

JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT

WÜRZBURG



N-Heterocyclische Carbene und
NHC-stabilisierte Nickelkomplexe in der
Aktivierung von Element-Element- und
Element-Wasserstoff-Bindungen

Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades

der

Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

David Schmidt

aus Gräfelfing

Würzburg 2013

Eingereicht am:

an der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg.

1. Gutachter: Prof. Dr. Udo Radius
2. Gutachter: Prof. Dr. Holger Braunschweig

der Dissertation.

1. Prüfer: Prof. Dr. Udo Radius
2. Prüfer: Prof. Dr. Holger Braunschweig
3. Prüfer:

des öffentlichen Promotionskolloquiums.

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums:

Meiner Familie & Heidi

Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von April 2010 bis September 2013 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 der Nickelchemie	1
1.2	<i>N</i> -heterocyclische Carbene in der Nickel(0)-Chemie	4
1.3	NHC-stabilisierte Nickelkomplexe in der Homogenkatalyse.....	8
2	Aufgabenstellung	14
3	Diskussion der Ergebnisse	15
3.1	Untersuchungen zur stöchiometrischen und katalytischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsaktivierung.....	15
3.1.1	Ringöffnung von Cyclopropan- und Cyclobutanderivaten.....	19
3.1.2	Carbocyanierung von Alkinen	46
3.2	Untersuchungen zur dehydrogenativen Silankupplung und zur Hydrogenolyse von Disilanen.....	54
3.2.1	Stöchiometrische Si-H-Bindungsaktivierung von Alkyl-, Alkoxy- und Aryl-substituierten Silanen	62
3.2.2	Stöchiometrische Si-H- und Si-Cl-Bindungsaktivierung von Alkylchlorsilanen ..	78
3.2.3	Dehydrogenative Silankupplung an NHC-stabilisierten Nickel(0)-Komplexen ..	86
3.2.4	Hydrogenolyse von Disilanen an $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})] \mathbf{A}$	95
3.3	Reaktivität <i>N</i> -heterocyclischer Carbene gegenüber Phenylsilanen	97
3.4	Untersuchungen zur dehydrogenativen Phosphankupplung und zur Hydrophosphanierung von Alkinen und Isocyanaten.....	117
3.4.1	Stöchiometrische P-H- und P-P-Bindungsaktivierung.....	120
3.4.2	$[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})] \mathbf{A}$ katalysierte Hydrophosphanierung ungesättigter organischer Substrate	143
3.4.3	Dehydrogenative Phosphankupplung an $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})] \mathbf{A}$	147

3.5	Reaktivität <i>N</i> -heterocyclischer Carbene gegenüber Arylphosphanen	151
4	Experimenteller Teil	159
4.1	Allgemeine Anmerkungen	159
4.1.1	Arbeitstechnik	159
4.1.2	Lösungsmittel	159
4.1.3	Startmaterialien	159
4.1.4	Analytische Methoden	160
4.1.5	Spektroskopische Untersuchungen.....	160
4.2	Darstellung der Ausgangsverbindungen	164
4.2.1	Synthesen nach Literaturvorschrift.....	164
4.2.1.1	Darstellung <i>N</i> -heterocyclischer Carbene	164
4.2.1.2	Darstellung NHC-stabilsierter Nickel-Olefin-Komplexe	173
4.2.1.3	Darstellung von Cyclopropanderivaten	179
4.2.2	Modifizierte Synthesevorschriften.....	181
4.3	Experimente zur stöchiometrischen und katalytischen Aktivierung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen	189
4.3.1	Experimente zur stöchiometrischen C-C-Bindungsaktivierung Cyclopropyl-substituierter Olefine und Nitrile	189
4.3.2	Experimente zur stöchiometrischen C-C-Bindungsaktivierung Cyclopropyl- und Cyclobutyl-substituierter Carbonylverbindungen.....	191
4.3.3	Experimente zur stöchiometrischen C-C-Bindungsaktivierung cyclischer Ketone	199
4.3.4	Experimente zur $[\text{Ni}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ A katalysierten Carbocyanierung von Alkinen	202
4.4	Experimente zur stöchiometrischen und katalytischen Aktivierung von Silizium-Element-Bindungen.....	204
4.4.1	Experimente zur stöchiometrischen Si-H-Bindungsaktivierung Alkyl-, Alkoxy- und Aryl-substituierter Silane	204

4.4.2	Experimente zur stöchiometrischen Si-H- und Si-Cl-Bindungsaktivierung von Alkylchlorsilanen	209
4.4.3	Experimente zur dehydrogenativen Silankupplung an NHC-stabilisierten Nickel(0)-Komplexen	213
4.4.4	Experimente zur Hydrogenolyse von Disilanen an $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ A	215
4.5	Experimente zur Reaktivität <i>N</i> -heterocyclischer Carbene gegenüber Phenylsilanen... ..	216
4.5.1	Experimente zur Reaktivität Alkyl-substituierter <i>N</i> -heterocyclischer Carbene gegenüber Phenylsilan	216
4.5.2	Experimente zur Reaktivität Alkyl-substituierter <i>N</i> -heterocyclischer Carbene gegenüber Diphenylsilan.....	219
4.5.3	Experimente zur Reaktivität von 1- <i>iso</i> -propyl-3-methylimidazol-2-yliden gegenüber Phenyl- und Diphenylsilan	222
4.5.4	Experimente zur Reaktivität Alkyl-substituierter <i>N</i> -heterocyclischer Carbene gegenüber Triphenylsilan.....	226
4.5.5	Experimente zur Reaktivität Aryl-substituierter <i>N</i> -heterocyclischer Carbene gegenüber Phenylsilan	230
4.6	Experimente zur stöchiometrischen und katalytischen Aktivierung von Phosphor-Wasserstoff- und Phosphor-Phosphor-Bindungen	235
4.6.1	Experimente zur stöchiometrischen P-H- und P-P-Bindungsaktivierung Aryl-substituierter Phosphane und Diphosphane	235
4.6.2	Experimente zur $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ A katalysierten Hydrophosphanierung ungesättigter organischer Substrate.....	248
4.6.3	Experimente zur dehydrogenativen Phosphankupplung an $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ A	251
4.7	Experimente zur Reaktivität <i>N</i> -heterocyclischer Carbene gegenüber Arylphosphanen	252
5	Kristallographischer Teil	255
5.1	Allgemeine Bemerkungen	255

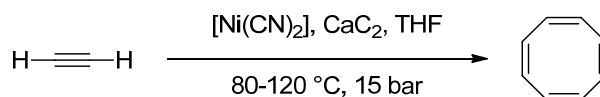
5.2	Einkristallstrukturanalysen	256
5.3	Kristallographische Daten.....	258
6	Zusammenfassung.....	293
7	Summary	301
8	Anhang	308
8.1	Liste der nummerierten Verbindungen.....	308
8.2	Abkürzungsverzeichnis	311
9	Publikationen	315
10	Danksagung	317
11	Literaturverzeichnis.....	320

1 Einleitung

1.1 Historische Entwicklung der Nickelchemie

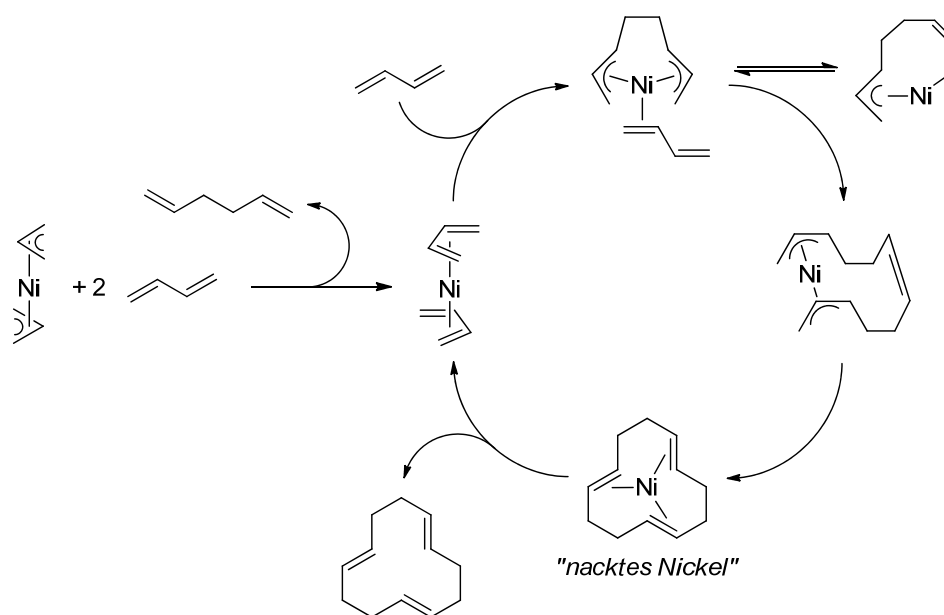
Die Entdeckung der Hydroformylierung (Oxo-Prozess) durch Otto Roelen im Jahre 1938 markiert den Einstieg ins Zeitalter der metallorganischen Homogenkatalyse und ist somit maßgeblich für den Erfolg der Organometallchemie in den letzten Jahrzehnten mitverantwortlich.^[1-3] Es wird angenommen, dass heutzutage nahezu 85 Prozent aller industriellen chemischen Prozesse katalytisch durchgeführt werden, wobei das Verhältnis heterogentechnischer zu homogentechnischer Verfahren ungefähr 3:1 beträgt.^[4] Neben Kobalt, welches überwiegend in der Hydroformylierung Anwendung findet, ist Nickel eines der am häufigsten verwendeten Metalle mit einer beachtlichen historischen Entwicklung.^[5-6]

Nach der Isolierung des reinen Metalls (benannt nach dem Erdgeist Nickel) im Jahre 1751 durch den schwedischen Chemiker Cronsted dauerte es mehr als ein Jahrhundert bis zur Synthese des ersten binären Metallcarbonyls $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ durch Mond *et al.*, welches bis heute die Grundlage zur Gewinnung von Reinstnickel darstellt (Mond-Verfahren).^[7-10] Um 1900 beschrieb Sabatier, dessen Arbeiten 1912 mit der Vergabe eines Nobelpreises honoriert wurden, die nickelkatalysierte Hydrierung von ungesättigten organischen Substraten wie Alkinen, Olefinen, aromatischen Kohlenwasserstoffen, Nitrilen sowie Carbonylverbindungen unter Bildung von Alkanen, Aminen und Alkoholen.^[11-17] Anfang der 1940er Jahre beschäftigte sich die Arbeitsgruppe um Reppe intensiv mit der Chemie des Acetylen und des Kohlenstoffmonoxids. Dabei entwickelten sie unter anderem nickelkatalysierte Carbonylierungsreaktionen zur Darstellung von Carbonsäuren beziehungsweise Carbonsäurederivaten aus Acetylen, Olefinen, Alkoholen und Ethern, von denen einige in der großtechnischen Produktion genutzt wurden.^[18-24] Darüber hinaus berichteten sie über eine Vielfalt von katalytischen Alkincyclisierungen, wobei insbesondere die Tetramerisierung von Acetylen zu Cyclooctatetraen (COT) in Anwesenheit von Nickel(II)-Salzen wie $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ oder $[\text{Ni}(\text{CN})_2]$ erwähnt werden muss (vgl. Schema 1).^[25-27]



Schema 1: Von Reppe *et al.* entwickelte nickelkatalysierte Synthese von Cyclooctatetraen.^[25]

Trotz aufwendiger Isotopenmarkierungsexperimente und quantenmechanischer Berechnungen ist der Mechanismus dieser beeindruckenden Reaktion bis heute noch nicht vollständig aufgeklärt.^[28-30] Mitte des letzten Jahrhunderts untersuchten Ziegler, Gellert und Holzkamp am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim intensiv die sogenannte „Aufbaureaktion“. Dabei können ausgehen von Triethylaluminium und Ethen höhermolekulare Trialkylaluminium-Verbindungen dargestellt werden, wobei durch anschließende Dehydroaluminierung lineare aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einer Kettenlänge von bis zu 200 CH₂-Einheiten erhalten werden konnten.^[31-32] Während systematischer Studien zur Optimierung dieser Reaktion beobachteten sie, dass Spuren an Nickelsalzen die Polymerisation unterbinden und ausschließlich die Bildung von 1-Buten beobachtet werden kann. Dieses Phänomen wird in der Literatur häufig als „Nickel-Effekt“ beschrieben.^[33] Obwohl diese Entdeckung wohl eher als glücklicher Umstand betrachtet werden muss, da es sich bei den zugesetzten Nickelsalzen lediglich um Verunreinigungen der Reaktionsgefäße handelte, führte die konsequente Untersuchung des „Nickel-Effekts“ letztendlich zur Entwicklung der Ziegler-Katalysatoren.^[34-35] In den Folgejahren beschäftigte sich die Arbeitsgruppe um Wilke in Anlehnung an die von Ziegler *et al.* getätigten Beobachtungen unter anderem mit der Oligomerisierung von Butadien an Ziegler-Katalysatoren auf Nickelbasis. Dabei konnten sie in detaillierten Studien erstmals zeigen, dass die Selektivität und die Produktverteilung stark von der Art und der Anzahl der verwendeten Liganden abhängen. Darüber hinaus war es ihnen möglich mechanistische Einzelheiten zu klären, wodurch die gezielte Synthese verschiedener Oligomere des Butadiens ermöglicht wurde, von denen aufgrund des immensen industriellen Interesses *cis,cis*-1,5-Cyclooctadien (COD) und *trans,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatrien (CDT) hervorgehoben werden müssen.^[36-41] Zur Veranschaulichung des komplexen Reaktionsverlaufes ist in Schema 2 der Mechanismus der Trimerisierung von Butadien dargestellt. Als eines der Intermediate konnte unter anderem die in der Literatur als „nacktes Nickel“ bekannte Verbindung [Ni(CDT)] nachgewiesen und röntgenographisch untersucht werden.^[42]



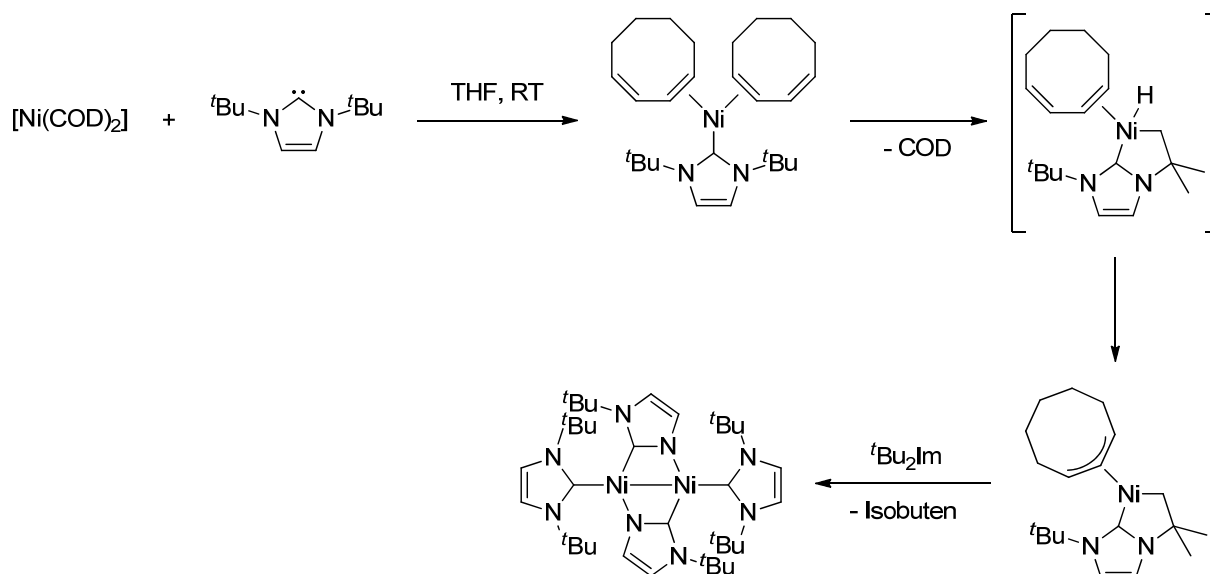
Schema 2: Mechanismus der nickelkatalysierten Trimerisierung von Butadien unter Bildung von *trans,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatrien.^[37]

Seit dieser Zeit hat eine rapide Entwicklung in der Chemie des Nickels eingesetzt, wobei aufgrund der Vielfältigkeit im Folgenden hauptsächlich auf die für diese Arbeit relevante Nickel-NHC-Chemie (NHC = *N*-heterocyclisches Carben) eingegangen wird. Für einen allgemeinen Überblick sei an dieser Stelle auf die beiden Monographien „The Organic Chemistry of Nickel“ und „Modern Organonickel Chemistry“ verwiesen.^[43-45]

1.2 N-heterocyclische Carbene in der Nickel(0)-Chemie

Die ersten Untersuchungen zu N-heterocyclischen Carbenen reichen zurück in die 1960er Jahre, als Wanzlik und Öfele unabhängig voneinander von der Isolierung Übergangsmetall-stabilisierter NHCs berichteten.^[46-47] Die Folgearbeiten von Lappert und vor allem die erstmalige Isolierung eines freien NHCs (1,3-Diadamantyl-imidazolin-2-yliden, Ad₂Im) durch Arduengo *et al.* im Jahre 1991 begründeten ein stetig wachsendes Interesse an dieser Substanzklasse.^[48-54] Spätestens seit der Erkenntnis, dass NHCs ähnlich gute Ligandeneigenschaften besitzen wie elektronenreiche Phosphane, sind sie aus der Koordinationschemie der Übergangsmetalle nicht mehr wegzudenken.^[55-62]

Von besonderem Interesse sind dabei koordinativ ungesättigte Komplexverbindungen, da diese häufig als die eigentlich katalytisch aktiven Spezies oder als deren Vorläufer betrachtet werden beziehungsweise als mögliche Intermediate in katalytischen Prozessen postuliert werden.^[63] Im Falle des Nickels ist die Reaktion freier NHCs mit [Ni(COD)₂] eine gängige Synthesestrategie für derartige Verbindungen. Dabei werden in Abhängigkeit von der verwendeten Stöchiometrie und der Stickstoff-gebundenen Substituenten am NHC Komplexe isoliert, welche sich strukturell deutlich voneinander unterscheiden. Auf diesem konventionellen Weg gelang Arduengo *et al.* 1994 erstmals die Synthese eines NHC-stabilisierten homoleptischen Nickel(0)-Komplexes.^[64] Während [Ni(Mes₂Im)₂] (Mes₂Im = 1,3-Dimesityl-imidazolin-2-yliden) und [Ni(Dipp₂Im)₂] (Dipp₂Im = 1,3-Bis-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-imidazolin-2-yliden) durch Zugabe von zwei Äquivalenten des freien NHCs zu einer Lösung von [Ni(COD)₂] in THF in sehr guten Ausbeuten erhalten werden können, wird im Falle des *tert*-Butyl-substituierten NHCs 1,3-Di-*tert*-butyl-imidazolin-2-yliden (^tBu₂Im) eine gänzlich andere Reaktivität beobachtet.^[64-66] So konnten Cloke und Caddick zeigen, dass die Reaktion von [Ni(COD)₂] mit ^tBu₂Im zur Bildung eines mono-NHC-stabilisierten Nickel(0)-Komplexes führt, welcher unter Aktivierung der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung des NHC-Liganden zu einem dinuklearen Nickel(I)-Komplex weiterreagiert (vgl. Schema 3).

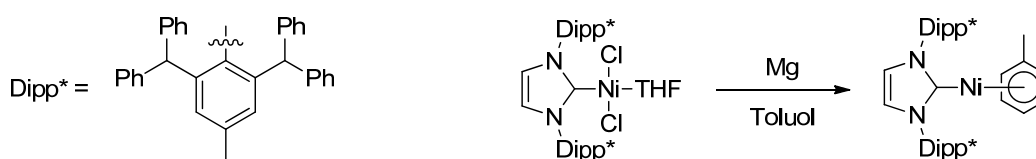


Schema 3: Umsetzung von $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ mit 1,3-Di-*tert*-butyl-imidazolin-2-yliden (${}^t\text{Bu}_2\text{Im}$). Die Bildung des dimeren Nickelkomplexes verläuft über die intramolekulare C-H-Aktivierung eines *tert*-Butylsubstituenten und Eliminierung von Isobuten.^[65]

Wird der Reaktionsmischung allerdings ein stärkerer Olefinligand als COD zugesetzt, können auf dieser Route ebenfalls nullwertige mono-NHC-stabilisierte Komplexe des Nickel stabilisiert werden. Exemplarisch sei an dieser Stelle der von Nicasio *et al.* publizierte Komplex $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})\{\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{Ph})\}_2]$ erwähnt, der ausgehend von $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ durch Reaktion mit einem Überschuss an Styrol und einem Äquivalent Dipp_2Im (1,3-Bis-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-imidazolin-2-yliden) dargestellt werden kann.^[67-69] Durch Reduktion des sterischen Anspruchs der Alkylsubstituenten der NHC-Liganden werden in Abhängigkeit des Raumbedarfs dinukleare COD-verbrückte Bis-NHC- beziehungsweise mononukleare Tris-NHC-Nickelkomplexe erhalten. In diesem Zusammenhang berichtete die Arbeitsgruppe um Radius von der Synthese unterschiedlicher Nickelkomplexe des Typs $[\text{Ni}_2(\text{R}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ ($\text{R}_2\text{Im} = {}^i\text{Pr}_2\text{Im}, {}^n\text{Pr}_2\text{Im}, {}^i\text{PrMeIm}$), die durch Zugabe von zwei Äquivalenten der freien NHCs zu $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ zugänglich sind. Unter Verwendung von 1,3-Dimethyl-imidazolin-2-yliden beziehungsweise eines tripodalen NHCs wie $\text{Tris}[2-(3\text{-}i\text{tert-butyl-imidazolin-2-yliden)ethyl]amin}$ ($\text{TIMEN}^{t\text{-Bu}}$) kommt es wie bereits erwähnt auch zur Bildung von dreifach NHC-substituierten Nickelverbindungen.^[70-72]

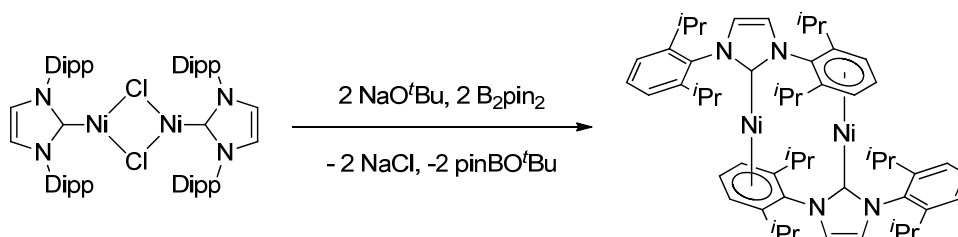
Neben den genannten Darstellungsmöglichkeiten, bei denen von $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ als Nickel(0)-Präkursor ausgegangen wird, gibt es einige Arbeiten die sich mit der Reduktion von

NHC-Nickel(II)- beziehungsweise Nickel(I)-Verbindungen zu NHC-stabilisierten Nickel(0)-Komplexen beschäftigen.^[73-77] Durch Reduktion des sterisch äußerst anspruchsvollen mono-NHC-substituierten Nickel(II)-Chlorido-THF-Adduktes $[\text{Ni}(\text{Dipp}^*_2\text{Im})(\text{Cl})_2(\text{THF})]$ ($\text{Dipp}^*_2\text{Im} = 1,3\text{-Bis}(\text{diphenylmethyl})\text{-4-methylphenyl-imidazolin-2-yliden}$) mit elementarem Magnesium in Toluol war es der Arbeitsgruppe um Hillhouse möglich $[\text{Ni}(\text{Dipp}^*_2\text{Im})(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$ zu isolieren (vgl. Schema 4).^[78]



Schema 4: Umsetzung des sterisch äußerst anspruchsvollen Nickel(II)-Chlorid-THF-Addukts $[\text{Ni}(\text{Dipp}^*_2\text{Im})(\text{Cl})_2(\text{THF})]$ ($\text{Dipp}^*_2\text{Im} = 1,3\text{-Bis}(\text{diphenylmethyl})\text{-4-methylphenyl-imidazolin-2-yliden}$) mit elementarem Magnesium in Toluol unter Bildung von $[\text{Ni}(\text{Dipp}^*_2\text{Im})(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$.^[78]

Ein weiteres elegantes Beispiel publizierten Sadighi *et al.*, die durch Reduktion von $[\{\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\mu^2\text{-Cl})\}_2]$ mit Bis-Pinakoldiboran den dinuklearen Nickel(0)-Komplex $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})_2]$ erhalten konnten. Die Stabilisierung von $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})_2]$ kommt dabei durch die intermolekulare η^6 -Koordination eines NHC-Arylsubstituenten an das koordinativ ungesättigte Nickel-NHC-Komplexfragment zustande (vgl. Schema 5).^[79]



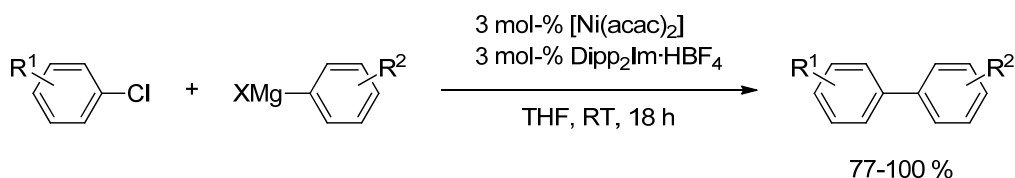
Schema 5: Reduktion von $[\{\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\mu^2\text{-Cl})\}_2]$ mit Bis-Pinakoldiboran unter Bildung von $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})_2]$. Die Stabilisierung von $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})_2]$ kommt durch eine intermolekulare η^6 -Koordination der NHC-Arylsubstituenten an das koordinativ ungesättigte Nickel-NHC-Komplexfragment zustande.^[79]

Darüber hinaus sind auch weniger weit verbreitete Darstellungsmethoden literaturbekannt, wie die Kokondensation freier NHCs mit elementarem Nickel, oder die thermische Reaktion *N*-heterocyclischer Carbene mit $[\text{Ni}(\text{tmeda})(\text{CH}_3)_2]$ unter Eliminierung von Ethan.^[80-81]

1.3 NHC-stabilisierte Nickelkomplexe in der Homogenkatalyse

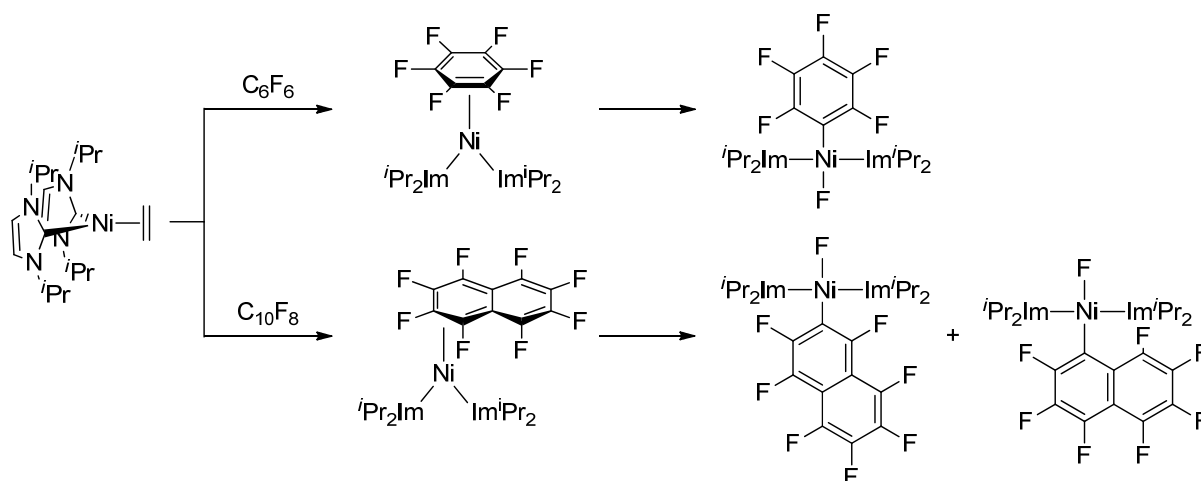
Sowohl aus ökologischer als auch aus ökonomischer Sicht ist Nickel den beiden schwereren Homologen Palladium und Platin deutlich vorzuziehen. Während Nickel mit $7.2 \cdot 10^{-3}$ Gewichts-Prozent am Aufbau der Erdkruste beteiligt ist, spielen die beiden Metalle Palladium und Platin mit ca. $1 \cdot 10^{-6}$ Gewichts-Prozent nur eine untergeordnete Rolle, zudem der Erdkern zu ungefähr sieben Prozent aus Nickel besteht.^[7] Aus diesem Grund ist Nickel das wesentlich günstigere und zukunftssträchtigere Metall. Aktuell kostet ein Kilogramm Nickel an der Rohstoffbörse 14.43 Euro, während dieselbe Menge Palladium mit 24157 Euro und Platin sogar mit 49177 Euro zu Buche schlägt.^[82] Durch die zu erwartende Verknappung der Edelmetalle – zum Beispiel durch langsame Feinverteilung – ist in Zukunft von einer weiteren Zunahme des preislichen Unterschiedes auszugehen. Aufgrund dieser Tatsachen und dem leichten Zugang zu hochreaktiven als auch katalytisch aktiven Nickelkomplexen nimmt das Interesse an derartigen Verbindungen stetig zu.^[83-87]

Eine der effizientesten Nickel-katalysierten Reaktionen zur C-C-Bindungsknüpfung stellt die Kumada-Corriu-Kreuzkupplung dar, bei der Arylhalogenide mit Grignardverbindungen in Anwesenheit eines Katalysators umgesetzt werden.^[88-98] Das erste Beispiel einer solchen Reaktion basierend auf Nickel-NHC-Systemen als Katalysatoren publizierten Herrmann *et al.* im Jahr 2000. Ausgehend von 3 mol-% $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ und einer äquimolaren Menge eines Imidazoliumsalzes war es ihnen möglich diverse Arylchloride beziehungsweise 2-Chlorpyridin mit Arylgrignardverbindungen zu unterschiedlich substituierten Biarylen zu kuppeln. Während die verwendeten Nickelkatalysatoren bereits nach 18 Stunden bei Raumtemperatur gute bis exzellente Umsätze liefern, katalysieren analoge Palladiumsysteme (1.5 mol-% $[\text{Pd}_2(\text{dba})_2]$ / 3 mol-% Imidazoliumsalz) unter diesen milden Bedingungen bei weitem nicht so effektiv (vgl. Schema 6).^[99]



Schema 6: Erstes Beispiel einer Kumada-Curriu-Kreuzkupplung basierend auf NHC-stabilisierten Nickelkomplexen als Katalysatoren.^[99]

