{\text{CH,oop}}$), 866 (vw, Aryl- $\delta_{\text{CH,oop}}$), 1015 (m), 1067 (vs), 1173 (vw, Aryl- $\delta_{\text{CH,ip}}$), 1220 (m), 1326 (w, ν_{CH}), 1379 (m, $\delta_{\text{NC,sv}}$), 1447 (s, $\delta_{\text{NC,as}}$), 2927 (s, ν_{CH}), 3032 (w, ν_{CH}), 3096 (m, ν_{CH}).

Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})(\text{Me})(\text{I})]$ **18**

100 mg (0.23 mmol) $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{Me}_6)(\text{Me}_2\text{Im})\text{Cl}_2]$ **17** werden in 10 mL THF suspendiert und auf -20 °C abgekühlt. Anschließend werden 1.37 mL (0.23 mmol) einer 0.19 molaren Grignard-Lösung MeMgI in Et_2O tropfenweise hinzugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung für weitere zwei Stunden gerührt. Ungelöste

Bestandteile werden abfiltriert, das Filtrat im Vakuum bis zur Trockene eingengt und der Rückstand in wenig Toluol suspendiert. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 70.0 mg (60 %) rotbrauner, hydrolyse- und oxidationsempfindlicher Feststoff. Gut löslich in THF, Et₂O, CH₂Cl₂ und CHCl₃.

Elementaranalyse für C₁₈H₂₉N₂Ru (501.4): gefunden (berechnet): C = 43.65 (43.12), H = 5.74 (5.83), N = 5.43 (5.59).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ_H / ppm = 1.25 (s, 3 H, Ru-CH₃), 2.02 (s, 18 H, Ar-CH₃), 3.87 (s, 6 H, N-CH₃), 6.95 (s, 2 H, CHCH).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ_C / ppm = 15.5 (Ar-CH₃), 29.8 (Ru-CH₃), 39.1 (N-CH₃), 93.5 (Ar-C), 124.1 (NCCN), 177.8 (NCN).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹: 736 (m, Aryl- $\delta_{CH,oop}$), 1080 (s), 1219 (m, Aryl- $\delta_{CH,ip}$), 1260 (w, $\delta_{RuMe, sy}$), 1377 (s, $\delta_{RuMe, as}$), 1450 (s, $\delta_{NC, as}$), 1581 (m), 1639 (w), 1982 (vw), 2023 (vw), 2031 (vw), 2051 (vw), 2184 (vw), 2974 (s, $\nu_{RuMe, as}$), 3096 (vs, ν_{CH}).

Darstellung von [(η^6 -C₆Me₆)Ru(Me₂Im)(Ph)Br] 20

100 mg (0.23 mmol) [Ru(C₆Me₆)(Me₂Im)Cl₂] **17** werden in 10 mL Et₂O suspendiert und 1.40 mL (0.23 mmol) einer frisch zubereiteten 0.16 molaren Grignard-Lösung von PhMgBr in Et₂O tropfenweise hinzugegeben. Während der Zugabe ändert sich die Farbe der Suspension von braun nach dunkelbraun bis schwarz. Man lässt die Reaktion für drei weitere Stunden rühren und engt anschließend die Lösung im Vakuum bis zur Trockene ein. Der Rückstand wird in 10 mL Hexan suspendiert, abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle konnten aus einer gesättigten Lösung in THF bei -40 °C beziehungsweise Chloroform bei Raumtemperatur erhalten werden.

Ausbeute: 58.7 mg (49 %) rotbrauner, hydrolyse- und oxidationsempfindlicher Feststoff. Gut löslich in Toluol, THF und chlorierten Lösemitteln.

Elementaranalyse für C₂₃H₆₃BrN₂Ru (516.5): gefunden (berechnet): C = 53.85 (53.49), H = 6.43 (6.05), N = 4,78 (5.42).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ_{H} / ppm = 1.71 (s, 18 H, Ar- CH_3), 2.38 (s, br, 3 H, N- CH_3), 3.88 (s, br, 3 H, N- CH_3), 5.99 (s, br, 1 H, CHCH), 6.18 (s, br, 1 H, CHCH), 7.04 – 7.56 (m, 5 H, aryl-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ_{C} / ppm = 15.9 (Ar- CH_3), 36.7 (br, N- CH_3), 39.4 (br, N- CH_3), 96.2 (Ar-C), 120.7 (NCCN), 120.7 (Ph- C_p), 125.9 (Ph- $\text{C}_{o,m}$), 143.3 (Ph- $\text{C}_{o,m}$), 167.9 (Ph-C), 187.6 (NCN).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 686 (s, Aryl- $\nu_{\text{CC}, \text{oop}}$), 704 (s, Aryl- $\nu_{\text{CC}, \text{oop}}$), 733 (vs, Aryl- $\delta_{\text{CH}, \text{oop}}$), 801 (vs), 1013 (vs), 1079 (vs), 1218 (m, Aryl- $\delta_{\text{CH}, \text{ip}}$), 1261 (s), 1354 (m), 1381 (m), 1446 (m, Aryl- ν_{CC}), 1564 (w, ν_{CC}), 1618 (vw, Aryl- ν_{CC}), 2908 (w, ν_{CH}), 2963 (w, ν_{CH}).

Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_6\text{Me}_6(\text{Bz}))\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})(\eta^3\text{-Bz})]$ **21**

100 mg (0.23 mmol) $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{Me}_6)(\text{Me}_2\text{Im})\text{Cl}_2]$ **17** werden in 10 mL Et_2O suspendiert und 1.98 mL (0.51 mmol) einer 0.26 molaren Grignard- Lösung von PhCH_2MgCl in Et_2O tropfenweise hinzugegeben. Die Reaktionslösung färbte sich nach kurzer Zeit hellorange. Der Niederschlag wurde über Kieselgur abfiltriert und die Lösung im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde in 10 mL Hexan aufgenommen, die entstandene Suspension abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus einer Lösung der Verbindung in Diethylether nach einer Woche bei -20 °C erhalten. Auf Grund der Unübersichtlichkeit in den durchgeführten ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren ist keine Zuordnung der Signale möglich.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 713 (w, Aryl- $\nu_{\text{CC}, \text{oop}}$), 743 (m), 760 (s, Aryl- $\delta_{\text{CH}, \text{oop}}$), 798 (s), 982 (w), 1015 (vs), 1072 (s), 1097 (m), 1215 (vw), 1259 (s, Aryl- $\delta_{\text{CH}, \text{ip}}$), 1338 (vw), 1353 (vw), 1377 (w), 1419 (vw), 1436 (vw), 1444 (w), 1460 (m, Aryl- ν_{CC}), 1485 (vw), 1593 (vw), 2806 (vw), 2875 (w), 2897 (w), 2962 (m, ν_{CH}), 3014 (w, ν_{CH}), 3058 (vw, ν_{CH}).

Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **23**

60.0 mg (0.19 mmol) $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ **22** werden in 10 mL Hexan bei Raumtemperatur gelöst und 0.03 mL iPr_2Im (0.20 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt und anschließend im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Der gelbe Rückstand wird in wenigen Tropfen Hexan gelöst und in der Kälte bei -40 °C wieder ausgefällt. Die

überstehende Flüssigkeit wird abdekantiert und der Rückstand erneut in wenig Hexan gelöst. Aus dieser konzentrierten Lösung wird das Produkt bei -40 °C ausgefällt.

Ausbeute: 31.0 mg (51%) hydrolyse- und oxidationsempfindliches orangenes Pulver. Gut Löslich in THF, Toluol und Hexan.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ_H / ppm = 1.25 (m, 2 H, C₂H₄), 1.53 (m, 2 H, C₂H₄), 1.62 (d, *J* = 6.66 Hz, 12 H, *i*Pr-CH₃), 1.84 (s, 18 H, Ar-CH₃), 4.93 (sept, ³*J*_{HH} = 6.66 Hz, 2 H, *i*Pr-CH), 7.08 (s, 2 H, CHCH).

4.5. Experimente zur Darstellung von Tetrakis-NHC-Ruthenium(II)-Komplexen

Darstellung von [Ru(Me₂Im)₄Cl₂] 25

Zu einer Suspension aus 1.92 g (2.00 mmol) [Ru(PPh₃)₃Cl₂] **24** in 20 mL Toluol werden bei Raumtemperatur 0.77 g (8.00 mmol, 4 Äq.) Me₂Im gegeben und für 30 Minuten auf 100 °C erhitzt. Dabei ändert sich die Farbe der Suspension von orange-braun nach gelb. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, je zweimal mit 20 mL Toluol, einmal mit 10 mL Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.05 g (94 %) gelber, wenig hydrolyse- und oxidationsempfindlicher feinkristalliner Feststoff.

Elementaranalyse für C₂₀H₃₂Cl₂N₈Ru (556.5 g/mol): gefunden (berechnet): C = 43.03 (43.16), H = 5.71 (5.80), N = 19.85 (20.13).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹: 479 (w, γ_{CC}), 689 (s), 721 (s, ν_{CH}), 758 (w), 804 (w), 990 (w, γ_{CC}), 1009 (m), 1063 (s), 1221 (s), 1292 (w), 1327 (s), 1350 (m, δ_{CH}), 1392 (s), 1442 (s, $\delta_{NC,as}$), 2801 (w), 2851 (m), 2931 (s, ν_{CH}), 3040 (m, ν_{CH}), 3108 (m, ν_{CH}), 3167 (w, ν_{CH}).

EI-MS: *m/z* (%) = 556.0 (5) [M]⁺, 460.0 (21) [M – Me₂Im]⁺, 364.0 (32) [M – 2 Me₂Im]⁺.

Darstellung von [Ru(*n*Pr₂Im)₄Cl₂] 26

Zu einer Suspension von 3.00 g (3.13 mmol) [Ru(PPh₃)₃Cl₂] **24** in 50 mL Toluol werden bei Raumtemperatur 1.90 mL (12.5 mmol) *n*Pr₂Im langsam zugegeben. Anschließend wird die Suspension für zwei Stunden auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in 40 mL Hexan suspendiert. Der gelbe Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit je 20 mL Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle konnten aus einer gesättigten Lösung in Toluol bei -40°C erhalten werden.

Ausbeute: 2.00 g (82 %) gelber, wenig hydrolyse- und oxidationsempfindlicher feinkristalliner Feststoff.

Elementaranalyse für C₃₆H₆₄Cl₂N₈Ru (780.9 g/mol): gefunden (berechnet): C = 54.94 (55.37), H = 8.08 (8.26), N = 13.73 (14.35).

¹H-NMR (400 MHz, (CD₃)₂CO, 25 °C): δ_H / ppm = 0.66 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 24 H, CH₃), 1.62 (m, 8 H, CH₂CH₃), 1.73 (m, 8 H, CH₂CH₃), 2.94 (m, br, 8 H, N-CH₂), 4.41 (m, br, 8 H, N-CH₂), 7.13 (s, 8 H, CHCH).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, (CD₃)₂CO, 25 °C): δ_C / ppm = 12.4 (CH₃), 26.6 (CH₂CH₃), 52.1 (N-CH₂), 121.3 (NCCN), 191.1 (NCN).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹: 520 (m, ν_{CH}), 681 (s), 687 (s), 705 (m, ν_{CH}), 745 (m), 772 (m), 805 (w), 880 (w), 904 (m), 991 (m, γ_{CC}), 1011 (s), 1120 (m, ν_{CH}), 1198 (s), 1219 (vs), 1284 (m), 1301 (m), 1323 (m, δ_{CH}), 1364 (s), 1408 (s, ν_{CH}), 1446 (m, δ_{NC,as}), 1462 (m), 1518 (w), 1618 (w), 2870 (s), 2899 (s), 2932 (s, ν_{CH}), 2961 (s, ν_{CH}), 3024 (m, ν_{CH}).

EI-MS: m/z (%) = 780.1 (2) [M]⁺, 628.0 (33) [M - *n*Pr₂Im]⁺, 476.0 (45) [M - 2 *n*Pr₂Im]⁺.

Darstellung von [Ru(Me₂Im)₄(CNMe)₂]Cl₂ 27

Zu einer klaren Lösung von 55.0 mg (0.10 mmol) [Ru(Me₂Im)₄Cl₂] **25** in 10 mL Acetonitril werden 10 mL Toluol hinzugegeben. Der entstandene farblose Niederschlag wird abfiltriert, dreimal mit je 5 mL Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Bildung des Produktes verläuft NMR-spektroskopisch quantitativ. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle konnten aus einer gesättigten Acetonitril-Lösung bei -20 °C erhalten werden.

Ausbeute: 25.0 mg (39 %) farbloser, luftstabiler Feststoff.

Elementaranalyse für $C_{24}H_{38}Cl_2N_{10}Ru$ (638.6 g/mol): gefunden (berechnet): C = 45.12 (45.14), H = 6.04 (6.00), N = 21.16 (22.93).

1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ_H / ppm = 2.74 (s, 6 H, $CNCH_3$), 3.22 (s, 24 H, NCH_3), 7.21 (s, 8 H, $CHCH$).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ_C / ppm = 5.8 (s, $CNCH_3$), 37.4 (s, NCH_3), 124.0 (s, $NCCN$), 186.2 (NCN); Eine Resonanz für $CNCH_3$ wurde nicht beobachtet.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 482 (vw, ν_{CC}), 682 (m), 691 (w), 728 (w, ν_{CH}), 754 (w), 799 (w), 1073 (s), 1221 (s), 1260 (m), 1299 (m), 1351 (s, δ_{CH}), 1395 (s), 1484 (vs, $\delta_{NC,as}$), 1580 (m), 1632 (w), 2248 (m, ν_{CN}), 2950 (s, ν_{CH}), 3019 (m, ν_{CH}), 3068 (s, ν_{CH}).

EI-MS: m/z (%) = 461.0 (5) $[Ru(ImMe)_3Cl_2]^+$, 364.0 (25) $[RuCl_2(ImMe)_2]^+$, 96.1 (100) $[ImMe]^+$, 41.0 (52) $[MeCN]^+$.

Darstellung von $[Ru(nPr_2Im)_4(NCMe)_2]Cl_2$ 28

100 mg (0.12 mmol) $[Ru(nPr_2Im)_4Cl_2]$ werden in 5 mL Acetonitril gelöst. Anschließend wird die klare Lösung mit 5 mL Toluol versetzt und für eine Stunde gerührt. Der entstandene farblose Feststoff wird filtriert, zweimal mit 5 mL Toluol und einmal mit 5 mL Hexan gewaschen. Anschließend wird der Feststoff für zehn Minuten im Stickstoff-Strom getrocknet. Die Bildung des Produktes verläuft NMR-spektroskopisch quantitativ. Wird der Feststoff im Vakuum getrocknet, so kommt es zur Eliminierung von koordiniertem Acetonitril unter Ausbildung der Ausgangsverbindung $[Ru(nPr_2Im)_4Cl_2]$.

Ausbeute: 61 mg (60 %) farbloser luftstabiler Feststoff.

1H -NMR (400 MHz, CD_3CN , 25 °C): δ_H / ppm = 0.76 (t, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, 24 H, CH_3), 1.63 (m, 16 H, CH_2CH_3), 3.19 (m, 8 H, NCH_2), 3.42 (m, 8 H, NCH_2), 7.34 (s, 8 H, $CHCH$).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, CD_3CN , 25 °C): δ_C / ppm = 5.3 (CH_3NC), 11.6 (CH_3), 24.9 (CH_2CH_3), 51.7 (NCH_2), 121.1 ($NCCN$), 185.3 ($CNCH_3$), 191.8 (NCN).

1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ_H / ppm = 0.72 (t, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, 12 H, CH_3), 0.78 (t, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, 12 H, CH_3), 1.68 (m, 16 H, CH_2CH_3), 2.33 (s, 3 H, $CNCH_3$), 2.87 (m, 4 H, NCH_2), 3.20 (m, 4, NCH_2), 3.43 (m, 4 H, NCH_2), 4.30 (m, 4 H, NCH_2), 7.07 (d, $^3J_{HH} = 2.5$ Hz, 4 H, $NCHCHN$), 7.09 (d, $^3J_{HH} = 2.5$ Hz, 4 H, $CHCH$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ_{C} / ppm = 6.1 (NCCH_3), 11.0 (CH_3), 11.7 (CH_3), 24.9 (CH_2CH_3), 25.2 (CH_2CH_3), 50.8 (NCH_2), 51.2 (NCH_2), 120.4 (NCCN), 121.8 (NCCN), 191.1 (NCN). Eine Resonanz für CNCH_3 wurde nicht beobachtet.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 730 (m), 905 (w), 1016 (vw), 1097 (m, ν_{CC}), 1120 (s, ν_{CH}), 1205 (m), 1223 (vs), 1284 (w), 1301, (w), 1356 (m, δ_{CH}), 1367 (m), 1412 (m, $\delta_{\text{NC,as}}$), 1463 (w), 2209 (m, ν_{CN}), 2874 (m), 2907 (m), 2933 (m, ν_{CH}), 2964 (s, ν_{CH}), 3057 (w, ν_{CH}).

Darstellung von $[\text{Ru}(\text{Me}^i\text{PrIm})_4\text{Cl}_2]$ **29**

Zu einer Suspension von 480 mg (0.50 mmol) $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$ **24** in 20 mL Toluol wird bei Raumtemperatur langsam 0.25 mL (2.00 mmol) Me^iPrIm zugegeben. Die Suspension wird vier Stunden gerührt, wobei eine rote Lösung entsteht. Anschließend werden 20 mL Hexan zugegeben und die Lösung über Nacht bei -20 °C gelagert. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit je 5 mL Hexan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Übersichten einer Toluol-Lösung mit Hexan (1:1) bzw. aus einer gesättigten Lösung in Et_2O bei -40 °C erhalten werden. Entsprechend zu den NMR-spektroskopischen Daten werden verschiedene Isomere, abhängig von den gewählten Reaktionsbedingungen, gebildet. Die Elementaranalyse wurde aus dem Isomerengemisch gemacht. Die angegebenen NMR-Parameter beziehen sich auf das gebildete Hauptisomer.

Ausbeute: 210 mg (62 %) gelber, hydrolyse- und oxidationsempfindlicher Feststoff.

Elementaranalyse für $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{Ru}$ (668.2 g/mol): gefunden (berechnet): C = 50.21 (50.29), H = 7.24 (7.23), N = 16.27 (16.76).

^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ_{H} / ppm = 0.90 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 12 H, $i\text{Pr-CH}_3$), 1.36 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, 12 H, $i\text{Pr-CH}_3$), 3.56 (s, 12 H, NCH_3), 5.67 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 4 H, $i\text{Pr CH}$), 6.43 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 4 H, CHCH), 6.65 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 4 H, CHCH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ_{C} / ppm = 22.1 ($i\text{Pr-CH}_3$), 27.7 ($i\text{Pr-CH}_3$), 39.2 (N-CH_3), 50.6 ($i\text{Pr-CH}$), 116.0 (NCCN), 122.8 (NCCN), 197.7 (NCN).

Darstellung von [Ru(Me*i*PrIm)₃{*i*Pr(C₃H₆)Im}Cl] 30

Bei Raumtemperatur wird zu einer Suspension von 480 mg (0.50 mmol) [Ru(PPh₃)₃Cl₂] **24** in 20 mL Toluol innerhalb von fünf Minuten 0.25 mL (2.00 mmol) Me*i*PrIm zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für vier Stunden auf 120 °C erhitzt wobei sich eine klare gelbe Lösung ausbildet. Die Lösung wird anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 20 mL Hexan versetzt, worauf die Bildung eines gelben Niederschlages zu beobachten ist. Die Suspension wird für 12 Stunden bei –20 °C gelagert. Der ausgefallenen Feststoff wird abfiltriert, zweimal mit je 5 mL Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Übersichten einer gesättigten Toluol-Lösung mit Hexan erhalten. Aufgrund der entstandenen verschiedenen Isomere von **30** können die Signale in den NMR-Spektren nicht eindeutig zugeordnet werden. Selbst aus den vermessenen Einkristallen konnte kein interpretierbares NMR-Spektrum erhalten werden.

Ausbeute: 170 mg (54 %) gelbes, stark hydrolyse- und oxidationsempfindliches Pulver. Gut löslich in Toluol und Dichlormethan.

EI-MS: m/z (%) = 634.3 [M]⁺

Darstellung von [Ru(*i*Pr₂Im)₃{*i*Pr(C₃H₆)Im}Cl] 34

Zu einer braunen Suspension von 480 mg (0.50 mmol) [Ru(PPh₃)₃Cl₂] **24** in 20 mL Toluol werden 0.32 mL (2.00 mmol) *i*Pr₂Im langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur für 14 Stunden gerührt, wobei ein blauer Niederschlag entsteht. Der Feststoff wird abfiltriert, dreimal mit je 5 mL Toluol, zweimal mit je 5 mL Hexan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Der Feststoff enthält neben dem Produkt auch das Imidazoliumsalz in einem Verhältnis von 1:2. Um das Produkt als Reinsubstanz zu isolieren kann die gleiche Aufreinigungsprozedur durchgeführt werden wie es für die Synthese von [Ru(*i*Pr₂Im)₄(H)]⁺Cl⁻ beschrieben wurde.

Ausbeute: 410 mg (73 %) blauer, stark hydrolyse – und oxidationsempfindlicher Feststoff.

Elementaranalyse für C₃₆H₆₃ClN₈Ru·2 *i*Pr₂ImHCl (1120.4 g/mol): gefunden (berechnet): C = 58.33 (57.81), H = 8.61 (8.72), N = 14.81 (14.98).

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ_H/ ppm = 0.69-1.47 (m, 45 H, *i*Pr-CH₃), 1.27-1.44 (m, 2 H, CH₂Ru), 2.47 (m, 1 H, CHCH₂Ru), 2.47 (sept, 1 H, *i*Pr-CH), 2.97 (sept, 1 H, *i*Pr-CH), 3.75

(sept, 1 H, *i*Pr-CH), 3.98 (sept, 1 H, *i*Pr-CH), 4.45 (sept, 1 H, *i*Pr-CH), 4.68 (sept, 1 H, *i*Pr-CH), 4.79 (sept, 1 H, *i*Pr-CH), 5.51 (sept, 1 H, *i*Pr-CH), 6.85 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 1 H, CHCH), 6.94 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 1 H, CHCH), 6.95 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 1 H, CHCH), 6.98 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 1 H, CHCH), 6.99 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 1 H, CHCH), 7.02 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 1 H, CHCH), 7.05 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 1 H, CHCH), 7.07 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 1 H, CHCH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ_{C} ppm = 1.08 (RuCH₂), 19.85 (*i*Pr-CH₃), 22.55 (*i*Pr-CH₃), 22.59 (*i*Pr-CH₃), 22.65 (*i*Pr-CH₃), 22.70 (*i*Pr-CH₃), 22.74 (*i*Pr-CH₃), 23.29 (*i*Pr-CH₃), 23.31 (*i*Pr-CH₃), 23.32 (*i*Pr-CH₃), 23.75 (*i*Pr-CH₃), 23.85 (*i*Pr-CH₃), 23.98 (*i*Pr-CH₃), 24.77 (*i*Pr-CH₃), 24.91 (*i*Pr-CH₃), 25.41 (*i*Pr-CH₃), 49.01 (*i*Pr-CH), 50.93 (*i*Pr-CH), 51.16 (*i*Pr-CH), 51.51 (*i*Pr-CH), 51.56 (*i*Pr-CH), 51.87 (*i*Pr-CH), 52.80 (*i*Pr-CH), 62.23 [CH(CH₃)CH₂Ru], 115.09 (NCCN), 116.34 (NCCN), 116.64 (NCCN), 116.72 (NCCN), 117.25 (NCCN), 117.72 (NCCN), 118.08 (NCCN), 118.38 (NCCN), 193.16 (NCN), 194.43 (NCN), 199.13 (NCN), 200.08 (NCN).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹: 705 (m, ν_{CH}), 745 (m), 772 (m, $\delta_{\text{CH, opp}}$), 1137 (w, ν_{CH}), 1145 (vw), 1187 (m), 1210 (s), 1253 (vw), 1367 (w), 1391 (w, $\delta_{\text{CH, sy}}$), 1465 (vw, $\delta_{\text{NC, as}}$), 2873 (w), 2936 (s, ν_{CH}), 2970 (vs, ν_{CH}), 3043 (m, ν_{CH}).

Darstellung von [Ru(*i*Pr₂Im)₄HCl] 35

Zu einer Suspension von 480 mg (0.50 mmol) [Ru(PPh₃)₃Cl₂] **24** in 20 mL Xylol werden langsam 0.48 mL (3.00 mmol) *i*Pr₂Im zu getropft. Die Reaktion wird vier Tage bei 140 °C gerührt, wobei sich ein violetter Feststoff bildet. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Niederschlag abfiltriert, dreimal mit je 5 mL Toluol, zweimal mit 5 mL Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der Feststoff enthält neben dem Produkt auch das Imidazoliumsalz *i*Pr₂ImHCl in einem Verhältnis 1:2. Es ist nicht möglich das Gemisch über Extraktion aufzureinigen. Es gelingt jedoch das Imidazoliumsalz zu entfernen, indem man den Feststoff in THF suspendiert und stöchiometrische Mengen an KO^tBu zugibt, um das Imidazoliumsalz zu deprotonieren, wodurch das freie NHC *i*Pr₂Im erhalten wird. Nach 12 Stunden filtriert man den Niederschlag ab, wäscht mit THF und trocknet ihn im Vakuum. Anschließend wird der Rückstand mit Dichlormethan extrahiert und die Lösung über Kieselgur abfiltriert um entstandenes KCl vom Produkt ab zu trennen. Zuletzt werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der erhaltene Feststoff im Vakuum getrocknet. Die Zuordnung der Wasserstoffatome wurde über ¹H/¹H-COSY, ¹H/¹H-NOESY NMR-Experimente bestätigt (siehe Abbildung 53).

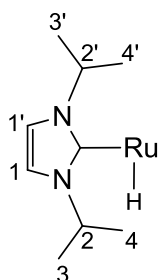


Abbildung 53: Skizze von **35** für die Zuordnung der Wasserstoffatome.

Ausbeute: 203 mg (54 %) violetter, oxidationsempfindlicher Feststoff. Löslich in CH_2Cl_2 , Alkoholen und entgastem H_2O .