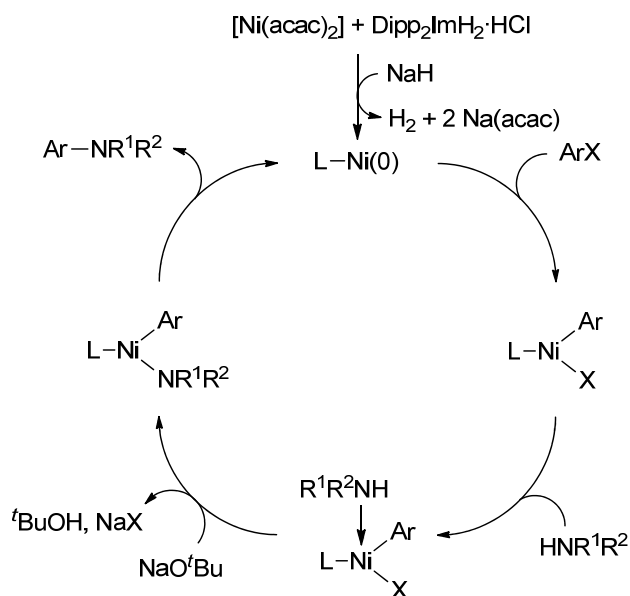
Unter denselben Reaktionsbedingungen können auch Fluoraromaten aktiviert werden, wobei der aus $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ und $\text{Dipp}_2\text{Im}\cdot\text{HBF}_4$ (Verhältniss 1:1) *in situ* erzeugte Katalysator eine höhere Aktivität aufweist, als die definierte Komplexverbindung $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})_2]$.^[66] Neben diesem Beispiel gibt es nur eine Hand voll weiterer Publikationen, die sich mit der katalytischen C-F-Bindungsaktivierung an NHC-stabilisierten Nickelkomplexen befassen. Dabei werden in den meisten Fällen weder mechanistischen Details noch intermediär auftretende Verbindungen beschrieben.^[100-104] Eine seltene Ausnahme stellen die Arbeiten von Radius *et al.* dar, die sich ausführlich sowohl mit der stöchiometrischen als auch der katalytischen C-F-Bindungsaktivierung an teil- und perfluorierten Aromaten beschäftigen.^[70, 105-109] Ausgehend von der dinuklearen Verbindung $[\text{Ni}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ war es ihnen möglich diverse Fluoraromaten selektiv unter Bildung der entsprechenden oxidativen Additionsprodukte zu aktivieren. In NMR-spektroskopischen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Insertion des Nickel-Bis-Carben-Fragmentes in die Kohlenstoff-Fluor-Bindung zunächst über die *side-on*-Koordination des entsprechenden Substrates verläuft (vgl. Schema 7).^[106]



Schema 7: Von Radius *et al.* publizierte C-F-Bindungsaktivierung an Perfluorbenzol und Perfluortoluol, wobei die entsprechenden Nickelkomplexe mit *side-on*-koordinierenden Perfluoraromaten als Intermediate auf dem Weg zur oxidativen Addition NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnten.^[106]

Die in stöchiometrischen Umsetzungen beobachtete Reaktivität konnte darüber hinaus in der katalytischen Suzuki-Miyaura Kreuzkupplung von perfluorierten Aromaten mit Arylboronsäuren genutzt werden.^[105] Des Weiteren lassen sich mit diesem Katalysatorsystem perfluorierte Aromaten selektiv hydrodefluorieren, wobei der Hydrierungsgrad der Produkte stark von der Reaktionszeit und der Reaktionstemperatur abhängt.^[109] Neben der Kumada-Curriu- und der Suzuki-Miyaura-Kupplung gibt es noch weitere weniger stark verbreitete Kreuz-Kupplungsreaktionen auf Basis NHC-stabilsierter Nickelkatalysatoren, die sich mit der Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen befassen. Dazu zählen beispielsweise die Heck-, die Negishi-, die Ullman oder die Murahashi-Kreuzkupplung, sowie allgemeine Alkylierungsreaktionen.^[110-116]

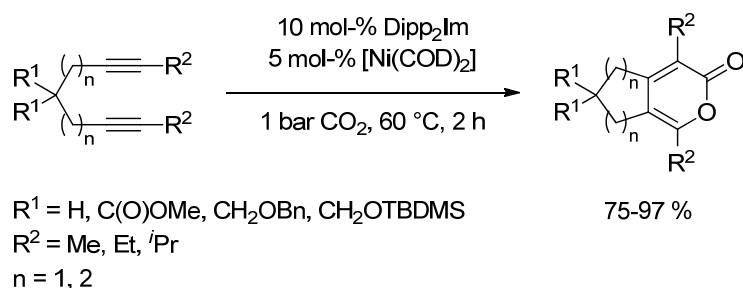
Darüber hinaus sind auch heteroatomare Kopplungsreaktionen literaturbekannt, wobei an dieser Stelle die nickelkatalysierte Buchwald-Hartwig-Kupplung zu nennen ist, durch die ein guter Zugang zu Arylaminen ermöglicht wird.^[117-122] So berichteten Fort *et al.* im Jahre 2001 erstmals von einer $\{Ni(NHC)\}$ -katalysierten Aminierung von Arylchloriden, deren postulierter Katalysezyklus in Schema 8 dargestellt ist.^[123-124]



Schema 8: Von Fort *et al.* postulierter Katalysezyklus zur nickelkatalysierten Buchwald-Hartwig-Kupplung.^[124]

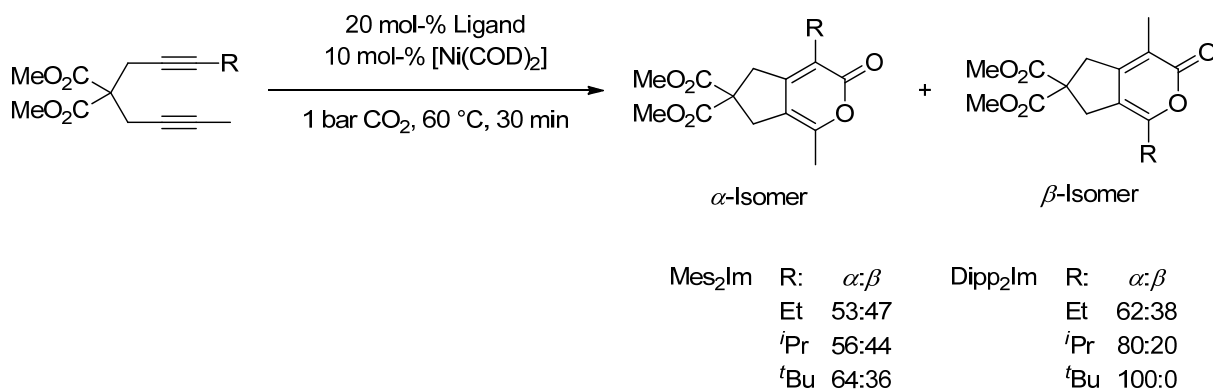
Ausgehend von $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ und $\text{Dipp}_2\text{ImH}_2 \cdot \text{HCl}$ soll dabei durch Zugabe von Natriumhydrid *in situ* eine katalytisch aktive Nickel(0)-Spezies gebildet werden, deren Reaktivität zwar von dem verwendeten Ligand-Metall-Verhältnis abhängt, die genaue Zusammensetzung jedoch nicht eindeutig geklärt ist.

Vielfältige Anwendung finden NHC-stabilisierte Nickelkatalysatoren in Cyclisierungsreaktionen, von denen die [2+2+2]-Cycloaddition die wohl am besten untersuchte Reaktion dieser Art ist. Die Arbeitsgruppe um Louie publizierte 2002 die katalytische Darstellung von Pyronderivaten durch die Cycloaddition interner Diene mit Kohlenstoffdioxid (vgl. Schema 9).^[125-126] Durch Variation der verwendeten Liganden konnte gezeigt werden, dass ausschließlich die Kombination *N*-heterocyclischer Carbene (Dipp_2Im und Mes_2Im) mit $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ in einem Verhältnis von 2:1 die [2+2+2]-Cycloaddition effektiv katalysiert, während der Einsatz von Amin- beziehungsweise Phosphanliganden die Produktbildung weitestgehend unterbindet. Für das *in situ* erzeugte Katalysatorsystem werden die besten Ergebnisse mit einer Beladung von 5 mol-% (bezogen auf Nickel) erzielt, wobei durch Verwendung des definierten Nickelkomplexes $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})_2]$ die Menge an Katalysator auf 1 mol-% reduziert werden konnte.^[125]



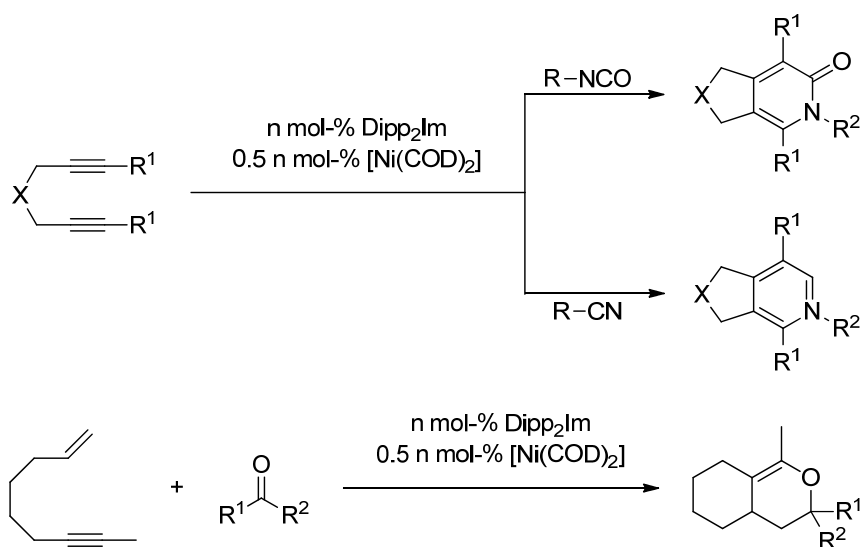
Schema 9: [Ni(NHC)]-katalysierte [2+2+2]-Cycloaddition von Diinen mit Kohlenstoffmonoxid unter Bildung von Pyronderivaten.^[125-126]

Durch Experimente mit unsymmetrisch substituierten Diinen konnte gezeigt werden, dass die Regioselektivität der Cycloaddition sowohl von dem sterischen Anspruch der Alkylreste des Diins als auch von dem des NHC-Liganden abhängt. Durch sukzessive Erhöhung des Raumbedarfs einer der beiden Einflussfaktoren kommt es zur bevorzugten Bildung des α -Isomers, in dem der variable Alkylrest in direkter Nachbarschaft zur Carbonylfunktion gebunden ist (vgl. Schema 10).^[126]



Schema 10: Einfluss des sterischen Anspruchs der Alkylsubstituenten R und der verwendeten NHCs (Mes₂Im und Dipp₂Im) auf die Regioselektivität der Produktbildung nach Louie *et al.*^[126]

Dasselbe Katalysatorsystem kann darüber hinaus zur selektiven Synthese diverser anderer Heterocyclen genutzt werden. Ausgehend von Isocyanaten oder Nitrilen ist so ein einzigartiger Zugang zu Pyridon- beziehungsweise Pyridinderivaten geschaffen.^[127-131] In Analogie dazu lassen sich ebenfalls Pyrandervate durch Umsetzungen von Eninen mit Ketonen darstellen (vgl. Schema 11).^[132]



Schema 11: [Ni(NHC)]-katalysierte [2+2+2]-Cycloaddition von Diinen beziehungsweise Eninen mit Isocyanaten, Nitrilen beziehungsweise Ketonen unter Bildung von Pyridon-, Pyridin- und Pyrandervaten.^[127-132]

Abschließend seien noch stereospezifische Reaktionen sowie Mehrkomponenten-Reaktionen zum Aufbau komplexer organischer Moleküle erwähnt, welche wichtige Beispiele der aktuellen Forschung im Bereich der Nickel-NHC-Chemie darstellen.^[133-134] Der leichte Zugang zu NHC-stabilisierten Nickelkomplexen, deren hohe Reaktivität und Selektivität sowohl in stöchiometrischen als auch katalytischen Umsetzungen, sowie der immense ökologische und ökonomische Vorteil im Vergleich zu den beiden höheren Homologen Palladium und Platin, werden das Interesse an dieser Substanzklasse in Zukunft stetig wachsen lassen.

2 Aufgabenstellung

Wie einleitend bereits erwähnt wurde, stellen NHC-stabilisierte Nickelkomplexe sehr effiziente Katalysatorsysteme zum Aufbau komplexer organischer Moleküle dar. Auch wenn durch Optimierung der Reaktionsbedingungen teilweise exzellente Ausbeuten erreicht werden, ist in den meisten Fällen über die einzelnen Elementarschritte des Katalysezyklus sehr wenig bekannt. Basierend auf Vorarbeiten aus dem eigenen Arbeitskreis sollte daher in detaillierten Studien die Reaktivität des dinuklearen Nickelkomplexes $[\text{Ni}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ hinsichtlich der Element-Element-Bindungsaktivierung eingehend untersucht werden. Besonderes Augenmerk galt dabei der Aktivierung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Silizium-Wasserstoff- und Phosphor-Wasserstoff-Bindungen. Die in stöchiometrischen Umsetzungen erarbeiteten Erkenntnisse in Bezug auf Reaktivität und Selektivität sollten anschließend auf katalytische Anwendungen übertragen werden.

Durch die Dissoziation von Liganden kann es in manchen Fällen zur Deaktivierung des Katalysators kommen, insbesondere wenn der unkoordinierte Ligand mit einem der eingesetzten Substrate abreagiert. In der aktuellen Forschung werden *N*-heterocyclische Carbene zunehmend zur Stabilisierung subvalenter Hauptgruppen-Elementverbindungen sowie zur Aktivierung von Element-Element-Bindungen genutzt. Aufgrund der genannten Tatsachen sollte im zweiten Teil dieser Arbeit auch die Reaktivität freier *N*-heterocyclischer Carbene gegenüber Silizium-Wasserstoff- und Phosphor-Wasserstoff-Bindungen näher untersucht werden.

3 Diskussion der Ergebnisse

3.1 Untersuchungen zur stöchiometrischen und katalytischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsaktivierung

Die homogenkatalytische Funktionalisierung gesättigter Kohlenwasserstoffe durch Aktivierung von C-H- beziehungsweise C-C-Bindungen stellt eine der größten Herausforderungen der metallorganischen Chemie dar.^[3] Seit den 1960er Jahren wird die Insertion von Übergangsmetall-Komplexfragmenten in Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen intensiv untersucht und katalytisch nutzbar gemacht, wie beispielsweise in der Borierung oder der Dehydrierung von Alkanen.^[135-145] Im Gegensatz dazu lassen sich bis dato deutlich weniger Beispiele für Übergangsmetall-basierte Aktivierungen von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen finden, obwohl die Dissoziationsenergie einer C-C-Einfachbindung mit 377 kJ/mol deutlich niedriger als die einer C-H-Bindung mit 461 kJ/mol ist.^[146-148] Die verhältnismäßig hohe Aktivierungsbarriere lässt sich zum einen durch die geringere statistische Häufigkeit und zum anderen durch die sterische Abschirmung der Bindungen durch die gebundenen Wasserstoffatome erklären. Zusätzlich dazu ist eine energetisch ungünstige Bindungsaufweitung der C-C-Bindung und ein Abknicken der Reste vor allem im Übergangszustand nötig.^[146, 149] Die sp^3 -Hybridorbitale der Kohlenstoffatome in Alkanen weisen eine starke Ausrichtung entlang der C-H- beziehungsweise der C-C-Bindungsachse auf, während die s-Orbitale der Wasserstoffatome weit weniger stark gerichtet sind. So ist im Falle einer C-C-Aktivierung die Abwinkelung zweier sp^3 -Hybridorbitale erforderlich, während sich im Falle einer C-H-Aktivierung nur ein einziges Orbital (sp^3 -Hybrid) in Richtung des Metallatoms ausrichten muss (vgl. Abbildung 1). Darüber hinaus sind in Lösung im Gegensatz zur Gasphase Metall-Wasserstoff-Bindungen in aller Regel stabiler als Metall-Kohlenstoff-Bindungen. Deshalb ist die Insertion eines Übergangsmetall-Komplexfragmentes in eine C-H-Bindung sowohl aus kinetischer als auch thermodynamischer Sicht üblicherweise gegenüber einer C-C-Aktivierung begünstigt.^[135, 150]

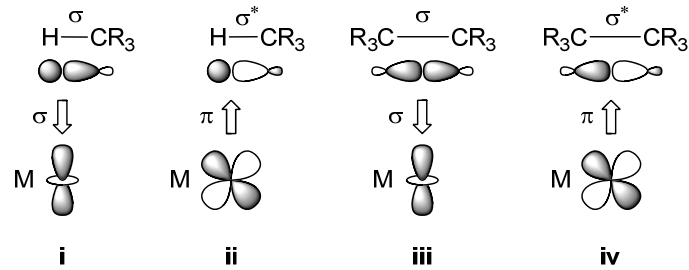


Abbildung 1: Schematische Darstellung unterschiedlicher Wechselwirkungen zwischen Übergangsmetall-Komplexfragmenten und C-H beziehungsweise C-C-Bindungen. **i** und **iii**: σ -Hinbindung zwischen C-H- beziehungsweise C-C- σ -Bindung und d_{z^2} -Orbital des Übergangsmetalls. **ii** und **iv**: π -Rückbindung zwischen einem d -Orbital geeigneter Symmetrie (d_{xz} oder d_{yz}) und einer C-H- beziehungsweise C-C- σ^* -Bindung.

Trotz der genannten Problematiken gibt es diverse Beispiele für die oxidative Addition von C-C-Bindungen an Übergangsmetallkomplexen, bei denen man häufig folgende Strategien verfolgt: Zum einen kann durch die Wahl geeigneter Substituenten sowie durch Präkoordination des Substrates eine oxidative Addition ermöglicht werden. Zum anderen lassen sich beispielsweise durch die Eliminierung gasförmiger Nebenprodukte oder durch Ausbildung aromatischer Systeme C-C-Aktivierungen deutlich erleichtern.^[151-166] Darüber hinaus kann der Abbau von Ringspannung in Cyclopropan und Cyclobutan als Triebkraft für derartige Aktivierungsreaktionen genutzt werden. Sowohl das HOMO als auch das LUMO der beiden cyclischen Alkane besitzen starken p-Charakter und bilden sogenannte „Bananenbindungen“ zwischen je zwei benachbarten Kohlenstoffatomen aus. Aufgrund der geeigneten Symmetrie dieser aus der Ringebene gerichteten Orbitale kann eine leichtere Wechselwirkung zwischen Metall und Substrat stattfinden (vgl. Abbildung 2). Darüber hinaus nimmt sowohl die Bindungsdissoziationsenergie von 377 kJ/mol in Ethan auf 310 kJ/mol in Cyclopropan als auch die sterische Abschirmung der entsprechenden C-C-Bindungen ab.^[135, 146, 167-171]

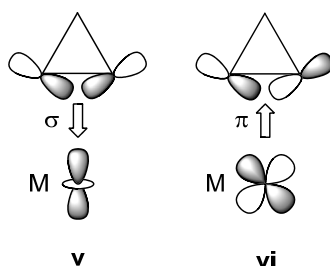


Abbildung 2: Schematische Darstellung unterschiedlicher Wechselwirkungen zwischen Übergangsmetall-Komplexfragmenten und C-C-Bindungen in Cyclopropanderivaten. **v:** σ -Hinbindung zwischen C-C- σ -Bindung und d_{z^2} -Orbital des Übergangsmetalls. **vi:** π -Rückbindung zwischen einem d -Orbital geeigneter Symmetrie (d_{xz} oder d_{yz}) und einer C-C- σ^* -Bindung.

Bereits 1955 berichtete Tipper nach Umsetzung von Hexachloroplatinsäure mit Cyclopropan in Essigsäureanhydrid von der Isolation eines braunen Feststoffes. Aufgrund von Reaktivitätsstudien, IR-spektroskopischen Daten und der empirischen Summenformel $C_3H_6Cl_2Pt$ wurde fälschlicher Weise von einem Komplex mit η^3 -koordinierenden Cyclopropan als Reaktionsprodukt ausgegangen.^[172] Erst fünf Jahre später gelangen Chatt *et al.* nach Derivatisierung des von Tipper erhaltenen tetrameren Pt(IV)-Metallacyclobutans (**I**) zu monomeren Bis-Pyridinaddukten (**II**) anhand von NMR- sowie IR-spektroskopischen Untersuchungen die korrekte Strukturaufklärung des Platinacyclobutanderivates (vgl. Abbildung 3).

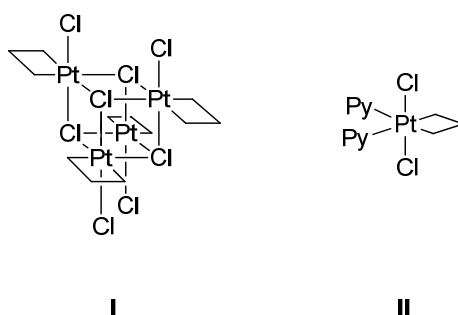
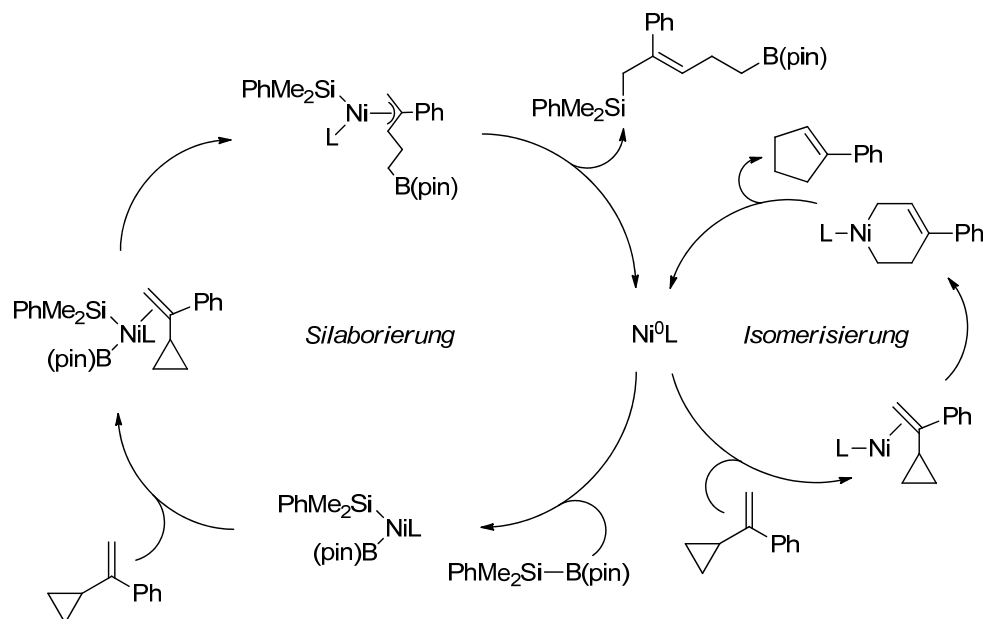


Abbildung 3: Von Tipper (**I**) und Chatt (**II**) *et al.* dargestellte C-C-Aktivierungsprodukte.^[172-174]

In ähnlicher Weise reagiert Zeise's Pt(II)-Dimer $[Pt(C_2H_4)Cl_2]_2$ mit einer Vielzahl an Cyclopropanderivaten, wobei elektronenziehende Substituenten aufgrund der Elektrophilie des Pt(II)-Komplexfragmentes die Aktivierung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen unterbinden. Im Gegensatz dazu lassen sich elektronenarme Cyclopropane wie

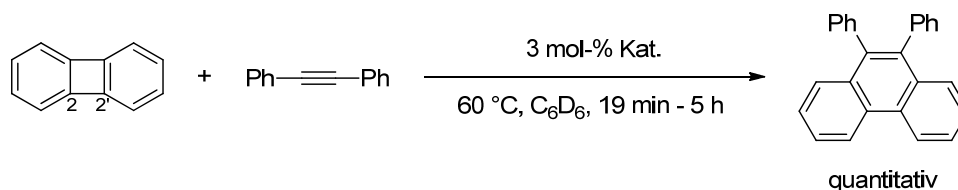
beispielsweise 1,1,2,2-Tetracyanocyclopropan mit basischen Übergangsmetallkomplex-Fragmenten wie $\{M(PPh_3)_2\}$ ($M = Pd, Pt$) zu den entsprechenden Insertionsprodukten umsetzen.^[175-176] In neueren Arbeiten werden ausgehend von Vinylcyclopropanen und Methylcyclopropanen unter anderem katalytische Cycloadditionen, Isomerisierungsreaktionen zu Cyclopentenderivaten sowie Silaborierungen zu ω -borylierten Allylsilanen an Ni(0)-Komplexfragmenten beschrieben, wobei mechanistische Details sowie mögliche Intermediate nicht eindeutig nachgewiesen sind.^[171, 177-183] Die Arbeitsgruppe um Ito untersuchte anhand des aus $[Ni(acac)_2]$, DIBALH und Tricyclohexylphosphan (5 mol-% bezogen auf Ni) *in situ* erzeugten Katalysatorsystems beide konkurrierend ablaufenden Reaktionen in Abhängigkeit vom Verhältnis $[Ni(acac)_2] : PCy_3$. Während die Verwendung eines 1 : 4 -Gemisches $[Ni(acac)_2] : PCy_3$ fast ausschließlich zu den entsprechenden Isomerisierungsprodukten führt, kann bei einem Verhältnis von 1 : 1 $[Ni(acac)_2] : PCy_3$ die Bildung von annähernd 50 % der silaborierten Verbindungen beobachtet werden. In Schema 12 sind die beiden postulierten Katalysezyklen dargestellt.^[184]



Schema 12: Von Ito *et al.* postulierte Katalysezyklen für die Nickel-basierte Silaborierung (links) beziehungsweise Isomerisierung von Vinylcyclopropanen (rechts).^[184]

3.1.1 Ringöffnung von Cyclopropan- und Cyclobutanderivaten

In früheren Arbeiten der eigenen Gruppe konnte gezeigt werden, dass sich die einleitend bereits erwähnten dinuklearen Nickel(0)-Komplexe $[\text{Ni}_2(\text{R}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ ($\text{R}_2\text{Im} = {}^i\text{Pr}_2\text{Im}, {}^n\text{Pr}_2\text{Im}, {}^i\text{PrMeIm}$) hervorragend zur C-C-Bindungsaktivierung von Biphenylen eignen.^[71] Die Reaktivität von Nickel(0)-Komplexen gegenüber Biphenylen steht dabei in direktem Zusammenhang mit der Elektronendichte am Zentralmetallatom. So konnten Eisch *et al.* zeigen, dass die Geschwindigkeit der oxidativen Addition in der Reihe $[\text{Ni}(\text{bipy})(\text{COD})] < [\text{Ni}(\text{Ph}_3\text{P})_4] < [\text{Ni}(\text{Ph}_3\text{P})_2(\eta^2\text{-}(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2))] < [\text{Ni}(\text{Et}_3\text{P})_4]$ zunimmt.^[185] Die in stöchiometrischen Reaktionen beobachtete Insertion der Nickel-Bis-Carben-Fragmente in die 2,2'-Bindung von Biphenylen konnte darüber hinaus zur katalytischen Synthese von 9,10-Diphenylphenantren genutzt werden (vgl. Schema 13).^[71]

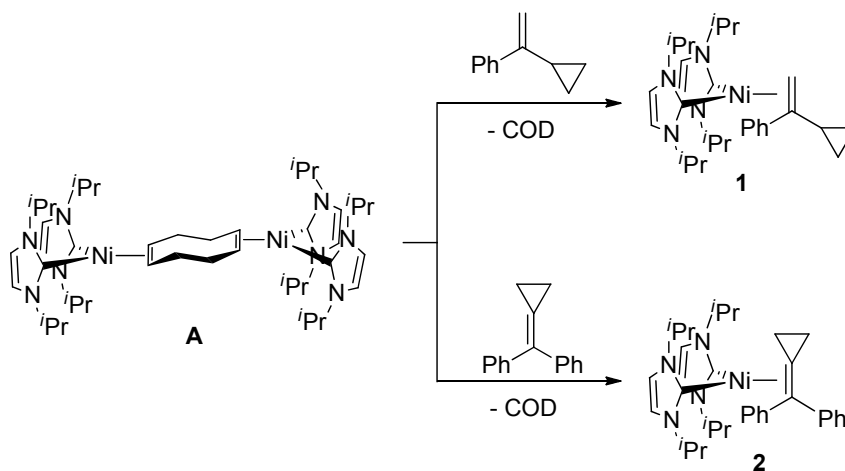


Schema 13: $[\text{Ni}_2(\text{R}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ -katalysierte Synthese von 9,10-Diphenylphenantren ($\text{R}_2\text{Im} = {}^i\text{Pr}_2\text{Im}, {}^n\text{Pr}_2\text{Im}, {}^i\text{PrMeIm}$).^[71]

In NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurde die Aktivität der einzelnen Katalysatoren untersucht. Während im Falle von $[\text{Ni}_2({}^n\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ und $[\text{Ni}_2({}^i\text{PrMeIm})_4(\text{COD})]$ ungefähr fünf Stunden zur quantitativen Umsetzung der Substrate nötig sind, katalysiert der *iso*-Propyl-substituierte Komplexe $[\text{Ni}_2({}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** die vollständige Insertion von Diphenylacetylen in die 2,2'-Bindung von Biphenylen innerhalb von 19 Minuten.^[71] In Anlehnung an diese Arbeiten sollte im Folgenden versucht werden die C-C-Bindungsaktivierung auf Cyclopropan- und Cyclobutanderivate zu übertragen.

Dazu wurde der dinukleare Nickelkomplex $[\text{Ni}_2({}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** zunächst mit den beiden Cyclopropyl-substituierten Olefinen 1-Cyclopropylvinylbenzol und Diphenylmethylencyclopropan zur Reaktion gebracht. Dabei lassen sich Anstelle der C-C-Aktivierungsprodukte allerdings nur die entsprechenden $\eta^2\text{-}(\text{C}=\text{C})$ -Koordinationsprodukte

$[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Ph})(\text{cyclo-C}_3\text{H}_5)\}]$ **1** und $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-cyclo-C}_2\text{H}_4\text{C}=\text{CPh}_2)]$ **2** isolieren (vgl. Schema 14).



Schema 14: Stöchiometrische Reaktion von $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** mit 1-Cyclopropylvinylbenzol beziehungsweise Diphenylmethylcyclopropan unter Bildung der beiden Komplexe $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Ph})(\text{cyclo-C}_3\text{H}_5)\}]$ **1** und $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-cyclo-C}_2\text{H}_4\text{C}=\text{CPh}_2)]$ **2**

Beide Verbindungen wurden durch ^1H -, ^{13}C -NMR- sowie IR-Spektroskopie charakterisiert. Darüber hinaus konnten die Zusammensetzungen von **1** und **2** mittels Elementaranalyse bestätigt werden. In den ^1H -NMR-Spektren lassen sich die Methylprotonen der Carbenliganden in einem Bereich von 0.78 bis 1.20 ppm detektieren. Während für $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Ph})(\text{cyclo-C}_3\text{H}_5)\}]$ **1** vier scharfe Dupletts mit Kopplungskonstanten von $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz beobachtet werden können, sind für $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-cyclo-C}_2\text{H}_4\text{C}=\text{CPh}_2)]$ **2** nur zwei Resonanzen zu erkennen von denen eine stark verbreitert ist. Für die Methinprotonen der *iso*-Propylreste finden sich je zwei Septetts in einem Verschiebungsbereich von 5.02 bis 5.53 ppm. Die Rückgratprotonen weisen chemische Verschiebungen von 6.34 und 6.41 ppm (**1**) beziehungsweise 6.32 ppm (**2**) auf. In den für aromatische (6.95 bis 7.97 ppm) sowie für gespannte aliphatische Kohlenwasserstoffe (0.26 bis 1.61 ppm) charakteristischen Bereichen können die Resonanzen der η^2 -koordinierenden Liganden detektiert werden.^[186] Während in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren die Signale der Carben-Kohlenstoffatome in dem erwarteten Bereich von 195.9 bis 200.5 ppm beobachtet werden, sind die olefinischen Kohlenstoffatome der koordinierenden Cyclopropylderivate deutlich hochfeldverschoben verglichen mit freiem 1-Cyclopropylvinylbenzol beziehungsweise Diphenylmethylcyclopropan. Zur

Strukturanalyse geeignete Einkristalle beider Verbindungen konnten durch Abkühlen gesättigter Toluollösungen auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ nach mehreren Wochen erhalten werden. Die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalysen sind in Abbildung 4 dargestellt und bestätigen die η^2 -Koordination der Cyclopropyl-substituierten Olefine.

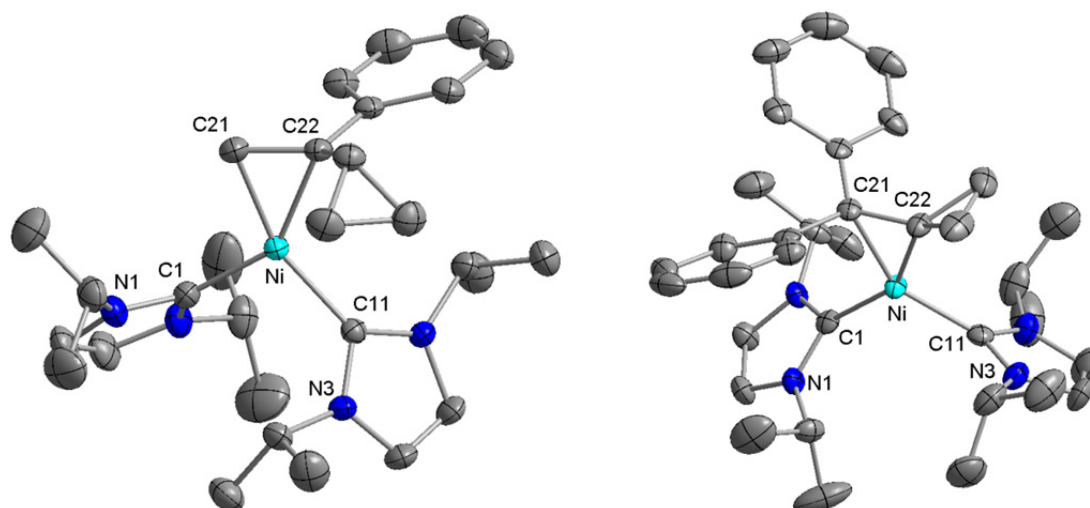
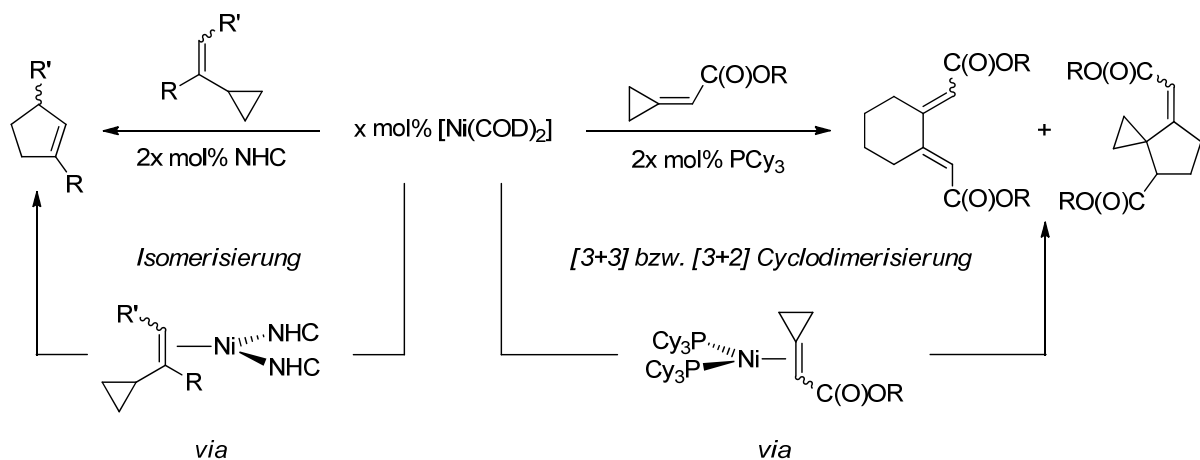


Abbildung 4: Molekülstrukturen von $[\text{Ni}^i(\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Ph})(\text{cyclo-C}_3\text{H}_5)\}]$ **1** (links) und $[\text{Ni}^i(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-cyclo-C}_2\text{H}_4\text{C}=\text{CPh}_2)]$ **2** (rechts) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome und die Lösungsmittelmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für $[\text{Ni}^i(\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Ph})(\text{cyclo-C}_3\text{H}_5)\}]$ **1** (links): Ni-C1 1.9017(18), Ni-C11 1.9436(18), Ni-C21 1.9426(19), Ni-C22 2.0128(18), C21-C22 1.440(3), C1-Ni-C11 100.35(8), C1-Ni-(η^2 -C21-C22)_{Centroid} 124.003(61), C11-Ni-(η^2 -C21-C22)_{Centroid} 135.637(63), C1-Ni-C21 102.44(8), C11-Ni-C22 114.89(7), C21-Ni-C22 42.66(7). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für $[\text{Ni}^i(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-cyclo-C}_2\text{H}_4\text{C}=\text{CPh}_2)]$ **2** (rechts): Ni-C1 1.956(5), Ni-C11 1.933(5), Ni-C21 1.972(4), Ni-C22 1.841(5), C21-C22 1.485(6), C1-Ni-C11 112.75(19), C1-Ni-(η^2 -C21-C22)_{Centroid} 125.599(150), C11-Ni-(η^2 -C21-C22)_{Centroid} 121.643(136), C1-Ni-C21 103.59(18), C11-Ni-C22 98.0(2), C21-Ni-C22 45.69(19).

Die Nickelatome beider Verbindungen weisen mit Winkelsummen von 360.34° (**1**) beziehungsweise 360.03° (**2**) eine verzerrt trigonal-planare Koordination auf. Aufgrund des größeren sterischen Anspruchs der zweifach substituierten Olefin-Kohlenstoffatome sind die Winkel C11-Ni-(η^2 -C21-C22)_{Centroid} ($135.637(63)^\circ$ **1**) und C1-Ni-(η^2 -C21-C22)_{Centroid} ($125.599(150)^\circ$ **2**) verglichen mit C1-Ni-(η^2 -C21-C22)_{Centroid} ($124.003(61)^\circ$ **1**) beziehungsweise C11-Ni-(η^2 -C21-C22)_{Centroid} ($121.643(136)^\circ$ **2**) leicht aufgeweitet. Die Nickel-NHC-Abstände sowie die Abstände Ni-C21 und Ni-C22 beider Komplexe liegen im erwarteten Bereich und sind vergleichbar mit denen in $[\text{Ni}^i(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CH}_2)]$ (Ni-C1: 1.905(2) Å, Ni-C11: 1.915(2) Å, C21-C22: 1.420(4) Å). Aufgrund der π -Rückbindung der Übergangsmetall-Komplexfragmente in die antibindenden π^* -Orbitale der entsprechenden Olefine liegen die

Bindungslängen C21-C22 mit 1.440(3) Å (**1**) beziehungsweise 1.485(6) Å (**2**) zwischen denen nichtkoordinierender C=C-Doppelbindungen (1.34 Å) und C-C-Einfachbindungen (1.55 Å).^[187] Beide C=C-Abstände stimmen mit denen der literaturbekannten Verbindungen $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CH}_2)]$ (C=C: 1.420(4) Å) und $[\text{Ni}(\text{Ph}_3\text{P})_2\{\eta^2\text{-cyclo-C}_2\text{H}_4\text{C}=\text{CHC}(\text{O})\text{OEt}\}]$ (C=C: 1.415(3) Å) überein.^[70, 188-189] Der Komplex $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-cyclo-C}_2\text{H}_4\text{C}=\text{CPh}_2)]$ **2** ist eines von wenigen strukturell charakterisierten Beispielen, bei denen ein Methylcyclopropanderivat $\eta^2\text{-(C=C)}$ an ein Nickel(0)-Komplexfragment koordiniert.^[189]

Obwohl die Insertion des $\{\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\}$ -Komplexfragmentes in keine der C-C-Bindungen beobachtet werden konnte, stellen derartige Komplexe mögliche Intermediate in den von Louie *et al.* publizierten Isomerisierungsreaktionen von Vinylcyclopropanen beziehungsweise den von Ohashi und Mitarbeitern durchgeführten [3+3] und [3+2] Cyclodimerisierungen von Methylcyclopropanen an NHC- beziehungsweise Phosphan-stabilisierten Nickel(0)-Komplexen dar (vgl. Schema 15).^[179, 189-191]

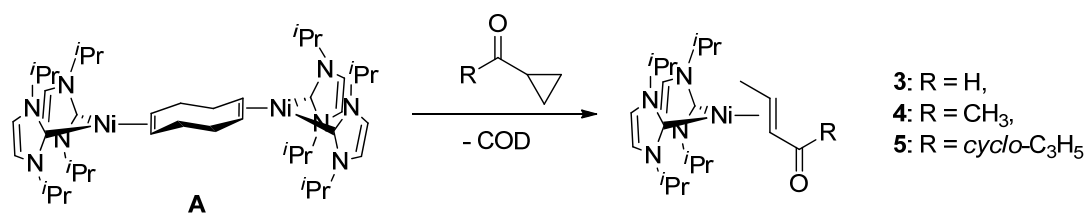


Schema 15: Nickel(0)-katalysierte Isomerisierung von Vinylcyclopropanen (links) und [3+3] beziehungsweise [3+2] Cyclodimerisierung von Methylcyclopropanen (rechts).^[179, 189-191]

In Analogie zu den in Schema 15 dargestellten Katalysen wurden $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Ph})(\text{cyclo-C}_3\text{H}_5))]$ **1** und $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-cyclo-C}_2\text{H}_4\text{C}=\text{CPh}_2)]$ **2** auf ihr Verhalten bei thermischer und photochemischer Behandlung sowie auf ihre katalytischen Eigenschaften hin untersucht. Weder unter thermischen noch photochemischen (Breitband-UV) Reaktionsbedingungen konnte die Insertion des Nickel-Bis-Carben-Fragmentes in eine der

C-C-Bindungen der Cyclopropanringe beobachtet werden. Auch in katalytischen Umsetzungen konnten nur die eingesetzten Ausgangsverbindungen NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Die hohe Stabilität kommt vermutlich durch die sehr gute π -Rückbindung des elektronenreichen $\{\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\}$ -Komplexfragments in das antibindende π^* -Orbital des Substrates zustande, welche sowohl die C-C-Bindungsaktivierung als auch die Ringexpansion beziehungsweise die Dimerisierung unterbindet.

Wie bereits einleitend erwähnt kann durch Einführung elektronenziehender Reste sowie von Substituenten, die eine Präkoordination ermöglichen, die Aktivierung von Cyclopropylderivaten erleichtert werden.^[135, 151, 175-176] Wird $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** mit je zwei Äquivalenten der Cyclopropyl-substituierten Carbonylverbindungen Cyclopropancarboxaldehyd, Cyclopropylmethylketon beziehungsweise Dicyclopropylketon bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt, lassen sich nach Aufarbeitung die Komplexe $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-CH}_3\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{H}\}]$ **3**, $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-CH}_3\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3\}]$ **4** und $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-CH}_3\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{-cyclo-C}_3\text{H}_5\}]$ **5** in guten Ausbeuten isolieren. Verbindungen **3**, **4** und **5** stellen formal die Isomerisierungsprodukte Cyclopropyl-substituierter Carbonylverbindungen zu η^2 -(C=C)-koordinierenden Michaelssystemen (α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen) dar (vgl. Schema 16).



Schema 16: Stöchiometrische Reaktion von $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** mit Cyclopropancarboxaldehyd (R = H), Cyclopropylmethylketon (R = Me) beziehungsweise Dicyclopropylketon (R = *cyclo*-C₃H₅) unter Bildung der Komplexe $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-CH}_3\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{H}\}]$ **3**, $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-CH}_3\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3\}]$ **4** und $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-CH}_3\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{-cyclo-C}_3\text{H}_5\}]$ **5**.

Alle drei Produkte wurden ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und IR-spektroskopisch charakterisiert sowie deren chemische Zusammensetzung mittels Elementaranalyse bestätigt. In allen bei Raumtemperatur gemessenen Protonenspektren lassen sich ausgenommen der olefinischen Protonen in α -Position zur Carbonylfunktion von **4** und **5** nur extrem verbreiterte Signale

beobachten. Durch Messen der entsprechenden Proben bei 60 °C können eindeutig interpretierbare Spektren erhalten werden. Exemplarisch sind in Abbildung 5 Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren von $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-CH}_3\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{H}\}]$ **3** bei Raumtemperatur (oben) und 60 °C (unten) abgebildet.

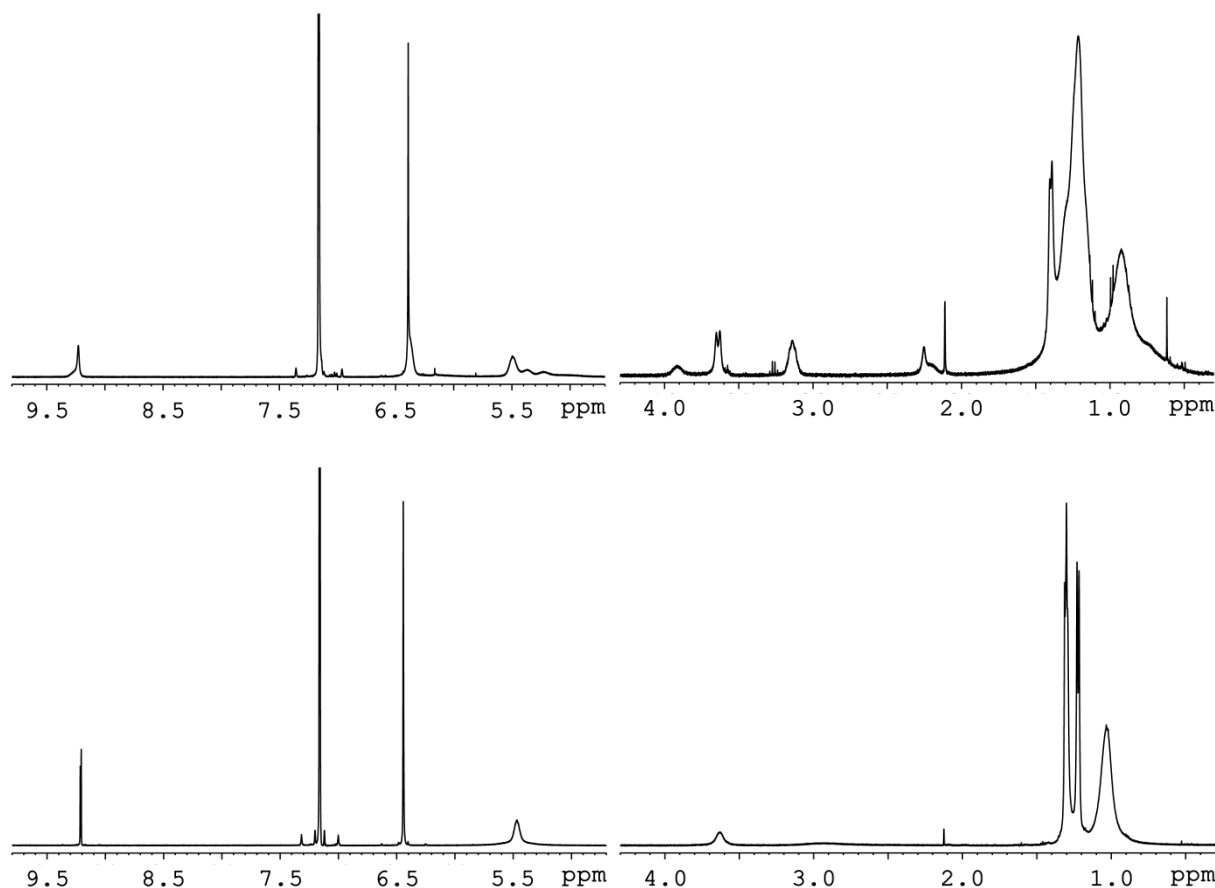
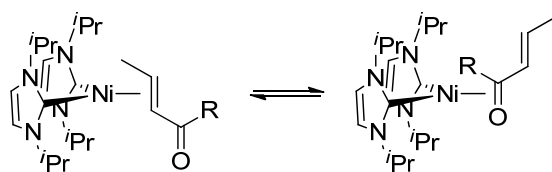


Abbildung 5: Ausschnitte (rechts: 0.30 bis 4.30 ppm / links: 4.70 bis 9.80 ppm) der ^1H -NMR-Spektren von $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-CH}_3\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{H}\}]$ **3** gemessen in C_6D_6 . Oben: Messung bei Raumtemperatur. Unten: Messung bei 60 °C.

In den bei Raumtemperatur gemessenen Spektren von **3** (vgl. Abbildung 5 oben) können in einem Bereich von 0.30 bis 1.70 ppm mehrere breite Signale für die Protonen aller Methylgruppen detektiert werden, wobei das sich andeutende Dublett bei 1.40 ppm den Methylprotonen des η^2 -koordinierenden Liganden zugeordnet werden kann. Für die olefinischen Protonen lässt sich ein doppelter, ebenfalls breiter Signalsatz in einem Bereich von 2.00 bis 4.20 ppm beobachten. Die teilweise scharfen Resonanzen der Methinprotonen, der Rückgratprotonen sowie des aldehydischen Wasserstoffatoms zwischen 4.80 bis 9.40 ppm werden ebenfalls von breiten Singulett überlagert. Wird dieselbe Probe bei 60 °C

gemessen (vgl. Abbildung 5 unten), fallen nicht nur beide Signalsätze zu einem zusammen, sondern es lassen sich darüber hinaus deutlich schärfere Signale detektieren. Die bei Raumtemperatur verbreiterten Signale können auf eine gehinderte Rotation der Carbenliganden sowie der *iso*-Propylreste zurückgeführt werden.^[192] Das Auftreten doppelter Resonanzen lässt sich vermutlich mit dem Wechsel des Koordinationsmodus von η^2 -(C=C) zu η^2 -(C=O) erklären, wobei bei höheren Temperaturen dieser Prozess NMR-spektroskopisch nicht mehr aufgelöst werden kann (vgl. Schema 17).



Schema 17: Möglicher Wechsel des Koordinationsmodus von η^2 -(C=C) zu η^2 -(C=O).

In den ^1H -NMR-Spektren von Verbindung **4** und **5** ist zwar kein doppelter Signalsatz für die entsprechenden η^2 -koordinierenden Olefinliganden zu erkennen, dennoch kann aufgrund der Abnahme der Linienbreite bei Temperaturerhöhung von einem ähnlich dynamischen Verhalten in Lösung ausgegangen werden. Obwohl in IR-spektroskopischen Untersuchungen für alle drei Verbindungen mehrere Banden in einem Bereich von $1576\text{-}1668\text{ cm}^{-1}$ detektiert werden konnten, ist eine genau Interpretation der Daten allerdings nicht möglich. Zum einen handelt es sich in allen Fällen um Schwingungen mit sehr geringer Intensität und zum anderen sind in α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen die Bereiche von C=C- ($1580\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$) und C=O-Streckschwingungen ($1660\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$) leicht überlagert. Erschwerend kommt hinzu dass durch die Koordination von Übergangsmetall-Komplexfragmenten sowohl die C=C- als auch die C=O- Streckschwingungen eine signifikante Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen erfahren. In den entsprechenden $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren können die NHC-Carbenkohlenstoffatome in dem dafür charakteristischen Bereich von 196.6 bis 199.0 ppm nachgewiesen werden, während die η^2 -(C=C)-gebundenen Kohlenstoffatome deutlich hochfeldverschoben sind verglichen zu freien Olefinen. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle von Verbindung **3** und **5** konnten durch Abkühlen gesättigter Toluollösungen auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ nach mehreren Wochen erhalten werden. Verbindung

4 konnte durch Abkühlen einer gesättigten siedenden Lösung eines 1:1 Gemisches Toluol:Hexan auf 0 °C kristallisiert werden. Die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalysen sind in Abbildung 6 dargestellt und bestätigen die Isomerisierung der Cyclopropylderivate zu η^2 -(C=C)-koordinierenden α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen.

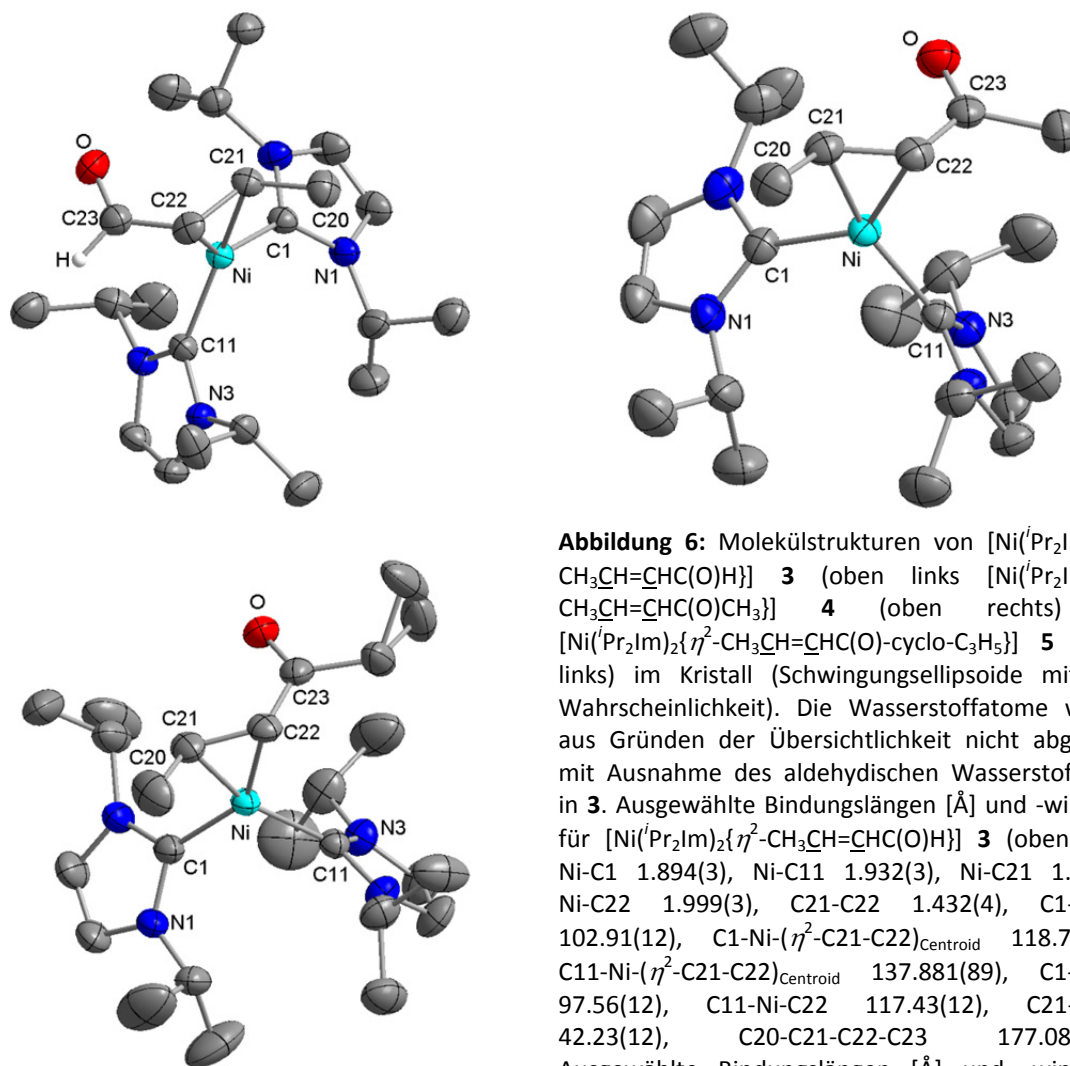


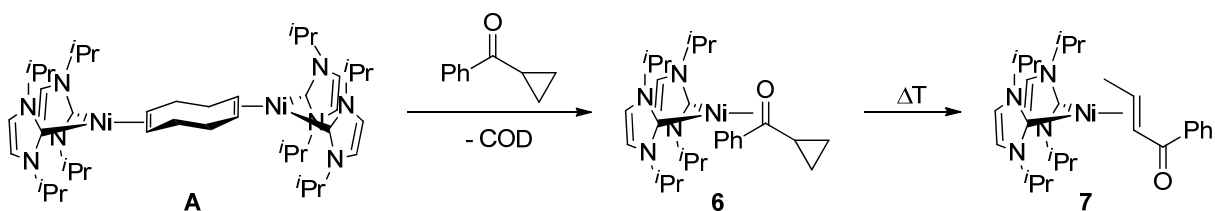
Abbildung 6: Molekülstrukturen von $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-CH}_3\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{H}\}]$ **3** (oben links) $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-CH}_3\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3\}]$ **4** (oben rechts) und $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-CH}_3\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{-cyclo-C}_3\text{H}_5\}]$ **5** (unten links) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet mit Ausnahme des aldehydischen Wasserstoffatoms in **3**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-CH}_3\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{H}\}]$ **3** (oben links):

$[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-CH}_3\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{H}\}]$ **3** (oben links): Ni-C1 1.894(3), Ni-C11 1.932(3), Ni-C21 1.977(3), Ni-C22 1.999(3), C21-C22 1.432(4), C1-Ni-C11 102.91(12), C1-Ni-(η^2 -C21-C22)_{Centroid} 118.708(87), C11-Ni-(η^2 -C21-C22)_{Centroid} 137.881(89), C1-Ni-C21 97.56(12), C11-Ni-C22 117.43(12), C21-Ni-C22 42.23(12), C20-C21-C22-C23 177.084(309).
Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-CH}_3\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3\}]$ **4** (oben rechts): Ni-C1 1.887(2), Ni-C11 1.9254(18), Ni-C21 1.9660(19), Ni-C22 1.9923(19), C21-C22 1.426(3), C1-Ni-C11 104.22(8), C1-Ni-(η^2 -C21-C22)_{Centroid} 118.750(64), C11-Ni-(η^2 -C21-C22)_{Centroid} 136.784(60), C1-Ni-C21 97.87(8), C11-Ni-C22 116.61(8), C21-Ni-C22 42.23(9), C20-C21-C22-C23 172.381(207).
Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-CH}_3\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{-cyclo-C}_3\text{H}_5\}]$ **5** (unten links): Ni-C1 1.8904(19), Ni-C11 1.9217(19), Ni-C21 1.959(2), Ni-C22 1.9913(19), C21-C22 1.427(3), C1-Ni-C11 103.09(8), C1-Ni-(η^2 -C21-C22)_{Centroid} 122.423(63), C11-Ni-(η^2 -C21-C22)_{Centroid} 134.354(64), C1-Ni-C21 101.21(9), C11-Ni-C22 113.72(8), C21-Ni-C22 42.35(9), C20-C21-C22-C23 165.584(227).

Die Nickelatome aller drei Verbindungen sind verzerrt pseudo trigonal-planar von je zwei NHC-Liganden und einem η^2 -koordinierenden Olefinliganden umgeben. Ähnlich wie bei $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Ph})(\text{cyclo-C}_3\text{H}_5)\}]$ **1** und $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-cyclo-C}_2\text{H}_4\text{C}=\text{CPh}_2\}]$ **2** sind

aufgrund des größeren sterischen Anspruches der Carbonylsubstituenten die Winkel $C11-Ni-(\eta^2-C21-C22)_{Centroid}$ verglichen mit den Winkeln $C11-Ni-(\eta^2-C21-C22)_{Centroid}$ leicht aufgeweitet. In allen drei Verbindungen endet die Isomerisierung der entsprechenden Cyclopropylderivate in *trans*-konfigurierten α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen. Während die Reste der Olefinliganden in **1** und **2** zwischen 19.566° und 35.328° aus der Ebene der C=C-Doppelbindung herausgedreht sind, weisen die Methyl- und Carbonylgruppen von **3** und **4** mit Torsionswinkeln (C20-C21-C22-C23) von $177.1(3)^\circ$ und $172.4(2)^\circ$ eine annähernd koplanare Anordnung auf. Abgesehen von einer deutlichen Aufweitung der Ni-C22-Bindungslänge um durchschnittlich 0.44 \AA stimmen die Abstände Ni-C1, Ni-C11 und Ni-C21 mit denen der literaturbekannten Verbindung $[Ni(iPr_2Im)_2(\eta^2-(CH_3)_2C=C=CHC(O)CH_3)]$ überein.^[192]

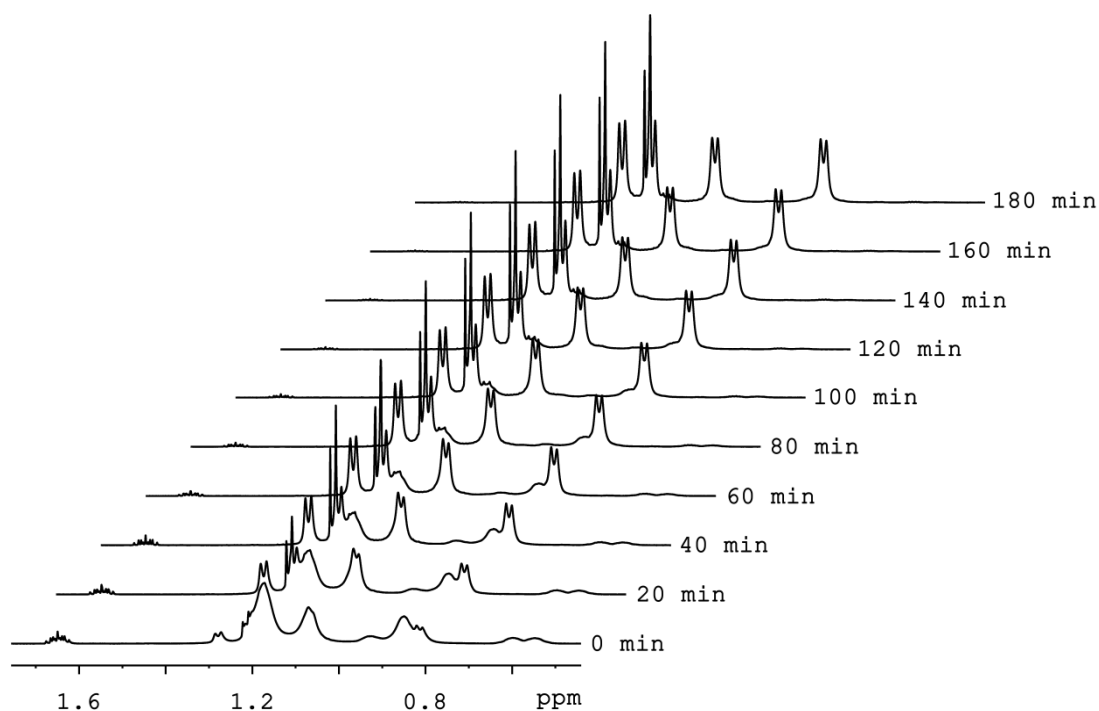
Setzt man $[Ni_2(iPr_2Im)_4(COD)]$ **A** mit stöchiometrischen Mengen an Cyclopropylphenylketon bei Temperaturen zwischen -78°C und Raumtemperatur um, kann anstelle des entsprechenden Isomerisierungsproduktes das $\eta^2-(C=O)$ -Koordinationsprodukt $[Ni(iPr_2Im)_2\{\eta^2-(Ph)(cyclo-C_3H_5)C=O\}]$ **6** in 87 %-iger Ausbeute isoliert werden. Allerdings ist es durch Erwärmen einer gelösten Probe von Verbindung **6** auf 90°C möglich eine quantitative Isomerisierung von **6** zu $[Ni(iPr_2Im)_2\{\eta^2-CH_3CH=CHC(O)Ph\}]$ **7** zu erreichen, wobei die Koordination der α,β -ungesättigten Carbonylverbindung wie auch schon bei **3**, **4** und **5** über die C=C-Doppelbindung erfolgt (vgl. Schema 18).