Elementaranalyse für $\text{C}_{36}\text{H}_{65}\text{ClN}_8\text{Ru}$ (745.9 g/mol): gefunden (berechnet): C = 58.09 (57.92), H = 8.54 (8.78), N = 14.38 (15.01).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ_{H} / ppm = - 40.92 (s, 1 H, RuH), 0.56 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 12 H, 4-*i*Pr- CH_3), 0.67 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 12 H, 4'-*i*Pr- CH_3), 1.20 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 12 H, 3-*i*Pr- CH_3), 1.27 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 12 H, 3'-*i*Pr- CH_3), 4.19 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 4 H, 2'-*i*Pr-CH), 5.18 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 4 H, 2-*i*Pr-CH), 6.96 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, 4 H, 1'-CH), 6.97 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, 4 H, 1-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ_{C} / ppm = 22.6 (*i*Pr- CH_3), 22.6 (*i*Pr- CH_3), 23.0 (*i*Pr- CH_3), 23.5 (*i*Pr- CH_3), 50.6 (*i*Pr-CH), 52.2 (*i*Pr-CH), 116.3 (NCCN), 116.9 (NCCN), 197.7 (NCN).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 702 (w), 802 (m, $\delta_{\text{CH, oop}}$), 881 (w), 950 (w), 1098 (w), 1137 (m), 1186 (s, ν_{CH}), 1215 (s), 1260 (s), 1384 (vs, $\nu_{\text{CH}_3, \text{sy}}$), 1418 (s), 1464 (m, $\nu_{\text{CH}_3, \text{as}}$), 1496 (m), 1551 (w), 1551 (w), 1619 (w), 1777 (w), 2060 (w, $\nu_{\text{Ru-H}}$), 2875 (s, ν_{CH}), 2974 (vs, ν_{CH}), 3053 (s, ν_{CH}).

Alternative Darstellung von $[\text{Ru}(\text{iPr}_2\text{Im})_4\text{HCl}]$ **35**

Zu einer Suspension von 6.90 g (7.46 mmol) $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{HCl}]$ in 50 mL Toluol werden langsam 4.55 mL (29.8 mmol) *i*Pr₂Im zugegeben. Die Suspension wird für zwölf Stunden gerührt, wobei sich ein violetter Feststoff ausbildet. Nach beendeter Reaktionsdauer filtriert man den Feststoff ab und wäscht zunächst zweimal mit 30 mL Toluol, dann mit THF bis das Filtrat farblos abläuft und trocknet letztlich den Feststoff im Vakuum.

Ausbeute: 4.50 g (80 %).

Darstellung von [Ru(PPh₃)(Me₆Bulm){Me(C₄H₈)Im}Cl] **31**

Zu einer Suspension von 480 mg (0.50 mmol) [Ru(PPh₃)₂Cl₂] **24** in 20 mL Toluol werden bei Raumtemperatur 207 μ L (1.50 mmol) Me₆Bulm zugegeben. Nach beendeter Zugabe des NHC's bildet sich langsam ein gelber, voluminöser, gelartiger Feststoff. Nach drei Stunden Rühren werden alle flüchtigen Bestandteile aus der Reaktionslösung im Vakuum entfernt, der Rückstand in 20 mL Hexan suspendiert und anschließend abfiltriert. Es wird einmal mit 5 mL Toluol, zweimal mit 5 mL Hexan nachgewaschen und der Feststoff wird im Vakuum getrocknet. Aufgrund ähnlicher Löslichkeiten kann das entstandene Imidazoliumsalz Me₆Bulm*HCl nicht vollständig vom Produkt abgetrennt werden. Die Ausbeute wurde anhand der NMR-Daten berechnet und bezieht sich auf **31**. Die Verbindung konnte NMR-spektroskopisch sauber, jedoch nicht analysenrein, dargestellt werden. Die Zuordnung der Wasserstoffatome wurde über ¹H/¹H-COSY, ¹H/¹H-NOESY NMR-Experimente bestätigt (siehe Abbildung 54).

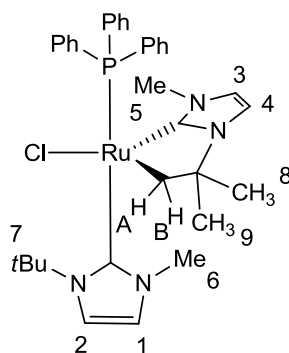


Abbildung 54: Skizze von **31** für die Zuordnung der Wasserstoffatome.

Ausbeute: 289 mg (42 %) gelber, mäßig hydrolyse- und oxidationsempfindlicher Feststoff. Schlecht löslich in Toluol und Hexan, gut löslich in CH₂Cl₂.

¹H NMR (500MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ_H / ppm = 0.44 (s, 3 H, 9-*t*Bu-CH₃), 0.55 (s, 3 H, 8-*t*Bu-CH₃), 0.96 (s, 9 H, 7-*t*Bu-CH₃), 1.26 (dd, ²J_{HH} = 4.7 Hz, ³J_{HP} = 9.6 Hz, 1 H, A-CH₂), 1.53 (dd, ²J_{HH} = 4.7 Hz, ³J_{HP} = 9.6 Hz, 1 H, B-CH₂), 2.80 (s, 3 H, 6-N-CH₃), 3.48 (s, 3 H, 5-N-CH₃), 6.52 (d, ³J_{HH} = 2.1 Hz, 1 H, 4-CHCH), 6.58 (d, ³J_{HH} = 2.1 Hz, 1 H, 3-CHCH), 6.67 (d, ³J_{HH} = 2.1 Hz, 1 H, 2-CHCH), 6.88 ³J_{HH} = 2.1 Hz, 1 H, 1-CHCH), 7.07-7.30 (m, 15 H, Ph-H).

¹³C{¹H}-NMR (125 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ_C / ppm = 22.5 (d, ²J_{CP} = 5.7 Hz, Ru-CH₂), 29.6 (7-*t*Bu-CH₃), 31.3 (8-*t*Bu-CH₃), 31.9 (9- *t*Bu-CH₃), 36.3 (6-N-CH₃), 36,9 (5-N-CH₃), 57.9 (d, ³J_{CP} = 1.8 Hz, Ru-CH₂-C(CH₃)₂), 63.5 (*t*Bu-C(CH₃)₃), 116.2 (2-NCCN), 117.1 (d, ⁴J_{CP} = 2.7 Hz, 4-NCCN), 120.8 (1-NCCN), 122.6 (d, ⁴J_{CP} = 2.7 Hz, 3-NCCN), 127.7 (d, J_{CP} = 7.7 Hz, Ar-C_m,

ρ), 134.3 (d, $^2J_{CP} = 10.4$ Hz, Ar-C_o), 138.7 (d, $^1J_{CP} = 27.6$ Hz, Ar-C_i), 188.1 (d, $^2J_{CP} = 14.7$ Hz, *trans*-NCN), 197.5 (d, $^2J_{CP} = 97.7$ Hz, *cis*-NCN).

^{31}P NMR (81 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ_P / ppm = 43.27 (d, $^3J_{PH} = 9.6$ Hz).

Darstellung von [Ru(PPh₃)₂(Me₆Bulm)HCl] 33

500 mg (0.50 mmol) [Ru(PPh₃)₃HCl] 32 werden in 20 mL Toluol suspendiert. Anschließend werden 69.0 μL (0.50 mmol) Me₆Bulm zugegeben. Man erhitzt die Reaktionslösung auf 100 °C für fünf Stunden. Dabei ändert sich die Farbe der Suspension, innerhalb kürzester Zeit von violett nach gelb und es bildet sich ein gelber Niederschlag. Nach Ende der Reaktionsdauer wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in 20 mL Hexan aufgenommen. Man filtriert ab und wäscht dreimal mit jeweils 10 mL Hexan nach um während der Reaktion freiwerdendes PPh₃ zu entfernen. Anschließend wird das Produkt im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 350 mg (87 %) gelber, mäßig hydrolyse- und oxidationsempfindlicher Feststoff. Gut löslich in CH₂Cl₂ und THF, mäßig löslich in Benzol.

Elementaranalyse für C₄₄H₄₅N₂P₂ClRu (800.31 g/mol): gefunden (berechnet): C: 66.02 (66.03); H: 5.66 (5.67); N: 3.43 (3.50).

^1H -NMR (200 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ_H / ppm = -22.33 (t, $^2J_{HP} = 24$ Hz, 1H, Ru-H), 1.03 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.58 (s, 3H, N-CH₃), 6.12 (d, $^3J_{HH} = 2.2$ Hz, 1H, CHCH), 6.72 (d, $^3J_{HH} = 2.2$ Hz, 1H, CHCH), 7.18-7.52 (m, 30H, Ar-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ_C / ppm = 24.3 (*t*Bu-CH₃), 36.0 (N-CH₃), 57.0 (*t*Bu-C(CH₃)₃), 117.0 (NCCN), 121.2 (NCCN), 127.9 (vt, N = 8.5 Hz, (N = $^3J_{PC} + ^5J_{PC}$), Ar-C_m), 128.9 (vt, N = 1.5 Hz, (N = $^4J_{PC} + ^6J_{PC}$), Ar-C_p), 134.5 (vt, N = 11.5 Hz, (N = $^2J_{PC} + ^4J_{PC}$), Ar-C_o), 137.9 (vt, N = 35.7 Hz, (N = $^1J_{PC} + ^3J_{PC}$), Ar-C_i), 190.7 (t, $^2J_{CP} = 12$ Hz, NCN).

^{31}P NMR (81 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ_P / ppm = 47.03 (d, $^2J_{PH} = 24$ Hz).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹: 744 (s), 846 (vw), 1027 (w, ν_{CC}), 1089 (vs), 1188 (w), 1233 (s), 1279 (vw, ν_{C-C}), 1356 (m), 1394 (w, $\delta_{CH_3, sy}$), 1430 (vs), 1479 (s, $\delta_{CH_3, as}$), 1518 (w), 1670 (vw), 1821 (vw), 1900 (vw), 1971 (vw), 2059 (m, ν_{Ru-H}), 2933 (w, ν_{CH}), 2975 (w, ν_{CH}), 3055 (m, ν_{CH}), 3084 (m, ν_{CH}), 3131 (vw, ν_{CH}).

Darstellung von [Ru(Me₂Im)₄H][DIBAL-Cl₂] 37

100 mg (0.18 mmol) [Ru(*i*Pr₂Im)₄HCl] **35** werden in 20 mL THF gelöst und auf -20 °C gekühlt. Anschließend werden 0.36 mL (0.18 mmol, 1 Äq.) zugegeben und nach langsamen Auftauen zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der entstandene Feststoff mit Hexan suspendiert. Die überstehende Waschlösung wird abgezogen, der Feststoff abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 88 mg (70 %) violetter, stark hydrolyse- und oxidationsempfindlicher Feststoff. Gut löslich in Benzol und Toluol.

Elementaranalyse für C₂₈H₅₁N₈AlCl₂Ru (698.7 g/mol): gefunden (berechnet): C = 47.38 (48.13), H = 6.71 (7.36), N = 16.35 (16.04).

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ_H/ ppm = -39.45 (s, br, 1 H, Ru-H), 0.78 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 4 H, DIBAL-CH₂), 1.51 (d, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 12 H, DIBAL-CH₃), 2.64 (m, 2 H, DIBAL-CH), 2.72 (s, br, 12 H, N-CH₃), 3.14 (s, br, 12 H, N-CH₃), 6.21 (s, 4 H, CHCH), 6.28 (s, 4 H, CHCH).

¹³C{¹H}-NMR (125 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ_C/ ppm = 14.4 (DIBAL-CH), 29.1 (DIBAL-CH₃), 36.8 (br, N-CH₃), 37.3 (br, N-CH₃), 39.2 (DIBAL-CH₂), 120.1 (NCCN), 120.7 (NCCN), 202.1 (NCN).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹: 415 (w, ν_{CC}), 685 (m), 717 (s, ν_{CH}), 818 (vw), 1009 (w, ν_{CC}), 1062 (vs), 1222 (vs), 1292 (w), 1327 (vs), 1357 (m, δ_{CH}), 1392 (s, $\delta_{CH, sy}$), 1443 (s, $\delta_{CH, as}$), 2079 (w, ν_{Ru-H}), 2854 (s), 2932 (s, ν_{CH}), 3038 (w, ν_{CH}), 3110 (w, ν_{CH}).

Darstellung von [Ru(Me₂Im)₄(CO)Cl]Cl 38

Es werden 100 mg (0.18 mmol) [Ru(Me₂Im)₄Cl₂] **25** in 15 mL THF bei -20 °C mit Kohlenmonooxid (ca. 1 bar) versetzt und für sechs Stunden gerührt, wobei ein gelber Konzentrationsniederschlag entsteht. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 97 mg (92 %), gelber, hydrolyse- und oxidationsstabiler feinkristalliner Feststoff. Löslich in chlorrierten Lösemitteln, Toluol und THF.

Elementaranalyse für C₂₁H₃₂N₈Cl₂ORu (584.51 g/mol): gefunden (berechnet): C = 43.93 (43.15), H = 5.98 (5.52), N = 17.47 (19.17).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ_{H} / ppm = 3.23 (s, 12 H, N- CH_3), 3.43 (s, 12 H, N- CH_3), 7.00 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.91$ Hz, 4 H, CHCH), 7.12 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.91$ Hz, 4 H, CHCH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ_{C} / ppm = 38.2 (N- CH_3), 38.5 (N- CH_3), 123.6 (NCCN), 124.2 (NCCN), 181.9 (NCN), 206.1 (Ru-CO).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 732 (w, ν_{CH}), 799 (w), 1019 (w, ν_{CC}), 1080 (m), 1225 (m), 1261 (w), 1303 (w), 1355 (w, δ_{CH}), 1396 (m), 1453 (m, $\delta_{\text{NC,as}}$), 1581 (vw), 1894 (vs, ν_{CO}), 2951 (w, ν_{CH}), 3081 (w, ν_{CH}), 3170 (vw, ν_{CH}).

Synthese von $[\text{Ru}(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{CO})\text{H}]\text{Cl}$ **39**

Zu einer Lösung 100 mg (0.13 mmol) $[\text{Ru}(\text{iPr}_2\text{Im})_4\text{HCl}]$ **25** in 15 mL THF wird bei 0 °C Kohlenmonoxid eingeleitet (ca. 1 bar) und über Nacht gerührt. Die Farbe der Lösung ändert sich innerhalb kürzester Zeit von violettfarben nach hell lila. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und das Produkt im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 90.0 mg (89 %) farbloser, hydrolyse- und oxidationsstabiler, feinkristalliner Feststoff. Löslich in chlorierten Lösemitteln, Toluol und THF.

Elementaranalyse für $\text{C}_{37}\text{H}_{65}\text{N}_8\text{OCIRu}$ (774.5 g/mol): gefunden (berechnet): C = 57.25 (57.38), H = 8.40 (8.46), N = 13.23 (14.47).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ_{H} / ppm = -3.36 (t, $^5J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 1 H, Ru-H), 0.55 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 12 H, iPr-CH_3), 0.78 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 12 H, iPr-CH_3), 1.25 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 12 H, iPr-CH_3), 1.40 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 12 H, iPr-CH_3), 5.14 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 4 H, iPr-CH), 5.56 (dsept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 4 H, iPr-CH), 7.02 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 4 H, CHCH), 7.04 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 4 H, CHCH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ_{C} / ppm = 22.3 (iPr-CH_3), 22.4 (iPr-CH_3), 22.9 (iPr-CH_3), 24.6 (iPr-CH_3), 52.0 (iPr-CH), 52.3 (iPr-CH), 118.0 (NCCN), 118.1 (NCCN), 186.4 (NCN), 204.8 (CO).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 704 (m), 735 (w), 983 (w, ν_{CC}), 1011 (w), 1076 (w), 1132 (w, ν_{CH}), 1213 (vs), 1241 (m), 1273 (s), 1328 (vw), 1367 (m), 1392 (s, $\nu_{\text{CH}_3, \text{sy}}$), 1420 (w), 1462 (m, $\nu_{\text{CH}_3, \text{as}}$), 1887 (vs, ν_{CO}), 2872 (w, ν_{CH}), 2934 (m, ν_{CH}), 2982 (m, ν_{CH}), 3066 (w, ν_{CH}), 3172 (vw, ν_{CH}).

4.6. Experimente zur Darstellung von NHC-Eisen(II)-Komplexen

Darstellung von $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{Im})_2\text{Cl}_2]$ 40

1.02 g (7.89 mmol) $[\text{FeCl}_2]$ werden in 40 mL THF gelöst und bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ mit 1.52 mL (15.8 mmol) 1,3-Di-methylimidazolin-2-yliden versetzt. Nach zwei Stunden Rühren bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ wird der gebildete sandfarbene Niederschlag abfiltriert, zweimal mit je 10 mL THF und zweimal mit je 15 mL Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.97 g (78 %) beiger, hydrolyse - und oxidationsempfindlicher Feststoff. Mäßig löslich in chlorierten Lösemitteln und THF.

Elementaranalyse für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Fe}$ (319.0 g/mol): gefunden (berechnet): C = 37.94 (37.65), H = 4.97 (5.06), N = 17.37 (17.56).

IR (ATR): $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$: 798 (w, ν_{CH}), 1019 (w, ν_{CC}), 1093 (w), 1174 (s), 1262 (w), 1343 (vw, δ_{CH}), 1476 (vw), 1574 (s), 1658 (w, $\nu_{\text{C=C}}$), 2961 (w, ν_{CH}), 3099 (vs, ν_{CH}), 3156 (m, ν_{CH}).

Darstellung von $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Cl}_2]$ 41

1.58 g (12.5 mmol) $[\text{FeCl}_2]$ werden mit 100 mL THF versetzt und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Unter Rühren werden 3.80 mL (24.9 mmol) 1,3-Di(*iso*-propyl)-imidazolin-2-yliden zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich ein farbloser Niederschlag ausbildet. Dieser wird über Celite abfiltriert und zweimal mit je 10 mL THF gewaschen. Anschließend wird der Feststoff im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 4.34 g (81%), farbloser, hydrolyse - und oxidationsempfindlicher Feststoff. Mäßig löslich in chlorierten Lösemitteln und THF.

Elementaranalyse für $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Fe}$ (431.22 g/mol): gefunden (berechnet): C = 49.13 (50.13), H = 7.64 (7.48), N = 12.51 (12.99).

IR (KBr): $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$: 563 (m), 742 (s), 803 (w, ν_{CH}), 883 (m), 993 (w, ν_{CC}), 1064 (w), 1119 (s), 1135 (s), 1373 (s, $\delta_{\text{CH}_3, \text{as}}$), 1416 (s), 1464 (s, $\delta_{\text{CH}_3, \text{as}}$), 1595 (w), 1663 (w, $\nu_{\text{C=C}}$), 2874 (s), 2936 (s, ν_{CH}), 2979 (s, ν_{CH}), 3045 (m, ν_{CH}), 3161 (m, ν_{CH}).

Darstellung von [Fe(*t*Bu₂Im)*Cl₃][*t*Bu₂ImH] 43

Zu einer Lösung von 1.00 g (7.89 mmol) [FeCl₂] in 20 mL THF wird bei -78 °C eine Lösung von 2.84 g (15.8 mmol) *t*Bu₂Im in 20 mL THF langsam über eine Spritze zugegeben. Anschließend wird die Reaktionslösung für zwei Stunden gerührt. Während dieser Zeit wird die Bildung eines braunen Niederschlags beobachtet. Danach wird der Feststoff abfiltriert, zweimal mit je 10 mL THF und zweimal mit je 10 mL Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.51 g (61 %) farbloser, hydrolyse- und oxidationsempfindlicher Feststoff. Mäßig löslich in THF, gut löslich in chlorierten Lösemitteln.

Elementaranalyse für C₂₂H₄₁N₄Cl₃Fe (523.8 g/mol): gefunden (berechnet): C = 49.41 (50.45), H = 7.65 (7.89), N = 9.99 (10.78).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹: 753 (w, ν_{CC}), 824 (w), 837 (w), 1102 (m, ν_{CC}), 1117(s), 1203 (s, *t*Bu- ν_{CC}), 1375 (s, $\delta_{CH_3, sy}$), 1543 (m, $\delta_{CH_3, as}$), 2929 (w, ν_{CH}), 2973 (s, ν_{CH}), 3088 (m, ν_{CH}), 3140 (w, ν_{CH}).

Darstellung von [Fe(*t*Bu₂Im)Cl₂] 44

1.00 g (7.89 mmol) [FeCl₂] werden in 20 mL THF suspendiert und auf -20 °C gekühlt. Anschließend werden 1.42 g (7.89 mmol) *t*Bu₂Im, gelöst in 20 mL THF, zu der gekühlten Lösung langsam zugegeben. Nach kürzester Zeit ändert sich die Farbe der Suspension von beige nach grau. Nach fünf Stunden wird der entstandene graue Feststoff abfiltriert, dreimal mit je 10 mL THF, zweimal mit 10 mL Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.43 g (59 %) grauer, hydrolyse- und oxidationsempfindlicher Feststoff.

Elementaranalyse für C₁₁H₂₀N₂Cl₂Fe (307.0 g/mol): gefunden (berechnet): C = 43.02 (43.03), H = 6.74 (6.57), N = 8.83 (9.12).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹: 792 (w, ν_{CC}), 813 (w), 1045 (vw), 1116 (vs), 1204 (vs), 1239 (w), 1273 (vw), 1372 (vs, $\delta_{CH_3, as}$), 1482 (w), 1547 (s, $\nu_{C=C}$), 1613 (vw), 2889 (w, ν_{CH}), 2938 (w, ν_{CH}), 2973 (vs, ν_{CH}), 3142 (w, ν_{CH}).

Darstellung von [(Me₂Im)₂Fe(η^4 -C₁₄H₁₀)] 47

In einen Schlenkrohr werden 1.60 g (5.02 mmol) [Fe(Me₂Im)₂Cl₂] **40** und 2.11 g (5.02 mmol) [MgC₁₄H₁₀] * 3 THF eingewogen. Anschließend wird der Feststoff bei Raumtemperatur mit 40 mL DME versetzt. Dabei entsteht binnen kürzester Zeit eine tief grüne Suspension welche für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wird. Man filtriert das schwerlösliche MgCl₂ * DME über Celite ab und wäscht solange mit DME nach bis die Waschlösung klar abläuft. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und das Produkt im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.16 (54 %) tiefgrüner, hydrolyse- und oxidationsempfindlicher Feststoff. Gut löslich in Toluol und THF.

Elementaranalyse für C₂₄H₂₆N₄Fe (426.3 g/mol): gefunden (berechnet): C = 67.56 (67.16), H = 6.06 (6.15), N = 14.38 (13.14).

UV/Vis (Toluol): nm: 325, 342, 359, 379, 442 (ϵ = 3414 L/mol), 580 (ϵ = 949 L/mol).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹: 848 (w, ν_{CC}), 997 (m), 1066 (s), 1100 (s), 1144 (w), 1220 (s), 1329 (vs), 1362 (s), 1403 (vs, ν_A), 1439 (m), 1461 (m, $\delta_{CH_3, as}$), 1568 (w, ν_A), 1652 (m, ν_A), 2929 (w, ν_{CH}), 2985 (w, ν_{CH}), 3025 (w, ν_{CH}).

Darstellung von [Fe(*i*Pr₂Im)₂(η^4 -C₁₄H₁₀)] 48

In einen 500 mL Rundkolben werden 4.31g (10.0 mmol) [Fe(*i*Pr₂Im)₂Cl₂] **41** und 4.18 g (10.0 mmol) [MgC₁₄H₁₀] * 3 THF eingewogen. Anschließend wird der Feststoff bei Raumtemperatur mit 180 mL Dioxan versetzt. Dabei entsteht binnen kürzester Zeit eine tief grüne Suspension, welche für 16 Stunden gerührt wird. Man filtriert das schwerlösliche MgCl₂ * 2 Dioxan über Celite ab und wäscht solange mit Dioxan nach bis die Waschlösung klar abläuft. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und das Produkt im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 4.52 g (83 %), tiefgrüner, hydrolyse- und oxidationsempfindlicher Feststoff. Gut löslich in Toluol und THF.

Elementaranalyse für C₃₂H₂₄N₄Fe (538.6 g/mol): gefunden (berechnet): C = 71.57 (71.37), H = 7.77 (7.86), N = 9.26 (10.40).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 474 (s, ν_{CC}), 670 (m), 705 (s), 726 (s), 801 (vs, ν_{A}), 883 (s, ν_{A}), 1012 (vs), 1116 (vs), 1212 (vs), 1265 (vs), 1329 (m), 1366 (s), 1395 (s, $\delta_{\text{CH, sy}}$), 1460 (m, $\delta_{\text{CH, as}}$), 1666 (w), 2965 (m, ν_{CH}), 3130 (w, ν_{CH}), 3161 (w, ν_{CH}).

UV/Vis (Toluol): nm: 326, 342, 359, 379, 446 (Schulter), 585 ($\epsilon = 2431$ L/mol), 741.5 ($\epsilon = 702$ L/mol).

4.7. Experimente zur Darstellung von Tetrakis-NHC-Eisen(II)-Komplexen

Darstellung von $[(i\text{Pr}_2\text{Im})_4\text{Fe}(\text{H})_2]$ **50**

In einem Schlenkrohr werden 216 mg (0.50 mmol) $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})\text{Cl}_2]$ und 300 mg (2.21 mmol) C_8K vorgelegt und anschließend mit 20 mL THF suspendiert, wobei eine tiefgrüne Färbung der Lösung auftritt. Nach der Zugabe des Lösemittels wird dreimal das Lösemittel entgast und jedes Mal mit Wasserstoff begast (ca. 1 bar). Die Suspension wird für 24 Stunden gerührt, über Celite abfiltriert und der Feststoff zweimal mit je 5 mL THF gewaschen. Die flüchtigen Bestandteile des Filtrates werden im Vakuum entfernt und der Rückstand getrocknet.

Ausbeute: 55 mg (16 %) gelber, stark hydrolyse- und oxidationsempfindlicher Feststoff. Gut löslich in THF, Toluol und Hexan.

Elementaranalyse für $\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{N}_8\text{Fe}$ (666.8 g/mol): gefunden (berechnet): C = 63.93 (64.84), H = 9.98 (9.98), N = 15.94 (16.80).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ_{H} / ppm = -13.30 (s, br, 2 H, Fe-H), 0.61 (s, br, 24 H, $i\text{Pr-CH}_3$), 1.28 (s, br, 24 H, $i\text{Pr-CH}_3$), 6.63 (s, br, 8 H, CHCH), 6.88 (s, br, 8 H, $i\text{Pr-CH}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ_{C} / ppm = 16.9 ($i\text{Pr-CH}_3$), 42.8 ($i\text{Pr-CH}$), 108.7 (NCCN), 216.1 (t, $^2J_{\text{CH}} = 7.1$ Hz, NCN).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 473 (vw), 623 (vw), 671 (m), 797 (vw), 871 (vw), 965 (m, γ_{CC}), 986 (s), 1070 (s), 1126 (m, ν_{CH}), 1151 (m), 1210 (vs), 1225 (vs), 1330 (w), 1364 (m), 1383 (m, $\nu_{\text{CH}_3, \text{sy}}$), 1412 (m), 1463 (m, $\nu_{\text{CH}_3, \text{as}}$), 2865 (m, ν_{CH}), 2925 (m, ν_{CH}), 2961 (m, ν_{CH}).

Darstellung von $[(i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Fe}(\text{I})_2]$ 51

310 mg (1.00 mmol) $[\text{FeI}_2]$ werden mit 15 mL THF versetzt und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Unter Rühren werden 608 μL (4.00 mmol) 1,3-Di(*iso*-propyl)-imidazolin-2-yliden zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich ein brauner Niederschlag ausbildet. Dieser wird über Celite abfiltriert und zweimal mit je 10 mL THF gewaschen. Anschließend wird der Feststoff im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 520 mg (84.6 %) brauner, mäßig hydrolyse- und oxidationsempfindlicher Feststoff. Schlecht löslich in chlorierten Lösemitteln.

Elementaranalyse für $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Fe}$ (431.22 g/mol): gefunden (berechnet): C = 36.19 (36.27), H = 5.64 (5.61), N = 9.27 (8.90).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 803 (w, ν_{CH}), 883 (m), 993 (w, γ_{CC}), 1064 (w), 1119 (s), 1135 (s), 1373 (s, $\delta_{\text{CH}_3, \text{as}}$), 1416 (s), 1464 (s, $\delta_{\text{CH}_3, \text{as}}$), 1595 (w), 1663 (w, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 2874 (s), 2936 (s, ν_{CH}), 2979 (s, ν_{CH}), 3045 (m, ν_{CH}), 3161 (m, ν_{CH}).

Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{Im})_4\text{FeCl}_2]$ 52

In einen Schlenkrohr werden 1.00 g (7.89 mmol) $[\text{FeCl}_2]$ eingewogen, mit 50 mL THF versetzt und in einem *i*PrOH/Trockeneisbad auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Anschließend werden langsam 3.04 mL (31.6 mmol, 4 Äq.) *i*Pr₂Im zugetropft. Das Reaktionsgemisch über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich ein gelber Feststoff bildet. Die Suspension wird abfiltriert, der Rückstand zweimal mit je 10 mL THF und einmal mit 10 mL Hexan gewaschen. Der Feststoff wird letztlich im Vakuum getrocknet. Alternativ kann die Synthese ausgehend von $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{Im})_2\text{Cl}_2]$ **40** und anschließender Umsetzung mit zwei Äquivalenten Me_2Im durchgeführt werden.

Ausbeute: 4.00 g (99 %) gelber, hydrolyse- und oxidationsempfindlicher Feststoff. Mäßig löslich in CH_2Cl_2 und THF.

Elementaranalyse für $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{Cl}_2\text{Fe}$ (511.3 g/mol): gefunden (berechnet): C = 47.14 (46.98), H = 6.31 (6.31), N = 20.79 (21.92).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 455 (s, ν_{CC}), 623 (m), 742 (w, ν_{CH}), 795 (w), 1019 (m, ν_{CC}), 1082 (w), 1175 (vw), 1232 (vw), 1261 (m), 1358 (s, δ_{CH}), 1400 (w), 1454 (w, $\delta_{\text{NC,as}}$), 1573 (w), 1661 (s), 2862 (m, ν_{CH}), 2960 (w, ν_{CH}), 3074 (vw, ν_{CH}),

UV/Vis (CH_2Cl_2): nm: 347.5 ($\epsilon = 3866 \text{ L/mol}$), 421 ($\epsilon = 1047 \text{ L/mol}$).

Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{Im})_4\text{Fe}(\text{CO})\text{Cl}]\text{Cl}$ 53

511 mg (1.00 mmol) $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{Im})_4\text{Cl}_2]$ werden bei Raumtemperatur in 20 mL THF suspendiert. Anschließend wird dreimal das Lösemittel entgast und jedes Mal mit ca. 1 bar CO - Gas belüftet. Man lässt das Reaktionsgemisch für 16 Stunden rühren, wobei ein grüner Niederschlag entsteht. Man filtriert ab, wäscht zweimal mit je 5 mL THF, einmal mit 5 mL Hexan und trocknet anschließend das Produkt im Vakuum.

Ausbeute: 444 mg (82 %), grüner, hydrolyse- und oxidationsempfindlicher Feststoff. Mäßig löslich in CH_2Cl_2 und THF.

Elementaranalyse für $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{Cl}_2\text{OFe}$ (539.3 g/mol): gefunden (berechnet): C = 46.34 (46.77), H = 6.22 (5.89), N = 19.44 (20.78).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 610 (w, ν_{CC}), 630 (w), 670 (m), 715 (w, ν_{CH}), 1060 (m), 1243 (m), 1285 (w), 1343 (w, δ_{CH}), 1384 (w), 1451 (m, $\delta_{\text{NC,as}}$), 1571 (w), 1879 (vs, ν_{CO}), 2862 (w, ν_{CH}), 2950 (w, ν_{CH}), 3045 (w, ν_{CH}).

UV/Vis (CH_2Cl_2): nm: 315(Schulter), 386 ($\epsilon = 1043 \text{ L/mol}$), 634 ($\epsilon = 64 \text{ L/mol}$).

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 α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, 2θ -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 ϕ
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. Lösung der Kristallstruktur mittels direkter Methoden und anschließender Differenz-Fourier-Synthese; Optimierung der Atomparameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F_o^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:

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} |F_o| - |F_c|}{\sum_{hkl} |F_o|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_c^2)^2}}$$

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum w (F_o^2 - F_c^2)^2}{(m-n)}}$$

mit m = Zahl der Reflexe und n = Zahl der Parameter.

Die Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des Atomformfaktors f_0 wurde durch die Arbeiten von Debye^[346] und Waller^[347] eingeführt. Mit dem Debye- Waller-Korrekturfaktor B ergibt sich für den temperaturabhängigen Atomformfaktor f :

$$f = f_0 \exp\left(\frac{-B \sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)$$

$$\text{mit } B = 8\pi^2 \bar{u}^2 = 8\pi^2 U$$

\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 1 sind die entsprechenden CCDC-Nummern aufgelistet.

Verbindung	CCDC-Nummer
13 [(<i>p</i> -Cymol)Ru(<i>i</i> Pr ₂ Im)Cl ₂]	793035
26 [Ru(<i>n</i> Pr ₂ Im) ₄ Cl ₂]	793036
27 [Ru(Me ₂ Im) ₄ (MeCN) ₂]Cl ₂	793037
29b [Ru(Me <i>P</i> rlm) ₄ Cl ₂]	793038
29b [Ru(Me <i>P</i> rlm) ₄ Cl ₂]	793039
30 [Ru(Me <i>P</i> rlm) ₃ {Me(C ₃ H ₆)Im}Cl]	793040

Tabelle 1: CCDC-Nummern der bereits publizierten Verbindungen

Im Folgenden finden sich wichtige Daten und Parameter der Strukturbestimmungen der einzelnen Verbindungen in tabellarischer Form dargestellt.

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\mu^3\text{-Cl})]_4 \cdot 1$

Summenformel	$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ClRu}$
Molare Masse [g/mol]	271.74
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$I\bar{4}$
Gitterkonstanten	$a = 12.143 \text{ [Å]}$ $b = 12.143 \text{ [Å]}$ $c = 14.869(7) \text{ [Å]}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90[^\circ]$
Volumen [Å ³]	2192.4(10)
Z	8
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.647
Absorption Koeffizient [mm ⁻¹]	1.621
F(000)	1088
Messbereich [°]	2.17 bis 25.98
Gemessene Reflexe	8303
Unabhängige Reflexe	2145 [$R_{\text{int}} = 0.0489$]
Beobachtete Reflexe mit [$I > 2 \sigma(I)$]	2038
Daten / restraints / Parameter	2145 / 0 / 115
Goof	1.072
Gütefaktoren R für $I > 2 \sigma(I)$	$R_1 = 0.0251$, $wR_2 = 0.0594$
Gütefaktoren R für alle Daten	$R_1 = 0.0274$, $wR_2 = 0.0609$
Restelektronendichte [$e \text{ Å}^{-3}$]	0.646 , -0.369
Diffraktometer	Bruker Smart Apex-I

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})(\mu^2\text{-Cl})]_2 \cdot 2$

Summenformel	$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{Ru}$
Molare Masse [g/mol]	367.87
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterkonstanten	$a = 11.967(7)$ [Å] $b = 10.728(7)$ [Å] $c = 12.736(8)$ [Å] $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 100.89(8)^\circ$
Volumen [Å ³]	1605.7(17)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.522
Absorption Koeffizient [mm ⁻¹]	1.132
F(000)	752
Messbereich [°]	2.14 bis 26.06
Gemessene Reflexe	23916
Unabhängige Reflexe	3167 [$R_{\text{int}} = 0.0431$]
Beobachtete Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	2842
Daten / restraints / Parameter	3167 / 0 / 179
GooF	1.053
Gütefaktoren R für $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0227$, $wR_2 = 0.0580$
Gütefaktoren R für alle Daten	$R_1 = 0.0262$, $wR_2 = 0.0596$
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.380, -0.296
Diffraktometer	Bruker Smart Apex-I

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{iPr}_2\text{Im})(\mu^2\text{-Cl})_2]_2 \cdot 3$

Summenformel	$\text{C}_{38}\text{H}_{62}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Ru}_2$
Molare Masse [g/mol]	847.96
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten	$a = 9.4570(19)$ [Å] $b = 10.886(2)$ [Å] $c = 11.112(2)$ [Å] $\alpha = 68.78(3)^\circ$ $\beta = 65.67(3)^\circ$ $\gamma = 86.20(3)^\circ$
Volumen [Å ³]	967.1(3)
Z	1
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.456
Absorption Koeffizient [mm ⁻¹]	0.950
F(000)	440
Messbereich [°]	2.02 bis 26.13
Gemessene Reflexe	19712
Unabhängige Reflexe	3840 [$R_{\text{int}} = 0.0589$]
Beobachtete Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	3306
Daten / restraints / Parameter	3840 / 0 / 300
Goof	1.202
Gütefaktoren R für $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0440$, $wR_2 = 0.1031$
Gütefaktoren R für alle Daten	$R_1 = 0.0545$, $wR_2 = 0.1065$
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.843, -0.635
Diffraktometer	Bruker Smart Apex-I

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{nPr}_2\text{Im})(\mu^2\text{-Cl})]_2 \cdot 3$

Summenformel	$\text{C}_{38}\text{H}_{62}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Ru}_2$
Molare Masse	847.96
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
Gitterkonstanten	$a = 15.427(3)$ [Å] $b = 16.641(3)$ [Å] $c = 15.467(3)$ [Å] $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 97.95(3)^\circ$
Volumen [Å ³]	3932.5(14)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.432
Absorption Koeffizient [mm ⁻¹]	0.935
F(000)	1760
Messbereich [°]	1.81 bis 26.51
Gemessene Reflexe	16276
Unabhängige Reflexe	4016 [$R_{\text{int}} = 0.0575$]
Beobachtete Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	3379
Daten / restraints / Parameter	4016 / 0 / 215
GooF	1.085
Gütefaktoren R für $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0395$, $wR_2 = 0.1134$
Gütefaktoren R für alle Daten	$R_1 = 0.0494$, $wR_2 = 0.1255$
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	1.310, -0.769
Diffraktometer	Bruker Smart Apex-I

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{CO})\text{Cl}] \cdot 5$

Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{ORu}$
Molare Masse [g/mol]	451.99
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca
Gitterkonstanten	a = 14.817(3) [Å] b = 16.764(3) [Å] c = 17.782(4) [Å] $\alpha = \beta = \gamma = 90[^\circ]$
Volumen [Å ³]	4416.9(15)
Z	8
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.359
Absorption Koeffizient [mm ⁻¹]	0.840
F(000)	1872
Messbereich [°]	2.16 bis 26.24
Gemessene Reflexe	82116
Unabhängige Reflexe	4314 [$R_{\text{int}} = 0.0380$]
Beobachtete Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	4046
Daten / restraints / Parameter	4314 / 0 / 235
GooF	1.154
Gütefaktoren R für $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0268$, $wR_2 = 0.0714$
Gütefaktoren R für alle Daten	$R_1 = 0.0295$, $wR_2 = 0.0791$
Restelektronendichte [$e \text{ Å}^{-3}$]	0.569, -0.614
Diffraktometer	Bruker Smart Apex-I

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{iPr}_2\text{Im})(\text{PMe}_3)_2][\text{BPh}_4]$ 6

Summenformel	$\text{C}_{49}\text{H}_{69}\text{BN}_2\text{P}_2\text{Ru}$
Molare Masse [g/mol]	859.88
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$\text{P}2_1/\text{c}$
Gitterkonstanten	$a = 17.526(4)$ [Å] $b = 16.089(4)$ [Å] $c = 32.694(8)$ [Å] $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 100.539(4)^\circ$
Volumen [Å ³]	9063(4)
Z	8
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.260
Absorption Koeffizient [mm ⁻¹]	0.451
F(000)	3648
Messbereich [°]	1.42 bis 26.92
Gemessene Reflexe	172365
Unabhängige Reflexe	18134 [$R_{\text{int}} = 0.1100$]
Beobachtete Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	14260
Daten / restraints / Parameter	18134 / 0 / 1021
GooF	1.129
Gütefaktoren R für $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0546$, $wR_2 = 0.1029$
Gütefaktoren R für alle Daten	$R_1 = 0.0799$, $wR_2 = 0.1106$
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.766, -0.586
Diffraktometer	Bruker Smart Apex-I

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{iPr}_2\text{Im})_2][\text{BPh}_4] \mathbf{8}$

Summenformel	$\text{C}_{52}\text{H}_{67}\text{BN}_4\text{Ru} \cdot 3 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$
Molare Masse [g/mol]	1076.29
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten	$a = 14.252(3)$ [Å] $b = 14.386(3)$ [Å] $c = 16.846(4)$ [Å] $\alpha = 92.64(2)$ [°] $\beta = 90.00(2)$ [°] $\gamma = 119.384(2)$
Volumen [Å ³]	3005.4(10)
Z	2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.189
Absorption Koeffizient [mm ⁻¹]	0.307
F(000)	1152
Messbereich [°]	2.42 bis 24.71
Gemessene Reflexe	28602
Unabhängige Reflexe	9640 [$R_{\text{int}} = 0.0532$]
Beobachtete Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	6817
Daten / restraints / Parameter	9640 / 0 / 671
GooF	0.918
Gütefaktoren R für $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0451$, $wR_2 = 0.1044$
Gütefaktoren R für alle Daten	$R_1 = 0.0687$, $wR_2 = 0.1121$
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.468, -0.647
Diffraktometer	STOE IPDS-I

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{-BPh}_3)]$ 9

Summenformel	$\text{C}_{68}\text{H}_{70}\text{B}_2\text{Ru}_2$
Molare Masse [g/mol]	1111.00
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten	$a = 13.027(2)$ [Å] $b = 15.269(3)$ [Å] $c = 16.023(3)$ [Å] $\alpha = 75.91(2)$ [°] $\beta = 74.78(2)$ [°] $\gamma = 64.96(2)$
Volumen [Å ³]	2754.1(9)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.340
Absorption Koeffizient [mm ⁻¹]	0.590
F(000)	1152
Messbereich [°]	2.55 bis 24.71
Gemessene Reflexe	17812
Unabhängige Reflexe	8822 [$R_{\text{int}} = 0.0499$]
Beobachtete Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	5973
Daten / restraints / Parameter	8822 / 0 / 659
Goof	0.940
Gütefaktoren R für $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0500$, $wR_2 = 0.1234$
Gütefaktoren R für alle Daten	$R_1 = 0.0767$, $wR_2 = 0.1345$
Restelektronendichte [$e \text{ Å}^{-3}$]	1.177, -0.926
Diffraktometer	STOE IPDS-I

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-O}_2)][\text{BPh}_4]$ 11

Summenformel	$\text{C}_{52}\text{H}_{67}\text{BN}_4\text{O}_2\text{Ru}$
Molare Masse [g/mol]	891.98
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterkonstanten	$a = 13.692(5)$ [Å] $b = 27.830(9)$ [Å] $c = 13.788(5)$ [Å] $\alpha = \gamma = 90$ [°] $\beta = 97.010(5)$ [°]
Volumen [Å ³]	5215(3)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.136
Absorption Koeffizient [mm ⁻¹]	0.340
F(000)	1888
Messbereich [°]	1.46 bis 26.23
Gemessene Reflexe	46714
Unabhängige Reflexe	10383 [$R_{\text{int}} = 0.0779$]
Beobachtete Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	7605
Daten / restraints / Parameter	10383 / 0 / 554
GooF	1.099
Gütefaktoren R für $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0553$, $wR_2 = 0.1535$
Gütefaktoren R für alle Daten	$R_1 = 0.0771$, $wR_2 = 0.1625$
Restelektronendichte [$e \text{ Å}^{-3}$]	0.668, -0.956
Diffraktometer	Bruker Smart Apex-I

Das in der Elementarzelle enthaltene Dichlormethanmolekül konnte nicht sinnvoll verfeinert werden und wurde deshalb mit der Squeeze-Funktion des Kristallbearbeitungsprogramms Platon aus der Elementarzelle entfernt.

[(*p*-Cymol)Ru(*i*Pr₂Im)Cl₂] __A2__

Summenformel	C ₁₉ H ₃₀ Cl ₂ N ₂ Ru
Molare Masse [g/mol]	458.42
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca
Gitterkonstanten	a = 16.791(3) [Å] b = 13.868(3) [Å] c = 17.501(4) [Å] α = β = γ = 90[°]
Volumen [Å ³]	4075.2(14)
Z	8
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.494
Absorption Koeffizient [mm ⁻¹]	1.035
F(000)	1888
Messbereich [°]	2.23 bis 26.17
Gemessene Reflexe	15112
Unabhängige Reflexe	4073 [R _{int} = 0.0410]
Beobachtete Reflexe mit [I > 2σ(I)]	3502
Daten / restraints / Parameter	4073 / 0 / 217
GooF	1.059
Gütefaktoren R für I > 2σ(I)	R ₁ = 0.0279, wR ₂ = 0.0677
Gütefaktoren R für alle Daten	R ₁ = 0.0346, wR ₂ = 0.0708
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.514, -0.310
Diffraktometer	Bruker Smart Apex-I

[(η^6 -C₆Me₆)Ru(*i*Pr₂Im)Cl₂] 16

Summenformel	C ₂₁ H ₃₄ Cl ₂ N ₂ Ru
Molare Masse [g/mol]	468.11
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	I4 ₁ /a
Gitterkonstanten	a = 33.883(5) [Å] b = 33.883(5) [Å] c = 8.0338(16) [Å] $\alpha = \beta = \gamma = 90[^\circ]$
Volumen [Å ³]	9223(3)
Z	16
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.568
Absorption Koeffizient [mm ⁻¹]	0.936
F(000)	4384
Messbereich [°]	1.20 bis 26.06
Gemessene Reflexe	94914
Unabhängige Reflexe	4549 [R _{int} = 0.0523]
Beobachtete Reflexe mit [I > 2σ(I)]	4353
Daten / restraints / Parameter	4549 / 0 / 245
Goof	1.216
Gütefaktoren R für I > 2σ(I)	R ₁ = 0.0289, wR ₂ = 0.0673
Gütefaktoren R für alle Daten	R ₁ = 0.0306, wR ₂ = 0.0684
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.298, -0.277
Diffraktometer	Bruker Smart Apex-I

$[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})\text{Cl}_2]$ 17

Summenformel	$\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Ru} \cdot 4 \text{CHCl}_3$
Molare Masse [g/mol]	907.84
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterkonstanten	$a = 10.1161(13)$ [Å] $b = 19.708(3)$ [Å] $c = 18.251(2)$ [Å] $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 102.499(15)^\circ$
Volumen [Å ³]	3552.4(8)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.697
Absorption Koeffizient [mm ⁻¹]	1.512
F(000)	1808
Messbereich [°]	1.54 bis 26.21
Gemessene Reflexe	13718
Unabhängige Reflexe	7095 [$R_{\text{int}} = 0.0269$]
Beobachtete Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	6007
Daten / restraints / Parameter	7095 / 0 / 379
GooF	1.033
Gütefaktoren R für $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0352$, $wR_2 = 0.0862$
Gütefaktoren R für alle Daten	$R_1 = 0.0435$, $wR_2 = 0.0931$
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.751, -0.621
Diffraktometer	Bruker Smart Apex-I

$[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})(\text{Me})\text{I}]$ 18

Summenformel	$\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{IRu}$
Molare Masse [g/mol]	501.40
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$\text{P}2_12_12_1$
Gitterkonstanten	$a = 8.7650(18)$ [Å] $b = 13.891(3)$ [Å] $c = 15.461(3)$ [Å] $\alpha = \beta = \gamma = 90[^\circ]$
Volumen [Å ³]	1882.4(7)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.769
Absorption Koeffizient [mm ⁻¹]	2.472
F(000)	992
Messbereich [°]	2.67 bis 29.22
Gemessene Reflexe	27455
Unabhängige Reflexe	5062 [$R_{\text{int}} = 0.0726$]
Beobachtete Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	4581
Daten / restraints / Parameter	5062 / 0 / 209
GooF	1.072
Gütefaktoren R für $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0408$, $wR_2 = 0.1002$
Gütefaktoren R für alle Daten	$R_1 = 0.0461$, $wR_2 = 0.1035$
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	1.380, -1.222
Diffraktometer	Stoe IPDS-I

$[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})\text{I}_2]$ 19

Summenformel	$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{I}_2\text{Ru}$
Molare Masse [g/mol]	613.27
Temperatur [K]	193(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$\text{P}2_12_12_1$
Gitterkonstanten	$a = 9.2713(9)$ [Å] $b = 13.3957(13)$ [Å] $c = 15.4490(15)$ [Å] $\alpha = \beta = \gamma = 90[^\circ]$
Volumen [Å ³]	1918.7(3)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	2.123
Absorption Koeffizient [mm ⁻¹]	4.034
F(000)	1168
Messbereich [°]	2.01 bis 26.09
Gemessene Reflexe	2177
Unabhängige Reflexe	2177 [$R_{\text{int}} = 0.0694$]
Beobachtete Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	2131
Daten / restraints / Parameter	2177 / 0 / 200
Goof	1.187
Gütefaktoren R für $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0284$, $wR_2 = 0.0704$
Gütefaktoren R für alle Daten	$R_1 = 0.0293$, $wR_2 = 0.0709$
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	1.076, -0.770
Diffraktometer	Bruker Smart Apex-I

$[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})(\text{Ph})\text{Br}] \text{ 20}$

Summenformel	$\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{BrN}_2\text{Ru}$
Molare Masse [g/mol]	516.48
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
Gitterkonstanten	$a = 24.718(5)$ [Å] $b = 15.235(3)$ [Å] $c = 15.443(3)$ [Å] $\alpha = \gamma = 90$ [°] $\beta = 122.84(3)$ [°]
Volumen [Å ³]	4886.0(17)
Z	8
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.404
Absorption Koeffizient [mm ⁻¹]	2.286
F(000)	2096
Messbereich [°]	2.62 bis 29.26
Gemessene Reflexe	31698
Unabhängige Reflexe	6420 [$R_{\text{int}} = 0.1260$]
Beobachtete Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	3451
Daten / restraints / Parameter	6420 / 0 / 252
GooF	0.797
Gütefaktoren R für $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0434$, $wR_2 = 0.0849$
Gütefaktoren R für alle Daten	$R_1 = 0.0943$, $wR_2 = 0.0970$
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.584 , -1.215
Diffraktometer	STOE IPDS-I

Das in der Elementarzelle enthaltene Diethylethermolekül konnte nicht sinnvoll verfeinert werden und wurde deshalb mit der Squeeze-Funktion des Kristallbearbeitungsprogramm Platon aus der Elementarzelle entfernt.