Schema 18: Stöchiometrische Reaktion von $[Ni_2(iPr_2Im)_4(COD)]$ **A** mit Cyclopropylphenylketon unter Bildung von $[Ni(iPr_2Im)_2\{\eta^2-(Ph)(cyclo-C_3H_5)C=O\}]$ **6** und Isomerisierung zu $[Ni(iPr_2Im)_2\{\eta^2-CH_3CH=CHC(O)Ph\}]$ **7**

Beide Verbindungen wurden 1H -, $^{13}C\{^1H\}$ -NMR- als auch IR-Spektroskopisch charakterisiert. Darüber hinaus konnte die chemische Zusammensetzung beider Komplex mittels Elementaranalyse nachgewiesen werden. In dem 1H -NMR-Spektrum von **6** lassen sich für die

Protonen der *iso*-Propylgruppen beider NHC-Liganden vier Dubletts mit Kopplungskonstanten von $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz im Bereich zwischen 0.83 bis 1.13 ppm sowie zwei Septetts bei 5.57 und 5.75 ppm detektieren. Für die Rückgratprotonen können zwei Singuletts bei 6.27 und 6.41 ppm beobachtet werden. Die Wasserstoffatome des Cyclopropylrestes sind als Spinsystem höherer Ordnung zwischen 0.65 und 1.87 ppm zu erkennen. In dem $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden neben einer signifikanten Hochfeldverschiebung des Carbonyl-Kohlenstoffatoms (79.7 ppm) bedingt durch die η^2 -(C=O)-Koordination zwei charakteristische Resonanzen für die NHC-Carbenkohlenstoffatome bei 195.6 und 196.4 ppm beobachtet. Um die Umlagerung von **6** zu **7** mechanistisch genauer zu untersuchen wurde der Verlauf der Isomerisierung bei 90 °C NMR-spektroskopisch verfolgt. Da intermediär auftretende C-H-Aktivierungsprodukte prinzipiell nicht ausgeschlossen werden können, wurde alle 10 Minuten ein Protonenspektrum in einem Bereich von -45 bis 15 ppm aufgenommen, bis die Reaktion nach 180 Minuten vollständig ist. In Abbildung 7 sind Ausschnitte der entsprechenden Protonen-NMR-Spektren zu unterschiedlichen Zeiten der Reaktion dargestellt.



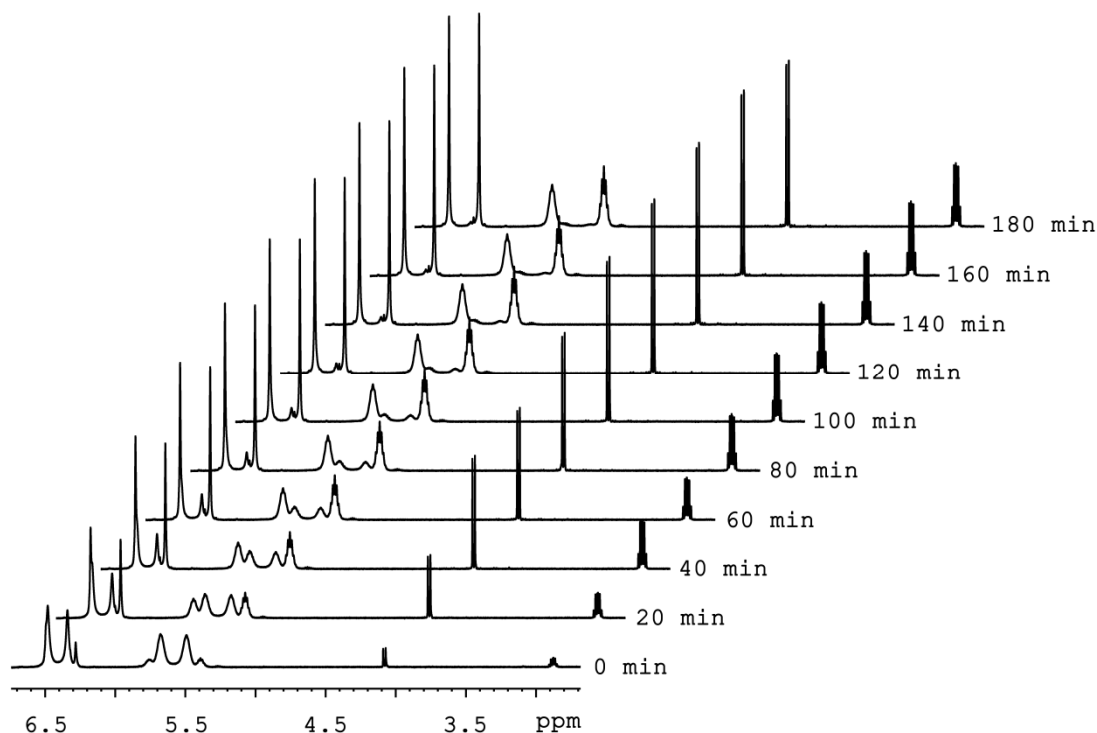


Abbildung 7: ^1H -NMR-Zeitverlaufs-Experiment der Isomerisierung von $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-(Ph)(cyclo-C}_3\text{H}_5)\text{C=O}\}]$ **6** zu $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-CH}_3\text{CH=CHC(O)Ph}\}]$ **7** gemessen alle 20 Minuten bei 90 °C in Toluol- d_8 . Oben: Ausschnitte der Spektren zwischen 0.45 und 1.75 ppm. Unten: Ausschnitte der Spektren zwischen 2.15 und 6.75 ppm.

Bereits nach der ersten Messung kann neben mehreren breiten Resonanzen aller Methylgruppen der Ausgangsverbindung zwischen 0.47 bis 1.36 ppm die Ausbildung der beiden olefinischen Protonensignale des Produktes bei 2.88 und 4.08 ppm beobachtet werden. Im Laufe der Reaktion nimmt die Intensität dieser Signale stetig zu, während die charakteristische Resonanz des Wasserstoffatoms des Cyclopropylrestes in α -Position zur Carbonylfunktion bei 1.65 ppm im selben Maße abnimmt. Das gleiche Verhalten ist für die Methinprotonen der *iso*-Propylreste als auch für die Rückgratprotonen zu beobachten, wobei die Signalsätze beider Verbindungen überlagern. Durch Integration der CH-Resonanzen bei 1.65 ppm (**7**) und 4.08 ppm (**6**) gegen die Anzahl an Gesamtprotonen wurde für die Isomerisierung von $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-(Ph)(cyclo-C}_3\text{H}_5)\text{C=O}\}]$ **6** zu $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-CH}_3\text{CH=CHC(O)Ph}\}]$ **7** ein Umsatz-Reaktionszeit-Diagramm erstellt (vgl. Abbildung 8).

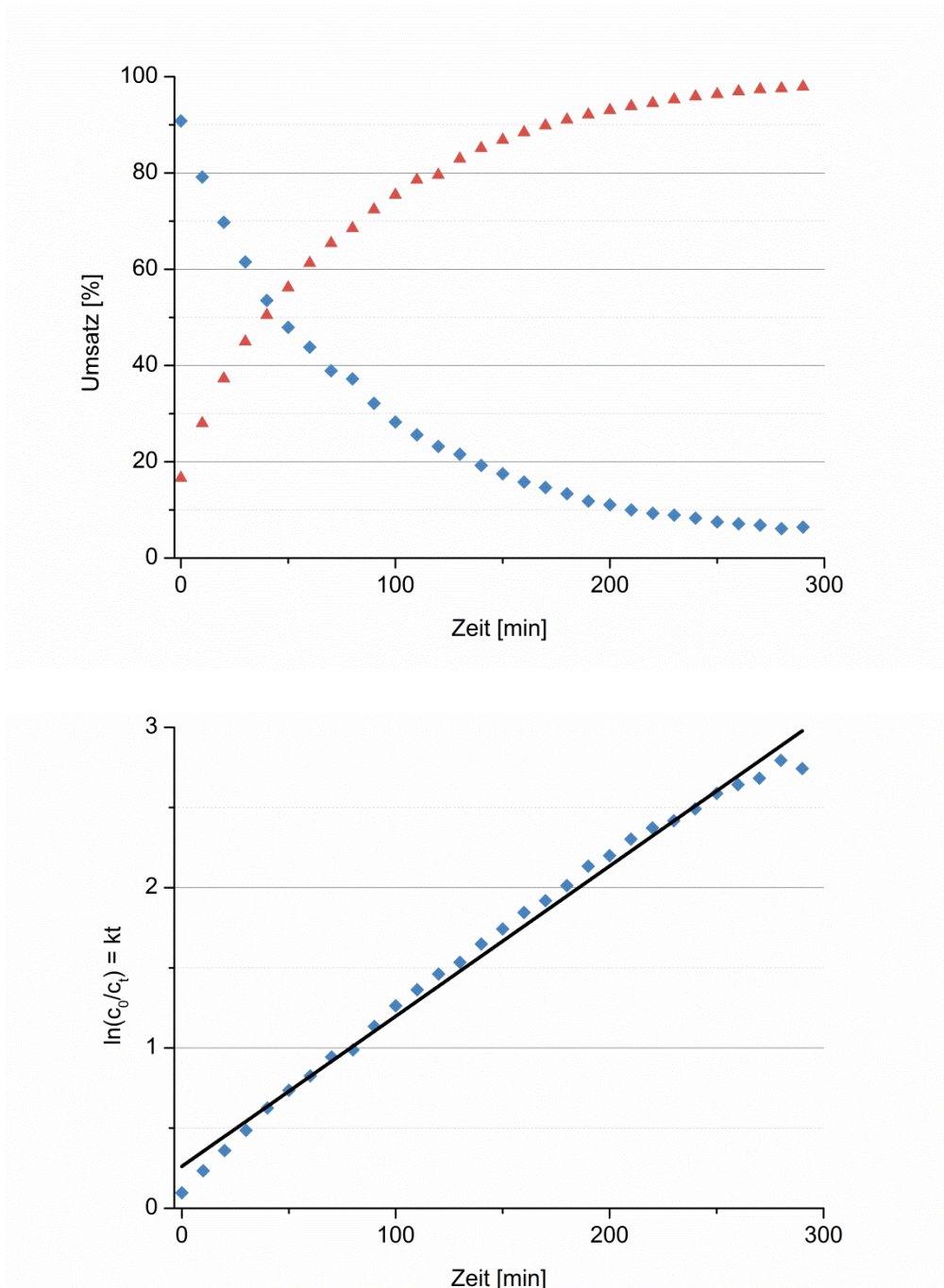


Abbildung 8: Oben: Umsatz-Reaktionszeit-Diagramm für die Isomerisierung von $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-}(\text{Ph})(\text{cyclo-C}_3\text{H}_5)\text{C}=\text{O}\}]$ **6** (blaue Rauten) zu $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-CH}_3\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{Ph}\}]$ **7** (rote Dreiecke). Unten: Auftragung von $\ln(c_0 / c_t)$ gegen die Zeit mit linearer Regression ($\ln(c_0 / c_t) = 0.0094 \cdot t + 0.261$).

In der logarithmischen Auftragung des Quotienten c_0 / c_t von Verbindung **6** gegen die Zeit wird eine Gerade erhalten, deren Verlauf in Übereinstimmung mit einer intramolekularen Isomerisierung für ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung steht. Durch lineare Regression lässt sich die Geschwindigkeitskonstante zu $k = 1.57 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ mit einer zugehörigen Halbwertszeit von $\tau_{1/2} = 73.7 \text{ min}$ (bei $90 \text{ }^\circ\text{C}$) bestimmen.

Da in den bei Raumtemperatur gemessenen ^1H -NMR-Spektren von $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-CH}_3\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{Ph}\}]$ **7** für die Protonen der NHC-Liganden aufgrund der eingeschränkten Rotation nur stark verbreiterte Resonanzen detektierbar sind, wurden in einem Bereich von 90 °C bis -80 °C in Schritten von 10 °C Hoch- beziehungsweise Tieftemperatur- ^1H -NMR-Experimente durchgeführt (vgl. Abbildung 9 und Abbildung 10).

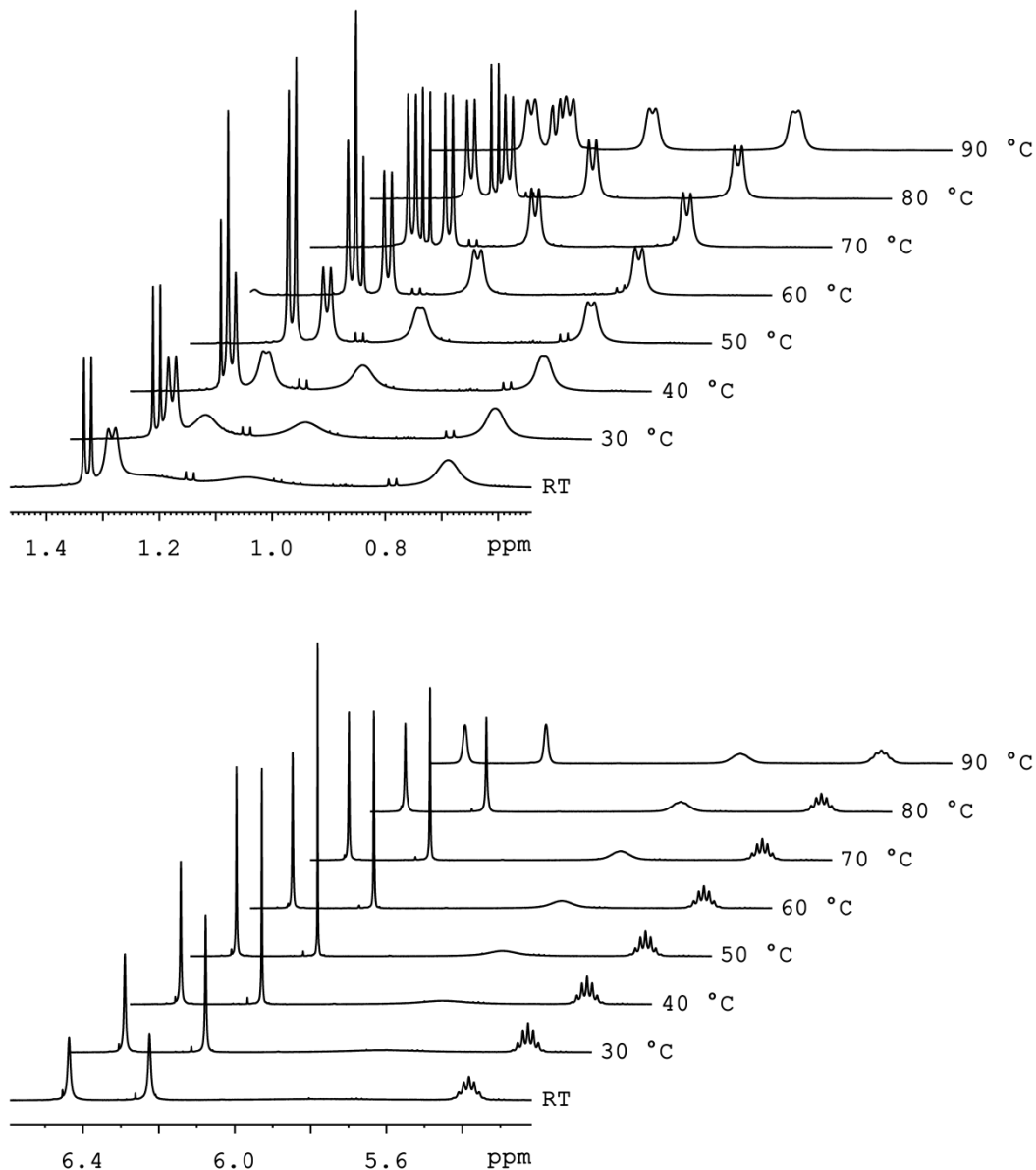
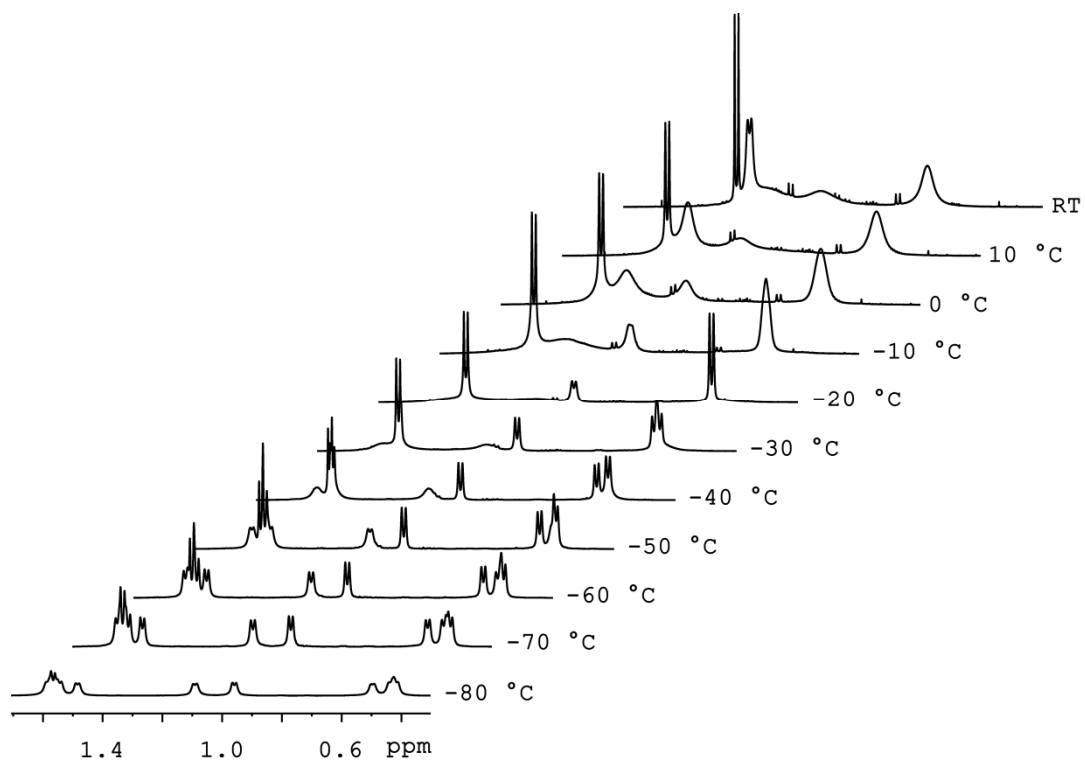


Abbildung 9: Hochtemperatur- ^1H -NMR-Spektren von $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-CH}_3\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{Ph}\}]$ **7** gemessen in Toluol- d_8 zwischen Raumtemperatur und 90 °C. Oben: Ausschnitte der Spektren zwischen 0.50 und 1.50 ppm. Unten: Ausschnitte der Spektren zwischen 5.20 und 6.60 ppm.

Neben dem bereits bei Raumtemperatur scharfen Dublett der CH₃-Gruppe des η^2 -koordinierenden Liganden lassen sich beim Erwärmen einer Probe von **7** in Toluol-*d*₈ zwischen 60 °C und 80 °C vier Dubletts für die Methylgruppen der *iso*-Propylreste der NHC-Liganden beobachten. Des Weiteren ist neben dem Septett bei 5.40 ppm ein zweites deutliches Signal bei 5.78 ppm für die Methinprotonen der *iso*-Propylreste zu erkennen. Durch Abkühlen der Probe lässt sich die Rotation der *iso*-Propylgruppen sowie der NHC-Liganden soweit einschränken, dass ab einer Temperatur von -60 °C für jede Methylgruppe, jedes Methin- und jedes Rückgratproton eine eigene Resonanz detektiert werden kann.



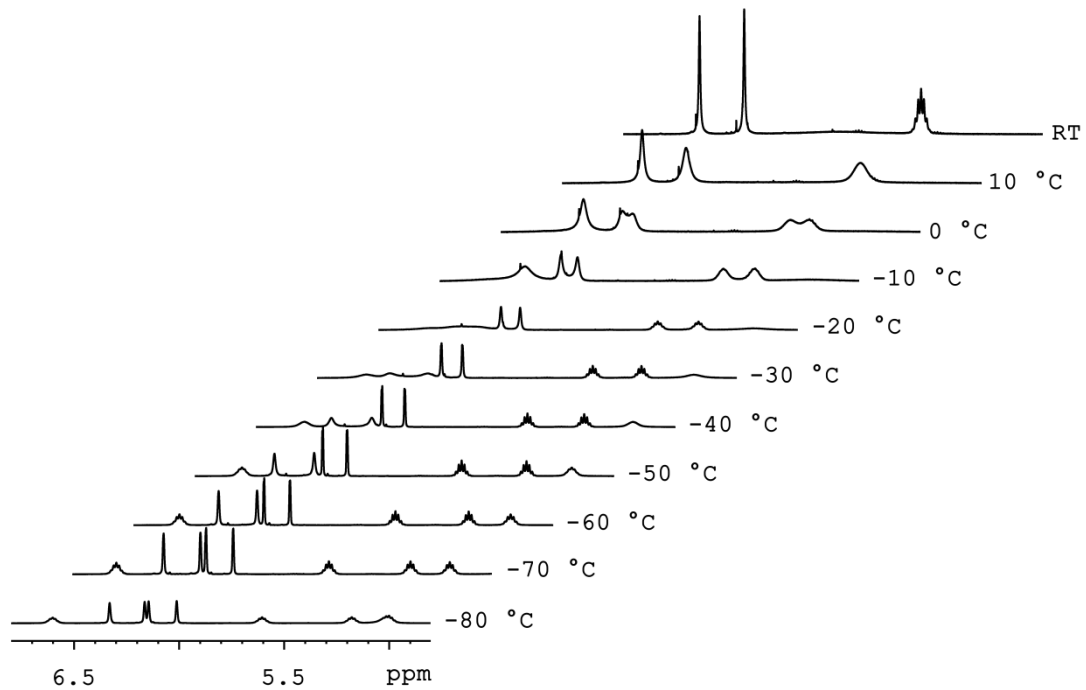


Abbildung 10: Tieftemperatur- $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-CH}_3\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{Ph}\}]$ **7** gemessen in $\text{Toluol-}d_8$ zwischen Raumtemperatur und $-80\text{ }^\circ\text{C}$. Oben: Ausschnitte der Spektren zwischen 0.50 und 1.70 ppm. Unten: Ausschnitte der Spektren zwischen 4.8 und 6.80 ppm.

Durch Abkühlen gesättigter Toluollösungen von **6** und **7** auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ konnten nach mehreren Wochen zu Strukturanalyse geeignete Einkristalle beider Verbindungen erhalten werden. In Abbildung 11 sind die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalysen dargestellt.

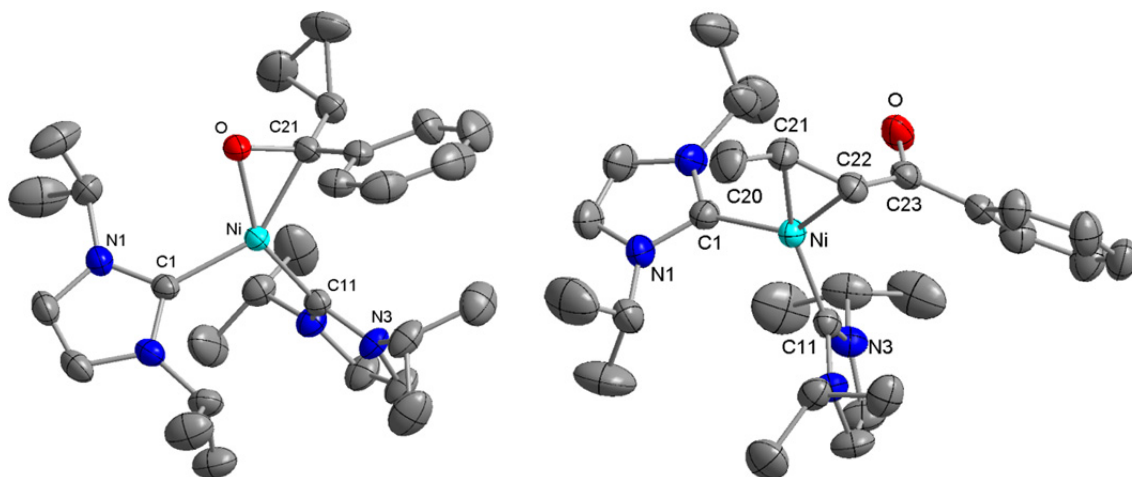
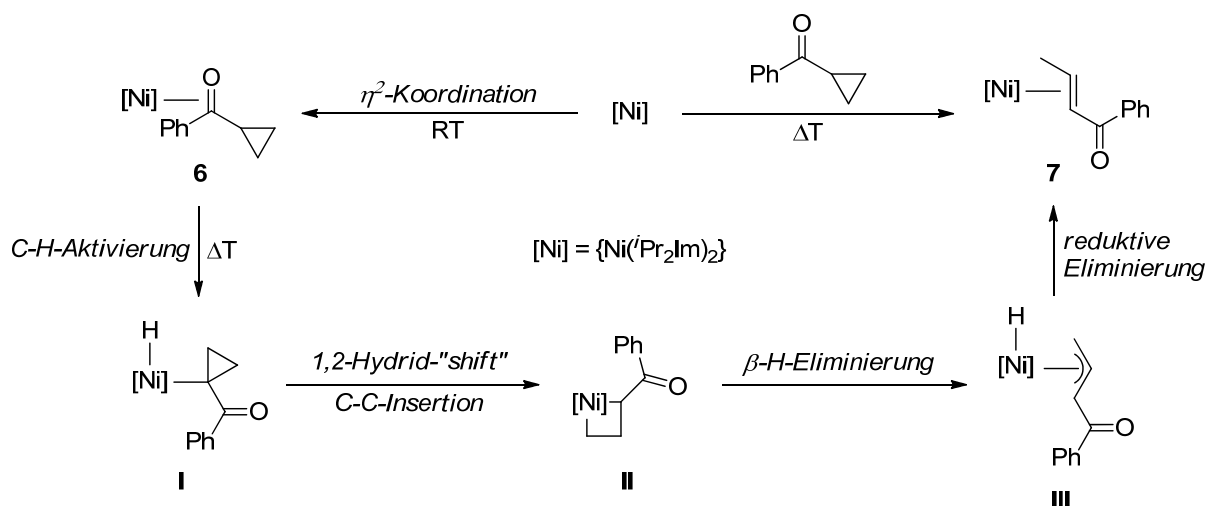


Abbildung 11: Molekülstrukturen von $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-(Ph)(cyclo-C}_3\text{H}_5)\text{C=O}\}]$ **6** (links) und $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-CH}_3\text{CH=CHC(O)Ph}\}]$ **7** (rechts) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-(Ph)(cyclo-C}_3\text{H}_5)\text{C=O}\}]$ **6** (links): Ni-C1 1.941(2), Ni-C11 1.877(2), Ni-C21 1.939(2), Ni-O 1.8762(15), C21-O 1.346(2), C1-Ni-C11 105.29(9), C1-Ni-($\eta^2\text{-C21-O}$)_{Centroid} 123.689(59), C11-Ni-($\eta^2\text{-C21-O}$)_{Centroid} 130.896(66), C1-Ni-O 102.71(8), C11-Ni-C21 110.72(9), C21-Ni-O 41.28(7). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-CH}_3\text{CH=CHC(O)Ph}\}]$ **7** (rechts): Ni-C1 1.882(2), Ni-C11 1.922(2), Ni-C21 1.973(2), Ni-C22 2.009(2), C21-C22 1.431(3), C1-Ni-C11 105.28(9), C1-Ni-($\eta^2\text{-C21-C22}$)_{Centroid} 117.834(58), C11-Ni-($\eta^2\text{-C21-C22}$)_{Centroid} 136.502(55), C1-Ni-C21 96.73(9), C11-Ni-C22 116.21(8), C21-Ni-C22 42.11(9), C20-C21-C22-C23 174.368(214).

Beide Komplexe weisen eine verzerrt pseudo trigonal-planare Anordnung der Liganden um das zentrale Nickelatom auf. Die Bindungslängen C21-O (1.346(2) Å), Ni-O (1.8762(15) Å) und Ni-C21 (1.939(2) Å) in Verbindung **6** stehen im Einklang mit den beobachteten Werten der literaturbekannten Verbindung $[\text{Ni}(\text{Et}_3\text{P})_2\{\eta^2\text{-(Ph)}_2\text{C=O}\}]$.^[193-195] Abgesehen davon stimmen alle strukturellen Parameter von **6** und **7** mit den bereits ausführlich diskutierten Bindungslängen und -Winkeln von $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-H}_2\text{C=C(Ph)(cyclo-C}_3\text{H}_5)\}]$ **1**, $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-cyclo-C}_2\text{H}_4\text{C=C(Ph)}_2\}]$ **2**, $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-cyclo-C}_3\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{N}\}]$ **8**, $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-CH}_3\text{CH=CHC(O)H}\}]$ **3**, $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-CH}_3\text{CH=CHC(O)CH}_3\}]$ **4** und $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-CH}_3\text{CH=CHC(O)-cyclo-C}_3\text{H}_5\}]$ **5** überein.

Obwohl in dem ¹H-NMR-Zeitverlaufs-Experiment der Isomerisierung von $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-(Ph)(cyclo-C}_3\text{H}_5)\text{C=O}\}]$ **6** zu $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-CH}_3\text{CH=CHC(O)Ph}\}]$ **7** (vgl. Abbildung 7) keinerlei Intermediate detektierbar waren, lässt sich in Anlehnung an ähnliche literaturbekannte Komplexe ein plausibler Mechanismus für die Bildung von **7** postulieren (vgl. Schema 19).^[171, 196-201]

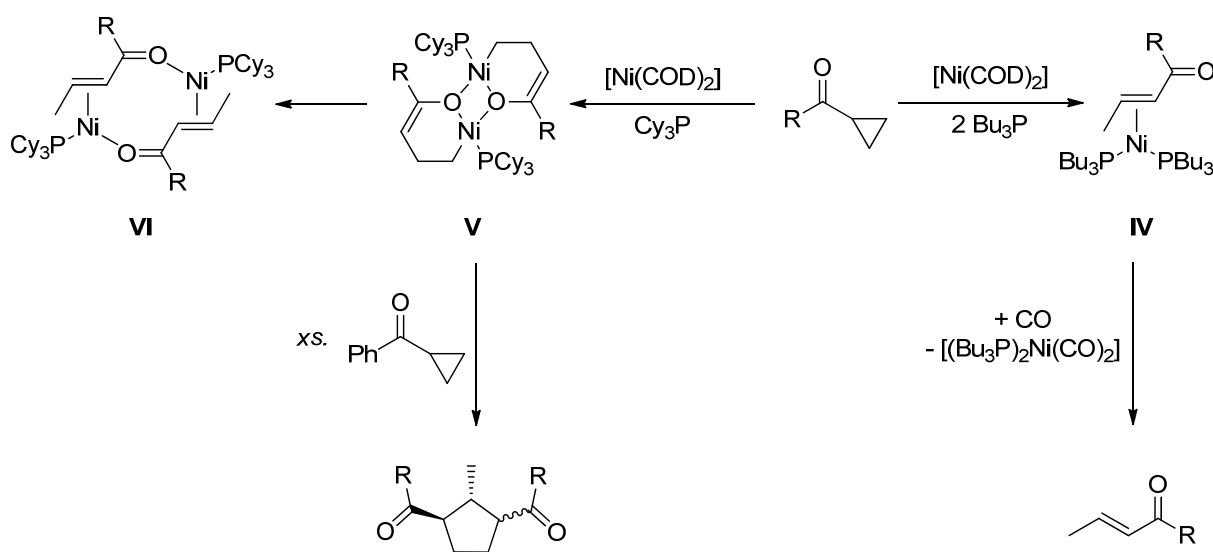


Schema 19: Postulierter Reaktionsmechanismus der Isomerisierung von $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-(Ph)(cyclo-C}_3\text{H}_5\text{)C=O}\}]$ **6** zu $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-CH}_3\text{CH=CHC(O)Ph}\}]$ **7**. $[\text{Ni}]$ entspricht dem Bis-Carben-Nickel(0)-Komplexfragment $\{\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\}$.