[Ru(Me₂Im)₄Cl₂] 25

Summenformel	C ₂₀ H ₃₂ N ₈ Cl ₂ Ru
Molare Masse [g/mol]	556.51
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	P4/nnc
Gitterkonstanten	a = 10.4098(19) [Å] b = 10.4098(19) [Å] c = 10.736(2) [Å] α = β = γ = 90[°]
Volumen [Å ³]	1163.4(4)
Z	2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.589
Absorption Koeffizient [mm ⁻¹]	0.929
F(000)	572
Messbereich [°]	2.73 bis 28.00
Gemessene Reflexe	4822
Unabhängige Reflexe	713 [R _{int} = 0.0658]
Beobachtete Reflexe mit [I > 2σ(I)]	663
Daten / restraints / Parameter	713 / 0 / 47
GooF	1.074
Gütefaktoren R für I > 2σ(I)	R ₁ = 0.0305, wR ₂ = 0.0744
Gütefaktoren R für alle Daten	R ₁ = 0.0333, wR ₂ = 0.0763
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.511, -0.401
Diffraktometer	Bruker Smart Apex-I

[Ru(*n*Pr₂Im)₄Cl₂] 26

Summenformel	C ₃₆ H ₆₄ N ₈ Cl ₂ Ru * 2 C ₄ H ₈ O
Molare Masse [g/mol]	925.13
Temperatur [K]	203(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Gitterkonstanten	a = 20.8941(17) [Å] b = 15.6112(19) [Å] c = 15.7060(11) [Å] α = γ = 90[°] β = 104.368(8)[°]
Volumen [Å ³]	4962.8(8)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.238
Absorption Koeffizient [mm ⁻¹]	0.465
F(000)	1976
Messbereich [°]	2.92 bis 25.94
Gemessene Reflexe	18771
Unabhängige Reflexe	4516 [R _{int} = 0.0361]
Beobachtete Reflexe mit [I > 2σ(I)]	3429
Daten / restraints / Parameter	4516 / 0 / 263
GooF	1.029
Gütefaktoren R für I > 2σ(I)	R ₁ = 0.0362, wR ₂ = 0.0921
Gütefaktoren R für alle Daten	R ₁ = 0.0518, wR ₂ = 0.1003
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.566, -0.481
Diffraktometer	STOE IPDS-I

[Ru(Me₂Im)₄(MeCN)₂]Cl₂ 27

Summenformel	C ₂₈ H ₃₈ N ₁₀ Cl ₂ Ru * 4 MeCN
Molare Masse [g/mol]	802.83
Temperatur [K]	203(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Gitterkonstanten	a = 14.536(3) [Å] b = 22.166(3) [Å] c = 18.541(3) [Å] α = γ = 90[°] β = 135.89(2)[°]
Volumen [Å ³]	4158.1(12)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.282
Absorption Koeffizient [mm ⁻¹]	0.545
F(000)	1672
Messbereich [°]	2.42 bis 25.85
Gemessene Reflexe	13091
Unabhängige Reflexe	3908 [R _{int} = 0.1057]
Beobachtete Reflexe mit [I > 2σ(I)]	2551
Daten / restraints / Parameter	3908 / 0 / 230
GooF	1.012
Gütefaktoren R für I > 2σ(I)	R ₁ = 0.0527, wR ₂ = 0.0924
Gütefaktoren R für alle Daten	R ₁ = 0.1010, wR ₂ = 0.1072
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.369, -0.444
Diffraktometer	STOE IPDS-I

[Ru(MeiPrIm)₄Cl₂] 29b

Summenformel	C ₂₈ H ₄₈ N ₈ Cl ₂ Ru
Molare Masse [g/mol]	668.71
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Gitterkonstanten	a = 10.9560(12) [Å] b = 14.9120(14) [Å] c = 21.6270(19) [Å] α = γ = 90[°] β = 113.260(12)[°]
Volumen [Å ³]	3246.1(5)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.368
Absorption Koeffizient [mm ⁻¹]	0.678
F(000)	1400
Messbereich [°]	2.62 bis 29.11
Gemessene Reflexe	22948
Unabhängige Reflexe	4310 [R _{int} = 0.0475]
Beobachtete Reflexe mit [I > 2σ(I)]	3860
Daten / restraints / Parameter	4310 / 0 / 184
GooF	1.140
Gütefaktoren R für I > 2σ(I)	R ₁ = 0.0447, wR ₂ = 0.1171
Gütefaktoren R für alle Daten	R ₁ = 0.0493, wR ₂ = 0.1192
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.938, -1.583
Diffraktometer	STOE IPDS-I

[Ru(MeiPrIm)₄Cl₂] 29b

Summenformel	C ₂₈ H ₄₈ N ₈ Cl ₂ Ru * Et ₂ O
Molare Masse [g/mol]	742.83
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pna2 ₁
Gitterkonstanten	a = 11.496(2) [Å] b = 29.666(6) [Å] c = 11.039(2) [Å] α = β = γ = 90[°]
Volumen [Å ³]	3764.9(13)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.311
Absorption Koeffizient [mm ⁻¹]	0.594
F(000)	1568
Messbereich [°]	2.65 bis 27.99
Gemessene Reflexe	40726
Unabhängige Reflexe	8969 [R _{int} = 0.1034]
Beobachtete Reflexe mit [I > 2σ(I)]	8307
Daten / restraints / Parameter	8969 / 1 / 411
GooF	1.054
Gütefaktoren R für I > 2σ(I)	R ₁ = 0.0367, wR ₂ = 0.0860
Gütefaktoren R für alle Daten	R ₁ = 0.0401, wR ₂ = 0.0881
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.577, -0.791
Diffraktometer	STOE IPDS-I

[Ru(MeiPrIm)₃{Me(C₃H₆)Im}Cl] 30

Summenformel	C ₂₈ H ₄₇ N ₈ ClRu * C ₇ H ₈
Molare Masse [g/mol]	724.39
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Gitterkonstanten	a = 9.0328(12) [Å] b = 32.510(4) [Å] c = 15.113(3) [Å] α = γ = 90[°] β = 122.918(13)[°]
Volumen [Å ³]	3725.5(10)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.292
Absorption Koeffizient [mm ⁻¹]	0.527
F(000)	1528
Messbereich [°]	2.47 bis 27.98
Gemessene Reflexe	46933
Unabhängige Reflexe	8826 [R _{int} = 0.0672]
Beobachtete Reflexe mit [I > 2σ(I)]	7466
Daten / restraints / Parameter	8826 / 0 / 418
GooF	1.033
Gütefaktoren R für I > 2σ(I)	R ₁ = 0.0398, wR ₂ = 0.1038
Gütefaktoren R für alle Daten	R ₁ = 0.0483, wR ₂ = 0.1108
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	1.624, -0.717
Diffraktometer	STOE IPDS-I

[Ru(*i*Pr₂Im)₄HCl] 35

Summenformel	C ₃₆ H ₆₅ N ₈ ClRu *9 H ₂ O
Molare Masse [g/mol]	908.62
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Gitterkonstanten	a = 38.240(8) [Å] b = 12.271(3) [Å] c = 22.498(5) [Å] α = γ = 90[°] β = 119.40(3)[°]
Volumen [Å ³]	9197(3)
Z	8
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.205
Absorption Koeffizient [mm ⁻¹]	0.444
F(000)	3536
Messbereich [°]	2.49 bis 26.37
Gemessene Reflexe	50508
Unabhängige Reflexe	9384 [R _{int} = 0.0728]
Beobachtete Reflexe mit [I > 2σ(I)]	6881
Daten / restraints / Parameter	9384 / 0 / 494
GooF	1.011
Gütefaktoren R für I > 2σ(I)	R ₁ = 0.0672, wR ₂ = 0.1715
Gütefaktoren R für alle Daten	R ₁ = 0.0920, wR ₂ = 0.1846
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	1.780, -1.425
Diffraktometer	STOE IPDS-I

[Ru(PPh₃)(Me₆Bulm){Me(C₄H₈)Im}Cl] 31

Summenformel	C ₃₄ H ₄₂ N ₄ ClPRu
Molare Masse [g/mol]	674.21
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Gitterkonstanten	a = 9.4928(16) [Å] b = 17.126(3) [Å] c = 19.452(3) [Å] α = γ = 90[°] β = 91.991(2)[°]
Volumen [Å ³]	3160.4(9)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.417
Absorption Koeffizient [mm ⁻¹]	0.661
F(000)	1400
Messbereich [°]	1.58 bis 26.17
Gemessene Reflexe	6272
Unabhängige Reflexe	6272 [R _{int} = 0.0656]
Beobachtete Reflexe mit [I > 2σ(I)]	5231
Daten / restraints / Parameter	6272 / 0 / 388
GooF	1.094
Gütefaktoren R für I > 2σ(I)	R ₁ = 0.0466, wR ₂ = 0.1187
Gütefaktoren R für alle Daten	R ₁ = 0.0598, wR ₂ = 0.1373
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	2.237, -1.162
Diffraktometer	Bruker Smart Apex-I

[Ru(PPh₃)₂{iPr(C₃H₆)Im}Cl] 36

Summenformel	C ₄₅ H ₄₅ ClN ₂ P ₂ Ru
Molare Masse [g/mol]	812.29
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Gitterkonstanten	a = 12.2394(17) [Å] b = 17.281(2) [Å] c = 18.932(3) [Å] α = γ = 90[°] β = 104.128(2)[°]
Volumen [Å ³]	3883.1(9)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.389
Absorption Koeffizient [mm ⁻¹]	0.590
F(000)	1680
Messbereich [°]	1.62 bis 28.45
Gemessene Reflexe	9738
Unabhängige Reflexe	9738 [R _{int} = 0.0702]
Beobachtete Reflexe mit [I > 2σ(I)]	8112
Daten / restraints / Parameter	9738 / 0 / 463
GooF	1.168
Gütefaktoren R für I > 2σ(I)	R ₁ = 0.0463, wR ₂ = 0.0967
Gütefaktoren R für alle Daten	R ₁ = 0.0604, wR ₂ = 0.1036
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.851, -0.393
Diffraktometer	Bruker Smart Apex-I

[Ru(Me₂Im)₄H][DIBALCl₂] 37

Summenformel	C ₂₈ H ₅₁ AlCl ₂ N ₈ Ru
Molare Masse [g/mol]	698.72
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Gitterkonstanten	a = 9.751(3) [Å] b = 19.598(5) [Å] c = 19.182(5) [Å] α = γ = 90[°] β = 92.63(4)[°]
Volumen [Å ³]	3661.7(16)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.267
Absorption Koeffizient [mm ⁻¹]	0.627
F(000)	1464
Messbereich [°]	2.08 bis 26.24
Gemessene Reflexe	7297
Unabhängige Reflexe	7297 [R _{int} = 0.0997]
Beobachtete Reflexe mit [I > 2σ(I)]	5600
Daten / restraints / Parameter	7297 / 0 / 377
GooF	1.199
Gütefaktoren R für I > 2σ(I)	R ₁ = 0.0864, wR ₂ = 0.1801
Gütefaktoren R für alle Daten	R ₁ = 0.1117, wR ₂ = 0.1914
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.910, -0.616
Diffraktometer	Bruker Smart Apex-I

[Ru(Me₂Im)₄(CO)Cl]Cl 38

Summenformel	C ₂₁ H ₃₂ N ₈ ORu * 3 CH ₂ Cl ₂
Molare Masse [g/mol]	768.40
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Ccca
Gitterkonstanten	a = 30.198(6) [Å] b = 37.573(8) [Å] c = 11.020(2) [Å] α = β = γ = 90[°]
Volumen [Å ³]	12504(4)
Z	16
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.393
Absorption Koeffizient [mm ⁻¹]	0.850
F(000)	5348
Messbereich [°]	2.53 bis 26.37
Gemessene Reflexe	67266
Unabhängige Reflexe	6376 [R _{int} = 0.0492]
Beobachtete Reflexe mit [I > 2σ(I)]	5246
Daten / restraints / Parameter	6376 / 0 / 349
GooF	1.072
Gütefaktoren R für I > 2σ(I)	R ₁ = 0.0344, wR ₂ = 0.1003
Gütefaktoren R für alle Daten	R ₁ = 0.0435, wR ₂ = 0.1066
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.974, -0.622
Diffraktometer	STOE IPDS-I

[Fe(Me₂Im)₂Cl₂] 40

Summenformel	C ₁₀ H ₁₆ Cl ₂ FeN ₄ * 2 C ₄ H ₈ O
Molare Masse [g/mol]	463.23
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbcn
Gitterkonstanten	a = 10.491(2) [Å] b = 10.396(2) [Å] c = 21.430(4) [Å] α = β = γ = 90[°]
Volumen [Å ³]	2337.5(8)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.316
Absorption Koeffizient [mm ⁻¹]	0.893
F(000)	976
Messbereich [°]	1.90 bis 26.13
Gemessene Reflexe	34240
Unabhängige Reflexe	2331 [R _{int} = 0.0677]
Beobachtete Reflexe mit [I > 2σ(I)]	1896
Daten / restraints / Parameter	2331 / 0 / 166
GooF	1.127
Gütefaktoren R für I > 2σ(I)	R ₁ = 0.0609, wR ₂ = 0.1834
Gütefaktoren R für alle Daten	R ₁ = 0.0712, wR ₂ = 0.1929
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.935, -0.540
Diffraktometer	Bruker Smart Apex-I

[Fe(*i*Pr₂Im)Cl₃] *i*Pr₂ImH 42

Summenformel	C ₁₈ H ₃₃ Cl ₃ FeN ₄
Molare Masse [g/mol]	467.68
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n
Gitterkonstanten	a = 10.077(2) [Å] b = 16.717(3) [Å] c = 14.170(3) [Å] α = γ = 90[°] β = 93.518(3)[°]
Volumen [Å ³]	2382.6(8)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.304
Absorption Koeffizient [mm ⁻¹]	0.979
F(000)	984
Messbereich [°]	1.89 bis 26.10
Gemessene Reflexe	4737
Unabhängige Reflexe	4737 [R _{int} = 0.0664]
Beobachtete Reflexe mit [I > 2σ(I)]	4173
Daten / restraints / Parameter	4737 / 0 / 247
GooF	1.220
Gütefaktoren R für I > 2σ(I)	R ₁ = 0.0675, wR ₂ = 0.2112
Gütefaktoren R für alle Daten	R ₁ = 0.0749, wR ₂ = 0.2167
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	1.553, -0.361
Diffraktometer	Bruker Smart Apex-I

[Fe(*t*Bu₂Im)Cl₃] *t*Bu₂ImH 43

Summenformel	C ₂₂ H ₄₁ Cl ₃ FeN ₄
Molare Masse [g/mol]	523.79
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n
Gitterkonstanten	a = 14.340(6) [Å] b = 10.688(5) [Å] c = 19.372(9) [Å] α = γ = 90[°] β = 110.154(6)[°]
Volumen [Å ³]	2787(2)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.248
Absorption Koeffizient [mm ⁻¹]	0.844
F(000)	1112
Messbereich [°]	1.54 bis 26.17
Gemessene Reflexe	5526
Unabhängige Reflexe	5526 [R _{int} = 0.0652]
Beobachtete Reflexe mit [I > 2σ(I)]	4347
Daten / restraints / Parameter	5526 / 0 / 283
GooF	1.042
Gütefaktoren R für I > 2σ(I)	R ₁ = 0.0532, wR ₂ = 0.1428
Gütefaktoren R für alle Daten	R ₁ = 0.0696, wR ₂ = 0.1594
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	1.435, -0.402
Diffraktometer	Bruker Smart Apex-I

[{(iPr₂Im)Fe(C₆H₉N₂)(Et)}₂] 46

Summenformel	C ₁₇ H ₃₀ FeN ₄
Molare Masse [g/mol]	346.30
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Gitterkonstanten	a = 11.413(2) [Å] b = 10.114(2) [Å] c = 16.975(3) [Å] α = γ = 90[°] β = 92.34(3)[°]
Volumen [Å ³]	1957.9(7)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.175
Absorption Koeffizient [mm ⁻¹]	0.773
F(000)	744
Messbereich [°]	2.34 bis 26.09
Gemessene Reflexe	29657
Unabhängige Reflexe	3880 [R _{int} = 0.0599]
Beobachtete Reflexe mit [I > 2σ(I)]	3377
Daten / restraints / Parameter	3880 / 0 / 206
GooF	1.060
Gütefaktoren R für I > 2σ(I)	R ₁ = 0.0374, wR ₂ = 0.0960
Gütefaktoren R für alle Daten	R ₁ = 0.0439, wR ₂ = 0.1014
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.371, -0.165
Diffraktometer	Bruker Smart Apex-I

$[(\text{Me}_2\text{Im})_2\text{Fe}(\eta^4\text{-C}_{14}\text{H}_{10})]$ 47

Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{FeN}_4$
Molare Masse [g/mol]	426.34
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterkonstanten	$a = 12.312(3)$ [Å] $b = 9.1624(18)$ [Å] $c = 18.829(4)$ [Å] $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 102.81(3)^\circ$
Volumen [Å ³]	2071.2(7)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.367
Absorption Koeffizient [mm ⁻¹]	0.746
F(000)	896
Messbereich [°]	1.81 bis 26.25
Gemessene Reflexe	25087
Unabhängige Reflexe	4165 [$R_{\text{int}} = 0.0740$]
Beobachtete Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	3299
Daten / restraints / Parameter	4165 / 0 / 266
GooF	1.087
Gütefaktoren R für $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0467$, $wR_2 = 0.1120$
Gütefaktoren R für alle Daten	$R_1 = 0.0625$, $wR_2 = 0.1186$
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.378, -0.393
Diffraktometer	Bruker Smart Apex-I

$[(iPr_2Im)_2Fe(\eta^4-C_{14}H_{10})] 48$

Summenformel	$C_{32}H_{42}FeN_4$
Molare Masse [g/mol]	538.55
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterkonstanten	$a = 10.3422(9)$ [Å] $b = 16.8675(14)$ [Å] $c = 16.7489(14)$ [Å] $\alpha = \gamma = 90[^\circ]$ $\beta = 99.5450(14)[^\circ]$
Volumen [Å ³]	2881.3(4)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.241
Absorption Koeffizient [mm ⁻¹]	0.550
F(000)	1152
Messbereich [°]	1.73 bis 26.07
Gemessene Reflexe	40698
Unabhängige Reflexe	5715 [$R_{int} = 0.0489$]
Beobachtete Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	4885
Daten / restraints / Parameter	5715 / 0 / 342
GooF	1.033
Gütefaktoren R für $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0375$, $wR_2 = 0.0967$
Gütefaktoren R für alle Daten	$R_1 = 0.0451$, $wR_2 = 0.1016$
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.395, -0.407
Diffraktometer	Bruker Smart Apex-I

[(iPr₂Im)₂Fe(CO)(η⁴-C₁₄H₁₀)] 49

Summenformel	C ₂₅ H ₂₆ FeN ₄ O
Molare Masse [g/mol]	454.35
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n
Gitterkonstanten	a = 9.0488(13) [Å] b = 10.1414(16) [Å] c = 23.388(4) [Å] α = γ = 90[°] β = 91.304(5)[°]
Volumen [Å ³]	2145.7(6)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.406
Absorption Koeffizient [mm ⁻¹]	0.728
F(000)	952
Messbereich [°]	1.74 bis 27.04
Gemessene Reflexe	32608
Unabhängige Reflexe	4547 [R _{int} = 0.0877]
Beobachtete Reflexe mit [I > 2σ(I)]	2919
Daten / restraints / Parameter	4547 / 0 / 296
GooF	1.084
Gütefaktoren R für I > 2σ(I)	R ₁ = 0.0591, wR ₂ = 0.1449
Gütefaktoren R für alle Daten	R ₁ = 0.1099, wR ₂ = 0.1666
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	1.320, -1.069
Diffraktometer	Bruker FR591 Apex II

[(iPr₂Im)₄Fe(H)₂] 50

Summenformel	C ₃₆ H ₆₆ FeN ₈
Molare Masse [g/mol]	666.82
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	Cc
Gitterkonstanten	a = 15.633(5) [Å] b = 18.177(5) [Å] c = 16.091(5) [Å] α = γ = 90[°] β = 90.680(5)[°]
Volumen [Å ³]	4572(2)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	0.969
Absorption Koeffizient [mm ⁻¹]	0.359
F(000)	1456
Messbereich [°]	1.72 bis 26.06
Gemessene Reflexe	21506
Unabhängige Reflexe	4509 [R _{int} = 0.0608]
Beobachtete Reflexe mit [I > 2σ(I)]	3787
Daten / restraints / Parameter	4509 / 0 / 216
Goof	1.114
Gütefaktoren R für I > 2σ(I)	R ₁ = 0.0512, wR ₂ = 0.1161
Gütefaktoren R für alle Daten	R ₁ = 0.0631, wR ₂ = 0.1204
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.575 , -0.366
Diffraktometer	Bruker Smart Apex-I

Das in der Elementarzelle enthaltene Pentanmolekül konnte nicht sinnvoll verfeinert werden und wurde deshalb mit der Squeeze-Funktion des Kristallbearbeitungsprogramms Platon aus der Elementarzelle entfernt.

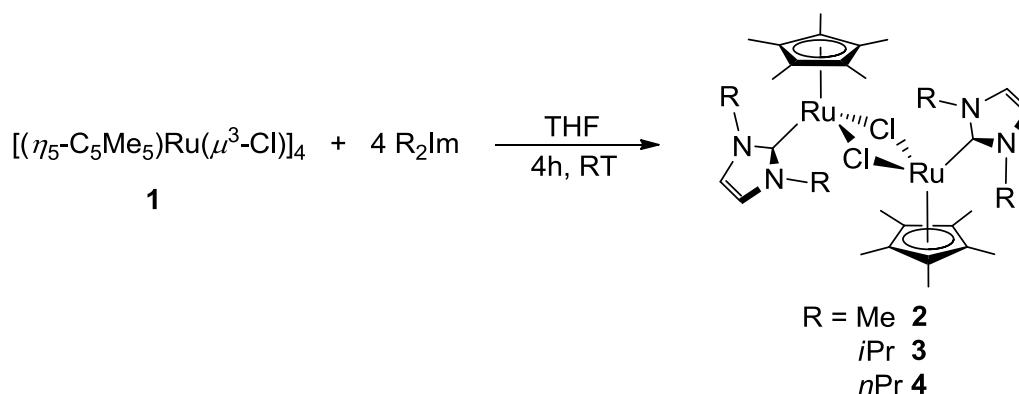
$[(\text{Me}_2\text{Im})_4\text{Fe}(\text{CO})(\text{Cl})]\text{Cl}$ 53

Summenformel	$\text{C}_{49}\text{H}_{64}\text{Cl}_2\text{FeN}_8\text{O}$
Molare Masse [g/mol]	907.83
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	P4/n
Gitterkonstanten	a = 13.698(3) [Å] b = 13.698 [Å] c = 12.872(3) [Å] $\alpha = \beta = \gamma = 90[^\circ]$
Volumen [Å ³]	2415.1(7)
Z	2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.248
Absorption Koeffizient [mm ⁻¹]	0.467
F(000)	964
Messbereich [°]	2.63 bis 26.06
Gemessene Reflexe	26867
Unabhängige Reflexe	2386 [$R_{\text{int}} = 0.0537$]
Beobachtete Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	1884
Daten / restraints / Parameter	2386 / 0 / 185
GooF	1.056
Gütefaktoren R für $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0477$, $wR_2 = 0.1196$
Gütefaktoren R für alle Daten	$R_1 = 0.0619$, $wR_2 = 0.1316$
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.402 , -0.168
Diffraktometer	Bruker Smart Apex-I

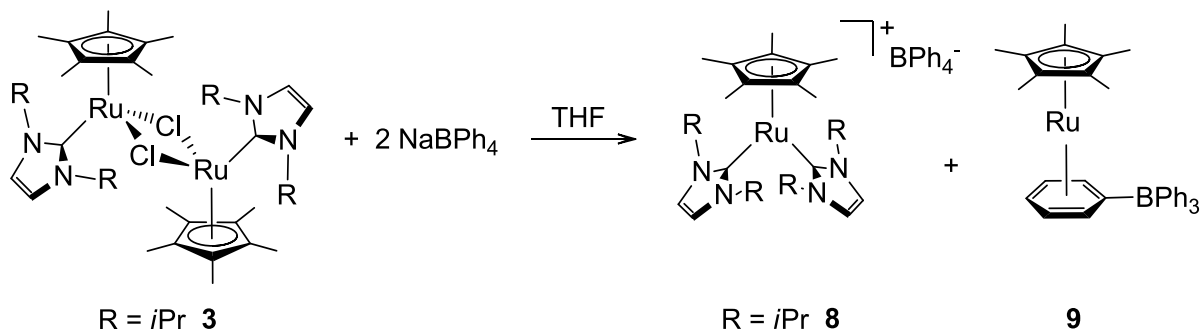
6. Zusammenfassung

Das allgemeine Ziel der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung der Synthese und Reaktivität von Ruthenium(II)- und Eisen(II)-Komplexen mit Alkyl-substituierten NHC-Liganden. Ein besonderes Augenmerk sollte hierbei auf den synthetischen Zugang von Rutheniumverbindungen jenseits der Metathese-Katalysatoren liegen.

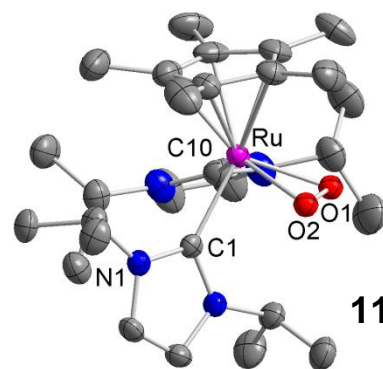
Zur Darstellung von Pentamethylcyclopentadien-Rutheniumverbindungen wurde zunächst durch die Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\mu^3\text{-Cl})_4]$ **1** mit den *N*-Heterozyklischen-Carbenen Me_2Im , $i\text{Pr}_2\text{Im}$ und $n\text{Pr}_2\text{Im}$ die dinuklearen Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{R}_2\text{Im})(\mu^2\text{-Cl})_2]$ ($\text{R} = \text{Me}$ **2**; $i\text{Pr}$ **3**; $n\text{Pr}$ **4**) erhalten.



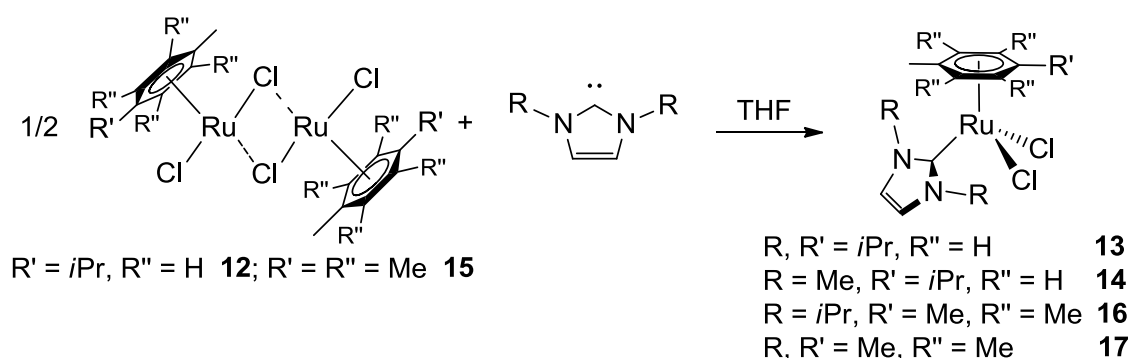
Im Anschluss wurde gezeigt, dass sich die dimeren Komplexe durch zwei-Elektronen-Donormoleküle, wie beispielsweise CO oder Phosphane, zu den mononuklearen Verbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{CO})\text{Cl}]$ **5**, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{PMe}_3)_2][\text{BPh}_4]$ **6** und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{HPPH}_2)_2][\text{BPh}_4]$ **7** spalten lassen. Die Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\mu^2\text{-Cl})_2]$ **3** mit zwei Äquivalenten NaBPh_4 führte zur Bildung eines 1:1 Produktgemisches aus $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2][\text{BPh}_4]$ **8** und der Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{-BPh}_3)]$ **9**.



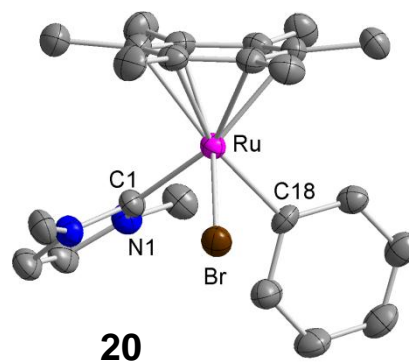
Sowohl für **8** als auch für **9** konnten eigenständige Syntheserouten entwickelt werden. Im Anschluss an die erfolgreiche Synthese von **8** wurde das Reaktionsverhalten der Verbindung beispielhaft gegenüber CO und O₂ untersucht. Der ionische Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{iPr}_2\text{Im})_2][\text{BPh}_4]$ **8** reagiert unter Anlagerung von CO zu $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{CO})][\text{BPh}_4]$ **10** beziehungsweise mit O₂ unter Ausbildung des Komplexes mit *side-on* koordiniertem O₂-Liganden $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-O}_2)][\text{BPh}_4]$ **11**.



Neuartige Aren-Ruthenium-NHC-Verbindungen des Typs $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Ru}(\text{NHC})\text{Cl}_2]$ (Aren = 1-Methyl-4-*iso*-propylbenzol (Cymol), Hexamethylbenzol (C₆Me₆)) wurden durch die Umsetzung der dimeren Komplexe $[(\eta^6\text{-Aren})\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})_2]$ (Aren = Cymol **12**; C₆Me₆ **15**) mit den *N*-Heterozyklischen-Carbenen Me₂Im und *iPr*₂Im erhalten.



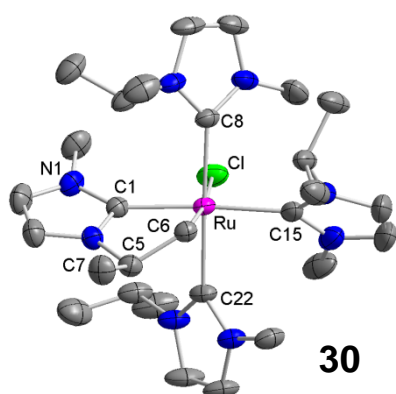
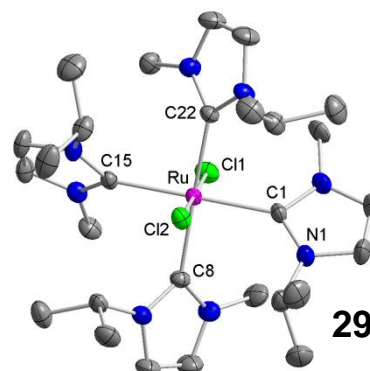
Im Anschluss wurde das Reaktionsverhalten von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})\text{Cl}_2]$ **17** gegenüber Grignard-Reagenzien genauer untersucht. Hierbei konnten die alkylierten beziehungsweise arylierten Komplexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})(\text{Me})\text{I}]$ **18** und $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})(\text{Ph})\text{Br}]$ **20** isoliert und charakterisiert werden. Des Weiteren wurde eine alternative Syntheseroute zur literaturbekannten Verbindung $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ **22** entwickelt, da diese bislang nur aufwändig und in mäßigen Ausbeuten zugänglich war. Die Darstellung von **22** gelang letztlich durch die Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})_2]$ **15** unter reduktiven Bedingungen (C₈K) in Gegenwart von Ethen und kann in guten Ausbeuten von bis zu 68 % isoliert werden. Weiterhin wurde durch die Synthese von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **23** gezeigt, dass sich ein Ethen-Ligand durch einen NHC-Liganden substituieren lässt.



Obwohl die Synthese der Aren-Verbindungen einfach und in guten Ausbeuten von statten geht, wird bei den Reaktionen mit NHC's immer ein violettes fein pulvriges Nebenprodukt in geringen Ausbeuten erhalten. Dieses Nebenprodukt wurde später als $[\text{Ru}(\text{iPr}_2\text{Im})_4\text{HCl}]$ **35** charakterisiert. In diesem Zusammenhang wurde die Reaktivität von $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$ **24** gegenüber NHC's genauer untersucht. Hierzu wurden tetrakis-NHC-Ruthenium-Verbindungen aus der Umsetzung von $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$ mit Me_2Im ($[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})_4\text{Cl}_2]$ **25**), $n\text{Pr}_2\text{Im}$ ($[\text{Ru}(n\text{Pr}_2\text{Im})_4\text{Cl}_2]$ **26**) und MeiPrIm ($[\text{Ru}(\text{MeiPrIm})_4\text{Cl}_2]$ **29**) in nahezu quantitativen Ausbeuten erhalten.

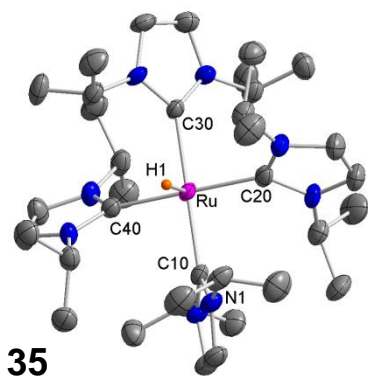


Es wurde im Falle von **25** und **26** gezeigt, dass die beiden Chloro-Liganden durch Acetonitrilmoleküle, unter Ausbildung der kationischen Komplexe $[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})_4(\text{NCMe})_2]^{2+} 2 \text{Cl}^-$ **27** und $[\text{Ru}(n\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{NCMe})_2]^{2+} 2 \text{Cl}^-$ **28**, ersetzt werden können. Die Reaktion von $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$ mit MeiPrIm führte auf Grund des unterschiedlich substituierten NHC-Liganden zu Isomergemischen. Die verschiedenen Signalsätze wurden mittels 2D-NMR-Spektroskopie ($^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY, $^1\text{H}/^1\text{H}$ -NOESY, $^{15}\text{N}/^1\text{H}$ -HMBC) den vier möglichen Isomeren („up, down, up, down“ **29a**, „up, up, up, up“ **29b**, „up, up, down, down“ **29c** und „up, up, up, down“ **29d**) zugewiesen, wobei es sich bei **29a** um das Hauptprodukt handelt. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 100 °C, bei der Umsetzung von $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$ mit MeiPrIm , führt zur Bildung des Orthometallierungsproduktes $[\text{Ru}(\text{MeiPrIm})_3\{\text{Me}(\text{C}_3\text{H}_6)\text{Im}\}\text{Cl}]$ **30** bei dem eine



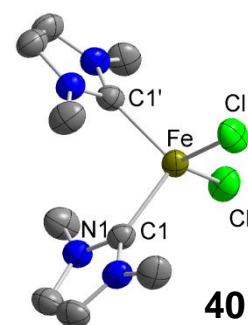
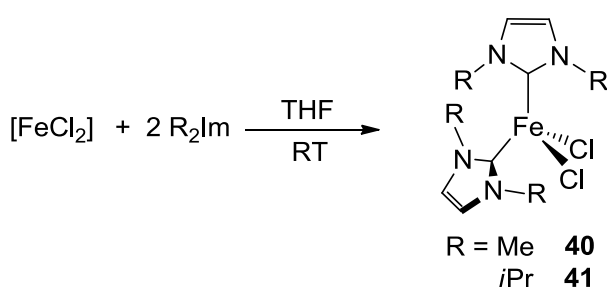
C-H-Aktivierung an einer Methylgruppe eines *iso*-Propyl-substituenten stattgefunden hat. Um die Bildung der verschiedenen Isomere zu unterdrücken, wurde $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$ mit dem sterisch anspruchsvolleren NHC-Liganden MeiBulIm zur Reaktion gebracht. Hierbei konnte jedoch ebenfalls ein Orthometallierungsprodukt $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)(\text{MeiBulIm})\{\text{Me}(\text{C}_4\text{H}_8)\text{Im}\}\text{Cl}]$ **31** nachgewiesen und mittels Röntgendiffraktometrie eindeutig charakterisiert

werden. Die Bildung des entsprechenden Tetrakis-NHC-Komplexes konnte selbst mit einem Überschuss an eingesetztem NHC-Liganden nicht beobachtet werden. In der Molekülstruktur von **31** wurden kurze Abstände zwischen dem Rutheniumatom und einem Wasserstoffatom (2.035 Å) beobachtet, was auf eine agostische Wechselwirkung der Wasserstoffatome einer *tert*-Butylgruppe des NHC-Liganden mit dem Rutheniumatom hindeutet. Die Ergebnisse der Umsetzung von $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$ mit $i\text{Pr}_2\text{Im}$ lieferten, je nach Reaktionsbedingung ebenfalls das Orthometallierungsprodukt $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\{i\text{Pr}(\text{C}_3\text{H}_6\text{Im})\}\text{Cl}]$ **36** beziehungsweise den Hydrido-Chloro-Komplex $[\text{Ru}(i\text{Pr}_2\text{Im})_4\text{HCl}]$ **35**. Der isostruktureller Hydrido-Komplex



$[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})_4\text{H}][\text{DIBAL-Cl}_2]$ **37** wurde aus der Reaktion von $[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})_4\text{Cl}_2]$ **25** mit DIBAL-H erhalten. In weiteren Untersuchungen zur Reaktivität der Tetrakis-NHC-Komplexe konnten durch Umsetzung von $[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})_4\text{Cl}_2]$ **25** und $[\text{Ru}(i\text{Pr}_2\text{Im})_4\text{HCl}]$ **35** mit CO die entsprechenden kationischen Komplexe $[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})_4(\text{CO})\text{Cl}]^+ \text{Cl}^-$ **38** und $[\text{Ru}(i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{CO})\text{H}]^+ \text{Cl}^-$ **39** dargestellt und charakterisiert werden.

Ferner sollte überprüft werden, inwiefern vergleichbare Tetrakis-NHC-Eisenkomplexe des Typs $[\text{Fe}(\text{NHC})_4\text{Cl}_2]$ darzustellen sind. Dazu sollte das Reaktionsverhalten, ausgehend von $[\text{FeCl}_2]$ gegenüber verschiedenen *N*-Heterozyklischen Carbenen, beispielhaft untersucht werden. Zunächst wurden ausgehend von $[\text{FeCl}_2]$ die Bis-NHC-Eisenkomplexe $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{Im})_2\text{Cl}_2]$ **40** und $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Cl}_2]$ **41** durch Reaktion mit Me_2Im und $i\text{Pr}_2\text{Im}$ in sehr guten Ausbeuten dargestellt.

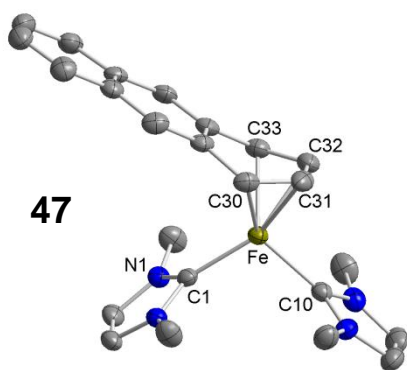


In weiteren Versuchen wurde $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Cl}_2]$ **41** unter reduktiven Bedingungen (C_8K) mit Ethen zur Reaktion gebracht. Hierbei konnte eine Einkristallstrukturanalyse einer unerwarteten Verbindung $[\{(i\text{Pr}_2\text{Im})\text{Fe}(i\text{PrIm})(\text{C}_2\text{H}_5)\}_2]$ **46** angefertigt werden. Aus den Reduktionsversuchen der Dichlorokomplexe **40** und **41** mit Kaliumgraphit wird ersichtlich, dass unter diesen Bedingungen die NHC-Liganden der Eisenverbindung dissoziationslabil sind, was eine Vorhersage stöchiometrischer Reaktion nur schwer möglich macht. Aus der Umsetzung von **41** mit C_8K und Ethen ist erkennbar, dass die vermutlich intermediär

erzeugte Eisen(0)-Spezies äußerst instabil ist und die entstandenen Intermediate zu stabileren Produkten weiterreagieren.

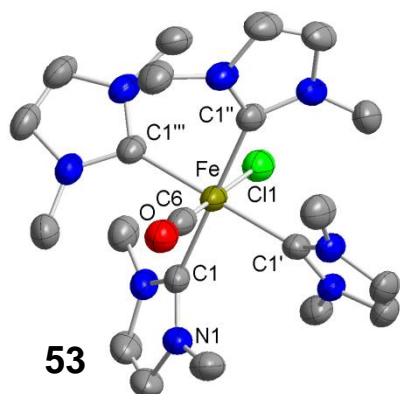
Die Reaktion der Verbindungen $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{Im})_2\text{Cl}_2]$ **40** und $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Cl}_2]$ **41** mit Magnesium-Anthracen führte in beiden Fällen zu Verbindungen des Typs $[(\text{R}_2\text{Im})_2\text{Fe}(\eta^4\text{-C}_{14}\text{H}_{10})]$ (R = Me **47**; *i*Pr **48**). In

Kooperation mit dem Arbeitskreis Powell, am Karlsruher Institut für Technologie (KIT), wurden die Verbindungen außerdem mittels Mößbauerspektroskopie untersucht. Aus den

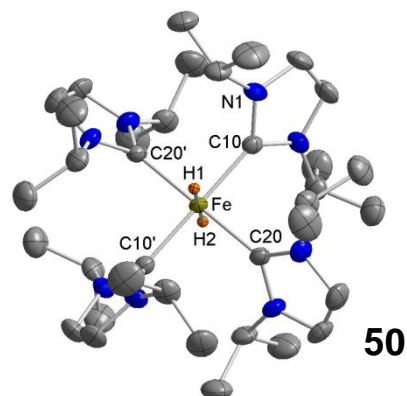
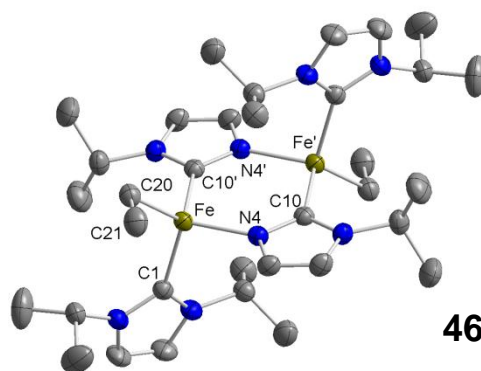


erhaltenen Isomerieverschiebungen und der Quadrupolaufspaltung wurde gezeigt, dass es sich bei beiden Verbindungen **47** und **48** um Eisen(II) low-spin Komplexe handelt. Erste Untersuchungen zur Reaktivität von **47** und **48** gegenüber CO führten zur Bildung eines Produktgemisches. Eine Verbindung des Produktgemisches konnte mittels Röntgendiffraktometrie eindeutig dem Mono-Carbonylkomplex $[(\text{Me}_2\text{Im})_2\text{Fe}(\text{CO})(\eta^4\text{-C}_{14}\text{H}_{10})]$ **49** zugewiesen werden.

Des Weiteren wurde aus der Reaktion von $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Cl}_2]$ **41** unter reduktiven Bedingungen in Anwesenheit von H_2 der Tetrakis-NHC-dihyrido-Komplex $[(i\text{Pr}_2\text{Im})_4\text{Fe}(\text{H})_2]$ **50** erhalten. Im Anschluss wurde versucht ausgehend von $[\text{FeCl}_2]$ entsprechende Tetrakis-dichloro-Komplex $[(\text{NHC})_4\text{Fe}(\text{Cl})_2]$ darzustellen. Hierzu wurde $[\text{FeCl}_2]$ mit einem Überschuss an Me_2Im beziehungsweise *i*Pr₂Im zur Reaktion gebracht. Im Falle der Umsetzung mit Me_2Im



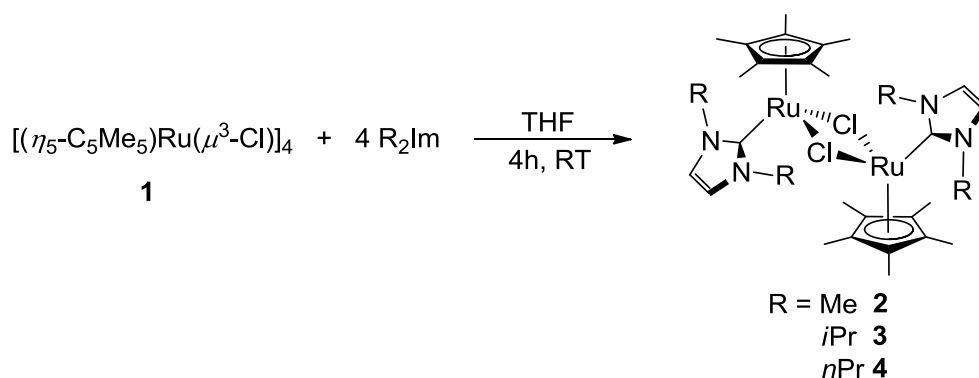
wurde ein gelber Feststoff isoliert und mittels Elementaranalyse der Verbindung $[(\text{Me}_2\text{Im})_4\text{FeCl}_2]$ **52** zugeordnet. **52** wurde außerdem mittels IR- und UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert. Aus der Folgereaktion mit CO konnten zu Strukturanalyse geeignete Kristalle von $[(\text{Me}_2\text{Im})_4\text{Fe}(\text{CO})\text{Cl}]\text{Cl}$ **53** erhalten werden.



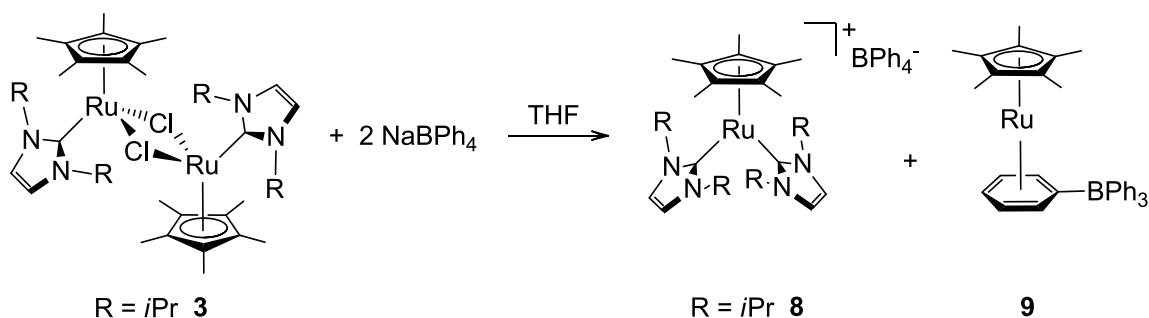
7. Summary

The present work is concerned with the investigation of the synthesis and reactivity of ruthenium(II) and iron(II) complexes with alkyl-substituted *N*-heterocyclic carbenes ligands. Particular attention is paid to the synthetic approach towards ruthenium compounds beyond metathesis catalysts.

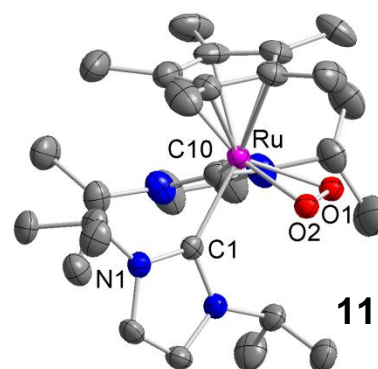
The synthesis of pentamethylcyclopentadiene ruthenium compounds was accomplished by the stoichiometric reactions of $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\mu^3\text{-Cl})_4]$ **1** with a range of *N*-heterocyclic carbenes (Me_2Im , $i\text{Pr}_2\text{Im}$ and $n\text{Pr}_2\text{Im}$) to afford the dinuclear complexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{R}_2\text{Im})(\mu^2\text{-Cl})_2]$ ($\text{R} = \text{Me}$ **2**; $i\text{Pr}$ **3**; $n\text{Pr}$ **4**).



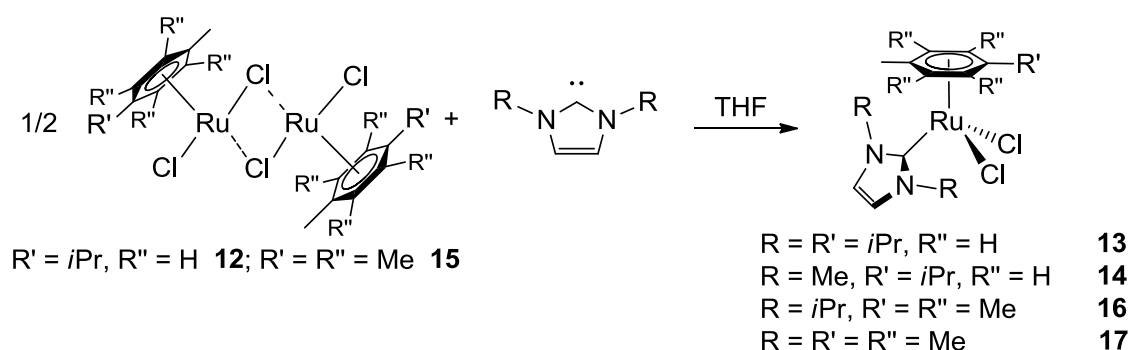
It was shown subsequently that the dimeric compounds can be converted by two-electron donor molecules such as CO or phosphines to the mononuclear complexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{CO})\text{Cl}]$ **5**, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{PMe}_3)_2][\text{BPh}_4]$ **6** and $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{HPPH}_2)_2][\text{BPh}_4]$ **7**. The reaction of **3** with two equivalents of NaBPh_4 led to the formation of an equimolar mixture of $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2][\text{BPh}_4]$ **8** and $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{-BPh}_3)]$ **9**.



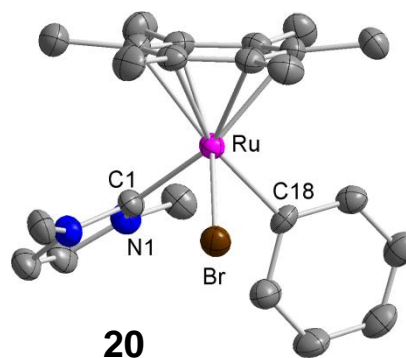
For both complexes **8** and **9** an independent synthesis was developed. Following the successful synthesis of **8**, the cationic 16-electron ruthenium-NHC species reacts with CO to afford the complex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{CO})][\text{BPh}_4]$ **10** and with O₂ to yield the *side-on* coordinated dioxygen complex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-O}_2)][\text{BPh}_4]$ **11**.



Novel arene ruthenium-NHC-compounds of the type $[(\eta^6\text{-arene})\text{Ru}(\text{NHC})\text{Cl}_2]$ (arene = 1-methyl-4-*iso*-propylbenzene (cymene), hexamethylbenzene (C₆Me₆)) were synthesized by reaction of the dimeric complexes $[(\eta^6\text{-arene})\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})]_2$ (arene = cymene **12**; C₆Me₆ **15**) with the *N*-heterocyclic carbenes Me₂Im and iPr₂Im.



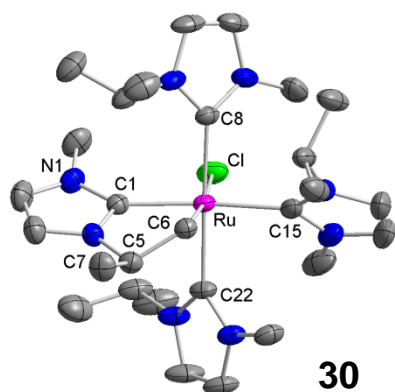
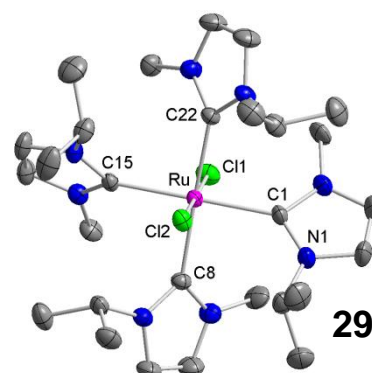
The reactivity of $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})\text{Cl}_2]$ **17** was subsequently examined with respect to Grignard reagents. In this case, the alkylated and arylated complexes $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})(\text{Me})\text{I}]$ **18** and $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})(\text{Ph})\text{Br}]$ **20** were isolated and characterized. Furthermore an alternative synthesis of the known compound $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ **22** was developed. Previous synthetic routes to this complex were laborious and provided only moderate yields. However the reaction of $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})]_2$ **15** under reductive conditions (C₈K) in the presence of ethylene gas affords **22** in good yields up to 68 %. Furthermore the synthesis of $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{iPr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **23** demonstrated that one ethylene ligand can be substituted by an NHC.



Although the arene ruthenium-NHC-compounds can be isolated in good yields, the reaction with an excess of NHC always delivers a purple, finely-powdered by-product in low yields. This by-product was later identified as $[\text{Ru}(i\text{Pr}_2\text{Im})_4\text{HCl}]$ **35**. In this context, the reactivity of $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$ **24** was examined with respect to different alkyl-substituted *N*-heterocyclic carbenes. After the reaction of **24** with Me_2Im , $n\text{Pr}_2\text{Im}$ and $\text{Me}i\text{PrIm}$ the tetrakis-NHC-ruthenium-dichloro compounds $[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})_4\text{Cl}_2]$ **25**, $[\text{Ru}(n\text{Pr}_2\text{Im})_4\text{Cl}_2]$ **26** and $[\text{Ru}(\text{Me}i\text{PrIm})_4\text{Cl}_2]$ **29** were isolated in almost quantitative yields.

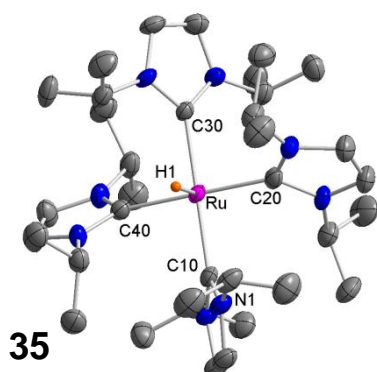


In the case of **25** and **26** it has been demonstrated that the two chloro ligands can be replaced by acetonitrile ligands, with formation of the ionic complexes $[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})_4(\text{MeCN})_2]^{2+} 2 \text{Cl}^-$ **27** and $[\text{Ru}(n\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{MeCN})_2]^{2+} 2 \text{Cl}^-$ **28**. Due to the differentially substituted NHC ligand, the reaction of $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$ with $\text{Me}i\text{PrIm}$ leads to a mixture of isomers. The different isomers were identified by 2D-NMR spectroscopy ($^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY, $^1\text{H}/^1\text{H}$ -NOESY, $^{15}\text{N}/^1\text{H}$ -HMBC) to the four possible isomers („up, down, up, down“ **29a**, „up, up, up, up“ **29b**, „up, up, down, down“ **29c** und „up, up, up, down“ **29d**), whereby **29a** seems to be the main product. Increasing the temperature up to 100 °C, the reaction of $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$ with $\text{Me}i\text{PrIm}$ leads to the formation of the orthometalation product $[\text{Ru}(\text{Me}i\text{PrIm})_3\{\text{Me}(\text{C}_3\text{H}_6)\text{Im}\}\text{Cl}]$ **30**, in which a methyl group of an *iso*-propyl-substituent had been C-H-activated. To suppress the formation of different isomers, $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$ was



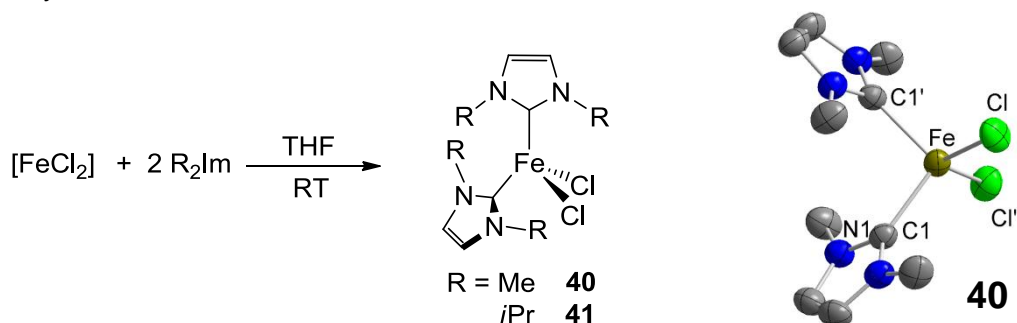
reacted with the bulkier NHC ligand $\text{Me}t\text{BulIm}$. However, thereby the orthometalation product $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)(\text{Me}t\text{BulIm})\{\text{Me}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{Im}\}\text{Cl}]$ **31** was unambiguously characterized by X-ray diffraction. Even with an excess of $\text{Me}t\text{BulIm}$ the formation of the corresponding tetrakis-NHC complex could not be observed. In the molecular structure of **31** a shortened distance between the ruthenium atom and a hydrogen atom of the *tert*-butyl group is observed (2.035 Å),

suggesting an agostic interaction of the hydrogen atoms of one of the NHC ligands with the ruthenium atom. Depending on the conditions, the reaction of $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$ with $i\text{Pr}_2\text{Im}$ affords the hydrido-chloro complex $[\text{Ru}(i\text{Pr}_2\text{Im})_4\text{HCl}]$ **35** as well as the orthometalation

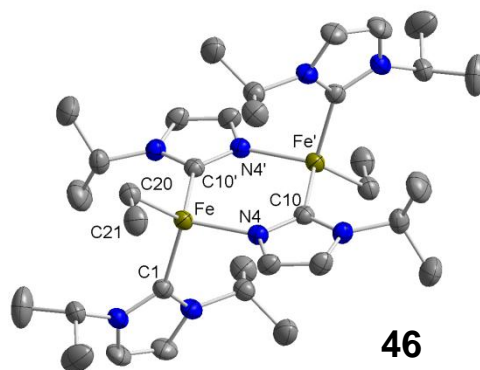


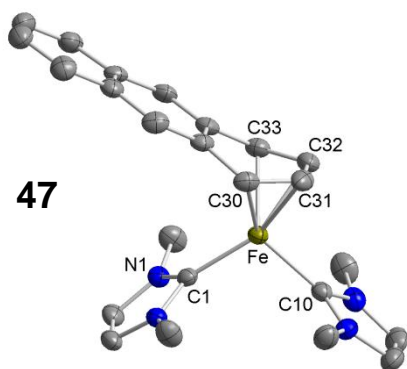
product $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\{i\text{Pr}(\text{C}_3\text{H}_6\text{Im})\}\text{Cl}]$ **36**. An iso structural hydrido complex $[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})_4\text{H}][\text{DIBAL-Cl}_2]$ **37** was obtained from the reaction of $[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})_4\text{Cl}_2]$ **25** with DIBAL-H. In further studies on the reactivity of tetrakis-NHC compounds towards CO the ionic complexes $[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})_4(\text{CO})\text{Cl}]^+ \text{Cl}^-$ **38** and $[\text{Ru}(i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{CO})\text{H}]^+ \text{Cl}^-$ **39** were synthesized and characterized.