Nach Umsetzung von $[\text{Ni}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** mit zwei Äquivalenten Cyclopropylphenylketon kann bei Raumtemperatur das $\eta^2\text{-(C=O)}$ -Koordinationsprodukt $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-(Ph)(cyclo-C}_3\text{H}_5\text{)C=O}\}]$ **6** isoliert werden. Aufgrund der Präkoordination des Substrates ist zunächst eine C-H-Aktivierung in α -Position zur Carbonylfunktion denkbar (Intermediat **I**). Anschließend könnte begleitet von einem 1,2-Hydrid „shift“ die Insertion des Bis-Carben-Nickel(0)-Komplexfragmentes in eine der C-C-Bindungen des Cyclopropanrestes unter Bildung des Metallacyclobutan-Derivates **II** stattfinden. Durch β -H-Eliminierung wäre nach Bildung des Hydrido-Allyl-Komplexes **III** eine reductive Eliminierung aus dieser 18-Valenzelektronen-Spezies zu $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-CH}_3\text{CH=CHC(O)Ph}\}]$ **7** vorstellbar. Der vorgeschlagene intramolekulare Reaktionsmechanismus steht im Einklang mit dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung (vgl. Abbildung 8).

In Versuchen die Isomerisierung katalytisch nutzbar zu machen war es allerdings nur möglich neben den eingesetzten Cyclopropyl-substituierten Carbonylverbindungen die entsprechenden $\eta^2\text{-(C=C)}$ -Koordinationsverbindungen **3**, **4**, **5** und **7** nachzuweisen. Vermutlich wird aufgrund der guten π -Rückbindung des $\{\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\}$ -Komplexfragmentes in das antibindende π^* -Orbital der η^2 -koordinierenden α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen die Dissoziation des Substrates und so eine katalytische Transformation unterbunden.

Ähnliche Beobachtungen machte die Arbeitsgruppe um Ogoshi bei Umsetzungen von *in situ* generierten Bis-Phosphan-Nickel(0)-Komplexfragmenten mit Cyclopropylketonen. Unter Verwendung von Tri-*n*-butylphosphan als Ligand konnten sie ausschließlich die zu **3**, **4**, **5** und **7** analogen Komplexen (**IV**) isolieren, wobei auch hier die Isomerisierungen aufgrund der guten π -Rückbindung katalytisch nicht nutzbar gemacht werden konnten. Durch Zugabe von Kohlenstoffmonoxid war es ihnen jedoch möglich die η^2 -koordinierenden α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen unter Bildung von $[\text{Ni}(\text{Bu}_3\text{P})_2(\text{CO})_2]$ freizusetzen (vgl. Schema 20).

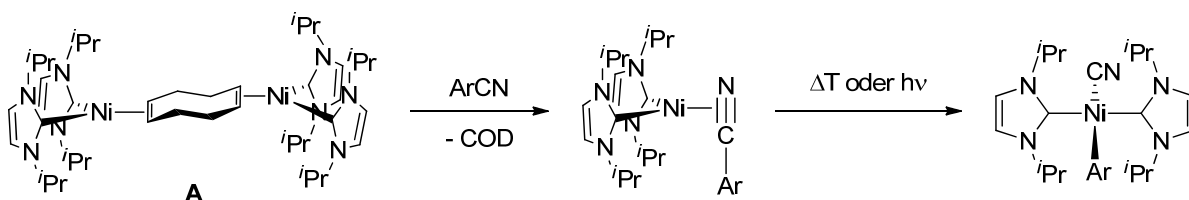


Schema 20: Von Ogoshi *et al.* dargestellte mono- und dinukleare Komplexe **VI**, **V** und **VI** sowie die Synthese α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen und Cyclopentanderivaten.^[196, 198-199]

Während die Verwendung von Tri-*n*-butylphosphan als Ligand zur Ausbildung mononuklearer Komplexe führt, lassen sich mit Tricyclohexylphosphan dinukleare Komplexe (vgl. **V** und **VI** Schema 20) isolieren. Die Tricyclohexylphosphan-substituierte Nickelverbindung konnte darüber hinaus in der katalytischen Cycloaddition der Cyclopropyl-substituierten Ketone genutzt werden.^[196, 198-199] Diese Ergebnisse veranschaulichen wie sensibel die Reaktivität von der Stöchiometrie und den sterischen als auch elektronischen Eigenschaften der eingesetzten Liganden abhängt.

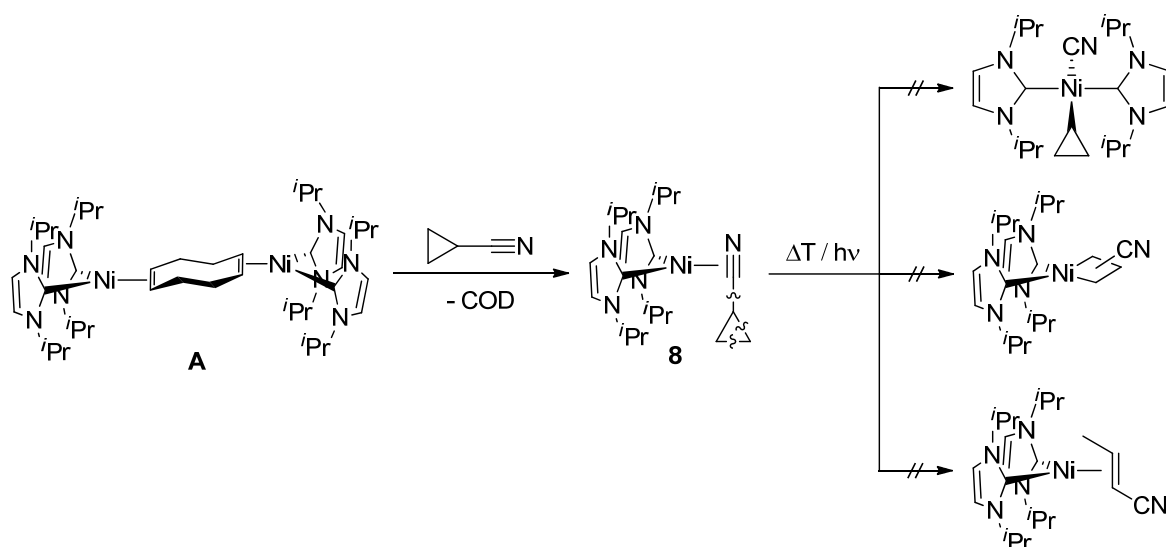
In Vorarbeiten des Arbeitskreises konnte gezeigt werden, dass sich der dinukleare Nickelkomplex $[\text{Ni}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** in stöchiometrischen Reaktionen hervorragend zur

C-CN-Bindungsaktivierung organischer Arylnitrile eignet. Dabei konnten durch Umsetzungen von **A** mit Ar-CN (Ar = Ph, *para*-Tol, 4-CF₃C₆H₄, 2,4-(MeO)₂C₆H₃, 2-C₄H₃O, 2-C₅H₄N) Komplexe des Typs *trans*-[Ni(^{*i*}Pr₂Im)₂(Ar)(CN)] isoliert werden, wobei **A** eine hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen aufweist (vgl. Schema 21).^[156, 202]



Schema 21: [Ni₂(^{*i*}Pr₂Im)₄(COD)] **A** basierte C-CN-Bindungsaktivierung aromatischer Nitrile unter Bildung von Komplexen des Typs *trans*-[(^{*i*}Pr₂Im)₂Ni(CN)(Ar)].^[156, 202]

In diesem Zusammenhang sollte die Reaktivität von [Ni₂(^{*i*}Pr₂Im)₄(COD)] **A** gegenüber Cyclopropylcarbonitril untersucht werden, da in diesem Fall bis zu drei unterschiedliche Reaktionsprodukte denkbar wären. Je nach Selektivität von **A** wäre zum einen eine C-CN-Bindungsaktivierung und zum anderen die Aktivierung einer C-C-Bindung des Cyclopropanrings unter Bildung eines Metallacyclobutanderivates oder eines zu **3**, **4**, **5** und **7** analogen Isomerisierungsproduktes möglich. Allerdings kann nach Umsetzung von **A** mit zwei Äquivalenten Cyclopropylcarbonitril ausschließlich das η^2 -(C≡N)-Koordinationsprodukt [Ni(^{*i*}Pr₂Im)₂(η^2 -cyclo-C₃H₅-C≡N)] **8** isoliert werden. Sowohl die Bestrahlung (Breitband-UV) als auch das Erhitzen von **8** führt zur Zersetzung der Probe oder zu Produktgemischen, welche im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter aufgetrennt und charakterisiert werden konnten (vgl. Schema 22).

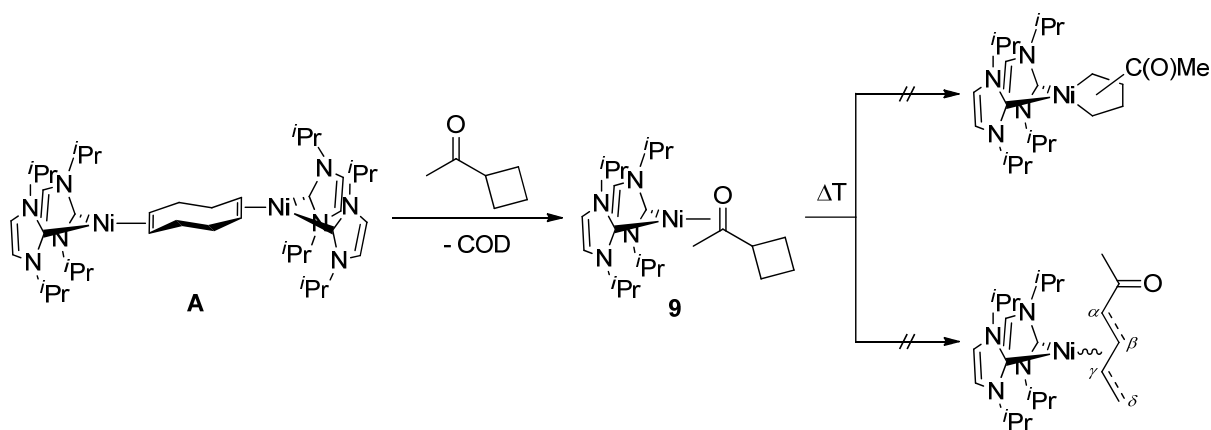


Schema 22: Stöchiometrische Reaktion von $[\text{Ni}_2(i\text{-Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** mit Cyclopropylcarbonitril unter Bildung von $[\text{Ni}(i\text{-Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-cyclo-C}_3\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{N})]$ **8**.

Verbindung **8** wurde anhand von ^1H -, ^{13}C -NMR- sowie IR-spektroskopischen Untersuchungen charakterisiert. Das ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Ni}(i\text{-Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-cyclo-C}_3\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{N})]$ **8** weist neben drei Multipletts zwischen 0.70 bis 0.77 ppm, 1.06 bis 1.16 ppm und 2.08 bis 2.16 ppm für die fünf Cyclopropylprotonen einen doppelten Signalsatz für beide Carbenliganden auf. Für die *iso*-Propylreste lassen sich zwei Dubletts bei 1.10 und 1.13 ppm sowie zwei Septetts bei 5.51 und 5.53 ppm detektieren. Die Resonanzen der Rückgratprotonen können als Singulets bei 6.47 und 6.53 ppm beobachtet werden. Verglichen mit freiem Cyclopropylcarbonitril ($\delta_{\text{CN}} = 122.2$ ppm) kann dem Nitril-Kohlenstoffatom das signifikant tieffeldverschobene Signal bei einer chemischen Verschiebung von 173.1 ppm zugeordnet werden. Dies stimmt mit den für $[\text{Ni}(i\text{-Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{N})]$ ($\delta_{\text{CN}} = 171.6$ ppm) und $[\text{Ni}(i\text{-Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-NCC}_4\text{H}_8\text{C}\equiv\text{N})]$ ($\delta_{\text{CN}} = 169.1$ ppm) publizierten Daten überein.^[156] Ebenso lässt sich im IR-Spektrum eine deutliche Verschiebung der CN-Streckschwingung von $\nu_{\text{CN},\text{str}} = 2236$ cm^{-1} (Cyclopropylcarbonitril) zu niedrigerer Wellenzahl $\nu_{\text{CN},\text{str}} = 1736$ cm^{-1} (**8**) beobachten.

Um die beobachtete Reaktivität von $[\text{Ni}_2(i\text{-Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** gegenüber Cyclopropylsubstituierten Ketonen auf weniger gespannte Ringsysteme zu übertragen wurde **A** mit zwei Äquivalenten Cyclobutylmethylketon in einem Temperaturfenster zwischen -78 °C und 80 °C umgesetzt. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen lässt sich allerdings ausschließlich das η^2 -(C=O)-Koordinationsprodukt $[\text{Ni}(i\text{-Pr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-(CH}_3\text{)(cyclo-C}_4\text{H}_7\text{)C=O}\}]$ **9** in mäßig bis guten Ausbeuten isolieren. Auch beim Erhitzen einer NMR-Probe der isolierten Verbindung

in C_6D_6 auf $80\text{ }^\circ\text{C}$ konnte weder die Insertion des Bis-Carben-Nickel(0)-Komplexfragmentes in eine der C-C-Bindungen des Cyclobutylrestes noch eine Isomerisierung des Cyclobutylderivates zu einer η^2 -(C=C)-koordinierenden α,β -, β,γ - oder γ,δ -ungesättigten Carbonylverbindung beobachtet werden (vgl. Schema 23).



Schema 23: Stöchiometrische Reaktion von $[Ni_2(iPr_2Im)_4(COD)]$ **A** mit Cyclobutylmethylketon unter Bildung von $[Ni(iPr_2Im)_2\{\eta^2-(CH_3)(cyclo-C_4H_7)C=O\}]$ **9**

Verbindung **9** wurde anhand 1H , $^{13}C\{^1H\}$ -NMR- als auch IR-spektroskopischen Daten charakterisiert. Die chemische Zusammensetzung von **9** konnte darüber hinaus mittels Elementaranalyse bestätigt werden. Aufgrund der unterschiedlichen chemischen Umgebungen und der unsymmetrischen Koordination sind in den 1H -NMR-Spektren für beide NHC-Carben-Liganden vier Dubletts in einem Bereich von 1.03 bis 1.14 ppm ($iPr-CH_3$), zwei Septetts bei 5.75 und 5.77 ppm ($iPr-CH$) sowie zwei Singulets für die Rückgratprotonen bei 6.34 und 6.41 ppm zu beobachten. Neben einem Singulett bei 1.71 ppm für die Methylgruppe des Cyclobutylmethylketons lassen sich insgesamt fünf Multipletts zwischen 2.02 und 2.91 ppm für die Protonen des Cyclobutylringes detektieren. Diese signifikante Verschiebung zu tieferem Feld im Vergleich zu den Resonanzen der Cyclopropylprotonen von **2**, **8**, **5** und **6** kann auf den eher σ -antiaromatischen Charakter von Cyclobutan zurückgeführt werden, während die Wasserstoffatome von Cyclopropan durch einen zu aromatischen Verbindungen ähnlichen Ringstromeffekt abgeschirmt werden.^[186] Die Signale der NHC-Carben-Kohlenstoffatome weisen in den $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren eine charakteristische Verschiebung von 196.3 ppm auf, während die Resonanz des

Carbonylkohlenstoffatoms bei 80.1 ppm ähnlich hochfeldverschoben ist wie in $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-(Ph)(cyclo-C}_3\text{H}_5)\underline{\text{C=O}}\}]$ **6**. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle von **6** konnten durch Abkühlen einer gesättigten Toluollösung auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ nach mehreren Wochen erhalten werden. Das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse ist in Abbildung 12 dargestellt und bestätigt die $\eta^2\text{-(C=O)}$ -Koordination.

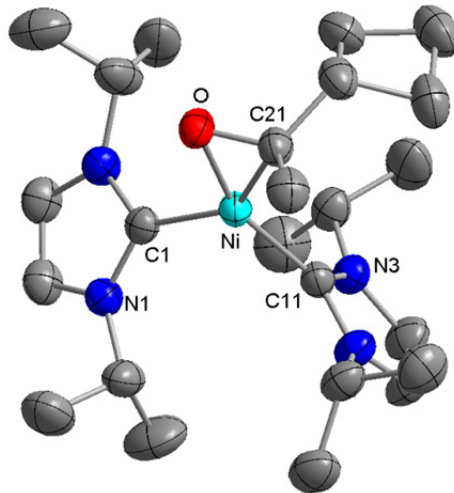
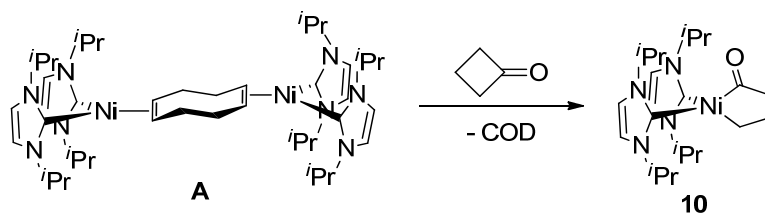


Abbildung 12: Molekülstruktur von $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-(CH}_3\text{)(cyclo-C}_4\text{H}_7)\underline{\text{C=O}}\}]$ **9** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni-C1 1.945(2), Ni-C11 1.896(2), Ni-C21 1.947(2), Ni-O 1.8790(16), C21-O 1.345(2), C1-Ni-C11 102.16(9), C1-Ni-($\eta^2\text{-C21-O}$)_{Centroid} 124.713(66), C11-Ni-($\eta^2\text{-C21-O}$)_{Centroid} 132.992(68), C1-Ni-O 103.78(8), C11-Ni-C21 112.84(10), C21-Ni-O 41.12(8).

Verbindung **9** weist ebenfalls eine pseudo trigonal-planare Koordination auf, wobei sämtliche Bindungslängen und -Winkel mit denen der isostrukturellen Verbindung **6** übereinstimmen.

Da die Isomerisierung der Cyclopropyl-substituierten Carbonylverbindungen zu η^2 -(C=C)-koordinierenden Michaelssystemen über die intermediäre η^2 -(C=O)-Koordination der Substrate verläuft, wurde im Folgenden versucht, die Umlagerung auf weniger gespannte cyclische Ketone zu übertragen. Wird $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** in stöchiometrischen Reaktionen mit Cyclobutanon umgesetzt, kann anstelle der Isomerisierung des Substrates die Insertion des $\{\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\}$ -Komplexfragments in die C-C-Bindung in α -Position zur Carbonylfunktion unter Bildung von $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\{\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{C}(\text{O})\}]$ **10** beobachtet werden (vgl. Schema 24). Verbindung **10** stellt dabei ein mögliches Intermediat von Übergangsmetall-katalysierten Ringkontraktionen beziehungsweise Ringerweiterungs-Reaktionen von Cyclobutanonderivaten dar. Murakami und Ito berichteten unter anderem von der katalytischen Decarbonylierung derartiger Verbindungen zu Cyclopropanderivaten an $[\text{Rh}(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Cl}]$.^[203-204] Des Weiteren lassen sich durch Insertion von Alkinen in die C-C-Bindung in α -Position zur Carbonylfunktion Phenol-, Cyclohexenon- sowie partiell hydrierte Pyridinderivate synthetisieren.^[205-208] Wird Cyclobutanon mit 4-Octin, Diphenylacetylen, Phenylacetylen oder 4-*tert*-Butylphenylacetylen in Anwesenheit von 1 mol-% $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** zur Reaktion gebracht, können in allen Fällen selbst nach mehrstündigem Erhitzen der Proben auf 90 °C ausschließlich die eingesetzten Edukte nachgewiesen werden. Auch das Erhitzen oder die photochemische Behandlung (Breitband-UV) einer gelösten Probe von $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\{\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{C}(\text{O})\}]$ **10** führt nicht zur Ringkontraktion beziehungsweise zur Extrusion von Kohlenstoffmonoxid.



Schema 24: Stöchiometrische Reaktion von $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** mit Cyclobutanon unter Bildung von $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\{\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{C}(\text{O})\}]$ **10**

Verbindung **10** wurde ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und IR-spektroskopisch charakterisiert. Darüber hinaus konnte die chemische Zusammensetzung von **10** mittels Elementaranalyse bestätigt werden. Neben vier Dubletts zwischen 0.80 und 1.40 ppm sowie zwei Septetts bei 5.30 und

5.51 ppm für die Protonen der *iso*-Propylgruppen der NHC-Liganden, können in den ^1H -NMR-Spektren zwei Resonanzen für die Rückgratprotonen bei 6.30 und 6.38 ppm detektiert werden. Für die Wasserstoffatome des aktivierten Cyclobutanons können zwei Triplets und ein Quintett zwischen 1.92 und 2.83 ppm beobachtet werden. In den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren sind zwei Resonanzen bei den charakteristischen chemischen Verschiebungen von 194.6 und 197.1 ppm für die NHC-Carben-Kohlenstoffatome zu erkennen. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle von **10** konnten durch Abkühlen einer gesättigten Toluollösung auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden. Das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse ist in Abbildung 13 dargestellt.

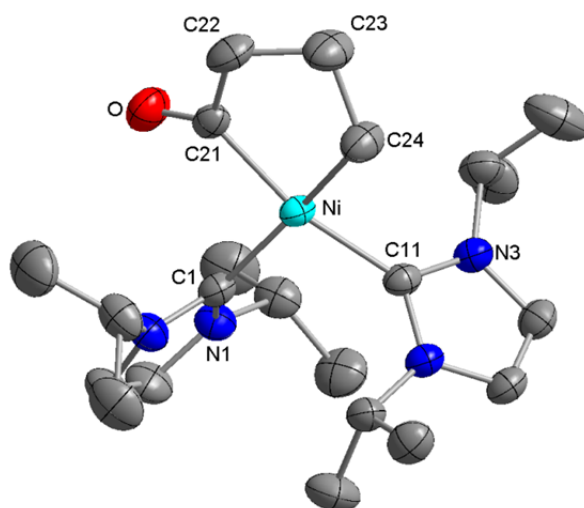
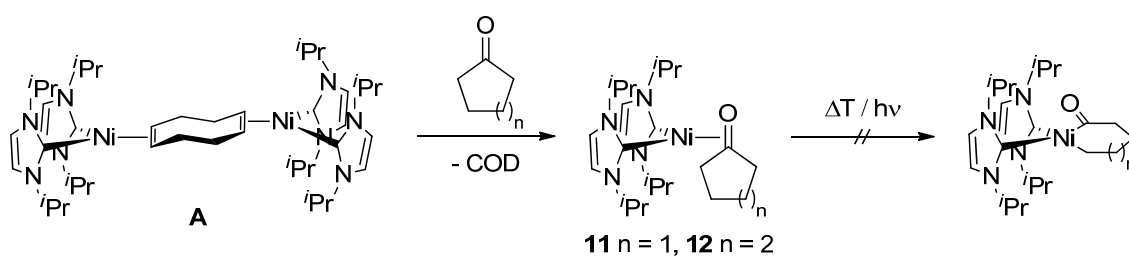


Abbildung 13: Molekülstruktur von $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{C}(\text{O})\}]$ **10** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni-C1 1.945(2), Ni-C11 1.9435(18), Ni-C21 1.9094(19), Ni-C24 1.956(2), C21-O 1.224(2), C1-Ni-C11 96.35(8), C1-Ni-C21 93.20(8), C21-Ni-C24 83.96(9), C24-Ni-C11 89.09(9), C22-C21-Ni-C24 5.889(174), C21-C22-C23-C24 37.081(281).

Mit einer Winkelsumme von 362.60° weist das Nickelzentrum eine verzerrt quadratisch-planare Koordination auf. Die Abstände Ni-C1 (1.945(2) Å) und Ni-C11 (1.9435(18) Å) sind vergleichbar mit denen der bisher diskutierten Strukturen. Die Bindungslänge Ni-C24 ist mit 1.956(2) Å etwas länger als der Abstand zwischen Nickelatom und Carbonyl-Kohlenstoffatom (Ni-C21 1.9094(19) Å). Während die Winkel C1-Ni-C21 und C11-Ni-C24 annähernd 90° betragen, ist der Winkel C21-Ni-C24 ($83.96(9)^\circ$) aufgrund des bidentaten Charakters deutlich kleiner. Das Metallacyclopentanon liegt in der sogenannten Briefumschlag-Konformation

(envelope) vor, wobei das Kohlenstoffatom C23 oberhalb der Ebene C22-C21-Ni-C24 (Torsionswinkel: $5.889(174)^\circ$) liegt. So beträgt der Winkel zwischen den Ebenen die zum einen durch die Atome C22, C23 und C24 und zum anderen durch C22, C21, Ni und C24 aufgespannt werden $32.962(191)^\circ$. Verbindung **10** stellt das erste strukturell charakterisierte Nickelacyclopentanon-Derivat dar.

Um zu überprüfen in wie weit sich $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** zur Aktivierung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen weniger gespannter cyclischer Ketone eignet wurde **A** mit je zwei Äquivalenten Cyclopentanon sowie Cyclohexanon umgesetzt. Dabei können in beiden Fällen die entsprechenden $\eta^2\text{-(C=O)}$ -Koordinationsprodukte $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-cyclo-C}_4\text{H}_8\text{C=O})]$ **11** und $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-cyclo-C}_5\text{H}_{10}\text{C=O})]$ **12** isoliert werden. Weder unter thermischen noch unter photochemischen Reaktionsbedingungen (Breitband-UV) konnte die Insertion des Bis-Carben-Nickel(0)-Komplexfragmentes in eine der C-C-Bindungen beobachtet werden (vgl. Schema 25).



Schema 25: Stöchiometrische Reaktion von $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** mit Cyclopentanon ($n = 1$) beziehungsweise Cyclohexanon ($n = 2$) unter Bildung der beiden Komplexe $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-cyclo-C}_4\text{H}_8\text{C=O})]$ **11** und $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-cyclo-C}_5\text{H}_{10}\text{C=O})]$ **12**.

Die chemischen Zusammensetzungen von **11** und **12** konnten mittels Elementaranalyse bestätigt werden. In den IR-Spektren der isolierten Verbindungen können keine C=O-Streckschwingungen in dem für nichtkoordinierende aliphatische Ketone charakteristischen Bereich von 1715 bis 1745 cm^{-1} detektiert werden.^[209-212] Durch die $\eta^2\text{-(C=O)}$ -Koordination verschiebt sich diese Bande zu niedrigen Wellenzahlen und kann nicht mehr eindeutig zugeordnet werden. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **11** und **12** lassen sich neben den Resonanzen der CH_2 -Gruppen der koordinierenden Ketone (1.64 bis 2.40 ppm) doppelte Signalsätze für die NMR-spektroskopisch inäquivalenten NHC-Liganden

detektieren. Die chemischen Verschiebungen der Protonen der NHC-Liganden beider Komplexe sind in Tabelle 1 gegenüberstellend aufgelistet und weichen kaum voneinander ab.

Verbindung	d, 12 H, ⁱ Pr-CH ₃	d, 12 H, ⁱ Pr-CH ₃	sept, 2 H, ⁱ Pr-CH
11	1.10	1.11	5.76
12	1.11	1.11	5.77

Verbindung	sept, 2 H, ⁱ Pr-CH	s, 2 H, CHCH	s, 2 H, CHCH
11	5.85	6.38	6.44
12	5.79	6.37	6.42

Tabelle 1: Chemische Verschiebungen/[ppm] der Protonen-Resonanzen der NHC-Liganden von [Ni(ⁱPr₂Im)₂(η^2 -cyclo-C₄H₈C=O)] **11** und [Ni(ⁱPr₂Im)₂(η^2 -cyclo-C₅H₁₀C=O)] **12**. Gemessen in C₆D₆ bei Raumtemperatur.

Ein ganz analoges Verhalten ist auch in den ¹³C{¹H}-NMR-Spektren zu beobachten, wobei wie auch schon bei **6** und **9** das Kohlenstoffatom der Carbonylfunktion aufgrund der η^2 -(C=O)-Koordination deutlich hochfeldverschoben ist (vgl. Tabelle 2).

Verbindung	ⁱ Pr-CH ₃	ⁱ Pr-CH ₃	ⁱ Pr-CH	ⁱ Pr-CH ₃	C(O)
11	23.5	23.5	50.6	50.9	85.2
12	23.5	23.5	50.6	50.8	81.6

Verbindung	CHCH	CHCH	NCN	NCN
11	23.5	23.5	50.6	50.9
12	23.5	23.5	50.6	50.8

Tabelle 2: Chemische Verschiebungen/[ppm] der Kohlenstoff-Resonanzen der NHC-Liganden sowie des Carbonyl-Kohlenstoffatoms von [Ni(ⁱPr₂Im)₂(η^2 -cyclo-C₄H₈C=O)] **11** und [Ni(ⁱPr₂Im)₂(η^2 -cyclo-C₅H₁₀C=O)] **12**. Gemessen in C₆D₆ bei Raumtemperatur.

Durch Abkühlen einer gesättigten Toluollösung von [Ni(ⁱPr₂Im)₂(η^2 -cyclo-C₄H₈C=O)] **11** auf -30 °C konnten nach mehreren Wochen zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse ist in Abbildung 14 dargestellt.

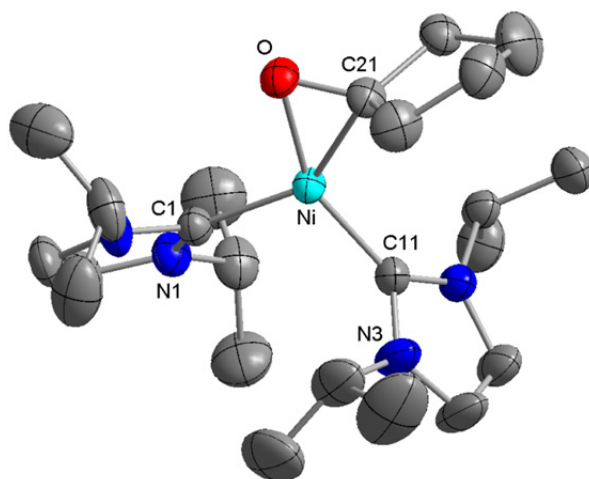
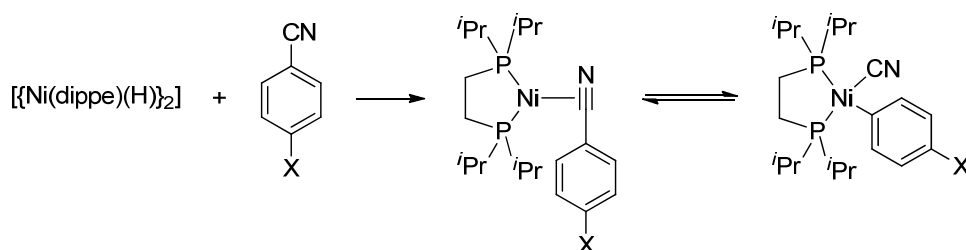


Abbildung 14: Molekülstruktur von $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-cyclo-C}_4\text{H}_8\text{C}=\text{O})]$ **11** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni-C1 1.945(3), Ni-C11 1.875(3), Ni-C21 1.918(3), Ni-O 1.8905(18), C21-O 1.342(3), C1-Ni-C11 105.72(11), C1-Ni-(η^2 -C21-O)_{Centroid} 124.778(83), C11-Ni-(η^2 -C21-O)_{Centroid} 129.162(83), C1-Ni-O 104.08(10), C11-Ni-C21 108.70(12), C21-Ni-O 41.25(10).