Furthermore we sought to determine if comparable tetrakis NHC iron complexes of the type $[\text{Fe}(\text{NHC})_4\text{Cl}_2]$ could be accessed. Therefore the reactivity of $[\text{FeCl}_2]$ towards various *N*-heterocyclic carbenes was studied. Starting from $[\text{FeCl}_2]$, the bis NHC iron complexes $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{Im})_2\text{Cl}_2]$ **40** and $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Cl}_2]$ **41** were obtained by reaction with Me_2Im and $i\text{Pr}_2\text{Im}$ in very good yields.



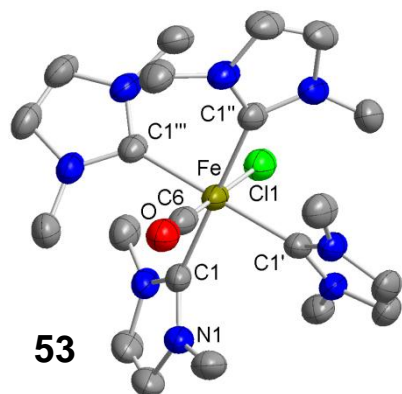
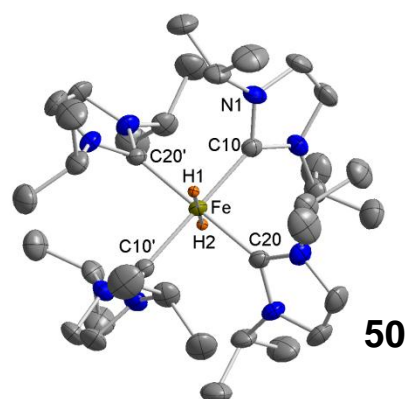
In further experiments $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Cl}_2]$ was reacted with ethylene gas under reductive conditions to give the unexpected complex $[(i\text{Pr}_2\text{Im})\text{Fe}(i\text{PrIm})(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ **46** which could be characterized by single-crystal X-ray diffraction. Various studies on the reduction of the dichloro-NHC complexes **41** and **42** with potassium graphite showed that under these conditions, the NHC ligands are weakly coordinated to the iron atom, which complicates prediction of the outcome of stoichiometric reactions. From the reaction of **41** with ethylene and C_8K it is apparent that the *in situ* generated iron(0) species is unstable, so that the resulting intermediate reacts further to form more stable products.





The reaction of **40** and **41** with magnesium anthracene led in both cases to compounds of the type $[(R_2Im)_2Fe(\eta^4-C_{14}H_{10})]$ ($R = Me$ **47**; iPr **48**). In cooperation with the *Powell* Group, at the Karlsruhe Institute of Technology (KIT), **47** and **48** were also characterized by Mössbauer spectroscopy. The resulting isomeric shift and the quadrupole splitting has shown that both compounds **47** and **48** are iron(II), low-spin complexes. Initial experiments on the reactivity of **47** and **48** with CO led to the formation of a mixture of products. One component of this mixture was characterized *via* X-ray diffraction as the mono carbonyl complex $[(Me_2Im)_2Fe(CO)(\eta^4-C_{14}H_{10})]$ **49**.

Furthermore the reaction of $[Fe(iPr_2Im)_2Cl_2]$ with H_2 under reductive conditions affords the tetrakis NHC dihydrido complex $[(iPr_2Im)_4Fe(H)_2]$ **50**. In addition to this result, further attempts to synthesize tetrakis NHC dichloro-complexes of the type $[(NHC)_4Fe(Cl)_2]$ were made. For this reason $[FeCl_2]$ was treated with an excess of Me_2Im and iPr_2Im . In the case of Me_2Im , a yellow precipitate was isolated, analyzed by elemental analysis, IR- and UV/Vis spectroscopy and formulated as



as $[(Me_2Im)_4FeCl_2]$ **52**. From the subsequent reaction with CO, a small sample crystals of $[(Me_2Im)_4Fe(CO)Cl]Cl$ **53** were obtained and analyzed by X-ray diffraction.

8. Anhang

8.1. Liste der nummerierten Verbindungen

- 1 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\mu^3\text{-Cl})]_4$
- 2 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})(\mu^2\text{-Cl})]_2$
- 3 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\mu^2\text{-Cl})]_2$
- 4 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(n\text{Pr}_2\text{Im})(\mu^2\text{-Cl})]_2$
- 5 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{CO})\text{Cl}]$
- 6 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{PMe}_3)_2][\text{BPh}_4]$
- 7 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\text{HPPH}_2)_2][\text{BPh}_4]$
- 8 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2][\text{BPh}_4]$
- 9 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{-BPh}_3)]$
- 10 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{CO})][\text{BPh}_4]$
- 11 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-O}_2)][\text{BPh}_4]$
- 12 $\{[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})]_2\}$
- 13 $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{Ru}(i\text{Pr}_2\text{Im})\text{Cl}_2]$
- 14 $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})\text{Cl}_2]$
- 15 $\{[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})]_2\}$
- 16 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(i\text{Pr}_2\text{Im})\text{Cl}_2]$
- 17 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})\text{Cl}_2]$
- 18 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})(\text{Me})\text{I}]$
- 19 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})(\text{I})_2]$
- 20 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})(\text{Ph})\text{Br}]$
- 21 $[(\eta^5\text{-C}_6\text{Me}_6(\text{Bz}))\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})(\eta^3\text{-Bz})]$
- 22 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$
- 23 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(i\text{Pr}_2\text{Im})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$
- 24 $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$
- 25 $[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})_4\text{Cl}_2]$

- 26 $[\text{Ru}(n\text{Pr}_2\text{Im})_4\text{Cl}_2]$
- 27 $[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})_4(\text{NCMe})_2]\text{Cl}_2$
- 28 $[\text{Ru}(n\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{NCMe})_2]\text{Cl}_2$
- 29 $[\text{Ru}(\text{Me}i\text{PrIm})_4\text{Cl}_2]$
- 30 $[\text{Ru}(\text{Me}i\text{PrIm})_3\{i\text{Pr}(\text{C}_3\text{H}_6)\text{Im}\}\text{Cl}]$
- 31 $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)(\text{Me}t\text{BuIm})\{\text{Me}(\text{C}_4\text{H}_8)\text{Im}\}\text{Cl}]$
- 32 $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{HCl}]$
- 33 $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{Me}t\text{BuIm})\text{HCl}]$
- 34 $[\text{Ru}(i\text{Pr}_2\text{Im})_3\{i\text{Pr}(\text{C}_3\text{H}_6)\text{Im}\}\text{Cl}]$
- 35 $[\text{Ru}(i\text{Pr}_2\text{Im})_4\text{HCl}]$
- 36 $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\{i\text{Pr}(\text{C}_3\text{H}_6)\text{Im}\}\text{Cl}]$
- 37 $[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})_4\text{H}][\text{DIBALCl}_2]$
- 38 $[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Im})_4(\text{CO})\text{Cl}]\text{Cl}$
- 39 $[\text{Ru}(i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{CO})\text{H}]\text{Cl}$
- 40 $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{Im})_2\text{Cl}_2]$
- 41 $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Cl}_2]$
- 42 $[\text{Fe}(i\text{Pr}_2\text{Im})\text{Cl}_3] i\text{Pr}_2\text{ImH}$
- 43 $[\text{Fe}(t\text{Bu}_2\text{Im})^*\text{Cl}_3] t\text{Bu}_2\text{ImH}$
- 44 $[\text{Fe}(t\text{Bu}_2\text{Im})\text{Cl}_2]$
- 45 $[\text{Fe}(t\text{Bu}_2\text{Im})^*\text{Cl}_2]$
- 46 $[\{(i\text{Pr}_2\text{Im})\text{Fe}(i\text{PrIm})(\text{Et})\}_2]$
- 47 $[(\text{Me}_2\text{Im})_2\text{Fe}(\eta^4\text{-C}_{14}\text{H}_{10})]$
- 48 $[(i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Fe}(\eta^4\text{-C}_{14}\text{H}_{10})]$
- 49 $[(\text{Me}_2\text{Im})_2\text{Fe}(\text{CO})(\eta^4\text{-C}_{14}\text{H}_{10})]$
- 50 $[(i\text{Pr}_2\text{Im})_4\text{Fe}(\text{H})_2]$
- 51 $[(i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Fe}(\text{I})_2]$
- 52 $[(\text{Me}_2\text{Im})_4\text{FeCl}_2]$
- 53 $[(\text{Me}_2\text{Im})_4\text{Fe}(\text{CO})\text{Cl}]\text{Cl}$

8.2. Verwendete Abkürzungen

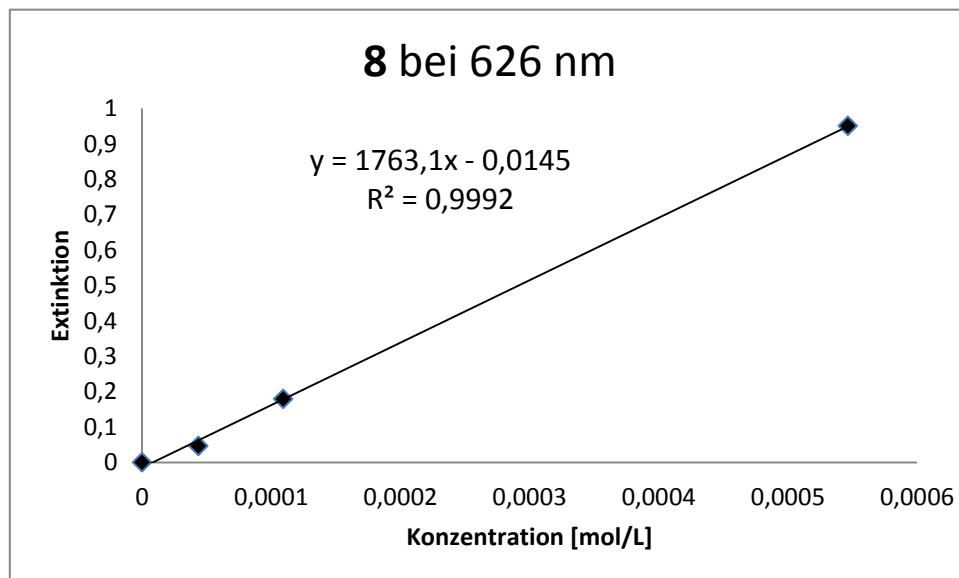
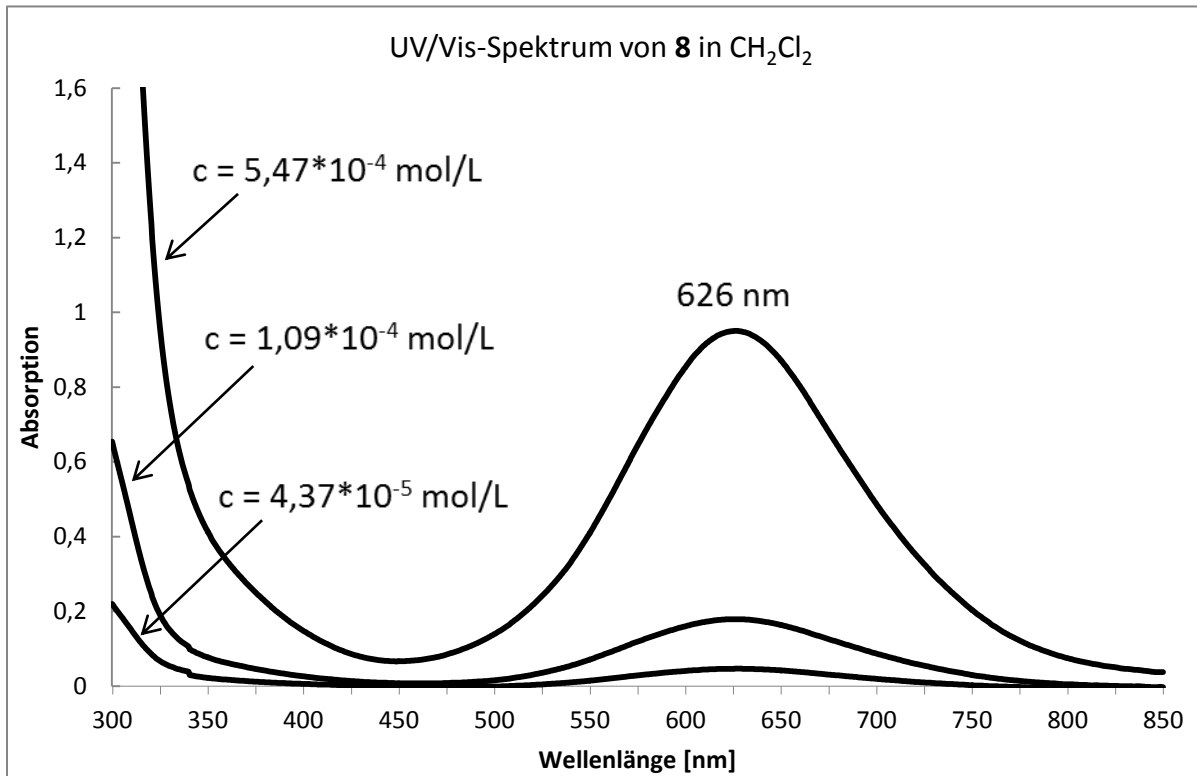
Me	Methyl	-CH ₃
Et	Ethyl	-CH ₂ -CH ₃
<i>n</i> Pr	<i>n</i> -Propyl	-CH ₂ CH ₂ CH ₃
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl	-CH(CH ₃) ₂
<i>t</i> Bu	tert-Butyl	-C(CH ₃) ₃
Ph	Phenyl	-C ₆ H ₅
KO <i>t</i> Bu	Kalium- <i>tert</i> -butylat	KOC ₄ H ₉
THF	Tetrahydrofuran	C ₄ H ₈ O
Tol	Toluol	C ₇ H ₈
Et ₂ O	Diethylether	CH ₃ CH ₂ OCH ₂ CH ₃
DCM	Dichlormethan	CH ₂ Cl ₂
DME	Dimethoxyethan	CH ₃ OC ₂ H ₄ OCH ₃
<i>i</i> PrOH	2-Propanol/ <i>iso</i> -Propanol	(CH ₃) ₂ COH
Bz	Benzyl	-CH ₂ -C ₆ H ₅
MeCN	Acetonitril	CH ₃ CN
<i>p</i> -Cymol	1-Methyl-4- <i>iso</i> -propyl-phenyl	C ₁₀ H ₁₄
HMB	Hexamethylbenzol	C ₆ Me ₆
Tolan	Diphenylacetylen	C ₁₄ H ₁₀
COE	1- <i>cis</i> -Cycloocten	C ₈ H ₁₄
COD	1, 4- <i>cis</i> -Cyclooctadien	C ₈ H ₁₂
COT	1, 3, 5, 7 Cyclooctatetraen	C ₈ H ₈
Cp*	1, 2, 3, 4, 5-Pentamethylcyclopentadien	C ₁₀ H ₁₅
tmeda	Tetra-methyl-ethylen-diamin	Me ₂ N(CH ₂) ₂ NMe ₂
dppm	Bis(diphenylphosphino)methan	(Ph) ₂ PCH ₂ P(Ph) ₂
dppe	Bis(diphenylphosphino)ethan	(Ph) ₂ P(CH ₂) ₂ P(Ph) ₂
DIBAL	Di- <i>iso</i> -butyl-aluminium	-Al(C ₄ H ₉) ₂
DIBALH	Di- <i>iso</i> -butyl-aluminium-hydrid	H-Al-(C ₄ H ₉) ₂

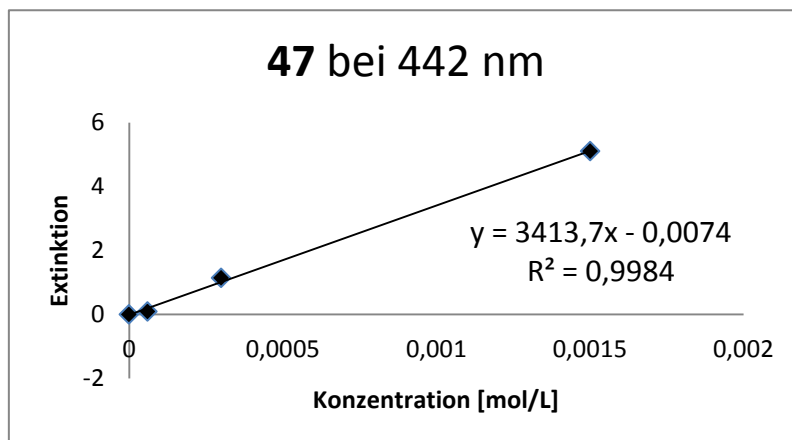
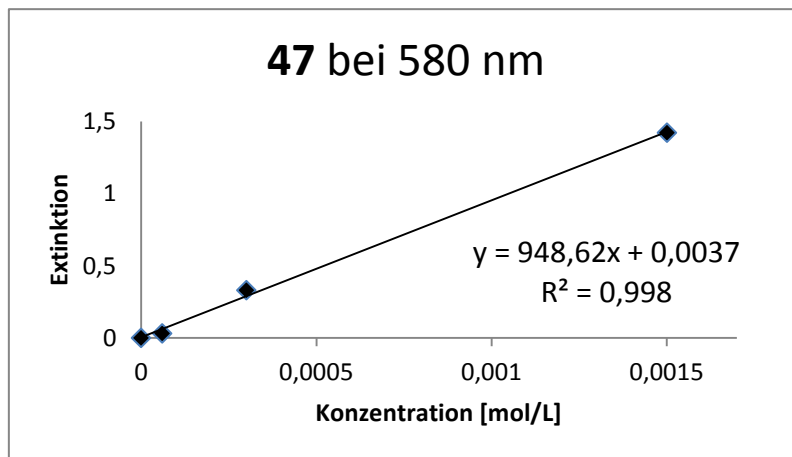
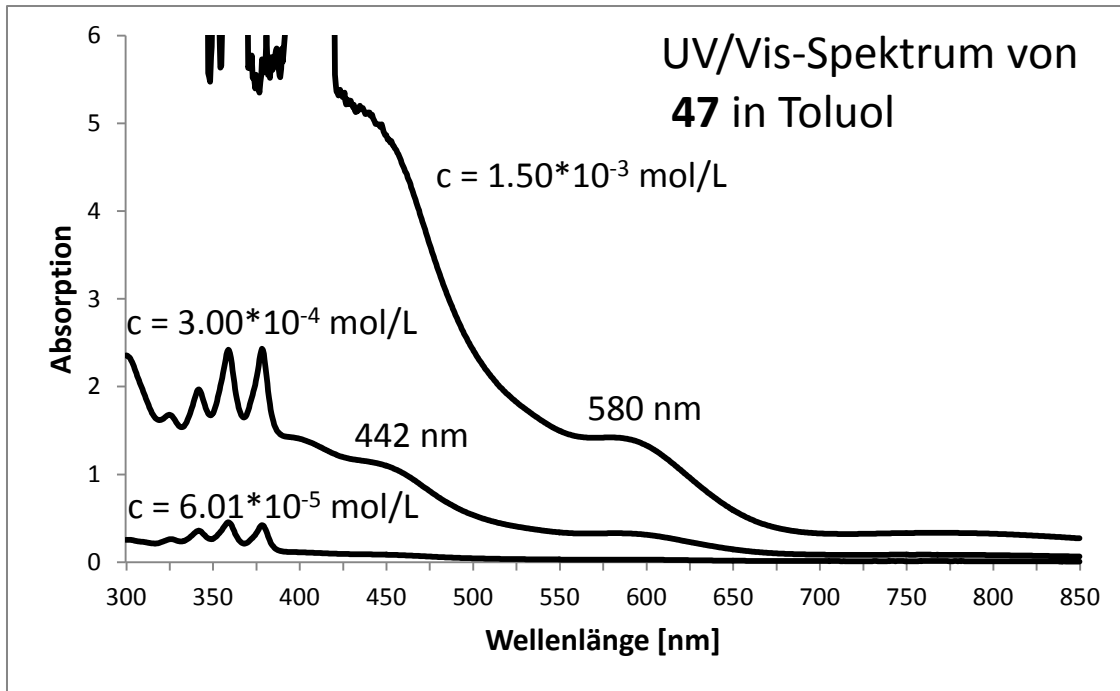
Isopren	2-Methyl-1, 3- <i>cis</i> -butadien	C ₅ H ₈
A	Anthracen	C ₁₄ H ₁₀
R, R'	Organischer Rest	
Ar	Organischer Arylrest	
M	Übergangsmetall	
RT	Raumtemperatur	

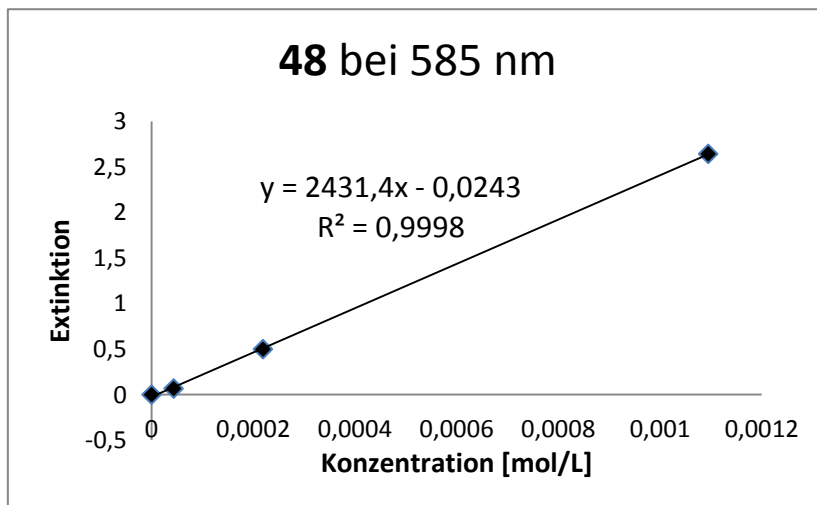
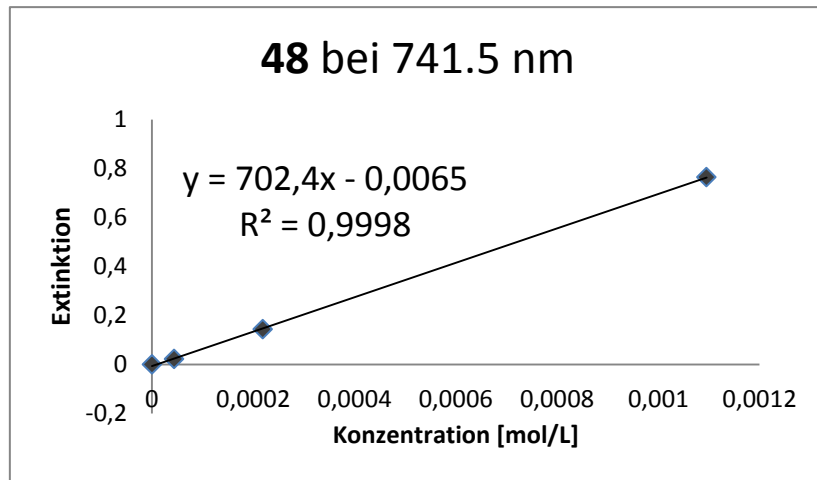
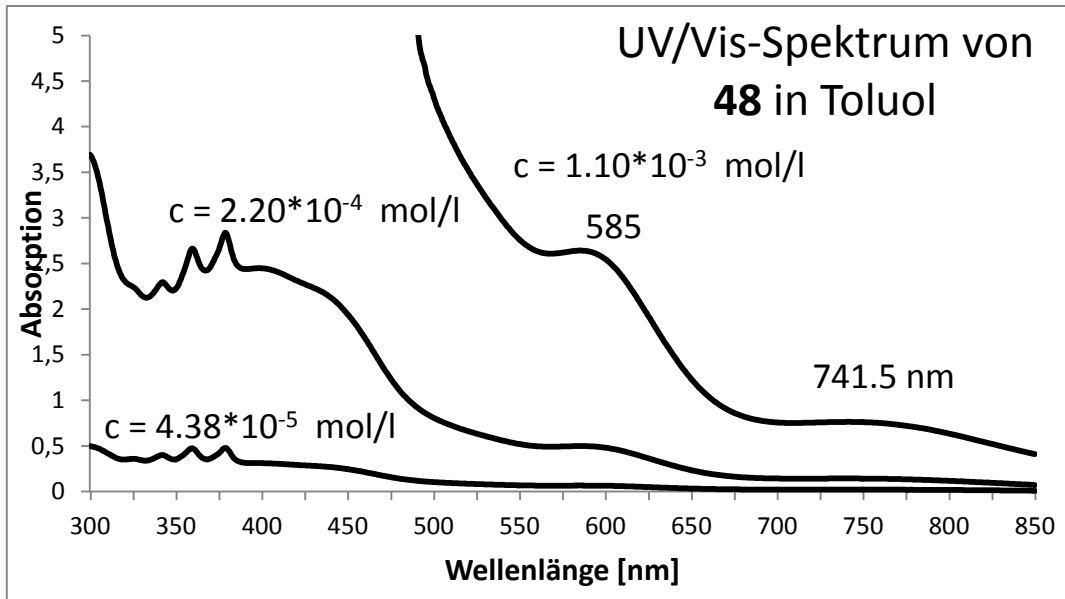
Bemerkung: Zu den freien NHC's korrespondierende Imidazolium- bzw. Imidazolidinium-Chloride werden als HCl-Addukt dargestellt (z. B. H₂DIPP₂Im*HCl)