Verbindung **11** weist ein verzerrt pseudo trigonal-planares Strukturmotiv auf, wobei sämtliche Bindungslängen und -Winkel mit denen der isostrukturellen Komplexe **6** und **9** übereinstimmen. Aufgrund der Bindungsverhältnisse zwischen Bis-Carben-Nickel(0)-Komplexfragment und η^2 -koordinierendem Keton liegt der C21-O-Abstand mit 1.342(3) Å zwischen dem einer C-O-Einfachbindung und dem einer C=O-Doppelbindung.^[187] Der Abstand des NHC-Liganden in *trans*-Position zum Sauerstoffatom ist mit 1.875(3) Å etwas kürzer als der des *cis*-ständigen. Die koordinierende C=O-Bindung liegt fast koplanar in der Ebene der NHC-Carben-Kohlenstoffatome und des Nickelatoms. So beträgt der Winkel zwischen den Ebenen die durch C1, C11, Ni und C21, O, Ni aufgespannt werden 5.346(120)°. Die beiden Kohlenstoffatome in α -Position zum Carbonylkohlenstoffatom sind deutlich aus der Carbonylebene herausgedreht. Der Winkel zwischen dem Vektor durch die C21-O-Bindungsachse und der Ebene durch C21 und der beiden Kohlenstoffatome in α -Position beträgt 54.814(220)°. Diese Beobachtung steht im Einklang mit einer vorläufigen Struktur von $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-(CH}_3)_2\text{C}=\text{O})]$ bei der der entsprechende Winkel 51.418(814)° beträgt. Im Gegensatz dazu wird in $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-(Ph)}_2\text{C}=\text{O})]$ aufgrund des teilweise delokalisierten π -Systems nur ein Winkel von 27.0461(6)° gemessen.^[213]

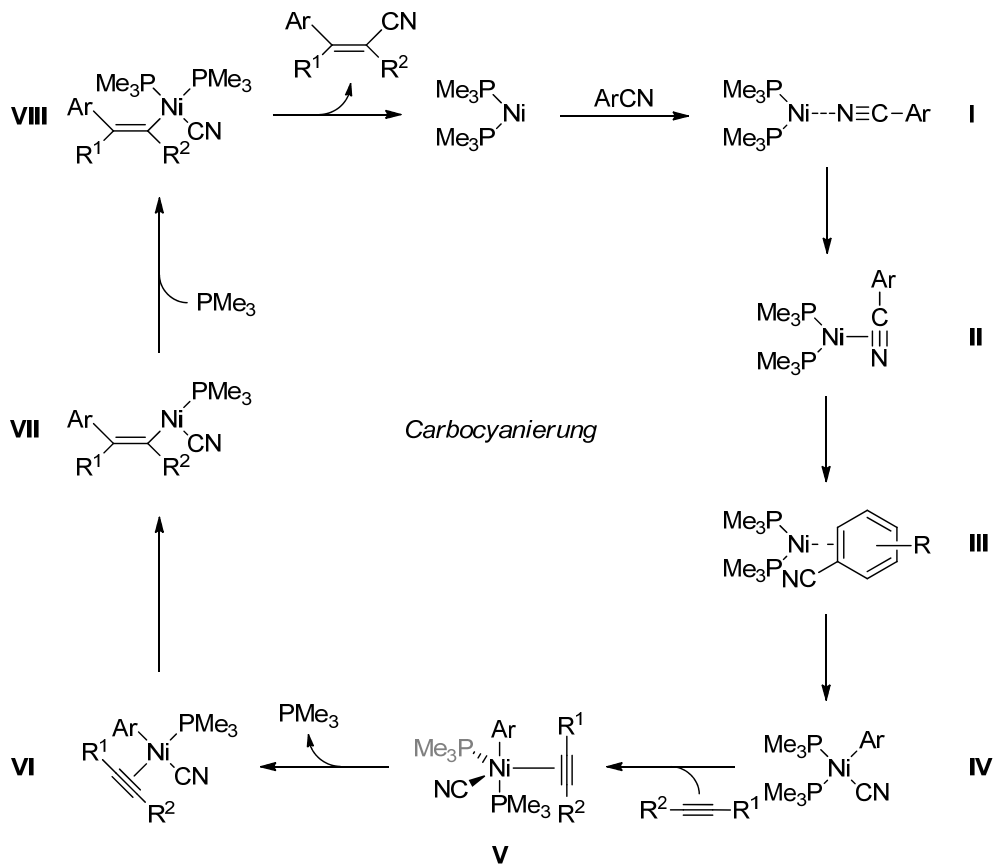
3.1.2 Carbocyanierung von Alkinen

Die stereo- und regioselektive Darstellung funktionalisierter Olefine stellt ein wichtiges Teilgebiet der Organischen Chemie dar.^[214] Neben den klassisch organischen Synthesewegen wie beispielsweise der Eliminierung von Halogenwasserstoffen aus Alkylhalogeniden oder der Wittig- beziehungsweise der Horner-Wadsworth-Emmonsreaktion ist sowohl die Olefinmetathese als auch die Übergangsmetall-katalysierte Funktionalisierung von Alkinen eine wichtige Methode zur Synthese unterschiedlich substituierter Doppelbindungen.^[215-220] So lassen sich beispielsweise ausgehend von Alkinen durch Hydroformylierung, Carbonylierung, Hydroaminierung, Hydroborierung oder Hydrosilylierung eine Vielzahl funktionalisierter Olefine darstellen.^[221-229] Darüber hinaus stellt die Nickel-katalysierte Carbocyanierung von Alkinen einen neuartigen Zugang zu ungesättigten Cyano-funktionalisierten Kohlenwasserstoffen dar.^[158, 230-237] In den letzten Jahren untersuchten García und Jones intensiv die C-CN-Bindungsaktivierung an Phosphan-stabilisierten Nickelkomplexen. Im Rahmen ihrer Arbeiten war es ihnen möglich mit der dimeren Nickelverbindung $[\{\text{Ni}(\text{dippe})(\text{H})\}_2]$ verschiedenste C-CN-Bindungen Alkyl-, Aryl- und Pyridin-substituierter Nitrile selektiv zu aktivieren.^[238-243] Dabei geht der Insertion des Phosphan-stabilisierten Nickel-Komplexfragments in die C-CN-Bindung in allen Fällen eine η^2 -(C≡N)-Koordination des Nitrils voraus. Während die oxidative Addition der C-CN-Bindungen von Alkyl- und Pyridin-substituierten Nitrilen irreversibel ist, handelt es sich bei der Aktivierung von Arylnitrilen um einen reversiblen Prozess. Durch Einführung elektronenziehender Substituenten ($X = \text{CN} > \text{CF}_3 > \text{C}(\text{O})\text{OCH}_3 > \text{F} > \text{H} > \text{CH}_3 > \text{OCH}_3 > \text{NH}_2$) in *para*-Position zur Nitrilfunktion lässt sich das Gleichgewicht allerdings auf die Seite der Insertionsprodukte verschieben (vgl. Schema 26).



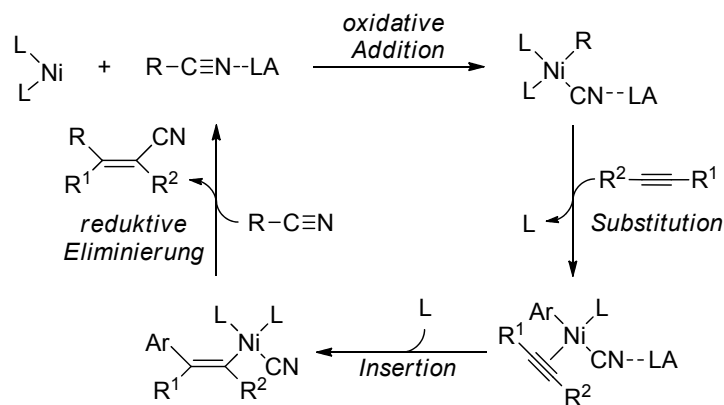
Schema 26: Von García und Jones untersuchte C-CN-Bindungsaktivierung aromatischer Nitrile an $[\{\text{Ni}(\text{dippe})(\text{H})\}_2]$. Das Gleichgewicht der Reaktion lässt sich durch Einführen elektronenziehender Substituenten ($X = \text{CN} > \text{CF}_3 > \text{C}(\text{O})\text{OCH}_3 > \text{F} > \text{H} > \text{CH}_3 > \text{OCH}_3 > \text{NH}_2$) auf die Seite der Insertionsprodukte verschieben.^[239]

Hiyama *et al.* berichteten 2004 von der $\{\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2\}$ -basierten Arylcyanierung von 4-Octin mit 4-Trifluormethylbenzonnitril. Durch Variation der Substituenten in *para*-Position zur Nitrilfunktion konnten sie ebenfalls zeigen, dass Substrate mit elektronenziehenden Resten eine deutlich höhere Reaktivität als solche mit neutralen oder elektronenschiebenden Resten aufweisen. Diese Tatsache lässt sich darauf zurückführen, dass die oxidative Addition der C-CN-Bindung an das Nickel(0)-Komplexfragment vermutlich der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion ist, wobei die Insertion in eine elektronenärmere Bindung aufgrund der energetisch tiefer liegenden Grenzorbitale (HOMO und LUMO) thermodynamisch begünstigt ist.^[233-234] In Schema 27 ist der von Hiyama *et al.* postulierte Mechanismus der Arylcyanierung von Alkinen dargestellt, in dem zunächst via η^1 - und η^2 -(C≡N)- sowie η^2 -Arylkoordination (Intermediate **I**, **II**, **III**) die oxidative Addition des Arylcyanids (**IV**) stattfindet. Nach Koordination eines Alkins (**V**) und Eliminierung eines Phosphanliganden (**VI**) findet die Insertion des Alkins in die Nickel-C_{Aryl}-Bindung statt (**VII**). Durch erneute Koordination des freien Phosphans (**VIII**) und reduktiver Eliminierung des Carbocyanierungsproduktes wird die katalytisch aktive Nickel(0)-Spezies $\{\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2\}$ regeneriert.^[233]



Schema 27: Von Hiyama *et al.* postulierter Katalysezyklus für die Nickel basierte Arylcyanierung von Alkinen.^[233]

Basierend auf dem vorgeschlagenen Mechanismus wird die Carbocyanierungsreaktion beschleunigt, wenn die Rate der oxidativen Addition erhöht wird. Dies kann durch Zugabe Lewis-saurer Cokatalysatoren bewirkt werden, welche durch Präkoordination an das Stickstoffatom der Nitrilfunktion die C-CN-Bindungen schwächen und somit die Aktivierungsbarriere herabsetzen. Zur Aktivierung von Nitrilen eignen sich eine Vielzahl an Lewis-säuren wie beispielsweise Organoaluminiumverbindungen (AlMe_3 , AlMe_2Cl , AlMeCl_2 , AlEt_3 , AlEt_2Br , etc.), borhaltige Lewis-säuren wie BPh_3 , BCy_3 und B(OPh)_3 sowie Metallhalogenide wie ZnCl_2 . Basierend auf optimierten Reaktionsbedingungen erwiesen sich moderate Lewis-säuren wie BPh_3 , AlMe_3 und AlMe_2Cl als besonders effektiv (vgl. Schema 28).^[157, 235, 244-245]

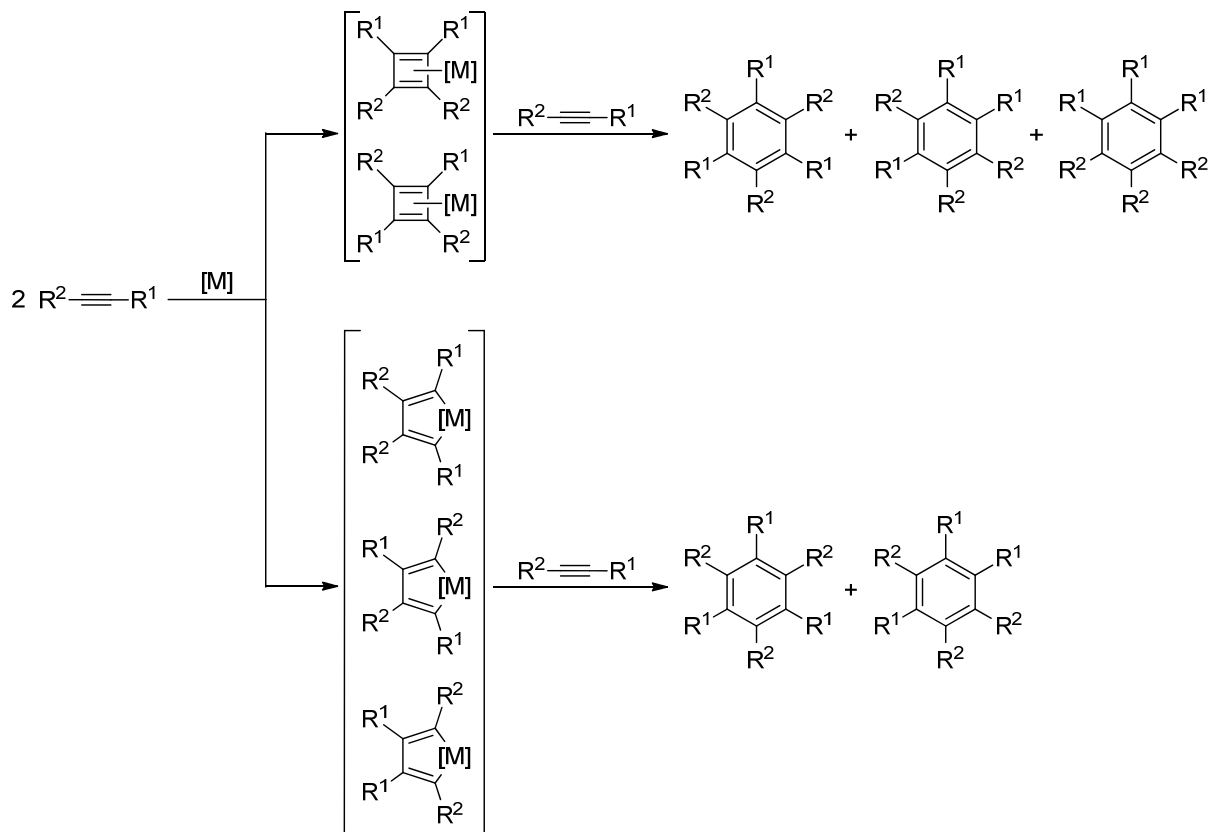


Schema 28: Von Hiyama *et al.* postulierter Katalysezyklus für die Nickel basierte Carbocyanierung von Alkinen unter Verwendung einer Lewisäure (LA) als Cokatalysator.^[235]

Wie bereits erwähnt konnte in vorausgehenden Arbeiten der eigenen Gruppe gezeigt werden, dass mit dem dinuklearen Nickelkomplex $[Ni_2(iPr_2Im)_4(COD)]$ **A** die Aktivierung diverser C-CN-Bindungen organischer Arylnitrile unter Bildung von Komplexen des Typs $trans-[Ni(iPr_2Im)_2(Ar)(CN)]$ ($Ar = Ph, para\text{-Tol}, 4\text{-CF}_3C_6H_4, 2,4\text{-(MeO)}_2C_6H_3, 2\text{-C}_4H_3O, 2\text{-C}_5H_4N$) möglich ist (vgl. Schema 21).^[156, 202]

Da derartige Komplexe Schlüsselintermediate der Nickel-basierten Carbocyanierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe darstellen, sollte in katalytischen Umsetzungen das Potential von **A** in Carbocyanierungsreaktionen eingehender untersucht werden. Dazu wurden zunächst 4-Octin und Phenylacetylen jeweils mit Benzonitril, Acetonitril und Benzylcyanid in Anwesenheit von 1-2 mol-% $[Ni_2(iPr_2Im)_4(COD)]$ **A** umgesetzt. Die erhaltenen Produktgemische wurden mittels GC/GC-MS-Analysen untersucht, wobei in keinem Fall das entsprechende Carbocyanierungsprodukt detektiert werden konnte. Stattdessen wurde jeweils die Bildung der entsprechenden Cyclotrimerisierungsprodukte der eingesetzten Alkine nachgewiesen.

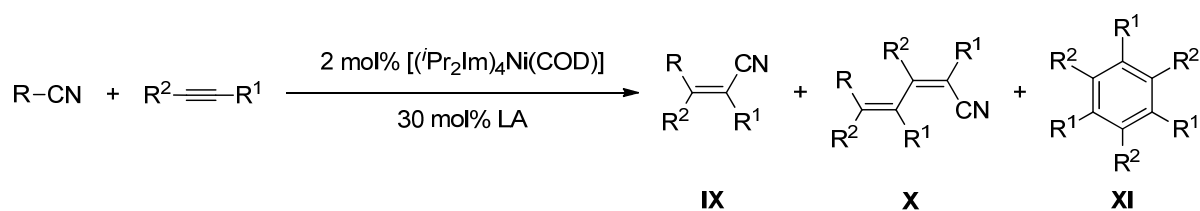
Die Synthese aromatischer Verbindungen durch die [2+2+2]-Cyclotrimerisierung von Alkinen ist bereits seit 1948 bekannt und eine der wichtigsten Darstellungsmethoden unterschiedlichst substituierter Aromaten.^[27, 246-247] Für die Übergangsmetall-katalysierte Cyclotrimerisierung wurden zwei grundlegende Mechanismen vorgeschlagen, welche in Schema 29 dargestellt sind.



Schema 29: Mögliche Mechanismen der Übergangsmetall-katalysierten Cyclotrimerisierung von Alkinen.^[248]

Einer der beiden Mechanismen verläuft über die intermediäre Bildung eines Cyclobutadienkomplexes aus dem drei mögliche Produkte gebildet werden können. Der Andere beinhaltet die Bildung eines Metallacyclopentadien-Derivates, welches nur zu zwei unterschiedlichen regioisomeren Produkten führen kann.^[248]

Zur genaueren Untersuchung der **A** vermittelten Carbocyanierung wurden 4-Octin und Phenylacetylen erneut mit Benzotrinitril, Acetonitril und Benzylcyanid unter Anwesenheit der Lewis-Säuren Trimethylaluminium und Dimethylaluminiumchlorid (30 mol-%) umgesetzt. Nach Analyse der Produktgemische mittels GC/GC-MS konnten neben den bereits erwähnten Cyclotrimerisierungsprodukten (**XI**) teilweise die entsprechenden Carbocyanierungsprodukte (**IX**) detektiert werden. In einigen Fällen wurde die Bildung einer dritten Verbindung beobachtet, bei der es sich formal um das Carbocyanierungsprodukt der in Schema 29 dargestellten Intermediate der Cyclotrimerisierung (**X**) handelt (vgl. Schema 30). Die in Schema 30 getroffene Zuordnung der Regio- und Sterioselektivität der Produkte ist willkürlich getroffen da anhand der Massenspektren eine eindeutige Identifizierung der erhaltenen Isomere nicht möglich war.



Schema 30: $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** (2 mol-%) basierte Carbocyanierung von 4-Octin und Phenylacetylen mit Benznitril, Acetonitril und Benzylcyanid in Anwesenheit der Lewisäuren Trimethylaluminium (30 mol-%) und Dimethylaluminiumchlorid (30 mol-%) unter Bildung von **IX**, **X**, und **XI**.

In Tabelle 3 sind die Ergebnisse der Carbocyanierungsversuche zusammenfassend aufgelistet, wobei $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** prinzipiell eine sehr geringe Selektivität bezüglich der Produktbildung aufweist. So lassen sich in Umsetzungen mit 4-Octin zwar teilweise die entsprechenden Carbocyanierungsprodukte **IX** nachweisen, allerdings kommt es in allen Fällen auch zur Bildung der carbocyanierten Diene **X** beziehungsweise der Trimersierungsprodukte **XI**. Die analogen Reaktionen mit Phenylacetylen führen zu Produktgemischen, welche sich ausschließlich aus den Dien- beziehungsweise Benzolderivaten **X** und **XI** zusammensetzen.


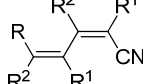
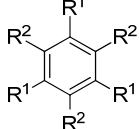
$R^2 \equiv R^1$	R-CN	Lewis-Säure				
			IX	X	XI	
4-Octin	Benzonitril	AlMe ₂ Cl	✓	✓	/	
		AlMe ₃	✓	/	/	
		keine	/	/	✓	
	Acetonitril	AlMe ₂ Cl	/	✓	✓	
		keine	/	/	✓	
		keine	/	/	✓	
Benzylcyanid	AlMe ₂ Cl	AlMe ₂ Cl	✓	✓	/	
		AlMe ₃	/	✓	/	
		keine	/	/	✓	
	AlMe ₂ Cl	AlMe ₂ Cl	/	/	✓	
		AlMe ₃	/	/	✓	
		keine	/	/	✓	
Phenylacetylen	Benzonitril	AlMe ₂ Cl	/	/	✓	
		AlMe ₃	/	/	✓	
		keine	/	/	✓	
		AlMe ₂ Cl	AlMe ₂ Cl	/	✓	/
			AlMe ₃	/	✓	/
			keine	/	/	✓
	Benzylcyanid	AlMe ₂ Cl	AlMe ₂ Cl	/	✓	✓
			AlMe ₃	/	✓	✓
			keine	/	/	✓
		AlMe ₂ Cl	AlMe ₂ Cl	/	/	✓
			AlMe ₃	/	/	✓
			keine	/	/	✓

Tabelle 3: Übersicht über die Reaktivität von Alkinen gegenüber Nitrilen in Anwesenheit von 2 mol % $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** und 30 mol-% einer Lewissäure. Reaktionsbedingungen: 80 °C, ca. 48 h, C₆D₆. Analyse der Produktgemische mittels GC/GC-MS.

Aus Umsetzungen von 4-Octin mit Acetonitril beziehungsweise mit Benzonitril konnte mittels Röntgendiffraktometrie der literaturbekannte Komplex $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{CN})_2]$ nachgewiesen werden.^[156] Die Bildung des Bis-Nitrilkomplexes als Produkt einer Liganddismutierung des Intermediates $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{CN})(\text{R})]$ stellt vermutlich die Deaktivierung der katalytisch aktiven Spezies dar.

In Anlehnung an frühere Arbeiten der eigenen Gruppe zur stöchiometrischen und katalytischen C-C-Bindungsaktivierung von Biphenylen wurden im Rahmen dieses Kapitels Versuche unternommen, die Reaktivität von $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** auf verschiedene Cyclopropan- und Cyclobutanderivate zu übertragen. Während **A** mit zwei Äquivalenten Biphenylen quantitativ zu $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(2,2'\text{-Biphenyl})]$ reagiert, konnten aus analogen Umsetzungen mit 1-Cyclopropylvinylbenzol und Diphenylmethylencyclopropan ausschließlich die $\eta^2\text{-(C=C)}$ -Koordinationsprodukte **1** und **2** isoliert werden. Da

elektronenziehende Substituenten die C-C-Bindungsaktivierung erleichtern, wurden verschiedene Cyclopropyl-substituierte Carbonylverbindungen mit $[\text{Ni}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** zur Reaktion gebracht. Dabei konnte in allen Fällen unter Ringöffnung die Isomerisierung der Carbonylverbindungen zu η^2 -koordinierenden Michaelssystemen (**3**, **4**, **5**, **7**) beobachtet werden. Exemplarisch für alle Umlagerungsreaktionen war es möglich, anhand der Reaktion von **A** mit Cyclopropylphenylketon zu zeigen, dass der initiiierende Schritt der Reaktionssequenz die Ausbildung von η^2 -(C=O)-Komplexen (**6**) ist. Die Isomerisierung von **6** zu **7** verläuft in Übereinstimmung mit einem intramolekularen Mechanismus nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Aufgrund der Tatsache, dass die Umlagerungsreaktion über die intermediäre Bildung von η^2 -(C=O)-Komplexen verläuft, wurde darüber hinaus die Reaktivität von $[\text{Ni}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** gegenüber cyclischen Ketonen untersucht. Während die Reaktion von **A** mit Cyclobutanon das C-C-Insertionsprodukt **10** liefert, konnten aus Umsetzungen mit Cyclopentanon und Cyclohexanon nur die entsprechenden η^2 -(C=O)-Koordinationsprodukte **11** und **12** isoliert werden. In allen η^2 -(C=C)- beziehungsweise η^2 -(C=O)-koordinierten Verbindungen (mit Ausnahme von **6**) scheinen starke π -Rückbindungen die C-C-Bindungsaktivierung in stöchiometrischen (**1**, **2**, **11**, **12**) beziehungsweise katalytischen Reaktionen (**3**, **4**, **5**, **7**) zu unterbinden.

Des Weiteren wurden Versuche unternommen die in stöchiometrischen Reaktionen detailliert untersuchte C-C-Bindungsaktivierung organischer Nitrile an $[\text{Ni}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** in der Carbocyanierung von Alkinen zu nutzen. In katalytischen Umsetzungen (2 mol-% **A**) von 4-Octin beziehungsweise Phenylacetylen mit Acetonitril, Benzonitril und Benzylcyanid konnte allerdings nur die Cyclotrimerisierung der eingesetzten Alkine beobachtet werden. Durch Zugabe einer Lewis-Säure lassen sich zwar in einigen Fällen die entsprechenden Carbocyanierungsprodukte nachweisen, allerdings kommt es aufgrund der geringen Selektivität von **A** auch zur Bildung carbocyanierter Diene und der Cyclotrimerisierungsprodukte der eingesetzten Alkine.

3.2 Untersuchungen zur dehydrogenativen Silankupplung und zur Hydrogenolyse von Disilanen

Die Übergangsmetall-katalysierte Darstellung hochfunktionalisierter Organosilane und Silicone gewinnt aufgrund des immensen industriellen Interesses stetig an Bedeutung.^[249-254] Bei fast allen gängigen katalytischen Prozessen zur Herstellung derartiger Substanzen spielen Übergangsmetall-Silyl und -Silylenkomplexe eine entscheidende Rolle. Diese Verbindungen stellen mögliche Intermediate unter anderem in der Hydrosilylierung sowie der Bis-Silylierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe, der dehydrogenativen Silankupplung, der Silacarbonylierung sowie in der Kupplung von Olefinen mit Hydro- und Vinylsilanen dar.^[63, 226-227, 255-267] Durch die gezielte Synthese von Übergangsmetall-Silyl und -Silylenkomplexen können Einblicke in die oxidative Addition von Hydrosilanen R_nSiH_{4-n} ($n \leq 3$) gewonnen werden, wodurch sich die einzigartigen Bindungsverhältnisse dieser Schlüsselintermediate detailliert untersuchen lassen. Dabei wird prinzipiell zwischen sechs Arten von Übergangsmetall-Hydrosilan-Komplexen (**I-VI**) unterschieden, welche die unterschiedlichen Bindungsszenarien auf dem Weg der oxidativen Addition (**VII**) beschreiben (vgl. Abbildung 15).^[255, 268-278] Diese beinhalten neben klassischen σ -(Si-H)-Komplexen **I** Silyl-Komplexe mit α -agostischen Wechselwirkungen **II**, Silankomplexe, die als Produkte einer asymmetrischen **III** oder symmetrischen oxidativen Addition **IV** definiert sind („asymmetric oxidative addition products“ ASOAP und „symmetric oxidative addition products“ SOAP) sowie Verbindungen mit hypervalenten Wechselwirkungen zwischen den Liganden **V** („interligand hypervalent interactions“ IHI) und sekundären Wechselwirkungen zwischen einem Silizium- und einem Wasserstoffatom („secondary interactions between silicon and hydrogen atoms“ SISHA **VI**).^[255, 268-278]

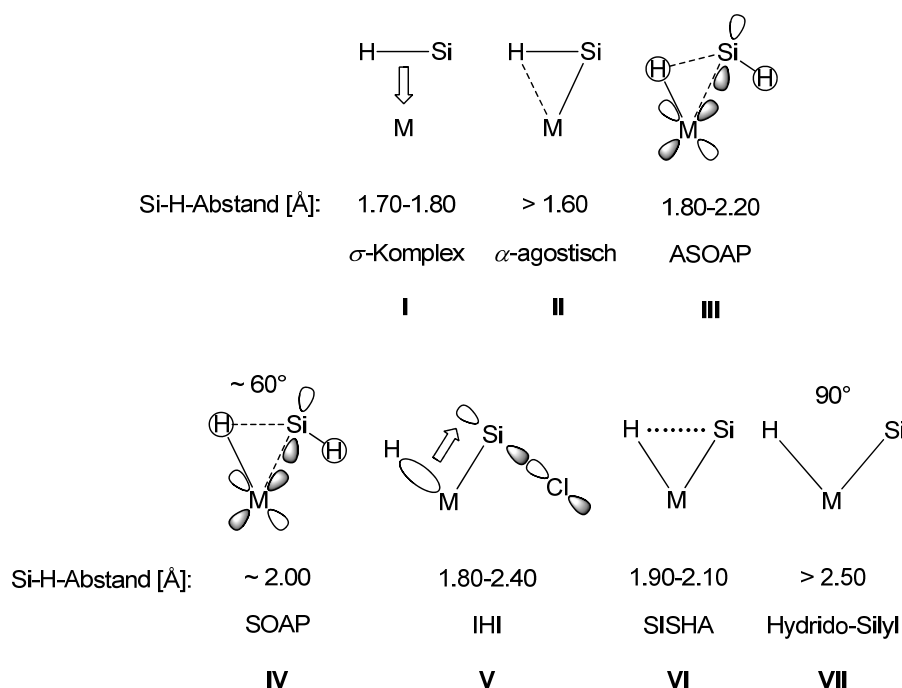


Abbildung 15: Klassifizierung unterschiedlicher Übergangsmetall-Hydrosilankomplexe anhand der Bindungsverhältnisse zwischen Übergangsmetall-Komplexfragment und Hydrosilan. I: σ -(Si-H)-Komplex, II: α -agostische Wechselwirkung, III: Asymmetrisches oxidatives Additionsprodukt, IV: Symmetrisches oxidatives Additionsprodukt, V: Komplexe mit hypervalenten Wechselwirkungen zwischen den Liganden, VI: Oxidatives Additionsprodukt, VII: Komplexe mit sekundären Wechselwirkungen zwischen einem Silizium- und einem Wasserstoffatom.^[255, 268-278]