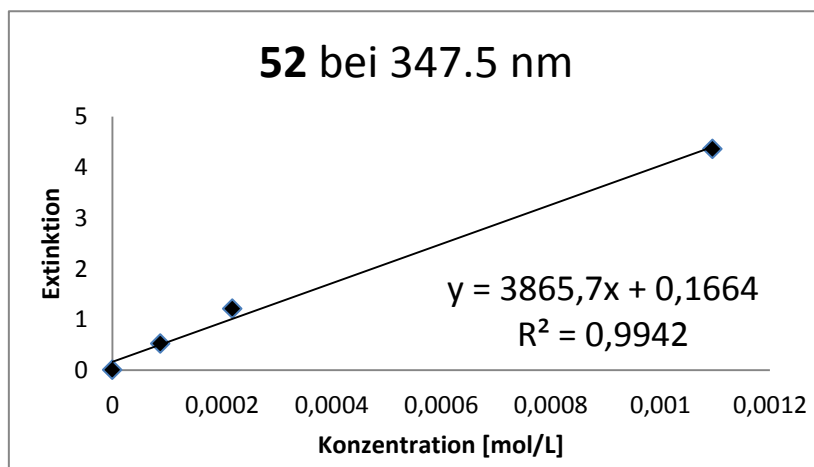
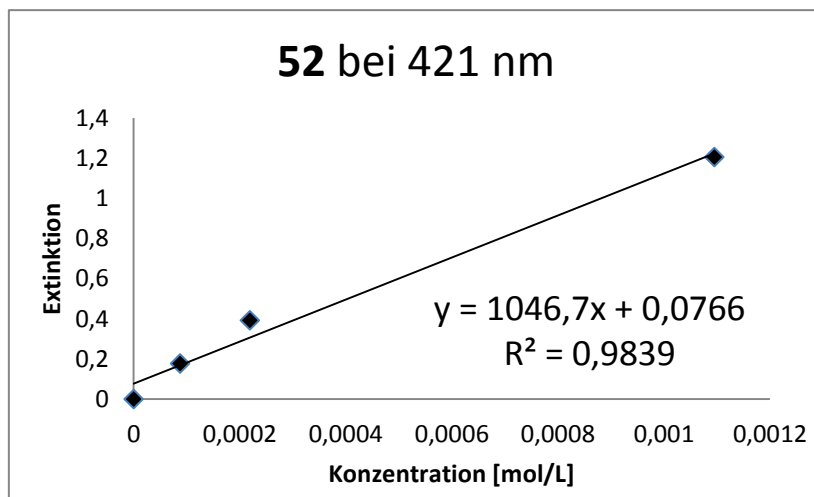
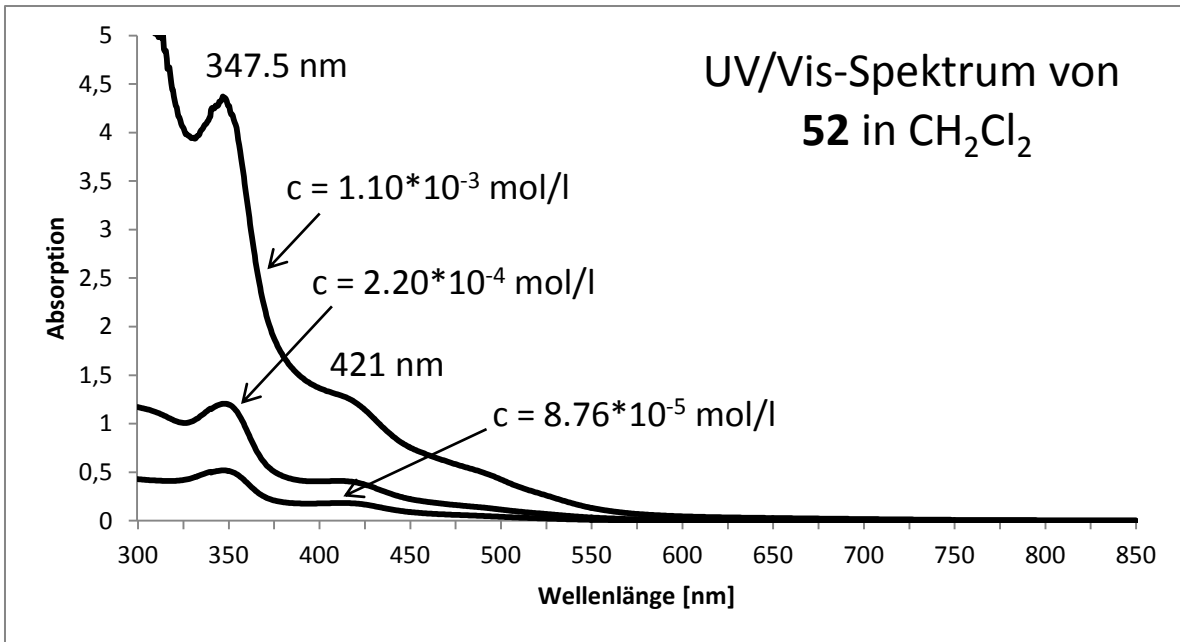
Me ₂ Im	1,3-Di-methyl-imidazolin-2-yliden
<i>n</i> Pr ₂ Im	1,3-Di- <i>n</i> -propyl-imidazolin-2-yliden
<i>i</i> Pr ₂ Im	1,3-Di- <i>iso</i> -propyl-imidazolin-2-yliden
<i>t</i> Bu ₂ Im	1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-imidazolin-2-yliden
Me <i>i</i> PrIm	1-Methyl-3- <i>iso</i> -propyl-imidazolin-2-yliden
Me <i>t</i> BuIm	1-Methyl-3- <i>tert</i> -butyl-imidazolin-2-yliden
Cy ₂ Im	1,3-Di-cyclohexyl-imidazolin-2-yliden
Mes ₂ Im	1,3-Di-mesityl-imidazolin-2-yliden
Me ₂ ImMe ₂	1,3,4,5 Tetramethyl-imidazolin-2-yliden
Et ₂ ImMe ₂	1,3-Di-ethyl-4,5-dimethyl-imidazolin-2-yliden
<i>i</i> Pr ₂ ImMe ₂	1,3-Di- <i>iso</i> -propyl-4,5-dimethyl-imidazolin-2-yliden
Dipp ₂ Im	1,3-(2,6-Di- <i>iso</i> -propylphenyl)-imidazolin-2-yliden
Ad ₂ Im	1,3-Di-adamantyl-imidazol-2-yliden

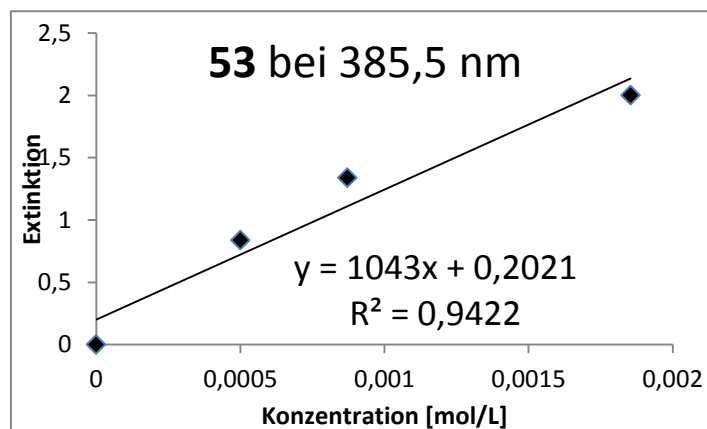
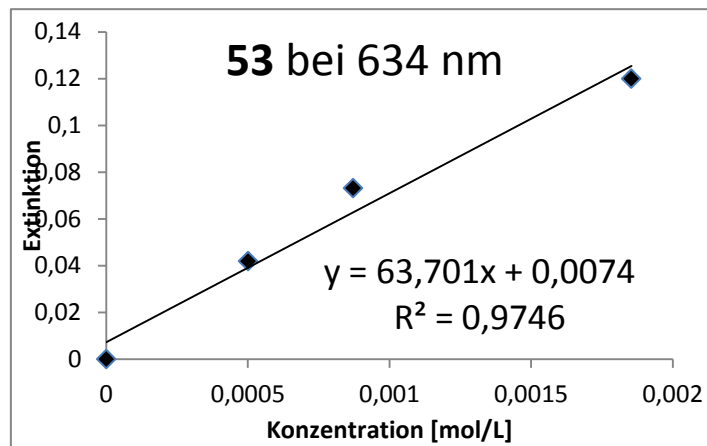
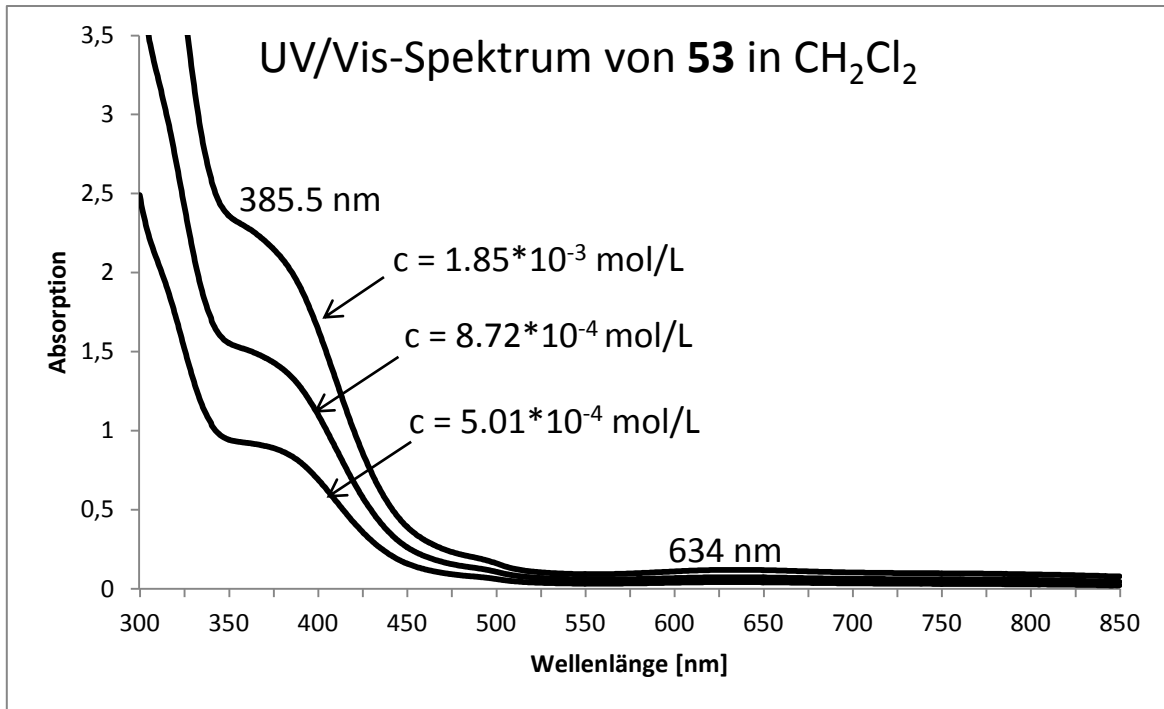
8.3. Bestimmung der Extinktionskoeffizienten











9. Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Udo Radius für die Möglichkeit dieses interessante Thema in seinem Arbeitskreis zu bearbeiten. Sein in mich gesetztes Vertrauen, die exzellente Betreuung, die Freiheiten die er mir dabei ließ sowie seiner stets vorhandenen Gesprächsbereitschaft weiß ich sehr zu schätzen.

Bei Daniel Ertler, David Schmidt, Florian Hering und Sabrina Pietsch möchte ich mich für das Korrekturlesen dieser Arbeit bedanken. Weiterhin danke ich Dr. Thomas Zell, Daniel Ertler und David Schmidt die immer stets gut gelaunt dazu bereit waren zu helfen und Anregungen zu geben und damit einen großen Teil zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Meinen Auszubildenden Christine Werner, Mona Schmitt sowie meinen Bachelor-, Master- und Vertiefungsstudenten Sabrina Pietsch, Heidi Schneider, Peter Spenst und Michael Drisch bedanke ich mich für die unterhaltsame und wunderschöne Zeit, die nie enden wollende Arbeitsbereitschaft und die vielen exzellenten Ergebnisse die sie für mich produziert haben.

Bei allen aktiven und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises (Thomo, Peter, Ätlää, Boris, Flo, Bartosz, Rumpel, Ulli, Heidi, Huhn und Toni) danke ich für die unkomplizierte und entspannte Arbeitsatmosphäre und die schöne Zeit. Ebenso danke ich dem Rest des dritten Stockwerks (Maik, Jan, Shimmy, Michel, Marius, Multi) für das freundliche Klima das bei uns immer herrschte. Des Weiteren bedanke ich mich bei allen Beiwohnern der Karlsruher und Würzburger Kaffeerrunde sowie allen Kollegen, die regelmäßig mit mir ihre soziale Kompetenz unter Beweis gestellt haben.

Dr. Krzysztof Radacki und Dr. Christian Burschka danke ich für die gewissenhafte Einführung in die fabelhafte Welt der Röntgenkristallographie. Für die Durchführung unzähliger NMR-Messungen bedanke ich mich bei Dr. Rüdiger Bertermann und Marie-Luise Schäfer. Für die Anfertigung der Elementaranalysen danke ich Liselotte Michels und Sabine Timmroth. Für die Mößbauer- und SQUID-Messungen bedanke ich mich bei den Mitarbeitern des Arbeitskreises Powell am KIT, Dr. Valeriu Mereacre und Dr. Yanhua Lan. Des Weiteren danke ich allen ehemaligen Karlsruhern (Partner, Robert, Heino, Simon, Tanja, Claudia, Carsten, Olaf, Ibrahim, Linda und Frau Baust) die mich während meiner Diplom- und am Anfang meiner Doktorarbeit stets unterstützt haben.

Bedanken möchte ich mich weiterhin bei Frau Walter für die unkomplizierte Erledigung aller Verwaltungsangelegenheiten.

Ich danke Herrn Berthold Fertig für die Anfertigung und Reparaturen der Glasgeräte sowie dem gesamten Team der Werkstatt (A. Ruf, W. Obert, M. Reinhardt, M. Ramold und den 4 mal die 4 Jungs) für die Behebung aller technischen Probleme sowie den aufschlussreichen interkulturellen Austausch.

Bei meinem „Ober-Assi“ des AC-2 Praktikums Dr. Justin Wolf bedanke ich für die tolle Zusammenarbeit, den unkomplizierten Ablauf, die vielen unterhaltsamen Stunden mit Ringtennis, Acetylen-Kühen und Triplett-Sauerstoff-Teststäbchen, sowie für die fachlichen Hilfestellungen zur eigenen Arbeit.

Dem Thomas bin ich für die Unterstützung sowohl fachlich als auch privat zu besonderem Dank verpflichtet.

Sehr bedanken muss ich mich ebenfalls bei meinen Mitbewohnern Angelina Witherspoon und David Joneitis für das schöne Zusammenleben, die vielen lustigen Abende und das sie mir die fränkische Kultur ein wenig näher gebracht haben.

David Schmidt und meinem ehemaligen Laborpartner Daniel Ertler bin ich für die Unterstützung in allen Lebenslagen zu tiefstem Dank verpflichtet. Die vielen ausgiebigen und langen Männerabende mit Heidi Klum und Detelf D! Soost werden mir sehr fehlen.

Dr. Marco Klein danke ich für die langjährige Freundschaft sowie den intellektuellen Austausch und die nötige Ablenkung im Urlaub.

Zu tiefstem Dank bin ich meiner Familie gegenüber verpflichtet, die mich unterstützt haben, immer für mich da waren und mir dies alles erst ermöglicht haben. Meiner Freundin Sabrina danke ich von ganzem Herzen für die viele Geduld, ihr Verständnis und die liebevolle Unterstützung die sie für mich in dieser Zeit aufgebracht hat.

10. Literaturverzeichnis

- [1] W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2256-2282; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2162-2187.
- [2] J. U. Nef, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1895**, *287*, 265-359.
- [3] P. S. Skell, S. R. Sandler, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2024-2025.
- [4] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 645; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *3*, 580-581.
- [5] E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 651-663; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1973**, *12*, 564-576.
- [6] B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compounds*, Wiley-VCH, Weinheim, **1996**.
- [7] G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, *Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol. 8*, Pergamon, Oxford, **1982**.
- [8] M. Brookhart, W. B. Studabaker, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 411-432.
- [9] A. de Meijere, H. Dieck, *Organometallics in Organic Synthesis*, Springer, Berlin, **1988**.
- [10] R. H. Grubbs, *Handbook of Metathesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [11] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, 42-43.
- [12] H. W. Wanzlick, H. J. Schönherr, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 154-154; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 141-142.
- [13] R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6796-6797.
- [14] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.
- [15] T. Schaub, U. Radius, A. Brucks, M. P. Choules, M. T. Olsen, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Synth.* **2011**, *35*, 78-83.
- [16] W. A. Herrmann, C. Köcher, L. J. Gooßen, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1627-1636.
- [17] H. W. Wanzlick, H. J. Kleiner, *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 493-493.
- [18] H. W. Wanzlick, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 129-134; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1962**, *1*, 75-80.
- [19] H. W. Wanzlick, F. Esser, H.-J. Kleiner, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 1208-1212.
- [20] C. Heinemann, T. Müller, Y. Apeloig, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2023-2038.
- [21] F. E. Hahn, L. Wittenbecher, D. Le Van, R. Fröhlich, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 551-554; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 541-544.
- [22] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166-3216; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122-3172.
- [23] W. A. Herrmann, O. Runte, G. Artus, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, 1-4.
- [24] K. Öfele, W. A. Herrmann, D. Mihalios, M. Elison, E. Herdtweck, W. Scherer, J. Mink, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 177-184.
- [25] J. Huang, H.-J. Schanz, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **1999**, *18*, 2370-2375.
- [26] C. P. Casey, S. M. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5395-5396.
- [27] C. P. Casey, T. J. Burkhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5833-5834.
- [28] C. Elschenbroich, *Organometallicschemie, Vol. 5*, Teubner, Wiesbaden, **2005**.
- [29] R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 98-104.
- [30] F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3611-3613.

- [31] W. A. Herrmann, *Adv. Organomet. Chem.* **1982**, *20*, 159-263.
- [32] R. W. Alder, M. E. Blake, L. Chaker, J. N. Harvey, F. Paolini, J. Schütz, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6021-6036; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5896-5911.
- [33] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39-91.
- [34] A. Berndt, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1034-1058; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *36*, 2162-2187.
- [35] U. Radius, F. M. Bickelhaupt, *Organometallics* **2008**, *27*, 3410-3414.
- [36] U. Radius, F. M. Bickelhaupt, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 678-686.
- [37] C. M. Crudden, D. P. Allen, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2247-2273.
- [38] V. Dragutan, I. Dragutan, L. Delaude, A. Demonceau, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 765-794.
- [39] R. Credendino, A. Poater, F. Ragone, L. Cavallo, *Cat. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 1287-1297.
- [40] R. R. Schrock, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3832-3833; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3748-3759.
- [41] R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3845-3850; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3760-3765.
- [42] K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4565-4602; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4490-4527.
- [43] A. H. Hoveyda, A. R. Zhugralin, *Nature* **2007**, *450*, 243-251.
- [44] U. Frenzel, O. Nuyken, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 2895-2916.
- [45] C. Slugovc, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 1283-1297.
- [46] T. J. Seiders, D. W. Ward, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3225-3228.
- [47] J. J. Van Veldhuizen, D. G. Gillingham, S. B. Garber, O. Kataoka, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12502-12508.
- [48] S. J. Malcolmson, S. J. Meek, E. S. Sattely, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Nature* **2008**, *456*, 933-937.
- [49] S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974.
- [50] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. L. Pye, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 196-198.
- [51] W. R. Roper, L. J. Wright, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *142*, 1-6.
- [52] C. E. F. Rickard, W. R. Roper, G. E. Taylor, J. M. Waters, L. J. Wright, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *389*, 375-388.
- [53] C. H. Game, M. Green, J. R. Moss, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 351-357.
- [54] K. R. Grundy, W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *113*, 45-48.
- [55] M. Rouhi, *Chem. Eng. News* **2002**, 34-38.
- [56] J. L. Hérisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* **1971**, *141*, 161-176.
- [57] Y. Chauvin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *118*, 3824-3831; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3740-3747.
- [58] E. L. Dias, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3887-3897.
- [59] M. Ulman, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7202-7207.
- [60] P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2179-2181; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2039-2041.
- [61] P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100-110.

- [62] J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, **1987**.
- [63] T. Weskamp, F. J. Kohl, W. Hieringer, D. Gleich, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1999**, *110*, 2631-2634; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2416-2419.
- [64] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953-956.
- [65] J. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2674-2678.
- [66] A. J. Arduengo, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913-921.
- [67] M. S. Sanford, J. A. Love, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6543-6554.
- [68] J. A. Love, M. S. Sanford, M. W. Day, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10103-10109.
- [69] C. Samońłowicz, M. Bieniek, K. Grela, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3708-3742.
- [70] P. H. Deshmukh, S. Blechert, *Dalton Trans.* **2007**.
- [71] E. Despagnet-Ayoub, T. Ritter, *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis*, Springer, Berlin, **2007**.
- [72] E. Despagnet-Ayoub, T. Ritter, *Organomet. Chem.* **2007**, *21*, 193-218.
- [73] S. Beligny, S. Blechert, *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [74] L. Delaude, A. Demonceau, *RSC Catal. Ser.* **2011**, *6*, 196-227.
- [75] B. Alcaide, P. Almendros, A. Luna, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3817-3858.
- [76] S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612-3676.
- [77] S. Burling, B. M. Paine, M. K. Whittlesey, *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [78] S.-I. Murahashi, *Ruthenium in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [79] C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Ruthenium Catalysts and Fine Chemistry*, Springer, Berlin, **2004**.
- [80] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342-1363; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290-1309.
- [81] M. C. Perry, K. Burgess, *Tetrahedron Asymmetry* **2003**, *14*, 951-961.
- [82] I. Dragutan, V. Dragutan, L. Delaude, A. Demonceau, *Artivoc* **2005**, *10*, 206.
- [83] L. Jafarpour, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *606*, 49-54.
- [84] J. Huang, L. Jafarpour, A. C. Hillier, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2001**, *20*, 2878-2882.
- [85] W. Baratta, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, P. Rigo, J. Schwarz, *Organometallics* **2002**, *21*, 2101-2106.
- [86] A. C. Hillier, W. J. Sommer, B. S. Yong, J. L. Petersen, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2003**, *22*, 4322-4326.
- [87] W. Baratta, W. A. Herrmann, P. Rigo, J. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *593-594*, 489-493.
- [88] B. M. Trost, F. D. Toste, A. B. Pinkerton, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2067-2096.
- [89] B. M. Trost, M. U. Frederiksen, M. T. Rudd, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6788-6825; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6630-6666.
- [90] P. B. Glaser, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13640-13641.
- [91] M. Lamberti, G. C. Fortman, A. Poater, J. Broggi, A. M. Z. Slawin, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2012**, *31*, 756-767.
- [92] P. J. Fagan, W. S. Mahoney, J. C. Calabrese, I. D. Williams, *Organometallics* **1990**, *9*, 1843-1852.

- [93] B. K. Campion, R. H. Heyn, T. D. Tilley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun* **1988**, 278-280.
- [94] T. Arliguie, C. Border, B. Chaudret, J. Devillers, R. Poilblanc, *Organometallics* **1989**, *8*, 1308-1314.
- [95] D. C. Smith, C. M. Haar, L. Luo, C. Li, M. E. Cucullu, C. H. Mahler, S. P. Nolan, W. J. Marshall, N. L. Jones, P. J. Fagan, *Organometallics* **1999**, *18*, 2357-2361.
- [96] M. J. Tenorio, K. Mereiter, M. C. Puerta, P. Valerga, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11230-11231.
- [97] H. Aneetha, M. Jiménez-Tenorio, M. C. Puerta, P. Valerga, V. N. Sapunov, R. Schmid, K. Kirchner, K. Mereiter, *Organometallics* **2002**, *21*, 5334-5346.
- [98] C. Gemel, A. La Pensée, K. Mauthner, K. Mereiter, R. Schmid, K. Kirchner, *Monatsh. Chem.* **1997**, *128*, 1189-1199.
- [99] S. G. Davies, J. P. McNally, A. J. Smallridge, in *Adv. Organomet. Chem.*, Vol. 30 (Eds.: F. G. A. Stone, W. Robert), Academic Press, **1990**.
- [100] T. J. Johnson, K. Foltz, W. E. Streib, J. D. Martin, J. C. Huffman, S. A. Jackson, O. Eisenstein, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 488-499.
- [101] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie, Zur Funktion chemischer Elemente in Lebensprozessen*, Vol. 4, Teubner, Wiesbaden, **2005**.
- [102] K. Kirchner, K. Mauthner, K. Mereiter, R. Schmid, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 892-894.
- [103] G. Jia, W. S. Ng, H. S. Chu, W. T. Wong, N. T. Yu, I. D. Williams, *Organometallics* **1999**, *18*, 3597-3602.
- [104] C. W. Bielawski, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3024-3028; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2903-2906.
- [105] A. K. Chatterjee, J. P. Morgan, M. Scholl, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3783-3784.
- [106] S. B. Garber, J. S. Kingsbury, B. L. Gray, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8168-8179.
- [107] A. Fürstner, H. Krause, L. Ackermann, C. W. Lehmann, *Chem. Commun.* **2001**, 2240-2241.
- [108] A. Fürstner, L. Ackermann, B. Gabor, R. Goddard, C. W. Lehmann, R. Mynott, F. Stelzer, O. R. Thiel, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3236-3253.
- [109] A. W. Stumpf, E. Saive, A. Demonceau, A. F. Noels, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1995**, 1127-1128.
- [110] C. Lo, R. Cariou, C. Fischmeister, P. H. Dixneuf, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 546-550.
- [111] N. Ledoux, B. Allaert, F. Verpoort, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 5578-5583.
- [112] Y. Zhang, C. Chen, S. C. Ghosh, Y. Li, S. H. Hong, *Organometallics* **2010**, *29*, 1374-1378.
- [113] A. Azua, S. Sanz, E. Peris, *Organometallics* **2010**, *29*, 3661-3664.
- [114] M. Hans, Q. Willem, J. Wouters, A. Demonceau, L. Delaude, *Organometallics* **2011**, *30*, 6133-6142.
- [115] W. B. Cross, C. G. Daly, Y. Boutadla, K. Singh, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 9722-9730.
- [116] N. Gurbuz, E. O. Ozcan, I. Ozdemir, B. Cetinkaya, O. Sahin, O. Buyukgungor, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 2330-2339.
- [117] C. Zhang, Y. Zhao, B. Li, H. Song, S. Xu, B. Wang, *Dalton Trans.* **2009**, 5182-5189.

- [118] B. Çetinkaya, S. Demir, I. Özdemir, L. Toupet, D. Sémeril, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2323-2330.
- [119] A. Tudose, A. Demonceau, L. Delaude, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 5356-5365.
- [120] I. Özdemir, S. Demir, B. Çetinkaya, L. Toupet, R. Castarlenas, C. Fischmeister, P. H. Dixneuf, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 2862-2869.
- [121] I. Özdemir, S. Demir, B. Çetinkaya, C. Gourlaouen, F. Maseras, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1156-1157.
- [122] L. Delaude, X. Sauvage, A. Demonceau, J. Wouters, *Organometallics* **2009**, *28*, 4056-4064.
- [123] S. Demir, I. Özdemir, B. Çetinkaya, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 4025-4031.
- [124] P. Csabai, F. Joó, *Organometallics* **2004**, *23*, 5640-5643.
- [125] G. W. Parshall, S. D. Ittel, *Homogenous Catalysis*, Wiley, New York, **1992**.
- [126] J. Schwarz, V. P. W. Böhm, M. G. Gardiner, M. Grosche, W. A. Herrmann, W. Hieringer, G. Raudaschl-Sieber, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1773-1780.
- [127] M.-E. Moret, A. B. Chaplin, A. K. Lawrence, R. Scopelliti, P. J. Dyson, *Organometallics* **2005**, *24*, 4039-4048.
- [128] H. D. Hansen, J. H. Nelson, *Organometallics* **2000**, *19*, 4740-4755.
- [129] R. Baldwin, M. A. Bennett, D. C. R. Hockless, P. Pertici, A. Verrazzani, G. Uccello Barretta, F. Marchetti, P. Salvadori, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 4488-4496.
- [130] P. Govindaswamy, Y. A. Mozharivskiy, M. R. Kollipara, *Polyhedron* **2004**, *23*, 3115-3123.
- [131] B. Kure, S. Ogo, D. Inoki, H. Nakai, K. Isobe, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14366-14374.
- [132] I. Özdemir, B. Yiğit, B. Çetinkaya, D. Ülkü, M. N. Tahir, C. Arici, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *633*, 27-32.
- [133] H. Arslan, D. Vanderveer, I. Özdemir, B. Çetinkaya, S. Yasar, *Z. Kristallogr. NCS* **2004**, *219*, 44-46.
- [134] H. Arslan, D. Van Derveer, I. Özdemir, S. Yasar, B. Çetinkaya, *Turk. J. Chem.* **2006**, *30*, 535-542.
- [135] A. Prades, E. Peris, M. Albrecht, *Organometallics* **2011**, *30*, 1162-1167.
- [136] G. Brauers, *Diplomarbeit, Universität Würzburg* **1992**.
- [137] H. Werner, G. Brauers, O. Nürnberg, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *454*, 247-255.
- [138] H. Brunner, M. Weber, M. Zabel, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *242*, 3-13.
- [139] J. Chen, Y. Kai, N. Kasai, H. Yasuda, H. Yamamoto, A. Nakamura, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *407*, 191-205.
- [140] S. D. Chappell, D. J. Cole-Hamilton, A. M. R. Galas, M. B. Hursthouse, N. P. C. Walker, *Polyhedron* **1985**, *4*, 121-125.
- [141] F. A. Cotton, M. D. LaPrade, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5418-5422.
- [142] J. R. Bleeke, R. R. Burch, C. L. Coulman, B. C. Schardt, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1316-1318.
- [143] P. Voth, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2003**, *22*, 3921-3926.
- [144] Z. Zhang, L. Zhang, Y. Li, L. Hong, Z. Chen, X. Zhou, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5715-5722.
- [145] U. Behrens, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *96*, 399-433.
- [146] A. Sonoda, P. M. Bailey, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 346-350.
- [147] A. C. Sievert, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2276-2278.

- [148] H. Werner, R. Werner, C. Burschka, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 152-160.
- [149] D. Mandon, D. Astruc, *Organometallics* **1990**, *9*, 341-346.
- [150] J. W. Steed, D. A. Tocher, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *412*, 34-36.
- [151] J. L. Atwood, S. D. Christie, M. D. Clerk, D. A. Osmond, K. C. Sturge, M. J. Zaworotko, *Organometallics* **1992**, *11*, 337-344.
- [152] M. A. Bennett, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *166*, 225-254.
- [153] P. Fischer, K. Götz, A. Eichhorn, U. Radius, *Organometallics* **2012**, *31*, 1374-1383.
- [154] S. Dürr, D. Ertler, U. Radius, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3904-3909.
- [155] S. Dürr, B. Zarzycki, D. Ertler, I. Ivanović-Burmazović, U. Radius, *Organometallics* **2012**, *31*, 1730-1742.
- [156] M. Würtemberger, T. Ott, C. Döring, T. Schaub, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 405-415.
- [157] T. Zell, M. Feierabend, B. Halfter, U. Radius, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 1380-1387.
- [158] T. Schaub, P. Fischer, T. Meins, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 3122-3126.
- [159] T. Zell, U. Radius, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **2011**, *637*, 1858-1862.
- [160] T. Schaub, M. Backes, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2680-2690.
- [161] T. Schaub, P. Fischer, A. Steffen, T. Braun, U. Radius, A. Mix, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9304-9317.
- [162] T. Schaub, M. Backes, U. Radius, *Organometallics* **2006**, *25*, 4196-4206.
- [163] M. A. Bennett, T. N. Huang, T. W. Matheson, A. K. Smith, S. Ittel, W. Nickerson, *Inorg. Synth.* **1989**, *21*, 74-76.
- [164] K. Itoh, H. Nagashima, T. Ohshima, N. Oshima, H. Nishiyama, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *272*, 179-188.
- [165] J. Müller, E. O. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1966**, *5*, 275-282.
- [166] P. Pertici, G. Vitulli, M. Paci, L. Porri, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 1961-1964.
- [167] M. A. Bennett, T. N. Huang, T. W. Matheson, A. K. Smith, *Inorg. Synth.* **1982**, *21*, 74-75.
- [168] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. L. Pye, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 826-836.
- [169] M. F. Lappert, P. L. Pye, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 837-844.
- [170] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. L. Pye, S. Thomas, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 1929-1942.
- [171] M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *358*, 185-213.
- [172] R. Wolf, M. Plois, A. Hepp, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 918-925.
- [173] R. Wolf, M. Plois, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4419-4422.
- [174] S. Burling, L. J. Haller, E. Mas-Marza, A. Moreno, S. A. MacGregor, M. F. Mahon, P. S. Pregosin, M. K. Whittlesey, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10912-10923.
- [175] M. A. Masood, B. P. Sullivan, D. J. Hodgson, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4611-4612.
- [176] J. Concepción, O. Just, A. M. Leiva, B. Loeb, W. S. Rees, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5937-5939.
- [177] R. F. R. Jazzar, S. A. MacGregor, M. F. Mahon, S. P. Richards, M. K. Whittlesey, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4944-4945.
- [178] S. Burling, M. F. Mahon, B. M. Paine, M. K. Whittlesey, J. M. J. Williams, *Organometallics* **2004**, *23*, 4537-4539.

- [179] K. Abdur-Rashid, T. Fedorkiw, A. J. Lough, R. H. Morris, *Organometallics* **2003**, *23*, 86-94.
- [180] S. Burling, M. F. Mahon, R. E. Powell, M. K. Whittlesey, J. M. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13702-13703.
- [181] S. Burling, B. M. Paine, D. Nama, V. S. Brown, M. F. Mahon, T. J. Prior, P. S. Pregosin, M. K. Whittlesey, J. M. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1987-1995.
- [182] S. Burling, E. Mas-Marzá, J. E. V. Valpuesta, M. F. Mahon, M. K. Whittlesey, *Organometallics* **2009**, *28*, 6676-6686.
- [183] L. J. L. Häller, M. J. Page, S. A. MacGregor, M. F. Mahon, M. K. Whittlesey, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4604-4605.
- [184] S. P. Reade, A. L. Acton, M. F. Mahon, T. A. Martin, M. K. Whittlesey, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 1774-1785.
- [185] A. E. W. Ledger, M. F. Mahon, M. K. Whittlesey, J. M. J. Williams, *Dalton Trans.* **2009**.
- [186] L. J. L. Häller, E. Mas-Marzá, A. Moreno, J. P. Lowe, S. A. MacGregor, M. F. Mahon, P. S. Pregosin, M. K. Whittlesey, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9618-9619.
- [187] P. A. Vigato, S. Tamburini, D. E. Fenton, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *106*, 25-170.
- [188] S. C. Gupta, C. Sundaram, S. Reuter, B. B. Aggarwal, *Biochim. Biophys. Acta* **2010**, *1799*, 775-787.
- [189] S. K. Mandal, H. W. Roesky, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *45*, 298-307.
- [190] W. Macyk, A. Franke, G. Stochel, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2437-2457.
- [191] M. T. Bautista, E. P. Cappellani, S. D. Drouin, R. H. Morris, C. T. Schweitzer, A. Sella, J. Zubkowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4876-4887.
- [192] R. H. Morris, R. J. Wittebort, *Mag. Res. Chem.* **1997**, *35*, 243-250.
- [193] T. P. Fong, C. E. Forde, A. J. Lough, R. H. Morris, P. Rigo, E. Rocchini, T. Stephan, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**.
- [194] E. Rocchini, P. Rigo, A. Mezzetti, T. Stephan, R. H. Morris, A. J. Lough, C. E. Forde, T. P. Fong, S. D. Drouin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**.
- [195] R. H. Morris, J. F. Sawyer, M. Shiralian, J. Zubkowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5581-5582.
- [196] M. Bautista, K. A. Earl, R. H. Morris, A. Sella, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3780-3782.
- [197] M. T. Bautista, K. A. Earl, P. A. Maltby, R. H. Morris, C. T. Schweitzer, A. Sella, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7031-7036.
- [198] M. V. Baker, L. D. Field, D. J. Young, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**.
- [199] E. P. Cappellani, P. A. Maltby, R. H. Morris, C. T. Schweitzer, M. R. Steele, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4437-4438.
- [200] M. Jimenez-Tenorio, M. C. Puerta, P. Valerga, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9794-9795.
- [201] A. Hills, D. L. Hughes, M. Jimenez-Tenorio, G. J. Leigh, A. T. Rowley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**.
- [202] A. Mezzetti, E. Zangrando, A. Del Zotto, P. Rigo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**.
- [203] P. Barthazy, M. Würle, H. Rügger, A. Mezzetti, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4903-4912.
- [204] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342-1363; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290-1309.

- [205] L. Cavallo, A. Correa, C. Costabile, H. Jacobsen, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5407-5413.
- [206] S. Díez-González, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 874-883.
- [207] L. D. Vazquez-Serrano, B. T. Owens, J. M. Buriak, *Chem. Commun.* **2002**.
- [208] R. Jackstell, S. Harkal, H. Jiao, A. Spannenberg, C. Borgmann, D. Röttger, F. Nierlich, M. Elliot, S. Niven, K. Cavell, O. Navarro, M. S. Viciu, S. P. Nolan, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 3891-3900.
- [209] R. H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5451-5457.
- [210] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 877-910.
- [211] C. Bolm, *Nat. Chem.* **2009**, 1, 420.
- [212] B. P. (Ed.), *Iron Catalysis: Fundamentals and Applications; Topics in Organometallic Chemistry, Vol. 33*, Springer, Berlin/Heidelberg, **2011**.
- [213] B. E. Plietker, *Iron Catalysis in Organic Chemistry: Reactions and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [214] C. Bolm, J. Legros, J. Le Paih, L. Zani, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 6217-6254.
- [215] A. Fürstner, R. Martin, *Chem. Lett.* **2005**, 34, 624-629.
- [216] A. Correa, O. Garcia Mancheno, C. Bolm, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1108-1117.
- [217] S. Enthaler, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 3363-3367; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3317-3321.
- [218] B. D. Sherry, A. Fürstner, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 1500-1511.
- [219] A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 1390-1393; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 1364-1367.
- [220] W. M. Czaplik, M. Mayer, J. Cvengroš, A. Jacobi von Wangelin, *Chem. Sus. Chem.* **2009**, 2, 396-417.
- [221] E. Nakamura, N. Yoshikai, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 6061-6067.
- [222] C.-L. Sun, B.-J. Li, Z.-J. Shi, *Chem. Rev.* **2010**, 111, 1293-1314.
- [223] S. L. Buchwald, C. Bolm, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 5694-5695; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5586-5587.
- [224] M. J. Ingleson, R. A. Layfield, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 3579-3589.
- [225] S. C. Bart, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 13794-13807.
- [226] K. T. Sylvester, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 8772-8774.
- [227] A. Fürstner, K. Majima, R. Martín, H. Krause, E. Kattinig, R. Goddard, C. W. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 1992-2004.
- [228] A. Fürstner, R. n. Martín, H. Krause, G. n. Seidel, R. Goddard, C. W. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 8773-8787.
- [229] B. Plietker, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 1497-1501; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1469-1473.
- [230] M. Holzwarth, A. Dieskau, M. Tabassam, B. Plietker, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 7387-7391; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 7251-7255.
- [231] N. Yoshikai, A. Matsumoto, J. Norinder, E. Nakamura, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 2969-2972; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 2925-2928.
- [232] N. Yoshikai, A. Mieczkowski, A. Matsumoto, L. Ilies, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 5568-5569.
- [233] K. Suzuki, P. D. Oldenburg, L. Que, Jr., *Angew. Chem.* **2008**, 120, 1913-1915; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1887-1889.
- [234] A. Boddien, B. r. Loges, F. Gärtner, C. Torborg, K. Fumino, H. Junge, R. Ludwig, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 8924-8934.
- [235] M.-Z. Chen, H.-M. Sun, W.-F. Li, Z.-G. Wang, Q. Shen, Y. Zhang, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 2489-2494.

- [236] A. A. Danopoulos, J. A. Wright, W. B. Motherwell, *Chem. Commun.* **2005**, 784-786.
- [237] A. A. Danopoulos, D. Pugh, H. Smith, J. Saßmannshausen, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5491-5502.
- [238] S. Enthaler, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3317-3321.
- [239] A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1364-1367.
- [240] S. L. Buchwald, C. Bolm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5586-5587.
- [241] R. B. Bedford, M. Betham, D. W. Bruce, A. A. Danopoulos, R. M. Frost, M. Hird, *J. Org. Chem.* **2005**, *71*, 1104-1110.
- [242] T. Hatakeyama, M. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9844-9845.
- [243] T. Hatakeyama, S. Hashimoto, K. Ishizuka, M. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11949-11963.
- [244] T. Yamagami, R. Shintani, E. Shirakawa, T. Hayashi, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1045-1048.
- [245] H. h. Gao, C. h. Yan, X. P. Tao, Y. Xia, H. M. Sun, Q. Shen, Y. Zhang, *Organometallics* **2010**, *29*, 4189-4192.
- [246] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. A. Thomas, A. J. Thorne, A. J. Carty, N. J. Taylor, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *315*, 27-44.
- [247] B. Li, T. Liu, C. V. Popescu, A. Bilko, M. Y. Darensbourg, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 11283-11289.
- [248] C. H. Hsieh, M. Y. Darensbourg, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14118-14125.
- [249] J. L. Hess, C. H. Hsieh, J. H. Reibenspies, M. Y. Darensbourg, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8541-8552.
- [250] T. Liu, M. Y. Darensbourg, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7008-7009.
- [251] D. Morvan, J. F. Capon, F. Gloaguen, A. Le Goff, M. Marchivie, F. Michaud, P. Schollhammer, J. Talarmin, J. J. Yaouanc, R. Pichon, N. Kervarec, *Organometallics* **2007**, *26*, 2042-2052.
- [252] L. Deng, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9878-9886.
- [253] J. Louie, R. H. Grubbs, *Chem. Commun.* **2000**, 1479-1480.
- [254] L. Xiang, J. Xiao, L. Deng, *Organometallics* **2011**, *30*, 2018-2025.
- [255] S. Zlatogorsky, C. A. Muryn, F. Tuna, D. J. Evans, M. J. Ingleson, *Organometallics* **2011**, *30*, 4974-4982.
- [256] S. Meyer, C. M. Orben, S. Demeshko, S. Dechert, F. Meyer, *Organometallics* **2011**, *30*, 6692-6702.
- [257] A. A. Danopoulos, P. Braunstein, N. Stylianides, M. Wesolek, *Organometallics* **2011**, *30*, 6514-6517.
- [258] R. A. Layfield, J. J. McDouall, M. Scheer, C. Schwarzmaier, F. Tuna, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10623-10625.
- [259] V. Lavallo, R. H. Grubbs, *Science* **2009**, *326*, 559-562.
- [260] V. Lavallo, A. El-Batta, G. Bertrand, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 282-285; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 268-271.
- [261] V. Lavallo, A. El-Batta, G. Bertrand, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2011**, *50*, 268-271.
- [262] I. Nieto, F. Cervantes-Lee, J. M. Smith, *Chem. Commun.* **2005**, 3811-3813.
- [263] I. Nieto, F. Ding, R. P. Bontchev, H. Wang, J. M. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2716-2717.
- [264] J. J. Scepaniak, M. D. Fulton, R. P. Bontchev, E. N. Duesler, M. L. Kirk, J. M. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10515-10517.
- [265] J. J. Scepaniak, J. A. Young, R. P. Bontchev, J. M. Smith, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3204-3206; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3158-3160.

- [266] J. J. Scepaniak, C. S. Vogel, M. M. Khusniyarov, F. W. Heinemann, K. Meyer, J. M. Smith, *Science* **2011**, 331, 1049-1052.
- [267] J. J. Scepaniak, T. D. Harris, C. S. Vogel, J. r. Sutter, K. Meyer, J. M. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 3824-3827.
- [268] J. J. Scepaniak, R. P. Bontchev, D. L. Johnson, J. M. Smith, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 6760-6763; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 6630-6633.
- [269] J. J. Scepaniak, C. G. Margarit, J. N. Harvey, J. M. Smith, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 9508-9517.
- [270] C. Vogel, F. W. Heinemann, J. Sutter, C. Anthon, K. Meyer, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 2721-2724; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2681-2684.
- [271] C. S. Vogel, F. W. Heinemann, M. M. Khusniyarov, K. Meyer, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, 364, 226-237.
- [272] V. V. K. M. Kandepi, J. o. M. S. Cardoso, E. Peris, B. Royo, *Organometallics* **2010**, 29, 2777-2782.
- [273] D. Bézier, G. T. Venkanna, J. B. Sortais, C. Darcel, *Chem.Cat. Chem* **2011**, 3, 1747-1750.
- [274] L. C. M. Castro, D. Bézier, J. B. Sortais, C. Darcel, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, 353, 1279-1284.
- [275] D. Bézier, F. Jiang, T. Roisnel, J. B. Sortais, C. Darcel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2012, 1333-1337.
- [276] L. C. M. Castro, J. B. Sortais, C. Darcel, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 151-153.
- [277] P. Buchgraber, L. Toupet, V. Guerchais, *Organometallics* **2003**, 22, 5144-5147.
- [278] L. Mercks, G. Labat, A. Neels, A. Ehlers, M. Albrecht, *Organometallics* **2006**, 25, 5648-5656.
- [279] L. Mercks, A. Neels, M. Albrecht, *Dalton Trans.* **2008**, 5570-5576.
- [280] E. Buitrago, L. Zani, H. Adolfsson, *Appl. Organometal. Chem.* **2011**, 25, 748-752.
- [281] J. N. Rosa, R. S. Reddy, N. R. Candeias, P. M. S. D. Cal, P. M. P. Gois, *Org. Lett.* **2010**, 12, 2686-2689.
- [282] R. S. Reddy, J. N. Rosa, L. F. Veiros, S. Caddick, P. M. Gois, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, 9, 3126-3129.
- [283] Y. Ohki, T. Hatanaka, K. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 17174-17186.
- [284] Y. Ohki, T. Hatanaka, K. Tatsumi, *Chem. Asian J.* **2010**, 5, 1657-1666.
- [285] T. Lindner, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH) **2004**.
- [286] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**.
- [287] S. Gründemann, A. Kovacevic, M. Albrecht, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10473-10481.
- [288] H. Lebel, M. K. Janes, A. B. Charette, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5046-5047.
- [289] D. Bacciu, K. J. Cavell, I. A. Fallis, L. I. Ooi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5282-5284.
- [290] C. E. Ellul, M. F. Mahon, O. Saker, M. K. Whittlesey, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 6459-6461; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 6343-6345.
- [291] M. R. Crittall, C. E. Ellul, M. F. Mahon, O. Saker, M. K. Whittlesey, *Dalton Trans.* **2008**.
- [292] B. Eguillor, M. A. Esteruelas, M. Oliván, M. Puerta, *Organometallics* **2008**, 27, 445-450.

- [293] A. Prades, M. Viciano, M. Sanaú, E. Peris, *Organometallics* **2008**, *27*, 4254-4259.
- [294] C. Y. Tang, W. Smith, D. Vidovic, A. L. Thompson, A. B. Chaplin, S. Aldridge, *Organometallics* **2009**, *28*, 3059-3066.
- [295] G. C. Fortman, N. M. Scott, A. Linden, E. D. Stevens, R. Dorta, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2010**, *46*.
- [296] X. Xu, B. Xu, Y. Li, S. H. Hong, *Organometallics* **2010**, *29*, 6343-6349.
- [297] O. Schuster, L. Yang, H. G. Raubenheimer, M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3445-3478.
- [298] R. Tonner, G. Heydenrych, G. Frenking, *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 1555-1567.
- [299] D. Nemcsok, K. Wichmann, G. Frenking, *Organometallics* **2004**, *23*, 3640-3646.
- [300] S. K. Schneider, P. Roembke, G. R. Julius, C. Loschen, H. G. Raubenheimer, G. Frenking, W. A. Herrmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 2973-2977.
- [301] S. K. Schneider, G. R. Julius, C. Loschen, H. G. Raubenheimer, G. Frenking, W. A. Herrmann, *Dalton Trans.* **2006**, 1226-1233.
- [302] O. Schuster, H. G. Raubenheimer, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7997-7999.
- [303] H. Hoberg, K. Jenni, E. Raabe, C. Krüger, G. Schroth, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *320*, 325-338.
- [304] T. V. Harris, J. W. Rathke, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6966-6977.
- [305] S. S. Wreford, J. F. Whitney, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3918-3924.
- [306] J. M. McCall, J. R. Morton, K. F. Preston, *Organometallics* **1984**, *3*, 238-240.
- [307] H. H. Karsch, H.-F. Klein, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 2200-2212.
- [308] J. Buchkremer, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum **1973**.
- [309] W. Schäfer, H. J. Kerrinnes, U. Langbein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *406*, 101-104.
- [310] A. Carbonaro, A. Greco, G. Dall'Asta, *Tetrahedron Lett.* **1967**, *8*, 2037-2040.
- [311] H. Hoberg, K. Jenni, C. Krüger, E. Raabe, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 819-820; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 810-811.
- [312] A. A. Danopoulos, J. A. Wright, W. B. Motherwell, *Chem Commun* **2005**, 784-786.
- [313] S. Caddick, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, A. K. Lewis, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5948-5951; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5824-5827.
- [314] H. Hoberg, K. Jenni, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *301*, C59-C61.
- [315] G. Davidson, *Inorg. Chem. Acta* **1969**, *3*, 596-600.
- [316] Ò. González-Blanco, V. Branchadell, R. Grée, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1722-1727.
- [317] H. Schäufele, D. Hu, H. Pritzkow, U. Zenneck, *Organometallics* **1989**, *8*, 396-401.
- [318] W. W. Brennessel, R. E. Jilek, J. E. Ellis, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6244-6248; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6132-6136.
- [319] H.-F. Klein, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 885-886; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1970**, *9*, 904-904.
- [320] D. J. Fox, R. G. Bergman, *Organometallics* **2004**, *23*, 1656-1670.
- [321] H.-F. Klein, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1970**, *9*, 904-904.
- [322] F. N. Tebbe, P. Meakin, J. P. Jesson, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1068-1070.
- [323] P. Meakin, L. J. Guggenberger, J. P. Jesson, D. H. Gerlach, F. N. Tebbe, W. G. Peet, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3482-3484.

- [324] R. Bau, H. S. H. Yuan, M. V. Baker, L. D. Field, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *114*, L27-L28.
- [325] L. J. Guggenberger, D. D. Titus, M. T. Flood, R. E. Marsh, A. A. Orio, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1135-1143.
- [326] Y. Gao, D. G. Holah, A. N. Hughes, G. J. Spivak, M. D. Havighurst, V. R. Magnuson, V. Polyakov, *Polyhedron* **1997**, *16*, 2797-2807.
- [327] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies, Vol. 3*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England, **2001**.
- [328] W. L. F. Armarego, *Purification of laboratory chemicals 6. Aufl.*, Butterworth Heinemann, Oxford, England, **2009**.
- [329] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie: eine Einführung, 2. Aufl.*, Georg Thieme, Stuttgart, **1988**.
- [330] Z. Rappoport, *CRC Handbook of tables for Organic compound Identification, 3. Aufl.*, CRC press, Boca Raton, USA, **2000**.
- [331] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies, Tables and Charts, 3. Aufl.*, Wiley, New York, USA, **2001**.
- [332] E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Afholter, M. Badertscher, *Spektroskopische Daten zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen, 5. Aufl.*, Springer Verlag, Berlin/Heidelberg **2010**.
- [333] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral De Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 1795-1818.
- [334] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179.
- [335] B. Bogdanović, S.-T. Liao, R. Mynott, K. Schlichte, U. Westeppe, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1378-1392.
- [336] B. Bogdanović, S.-T. Liao, K. Schlichte, U. Westeppe, *Organomet. Chem.* **1988**, *4*, 47-48.
- [337] G. Wilkinson, N. J. Leonard, K. L. Rinehart Jr., D. J. Casey, S. Moon, *Org. Synth.* **1956**, *36*, 31-35.
- [338] M. K. Denk, J. M. Rodezno, S. Gupta, A. J. Lough, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 242-253.
- [339] N. M. Scott, R. Dorta, E. D. Stevens, A. Correa, L. Cavallo, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3516-3526.
- [340] T. D. Tilley, R. H. Grubbs, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1984**, *3*, 274-278.
- [341] U. Kölle, B. S. Kang, U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *386*, 267-273.
- [342] M. A. Bennett, G. Wilkinson, *Chem. Ind.* **1959**, 1516-1518.
- [343] P. S. Hallman, T. A. Stephenson, G. Wilkinson, *Inorg. Synth.* **1982**, *12*, 237-239.
- [344] R. A. Schunn, E. R. Wonchoba, G. Wilkinson, *Inorg. Synth.* **1971**, *13*, 131-134.
- [345] P. S. Hallman, B. R. McGarvey, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 3143-3150.
- [346] P. Debye, *Ann. Phys.* **1913**, *348*, 49-92.
- [347] I. Waller, *Ann. Phys.* **1927**, *388*, 153-183.