Die Arbeitsgruppe um Hillhouse publizierte 2006 die Darstellung unterschiedlich substituierter Nickel-Hydrido-Silyl-Komplexe durch Umsetzung von $[\text{Ni}_2(\text{dtbpe})_2(\text{C}_6\text{H}_6)]$ mit Arylsilanen des Typs HSiXR_2 ($X = \text{H, Me, Cl}$; $R = \text{Ph, 2,4,6-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$). Dabei konnten sie zeigen, dass die erhaltenen Produkte ein sehr interessantes dynamisches Verhalten in Lösung aufweisen. So liegt $[\text{Ni}(\text{dtbpe})(\text{H})(\text{SiMe}_2\text{H})]$ in Deuterobenzol im Gleichgewicht mit freiem Mesitylsilan und $[\text{Ni}_2(\text{dtbpe})_2(\text{C}_6\text{D}_6)]$ vor, während in THF- d_8 nur $[\text{Ni}(\text{dtbpe})(\text{H})(\text{SiMe}_2\text{H})]$ als C_{2v} symmetrisches Molekül detektiert werden kann. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit einer reversiblen oxidativen Addition unter intermediärer Bildung eines σ -(Si-H)-Komplexes.^[270] Osakada und Johnson berichteten unabhängig voneinander von der Bildung höhernuklearer Nickel-Hydrido-Silyl-Komplexe. In Abhängigkeit vom verwendeten Silan und der Stöchiometrie können ausgehend von $[\{\text{Ni}(\text{Pr}_3\text{P})_2\}_2(\mu_2, \eta^{1:1}\text{-N}_2)]$ di-, tetra- und pentanukleare Komplexe isoliert werden deren Bindungssituationen als σ -(Si-H)-Komplexe beziehungsweise Komplexe mit α -agostischen Wechselwirkungen beschrieben werden (vgl. Abbildung 16).^[279-280]

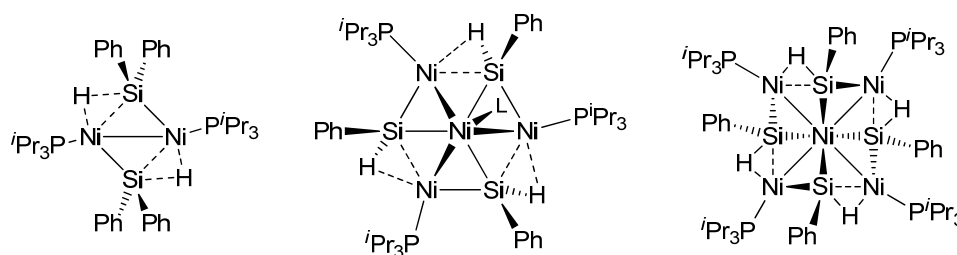
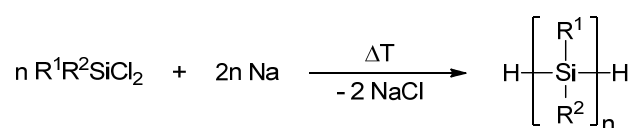


Abbildung 16: Von Johnson *et al.* dargestellte di-, tetra- und pentanukleare Nickel-Hydrido-Silyl-Komplexe.^[279]

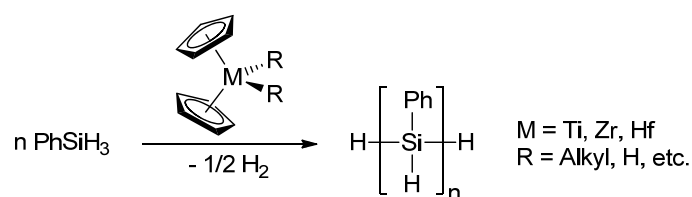
Wie bereits erwähnt nimmt das Interesse an der Entwicklung selektiver Synthesestrategien von Polysilanen, welche ein anorganisches Pendant zu Polyolefinen darstellen, aufgrund der vielversprechenden Eigenschaften dieser Substanzklasse stetig zu. Dazu zählen unter anderem die elektrische Leitfähigkeit sowie lichtleitende Eigenschaften, welche auf eine σ -Konjugation der Siliziumatome entlang des Polymer-Rückgrates zurückgeführt werden kann. Darüber hinaus können derartige Verbindungen zur gezielten Abscheidung dünner Schichten und Fasern von β -Silizium-Carbid beziehungsweise in der Mikrolithographie genutzt werden.^[265-266, 281-290] Bereits 1921 publizierten Kipping *et al.* die Darstellung von Polysilanen durch die, bis zum heutigen Zeitpunkt wohl gängigste Methode der sogenannten „Wurtz-Kupplung“, bei der Halogensilane unter Anwesenheit von Alkalimetallen (meist Natrium) oder Alkalimetalllegierungen (meist Natrium-Kalium-Legierungen) reduktiv gekuppelt werden (vgl. Schema 31).^[291-293]



Schema 31: Wurtz-Kupplung von Chlorsilanen mit Natrium zu Polysilanen

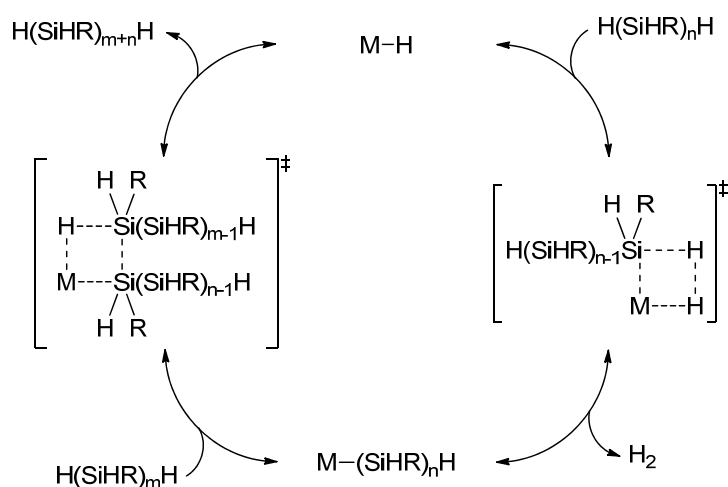
Die Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen ist jedoch aufgrund der drastischen Reaktionsbedingungen stark eingeschränkt. Des Weiteren kann je nach verwendetem Reduktionsmittel die Spaltung der gebildeten Silizium-Silizium-Bindungen unter Bildung cyclischer Oligomere beobachtet werden.^[294] Eine selektivere Methode zur Synthese von Polysilanen stellt die Übergangsmetall-katalysierte dehydrogenative Silankupplung dar, in der Hydrosilane des Typs $\text{R}_n\text{SiH}_{4-n}$ ($0 \leq n \leq 3$) unter Wasserstoffeliminierung zu oligomeren

und polymeren Silanen gekuppelt werden. Bereits 1985 publizierten Harrod *et al.* die dehydrogenative Silankupplung an d-elektronenarmen Metallocenen der vierten Gruppe mit der allgemeinen Struktur $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{R}_2]$ ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$), die Phenylsilan zu einem bis zu 100 monomere Einheiten enthaltendem Polysilan kuppeln können (vgl. Schema 32).^[295-298] Trotz einer Vielzahl anderer Katalysatorsysteme für derartige Reaktionen stellen Metallocene der vierten Gruppe immer noch die am besten untersuchten Vertreter dar.^[299-313]



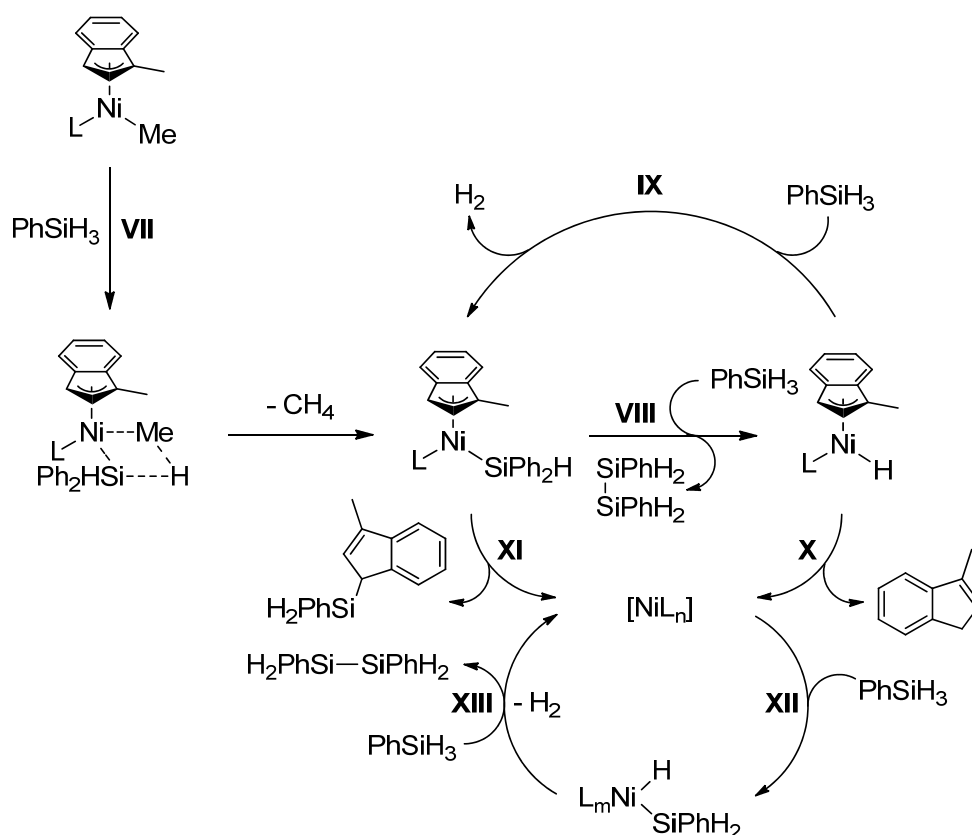
Schema 32: Übergangsmetall-katalysierte dehydrogenative Silankupplung von Phenylsilan mit Metallocenen der vierten Gruppe.

Neben möglichen Katalysezyklen, die über Einelektronen-Redoxprozesse oder Silylen-Zwischenstufen verlaufen, stellt der von Tilley *et al.* postulierte Mechanismus, bei dem der Kettenwachstum auf σ -Bindungsmetatheseschritten basiert, den für Katalysatoren d-elektronenarmer Übergangsmetalle allgemein anerkanntesten Zyklus dar (vgl. Schema 33).^[314-318]



Schema 33: Von Tilley *et al.* postulierter Katalysezyklus der dehydrogenativen Silankupplung für d-elektronenarme Metallocene basierend auf σ -Bindungsmetatheseschritten.^[317-318]

Dieser Zyklus beinhaltet zunächst die Bildung eines Metallocen-Hydrido-Komplexes als katalytisch aktive Spezies, welche mittels σ -Bindungsmetathese unter Eliminierung von Wasserstoff in eine Übergangsmetall-Silyl-Spezies überführt wird. Durch einen zweiten Metatheseschritt wird anschließend unter Kettenwachstum und Rückbildung des Hydrido-Komplexes das entsprechende Oligo- beziehungsweise Polysilan eliminiert. Während Komplexe d-elektronenreicher Übergangsmetalle hauptsächlich die Bildung von oligomeren Silanen oder eine Umverteilung der Silanreste (sogenanntes „Ligandscrambling“) katalysieren, stellen die von Zargarian *et al.* gut untersuchten Nickel-Indenyl-Komplexe des Typs $[\text{Ni}(\eta^3\text{-R}_n\text{-Ind})(\text{L})(\text{X})]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{SiMe}_3$; $\text{L} = \text{PMe}_3, \text{PCy}_3, \text{PPh}_3$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{Me}$) eine bemerkenswerte Ausnahme dar.^[300, 307, 319-325] So konnten sie zeigen, dass $[\text{Ni}(\eta^3\text{-Ind})(\text{PPh}_3)(\text{Cl})]$ nach Zugabe von AgBF_4 , AlCl_3 , MAO oder Lithiumaluminiumhydrid als Initiatoren die dehydrogenative Kupplung von Phenylsilan zu linearen Ketten mit bis zu 100 monomeren Einheiten katalysiert. Die Kettenlänge als auch die Polydispersität des erhaltenen Polymers hängt dabei stark von der Polarität des Lösungsmittels, der Temperatur, der Reaktionsdauer sowie von der Verdünnung ab, wobei die besten Ergebnisse in hochkonzentrierten Lösungen oder in purem Silan erzielt werden. Anhand der publizierten Ergebnisse wurde davon ausgegangen, dass es sich bei der katalytisch aktiven Spezies um das kationische Nickel-Indenyl-Fragment $[\text{Ni}(\eta^3\text{-Ind})(\text{PPh}_3)]^+$ handelt.^[326-328] In späteren Arbeiten konnte allerdings gezeigt werden, dass die Polymerisation von Phenylsilan an derartigen Nickel-Indenyl-Komplexen zwar sehr sensibel auf die sterischen und elektronischen Eigenschaften des verwendeten Phosphanliganden reagiert ($\text{PMe}_3 > \text{PPh}_3 > \text{PCy}_3$), jedoch völlig unabhängig von den Indenylsubstituenten und ohne kationische Initiatoren abläuft. In Schema 34 ist der von Zargarian *et al.* postulierte Katalysezyklus für die dehydrogenative Silankupplung abgebildet, dessen aktive Spezies ein $[\text{Ni}(\text{PR}_3)_n]$ -Komplexfragment darstellt. Dieser Zyklus vereint den für d-elektronenreiche Übergangsmetalle typischen Mechanismus über Teilschritte einer oxidativen Addition und reduktiven Eliminierung mit den Schlüsselintermediaten des von Tilley *et al.* postulierten Mechanismus (vgl. Schema 33).^[329-330]

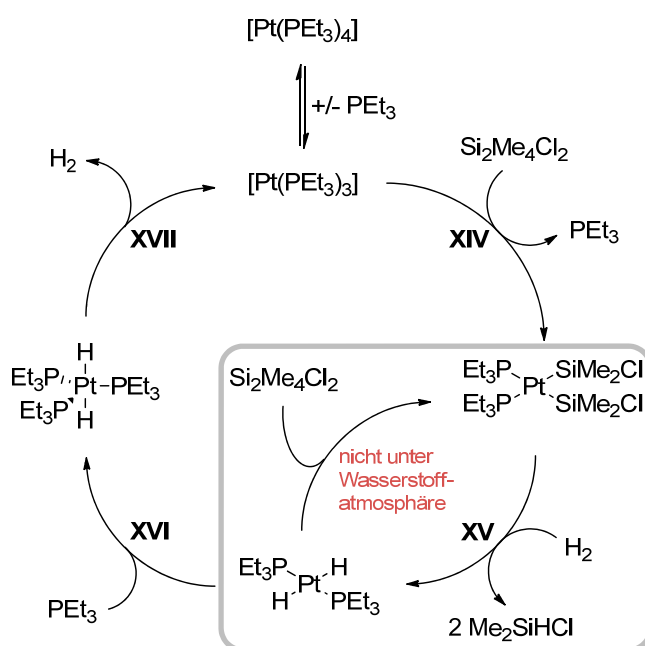


Schema 34: Von Zargarian *et al.* postulierter Katalysezyklus der dehydrogenativen Silankupplung an $[\text{Ni}(\eta^3\text{-Me-Ind})(\text{PPh}_3)(\text{Me})]$. Teilschritte **VII** bis **XI** beschreiben Initiierungsschritte zur katalytisch aktiven Spezies $[\text{Ni}(\text{PR}_3)_n]$. Teilschritte **XII** und **XIII** beschreiben die Dehydrokupplung von Phenylsilan.^[329]

Unter Abspaltung von Methan (vgl. **VII** Schema 34) und reduktiver Eliminierung eines Inden-Derivates (vgl. **VIII** bis **XI** Schema 34) wird die eigentlich katalytisch aktive Nickel(0)-Spezies $[\text{Ni}(\text{PR}_3)_n]$ gebildet, welche durch oxidative Addition von Phenylsilan intermediär zu einem Hydrido-Silyl-Ni-Komplex weiterreagiert (vgl. **XII** Schema 34). Aus diesem Hydrido-Silyl-Komplex wird anschließend unter Wasserstoffeliminierung und Kettenwachstum (vgl. **XIII** Schema 34) die aktive Spezies regeneriert, wobei die intermediäre Bildung eines Bis-Silyl-Komplexes nicht ausgeschlossen werden kann.

Vergleicht man die Dissoziationsenergien von Si-H-Bindungen (350-396 kJ/mol) mit denen von Si-Si-Bindungen (306-368 kJ/mol) und elementarem Wasserstoff (436 kJ/mol) so handelt es sich bei der dehydrogenativen Silankupplung aus thermodynamischer Sicht um eine Gleichgewichtsreaktion.^[148] Durch Umsetzungen von Disilanen mit einem Überschuss an Wasserstoff sollte es daher prinzipiell möglich sein derartige Verbindungen auch in ihre monomeren Einheiten zu spalten. Bis dato sind einige wenige, meist durch Patente

geschützte Prozesse bekannt, in denen die Hydrogenolyse von Si-Si-Bindungen beschrieben wird. So lassen sich beispielsweise aus chlorierten Disilanen in Anwesenheit von Wasserstoff und Metallhalogeniden wie NiCl_2 , CuCl_2 , AlCl_3 oder FeCl_2 monomere Chlorsilane darstellen, wobei generell hohe Temperaturen und Drücke nötig sind.^[331-334] Die Arbeitsgruppe um Thomas Braun publizierte 2009 die Hydrogenolyse von 1,1,2,2-Tetrametyldichlordisilan an $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4]$ (vgl. Schema 35).^[334]



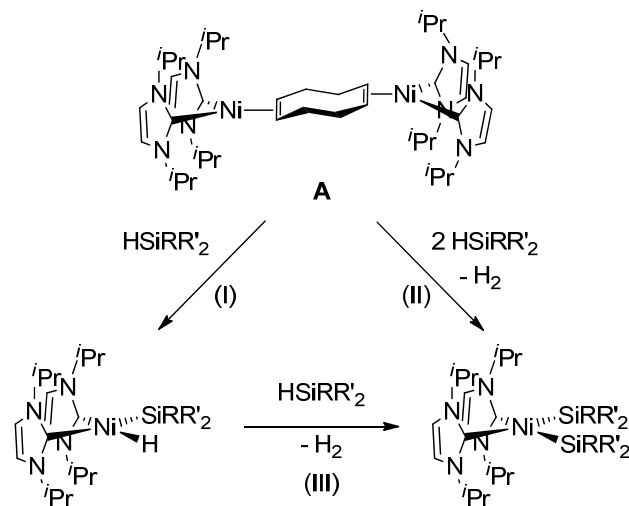
Schema 35: Cyclischer Prozess zu Hydrogenolyse von 1,1,2,2-Tetrametyldichlordisilan an $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4]$ unter Bildung von Dimethylchlorsilan, wobei die beobachteten Elementarschritte unter Wasserstoffatmosphäre nicht katalytisch nutzbar sind.^[334]

Unter oxidativer Addition von 1,1,2,2-Tetrametyldichlordisilan an $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ (vgl. **XIV** Schema 35) kommt es zur Ausbildung eines Phosphan-stabilisierten Bis-Silyl-Komplexes, aus dem anschließend durch Zugabe von Wasserstoff Dimethylchlorsilan unter Bildung von $[\text{Pt}(\text{Et}_3\text{P})_2(\text{H})_2]$ reaktiv eliminiert wird (vgl. **XV** Schema 35). Da unter Wasserstoffatmosphäre eine erneute oxidative Addition von 1,1,2,2-Tetrametyldichlordisilan an $[\text{Pt}(\text{Et}_3\text{P})_2(\text{H})_2]$ nicht möglich ist, muss durch Zugabe von zusätzlichem Triethylphosphan (vgl. **XVI** Schema 35) und reaktiver Eliminierung von Wasserstoff aus $[\text{Pt}(\text{Et}_3\text{P})_3(\text{H})_2]$ (vgl. **XVII** Schema 35) die eigentlich aktive Spezies $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ regeneriert und isoliert werden. Dieser Kreisprozess lässt sich zwar beliebig oft wiederholen, kann aber aufgrund der Tatsache, dass eine

Wasserstoffatmosphäre die Aktivierung von 1,1,2,2-Tetrametyldichlordisilan an $[\text{Pt}(\text{Et}_3\text{P})_2(\text{H})_2]$ unterbindet (vgl. Schema 35 grau umrandeter Zyklus) nicht katalytisch genutzt werden. In späteren Arbeiten konnte jedoch gezeigt werden, dass dieser Kreisprozess auf die katalytische Hydrogenolyse von 1,1,2,2-Tetraphenyldisilan und Hexamethyldisilan übertragen werden kann.^[335]

3.2.1 Stöchiometrische Si-H-Bindungsaktivierung von Alkyl-, Alkoxy- und Aryl-substituierten Silanen

Untersuchungen im Arbeitskreis haben gezeigt, dass sich der dinukleare Nickel(0)-Komplex $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** hervorragend zur Si-H-Bindungsaktivierung primärer, sekundärer und tertiärer Silane eignet.^[202, 213, 336] Dabei können je nach verwendetem Silan und Stöchiometrie selektiv Hydrido-Silyl- und Bis-Silyl-Komplexe dargestellt werden, welche sehr interessante strukturelle Eigenschaften bezüglich der Si-H- beziehungsweise Si-Si-Abstände sowie der Si-Ni-H- beziehungsweise des Si-Ni-Si-Winkel aufweisen (vgl. Schema 36).

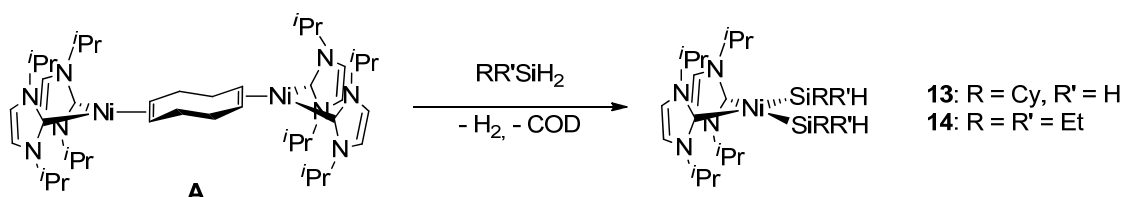


Schema 36: Reaktivität von $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** gegenüber Hydrosilanen. (I): Darstellung der Hydrido-Silyl-Komplexe des Typs $\text{cis}-[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{H})(\text{SiRR}'_2)]$ durch Umsetzung von **A** mit einem Äquivalent Hydrosilan (für Phenylmethylsilan $\text{R} = \text{Me}$, $\text{R}' = \text{Ph}$; Triphenylsilan $\text{R} = \text{R}' = \text{Ph}$; Diphenylsilan $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{Ph}$). (II): Darstellung der Bis-Silyl-Komplexe durch Umsetzung von **A** mit zwei Äquivalenten Hydrosilan (für Phenylsilan $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{R}' = \text{H}$; Diphenylsilan $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{Ph}$; Dimethylsilan $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{Me}$). (III) Darstellung von $\text{cis}-[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{SiPhH}_2)_2]$ durch Umsetzung von $\text{cis}-[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{H})(\text{SiPhH}_2)]$ mit einem Äquivalent Phenylsilan.

In Zusammenarbeit mit Scherer und Stalke konnten die Bindungsverhältnisse in $\text{cis}-[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{H})(\text{SiPh}_2\text{Me})]$ anhand berechneter und experimentell bestimmter Elektronendichtekarten detailliert analysiert werden.^[269] Obwohl kein Si-H-Bindungspfad nachgewiesen werden konnte, lässt sich $\text{cis}-[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{H})(\text{SiPh}_2\text{Me})]$ am besten als symmetrisches oxidatives Additionsprodukt (vgl. **IV** Abbildung 15) beschreiben. Das Fehlen dieses Bindungspfades trotz eines experimentell ermittelten Elektronendichteminimums von $0.39 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ entlang des Si-H-Vektors kann auf eine sogenannte Bindungskatastrophe

zurückgeführt werden, bei der der bindungskritische und der ringkritische Punkt zusammenfallen. Diese Tatsache veranschaulicht die delokalisierten Bindungsverhältnisse. Der relativ spitze Si-Ni-H-Winkel von $62.0(2)^\circ$ resultiert aus zwei konkurrierenden Orbitalwechselwirkungen. Dabei handelt es sich zum einen um die π -Rückbindung vom Nickel-Komplexfragment in das antibindende σ^* -Orbital der Si-H-Bindung, welche bei einem Winkel von 90° optimal wäre, und zum anderen um eine bindende Wechselwirkung zwischen dem Wasserstoff- und dem Nickelatom, welche bei 45° maximal wäre.^[269]

In Analogie zu der in Schema 36 dargestellten Reaktivität von $[\text{Ni}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** gegenüber Hydrosilanen, führt die Umsetzungen von **A** mit einem Überschuss an Cyclohexylsilan beziehungsweise Diethylsilan zu den beiden Bis-Silyl-Komplexen $\text{cis}-[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{SiCyH}_2)_2]$ **13** und $\text{cis}-[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{SiEt}_2\text{H})_2]$ **14**. Beide Verbindungen lassen sich als pyrophore, orangefarbene Feststoffe in mäßig bis guten Ausbeuten isolieren (vgl. Schema 37).



Schema 37: Reaktion von $[\text{Ni}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** mit einem Überschuss an Cyclohexylsilan (R = Cy, R' = H) beziehungsweise Diethylsilan (R = R' = Et) unter Bildung der beiden Komplexe $\text{cis}-[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{SiCyH}_2)_2]$ **13** und $\text{cis}-[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{SiEt}_2\text{H})_2]$ **14**.

In den IR-Spektren beider Verbindungen lassen sich charakteristische Si-H-Streckschwingungen bei 1997 cm^{-1} (**13**) beziehungsweise 1980 und 2000 cm^{-1} (**14**) detektieren. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren können den Wasserstoffatomen der Cyclohexylreste von **13** mehrere Multipletts in einem Bereich von 1.25 bis 2.38 ppm und den Protonen der Ethylreste von **14** ein Multiplett zwischen 1.06 bis 1.17 ppm sowie ein Triplet bei 1.50 ppm zugeordnet werden. Während für die Methylgruppen der *iso*-Propylreste von Verbindung **13** nur ein stark verbreitertes Singulett bei 1.06 ppm beobachtet werden kann, lässt sich für die entsprechenden Protonen von Verbindung **14** ein scharfes Dublett bei 1.03 ppm detektieren. Die Silanprotonen der Cyclohexyl-substituierten Verbindung spalten in ein Dublett bei 3.95

ppm mit einer $^1J_{\text{SiH}}$ -Kopplungskonstanten von 148.0 Hz auf, während für die Si-H-Wasserstoffatome der Ethyl-substituierten Verbindung ein Multiplett bei einer chemischen Verschiebung von 3.94 ppm mit einer Kopplungskonstanten von $^1J_{\text{SiH}} = 145.1$ Hz beobachtet werden kann. Für die Methinprotonen der *iso*-Propylreste ist je ein Septett bei 5.16 ppm (**13**) beziehungsweise 5.12 ppm (**14**) und für die Rückgratprotonen je eine Resonanz bei 6.35 (**13**) beziehungsweise 6.33 (**14**) ppm zu erkennen. In den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren lassen sich die charakteristisch tieffeldverschobenen Resonanzen bei 195.7 (**13**) und 196.9 (**14**) ppm den NHC-Carben-Kohlenstoffatomen zuordnen. Für die Siliziumatome kann in den $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren je ein Signal bei -19.1 (**13**) und 7.4 (**14**) ppm detektiert werden. Darüber hinaus konnten die Zusammensetzungen beider Verbindungen mittel Elementaranalyse bestätigt werden. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle von **13** und **14** konnten durch Abkühlen gesättigter Toluollösungen der Verbindungen auf -30 °C nach mehreren Tagen erhalten werden. Die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalysen sind in Abbildung 17 dargestellt und bestätigen die *cis*-konfigurierte Anordnung der NHC- und Silyl-Liganden. Die Silyl-Wasserstoffatome konnten durch Differenz-Fourier-Analyse lokalisiert und frei verfeinert werden.

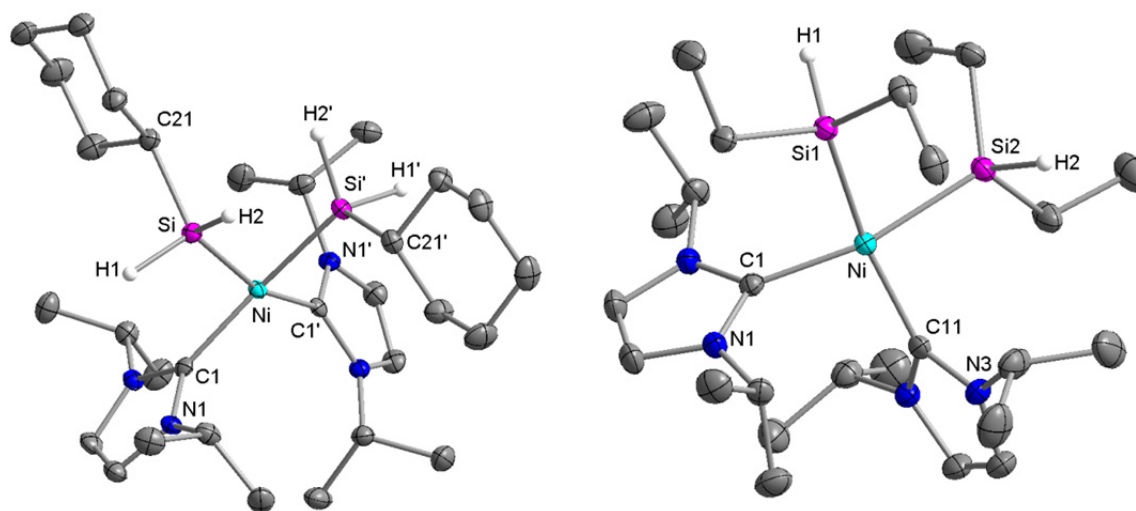


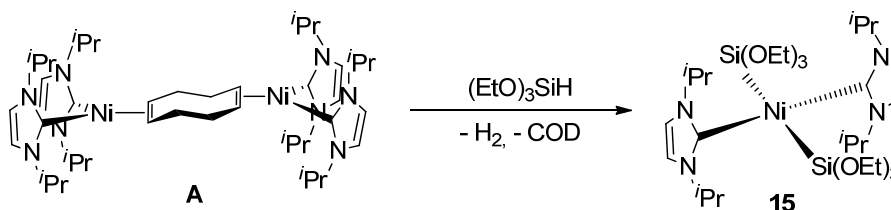
Abbildung 17: Molekülstrukturen von *cis*-[Ni(Pr_2Im) $_2$ (SiCyH $_2$) $_2$] **13** (links) und *cis*-[Ni(Pr_2Im) $_2$ (SiEt $_2$ H) $_2$] **14** (rechts) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet mit Ausnahme der frei verfeinerten Silyl-Wasserstoffatome. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für *cis*-[Ni(Pr_2Im) $_2$ (SiCyH $_2$) $_2$] **13** (links): Ni-C1 1.9309(16), Ni-Si 2.2491(7), Si-Si' 2.8405(9), C1-Ni-C1' 102.01(9), Si-Ni-Si' 78.32(3), C1-Ni-Si 91.21(5), C1-Ni-Si' 162.70(5), C21-Si-Si'-C21' 132.111(78), Ebene C1-Ni-C1'//Si-Ni-Si' 17.975(40). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für *cis*-[Ni(Pr_2Im) $_2$ (SiEt $_2$ H) $_2$] **14** (rechts): Ni-C1 1.9182(13), Ni-C11 1.9306(13), Ni-Si1 2.2588(4), Ni-Si2 2.2661(4), Si1-Si2 3.0501(6), C1-Ni-C11 97.74(5), Si1-Ni-Si2 84.763(14), C1-Ni-Si1 90.66(4), C11-Ni-Si2 90.99(4), C1-Ni-Si2 162.97(4), C11-Ni-Si1 163.42(4), Ebene C1-Ni-C11//Si1-Ni-Si2 21.797(32).

Beide Bis-Silyl-Komplexe weisen eine quadratisch-planare Anordnung der Liganden auf, wobei die Koordinationspolyeder leicht in Richtung eines Tetraeders verzerrt sind. Die Winkel zwischen den Ebenen, die durch die NHC-Carbenkohlenstoffatome und die Nickelatome sowie durch die Siliziumatome und die Nickelatome aufgespannt werden betragen 17.98° (**13**) und 21.80° (**14**) und liegen somit zwischen denen einer idealen quadratisch-planaren (0°) und einer idealen tetraedrischen (90°) Geometrie. Die Verzerrung in Richtung Tetraeder ist dabei deutlich weniger stark ausgeprägt als in den isostrukturellen Bis-Silyl-Komplexen $cis-[Ni(iPr_2Im)_2(SiPhH_2)_2]$ ($30.353(79)^\circ$), $cis-[Ni(iPr_2Im)_2(SiPh_2H)_2]$ ($33.443(88)^\circ$) und $cis-[Ni(iPr_2Im)_2(SiMe_2H)_2]$ ($33.659(75)^\circ$).^[213] Im Gegenzug zu den leicht aufgeweiteten Winkeln C1-Ni-C1' und C1-Ni-C11 mit $102.01(9)^\circ$ (**13**) und $97.74(5)^\circ$ sind die Winkel Si-Ni-Si' ($78.32(3)^\circ$) und Si1-Ni-Si2 ($84.763(14)^\circ$) gleichermaßen gestaucht. Die Abstände zwischen den Nickelatomen und den NHC-Liganden beziehungsweise den beiden Silyl-Liganden stimmen mit denen in $cis-[Ni(iPr_2Im)_2(SiPhH_2)_2]$ überein.^[336] Aus den spitzen Silizium-Nickel-Silizium-Winkeln resultieren verhältnismäßig kurze Si-Si-Abstände ($2.8405(9)$ Å **13** und $3.0501(6)$ Å **14**) die zwischen dem doppelten Kovalenzradius einer Si-Si-Einfachbindung (~ 2.3 - 2.7 Å) und dem doppelten Van-der-Waals-Radius (4.2 Å) von Silizium liegen.^[337-347] Aufgrund dieser strukturellen Eigenschaften und der Tatsache, dass die Si-Si-Abstände koordinierender Disilene in $[M(PMe_3)_2\{(tBuMe_2Si)_2Si\}_2]$ ($M = Pd, Pt$) mit $2.303(1)$ Å ($M = Pd$) und $2.321(2)$ Å ($M = Pt$) ebenfalls deutlich aufgeweitet sind im Vergleich zu freien Disilenen (~ 2.1 - 2.2 Å), kann von einer sekundären Wechselwirkung zwischen beiden Siliziumatomen ausgegangen werden.^[348-353] Ähnliche Si-Si-Abstände wurden in isostrukturellen Phosphan-stabilisierten Palladium- und Platin-Bis-Silyl-Komplexen gefunden.^[354-359] In Tabelle 4 sind zusammenfassend die Si-Si-Abstände sowie die Verzerrungen Richtung Tetraeder aller im Arbeitskreis dargestellter Bis-Silyl-Komplexe des Typs $cis-[Ni(iPr_2Im)_2(SiR^1R^2R^3)_2]$ ($R^{1,2,3} = Aryl, Alkyl, H$) gegenüberstellen aufgelistet. Dabei ist keine eindeutige Tendenz erkennbar, inwieweit der sterische Anspruch und die elektronischen Eigenschaften der Silyl-Liganden, sowie die Anzahl an Silizium-gebundenen Substituenten die Verzerrung sowie die Si-Si-Abstände beeinflussen.

Verbindung	Si-Si-Abstand [Å]	Winkel NHC-Ni-NHC//Si-Ni-Si [°]
<i>cis</i> -[Ni(ⁱ Pr ₂ Im) ₂ (SiCyH ₂) ₂] 13	2.8405(9)	17.975(40)
<i>cis</i> -[Ni(ⁱ Pr ₂ Im) ₂ (SiEt ₂ H) ₂] 14	3.0501(6)	21.797(32)
<i>cis</i> -[Ni(ⁱ Pr ₂ Im) ₂ (SiPhH ₂) ₂]	2.9708(13)	30.353(79)
<i>cis</i> -[Ni(ⁱ Pr ₂ Im) ₂ (SiPh ₂ H) ₂]	2.9339(13)	33.443(88)
<i>cis</i> -[Ni(ⁱ Pr ₂ Im) ₂ (SiMe ₂ H) ₂]	2.9236(12)	33.659(75)

Tabelle 4: Si-Si-Abstände sowie Verzerrungen Richtung Tetraeder aller im Arbeitskreis dargestellter Bis-Silyl-Komplexe des Typs *cis*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(SiR¹R²R³)₂].

Wird [Ni₂(ⁱPr₂Im)₄(COD)] **A** mit einem leichten Überschuss an Triethoxysilan zur Reaktion gebracht, lässt sich nach Aufarbeitung anstelle der zu **13** und **14** analogen *cis*-konfigurierten Verbindung *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂{Si(OEt)₃}₂] **15** isolieren (vgl. Schema 38). Aufgrund des starken *trans*-Effektes von Organosilyl-Liganden werden in mononuklearen {L₂M(II)}-Bis-Silyl-Komplexen (M = Ni, Pd, Pt) normalerweise die thermodynamisch günstigeren *cis*-Konfigurationen beobachtet.^[360] Während im Falle des Platins einige wenige Beispiele *trans*-konfigurierter Silyl-Komplexe wie *trans*-[(PCy₃)₂Pt(H)(SiH₂X)] (X = H, Cl) und *trans*-[L₂Pt(Me)(SiPh₃)] (L = PMe₂Ph, PMePh₂) bekannt sind, welche sich leicht in die entsprechenden *cis*-Komplexe überführen lassen, stellt **15** den ersten strukturell charakterisierten *trans*-konfigurierten {Ni(II)L₂}-Bis-Silyl-Komplex dar.^[361-367] Dies kann vermutlich auf sterische und elektronische Einflüsse zurückgeführt werden, wobei eine detaillierte Untersuchung der Bindungsverhältnisse theoretischen Arbeiten vorbehalten bleibt.



Schema 38: Reaktion von [Ni₂(ⁱPr₂Im)₄(COD)] **A** mit einem Überschuss an Triethoxysilan unter Bildung von *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂{Si(OEt)₃}₂] **15**.

Die ¹H-NMR-Spektren von **15** spiegeln die chemische und magnetische Äquivalenz der beiden NHC- beziehungsweise Silyl-Liganden wider. So lässt sich für die sechs Ethoxyreste ein einziger Signalsatz in Form eines Triplets bei 1.18 ppm sowie eines Quartetts bei 3.63

ppm detektiert. Für die Methylgruppen der *iso*-Propylreste kann ein Dublett bei 1.50 ppm und für die Methinprotonen ein Septett bei 5.22 ppm beobachtet werden. Die Resonanz bei 6.51 ppm kann den Rückgratprotonen der NHC-Liganden zugeordnet werden. In den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren kann das NHC-Carbenkohlenstoffatom bei einer charakteristischen Verschiebung von 190.3 ppm detektiert werden. Die Resonanz der Siliziumatome in den $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren liegt mit -16.3 ppm in dem dafür erwarteten Bereich. Die mittels Elementaranalyse ermittelte chemische Zusammensetzung von **15** stimmt mit der berechneten überein. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle von **15** konnten durch Abkühlen einer gesättigten Toluollösung auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ nach mehreren Tagen erhalten werden. Das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse ist in Abbildung 18 dargestellt.

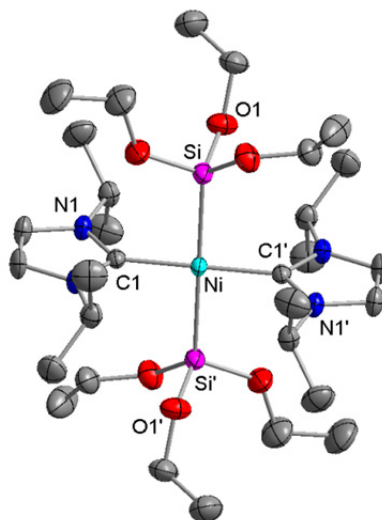
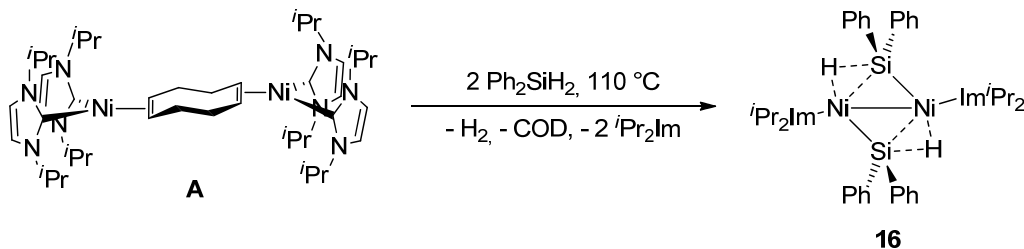


Abbildung 18: Molekülstruktur von *trans*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\text{Si}(\text{OEt})_3\}_2]$ **15** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni-C1 1.867(2), Ni-Si 2.2806(8), C1-Ni-Si 88.30(7), C1-Ni-Si' 91.70(7), C1-Ni-C1' 180.00(4), Si-Ni-Si' 180.00(3), Ebene C1-Ni-Si//C1'-Ni-Si' 0.000(91).

Das Nickelatom in Verbindung **15** ist annähernd ideal quadratisch-planar von den beiden NHC- und den beiden Silylliganden umgeben. Weder die Winkel zwischen je zwei *trans*-ständigen Liganden, noch der Winkel zwischen den Ebenen die durch die Atome C1, Ni, Si und C1', Ni, Si' aufgespannt werden weichen von den idealen 180° beziehungsweise 0° ab. Nur die Winkel zwischen je zwei *cis*-ständigen Liganden sind um 1.70° gestreckt (C1-Ni-Si') beziehungsweise gestaucht (C1-Ni-Si). Aufgrund des starken *trans*-Effektes der Silylliganden ist der Abstand zwischen dem Nickelatom und den beiden Siliziumatomen mit 2.2806(8) Å

leicht aufgeweitet im Vergleich zu den beiden *cis*-konfigurierten Bis-Silyl-Komplexen **13** (2.2491(7) Å) und **14** (2.2588(4) und 2.2661(4) Å). Im selben Maße sind die Abstände zwischen dem Nickelatom und den beiden NHC-Liganden mit 1.867(2) Å etwas kürzer verglichen zu **13** (1.9309(16) Å) und **14** (1.9182(13) und 1.9306(13) Å).

Wie bereits einleitend erwähnt wurde führt die Reaktion von $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** mit Diphenylsilan zu *cis*- $[(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Ni}(\text{SiPh}_2\text{H})_2]$. Dabei konnte in NMR-spektroskopischen Untersuchungen gezeigt werden, dass die Bildung von *cis*- $[(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Ni}(\text{SiPh}_2\text{H})_2]$ intermediär über eine Hydrido-Silyl-Spezies verläuft, wobei die selektive Darstellung von *cis*- $[(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Ni}(\text{H})(\text{SiPh}_2\text{H})]$ bis zum heutigen Zeitpunkt aussteht. Wird $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** mit zwei Äquivalenten Diphenylsilan bei 110 °C umgesetzt so kann unter Eliminierung zweier NHC-Liganden der dinukleare Nickelkomplex $\{[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})(\mu^2\text{-SiPh}_2\text{H})]_2\}$ **16** in guten Ausbeuten isoliert werden (vgl. Schema 39).



Schema 39: Stöchiometrische Reaktion von $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** mit Diphenylsilan unter Bildung von $\{[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})(\mu^2\text{-SiPh}_2\text{H})]_2\}$ **16**.

In Übereinstimmung mit dem literaturbekannten isostrukturellen Phosphan-stabilisierten Komplex $\{[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_3\text{P})(\mu^2\text{-SiPh}_2\text{H})]_2\}$ kann in den IR-Spektren von **15** eine Bande bei 1526 cm^{-1} für die Ni-H-Si-Streckschwingung beobachtet werden.^[279] In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Verbindung **16** ist für die Methylprotonen der *iso*-Propylreste ein Dublett bei 0.89 ppm sowie ein Septett für die Methinprotonen bei 4.67 ppm detektierbar. Den Rückgratprotonen des NHC-Liganden kann ein Singulett bei 6.46 ppm zugeordnet werden. Für die Wasserstoffatome der Phenylreste können drei Multipletts zwischen 7.17 und 7.93 ppm beobachtet werden. Die beiden verbrückenden Wasserstoffatome weisen eine hydridische Resonanz bei -0.84 ppm auf. Aufgrund unterschiedlicher Silizium-Isotopomere kommt es zur Ausbildung eines ABX-Spinsystems, dass zur Aufspaltung der Siliziumsatelliten führt. In

Abbildung 19 ist neben allen drei möglichen Silizium-Isotopomeren von **16** der entsprechende gemessene und simulierte Ausschnitt (-0.98 bis -0.67 ppm) des Protonen-NMR-Spektrums abgebildet.

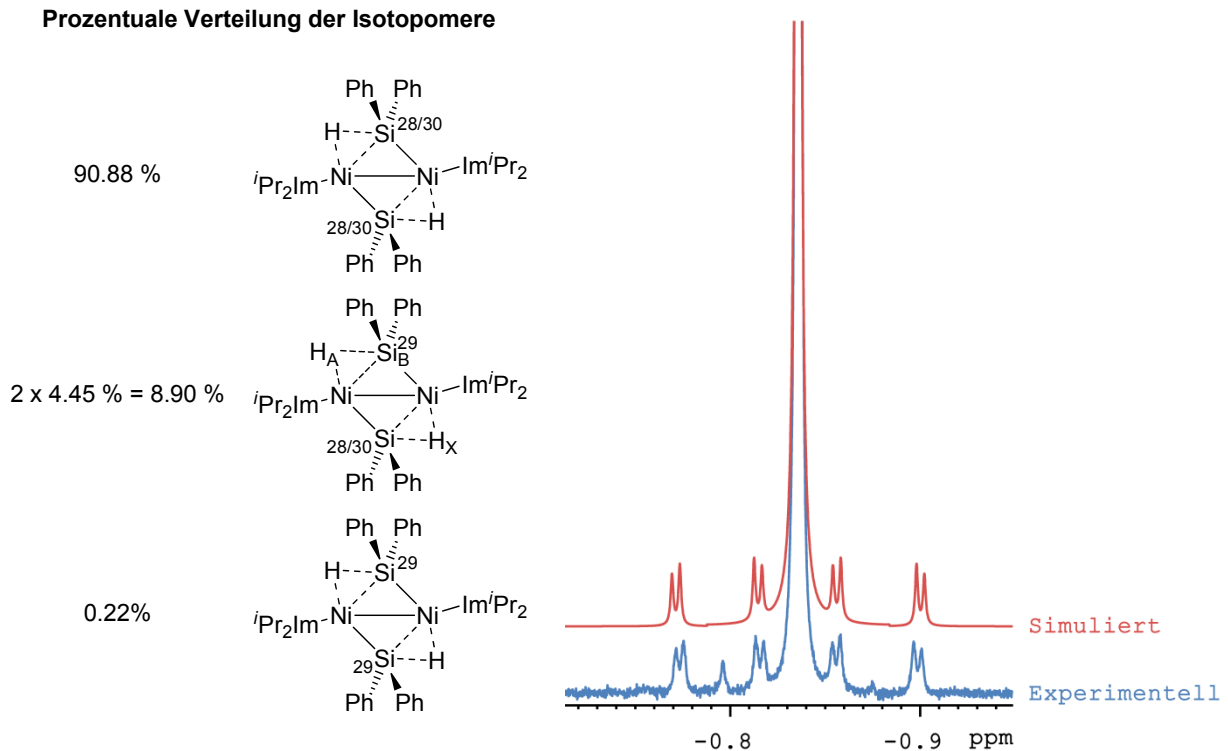


Abbildung 19: Links: Prozentuale Verteilung aller möglichen Silizium-Isotopomere von $[\{\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})(\mu^2\text{-SiPh}_2\text{H})\}_2]$ **16**. Rechts: Ausschnitt (-0.99 bis 0.67 ppm) aus dem experimentellen (C_6D_6 , blau) und simulierten (rot) Protonen-NMR-Spektrum der hydridischen Resonanz beider verbrückenden Wasserstoffatome von $[\{\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})(\mu^2\text{-SiPh}_2\text{H})\}_2]$ **16**.

Das Hauptsignal der in Abbildung 19 dargestellten Resonanz kommt durch das am häufigsten vorkommende Isotopomer (90.88 %) zustande, in dem beide Siliziumkerne NMR-spektroskopisch inaktiv (Silizium-Isotope ^{28}Si und ^{30}Si) und somit beide verbrückende Wasserstoffatome chemisch als auch magnetisch äquivalent sind. Wenn eines der beiden Siliziumatome dem ^{29}Si -Isotop entspricht und somit NMR-aktiv ist ($I = \frac{1}{2}$, natürliche Häufigkeit = 4.67 %, Häufigkeit des Isotopomers $^{29}\text{Si} / ^{28/30}\text{Si} = 2 \times 4.45 \% = 8.90 \%$) wird die magnetische Äquivalenz der beiden hydridischen Protonen aufgrund unterschiedlicher Kopplungspfade (bezüglich des ^{29}Si -Isotopes) aufgehoben. Wie bereits erwähnt bilden in diesem Fall die ^{29}Si -Satelliten ein ABX-Spinsystem mit Kopplungskonstanten von $^{3,4}J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, $\text{cis-}^{1,2}J_{\text{SiH}} = 62.5$ Hz und $\text{trans-}^2J_{\text{SiH}} = 20.3$ Hz, wobei aufgrund der verbrückenden Eigenschaften der hydridischen Protonen nicht zwischen einer $^3J_{\text{HH}}$ oder $^4J_{\text{HH}}$

beziehungsweise einer $cis\text{-}^1J_{\text{SiH}}$ oder $cis\text{-}^2J_{\text{SiH}}$ Kopplungskonstanten differenziert werden kann. Das Isotopomer in dem beide Siliziumkerne dem ^{29}Si -Isotop entsprechen (0.22%) fällt unter die NMR-spektroskopische Nachweisgrenze und kann somit nicht detektiert werden. Die beiden zusätzlichen Satelliten im experimentellen Spektrum können den Rotations-Seitenbanden zugeordnet werden, die das Hauptsignal in einem Abstand von 20 Hz symmetrisch umgeben. In den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren kann den NHC-Carbenkohlenstoffatomen die charakteristische Resonanz bei 192.6 ppm zugeordnet werden. Für die beiden Siliziumatome wird in den $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren eine stark tieffeldverschobene Resonanz bei 117.6 ppm beobachtet. Darüber hinaus wurde die chemische Zusammensetzung von Verbindung **16** mittels Elementaranalyse bestätigt und die Struktur im Festkörper durch kristallographische Untersuchungen bestimmt. Dafür geeignete Einkristalle konnten durch Abkühlen einer in der Siedehitze gesättigten C_6D_6 -Lösung von **16** auf Raumtemperatur nach mehreren Tagen erhalten werden. Das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse ist in Abbildung 20 dargestellt. Die beiden verbrückenden Wasserstoffatome konnten durch Differenz-Fourier-Analyse lokalisiert und frei verfeinert werden.

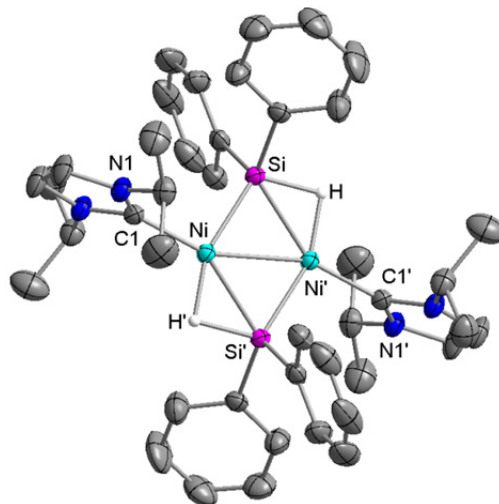
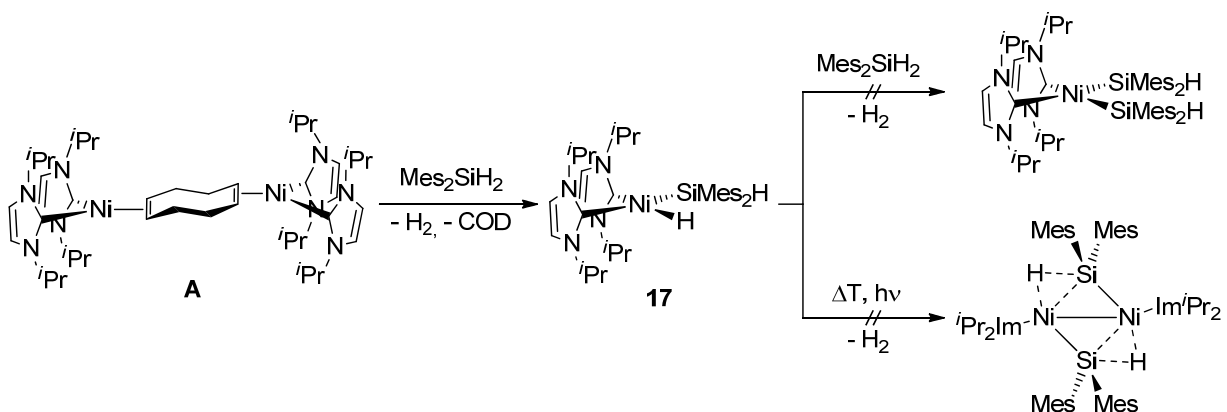


Abbildung 20: Molekülstruktur von $[\{\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})(\mu^2\text{-SiPh}_2\text{H})\}_2]$ **16** im Kristall (Schwungungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet mit Ausnahme der beiden frei verfeinerten verbrückenden Wasserstoffatome. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni-Ni 2.5136(12), Ni-C1 1.8941(19), Ni-Si 2.1953(8), Ni-Si' 2.2393(9), Ni-H 1.57(2), Si-H 1.62(2), Ni-Si-Ni' 69.05(4), Si-Ni-Si' 110.95(4), C1-Ni-Si 100.02(6), C1-Ni-Si' 149.02(6), C1-Ni-H' 102.6(8), C1-Ni-Ni' 156.32(6), H'-Ni-Si' 46.5(8), H'-Si'-Ni 44.5(8), C1-Ni-Ni'-C1' 180.000(201), H'-Ni-Ni'-H 180.000(1166), H'-Ni-Ni'-C1' 1.252(839), Ebene Ni-Si-Ni'//Ni-Si'-Ni' 0.000(28), Ebene Si-Ni-Si'//Si-Ni'-Si' 0.000(38).

Die beiden NHC-Carbenkohlenstoffatome sowie die beiden verbrückenden Wasserstoffatome liegen annähernd koplanar in der Ebene des $\{\text{Ni}_2\text{Si}_2\}$ -Grundgerüsts. Aufgrund der Koordination der Wasserstoffatome an die Nickel(I)-Zentren weicht der Winkel C1-Ni-Ni' ($156.32(6)^\circ$) deutlich von einer linearen Koordination ab. Dies geht einher mit einem relativ großen C1-Ni-Si'-Winkel von $149.02(6)^\circ$ und einem gestauchten C1-Ni-Si-Winkel von $100.02(6)^\circ$. Aufgrund der unterschiedlichen Atomradien (Ni: 1.25 \AA , Pd: 1.38 \AA , Pt 1.37 \AA) ist der Abstand zwischen beiden Nickelatomen von $2.5136(12) \text{ \AA}$ kürzer als der Metall-Metall-Abstand in isostrukturellen Platin- und Palladiumkomplexen und liegt in dem typischen Bereich einer Nickel-Nickel-Einfachbindung ($2.35\text{-}2.56 \text{ \AA}$).^[7, 279-280, 368-374] Die zu den NHC-Liganden *trans*-ständigen Ni-Si-Bindungen ($2.2393(9) \text{ \AA}$) sind leicht aufgeweitet verglichen mit den beiden *cis*-ständigen ($2.1953(8) \text{ \AA}$). Der Winkel H'-Ni-Si' ist mit $46.5(8)^\circ$ deutlich spitzer als die entsprechenden Si-Ni-H-Winkel in *cis*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{H})(\text{SiPh}_2\text{Me})]$ ($62.0(2)^\circ$) und *cis*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{H})(\text{SiPh}_3)]$ ($66.6(9)^\circ$). Daraus resultiert sowohl ein signifikant kürzerer Si-H-Abstand von $1.62(2) \text{ \AA}$ sowie ein leicht verlängerter Ni-H-Abstand von $1.57(2) \text{ \AA}$ verglichen zu den beiden eben genannten Hydrido-Silyl-Komplexen (*cis*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{H})(\text{SiPh}_2\text{Me})]$ Si-H: $1.979(16) \text{ \AA}$, Ni-H: $1.462(16) \text{ \AA}$ und *cis*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{H})(\text{SiPh}_3)]$ Si-H: $2.0976(1) \text{ \AA}$, Ni-H: $1.44(2) \text{ \AA}$).^[213] Hierbei ist anzumerken, dass die genauen Positionen von Wasserstoffatomen aufgrund des zu geringen Streuquerschnitts und der Lokalisierung des Valenzelektrons in der entsprechenden Element-Wasserstoff-Bindung röntgenographisch nicht eindeutig bestimmt werden können, wobei jedoch grundlegende Tendenzen prinzipiell erkennbar sind. So kann anhand der experimentell bestimmten Winkel und Abstände von einer stärkeren Wechselwirkung zwischen dem Siliziumatom und dem Wasserstoffatom als in *cis*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{H})(\text{SiPh}_2\text{Me})]$ und *cis*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{H})(\text{SiPh}_3)]$ ausgegangen werden. Darüber hinaus wird diese Wechselwirkung durch die bereits ausführlich diskutierten Si-H-Kopplungskonstanten bestätigt. Die prozentuale Abnahme der Si-H-Kopplungskonstanten in Hydrido-Silyl-Komplexen im Vergleich zu freien Silanen (Ph_2SiH_2 : $^1J_{\text{HH}} = 198.3 \text{ Hz}$) spiegelt das Maß der oxidativen Addition wider. Allgemein wird in einer groben Einteilung zwischen den Produkten einer oxidativen Addition und σ -Silan-Komplexen unterschieden, wobei Kopplungskonstanten unter 10 Hz eine Si-H-Wechselwirkung ausschließen, während Kopplungen über 65 Hz ein deutliches Indiz für σ -Silan-Komplexe sind.^[375-378] In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von *cis*- $[(\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Ni}(\text{H})(\text{SiPh}_2\text{Me})]$ welches als symmetrisches oxidatives Additionsprodukt (vgl. IV

Abbildung 15) beschrieben werden kann, lässt sich eine Si-H-Kopplung von 11 Hz beobachten. Dagegen werden in **16** zwei unterschiedliche Kopplungskonstanten gemessen (vgl. Abbildung 19), wobei die *trans*-ständige (20.3 Hz) eine direkte Wechselwirkung ausschließt, während die *cis*-ständige Kopplung von 62.5 Hz für einen σ -Silan-Komplex spricht. Einen weiteren, wenn auch weniger aussagekräftigen Anhaltspunkt stellt der hydridische Charakter und somit die chemisch Verschiebung des betreffenden Wasserstoffatoms dar. So lässt sich im Einklang mit den eben beschriebenen Beobachtungen eine deutliche Tieffeldverschiebung der hydridischen Resonanz von -9.20 ppm in *cis*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(H)(SiPh₂Me)] und -9.81 ppm in *cis*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(H)(SiPh₃)] zu -0.84 ppm in $[\{\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})(\mu^2\text{-SiPh}_2\text{H})\}_2]$ **16** feststellen. Zur genauen Beurteilung der Bindungsverhältnisse wären weitere Untersuchungen beispielsweise in Form von Neutronenbeugungs-Experimenten oder theoretische Studien notwendig.

Wird [Ni₂(ⁱPr₂Im)₄(COD)] **A** mit dem sterisch anspruchsvolleren Dimesitylsilan umgesetzt, kann unabhängig von der verwendeten Stöchiometrie ausschließlich *cis*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(H)(SiMes₂H)] **17** isoliert werden. Weder unter thermischen noch photochemischen (Breitband-UV) Reaktionsbedingungen kann die Bildung eines Bis-Silyl-Komplexes oder eines zu **16** analogen dinuklearen Komplexes beobachtet werden. Stattdessen findet ab einer Temperatur von ungefähr 50 °C die Zersetzung von **17** statt (vgl. Schema 40).



Schema 40: Stöchiometrische Reaktion von [Ni₂(ⁱPr₂Im)₄(COD)] **A** mit Dimesitylsilan unter Bildung von *cis*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(H)(SiMes₂H)] **17**.

Verbindung **17** wurde mittels multinuklearer NMR-Experimente in Lösung und im Festkörper sowie IR-spektroskopischer Untersuchungen charakterisiert. Darüber hinaus konnte die Struktur von *cis*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(H)(SiMes₂H)] **17** im Festkörper durch Röntgendiffraktometrie aufgeklärt werden. Dazu geeignete Einkristalle konnten durch Abkühlen einer gesättigten Toluollösung auf -30 °C nach mehreren Monaten erhalten werden. Das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse ist in Abbildung 21 dargestellt. Die Silyl-Wasserstoffatome konnten durch Differenz-Fourier-Analyse lokalisiert und frei verfeinert werden.

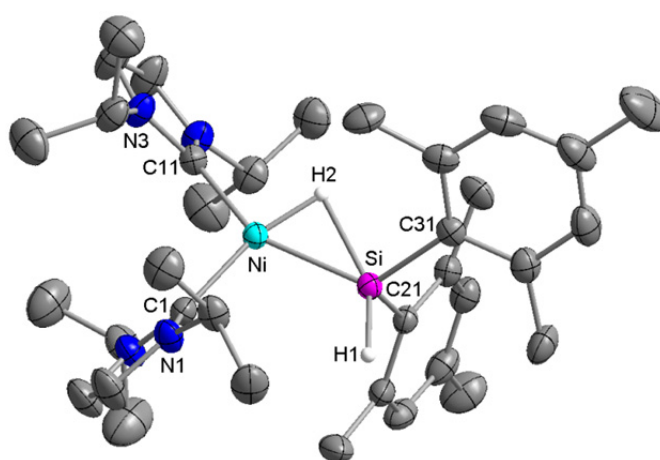


Abbildung 21: Molekülstruktur von *cis*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(H)(SiMes₂H)] **17** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet mit Ausnahme der frei verfeinerten Silyl-Wasserstoffatome. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni-C1 1.9065(19), Ni-C11 1.9268(18), Ni-Si 2.2199(7), Ni-H2 1.39(2), Si-H2 1.96(2), Si-H1 1.42(2), C1-Ni-C11 104.55(8), H2-Ni-Si 60.9(9), H2-Si-Ni 38.2(6), C11-Ni-H2 90.2(9), C1-Ni-Si 104.30(5), C1-Ni-H2 165.2(9), C11-Ni-Si 150.40(6), Ebene C1-Ni-C11//Si-Ni-H2 6.757(388).

Verbindung **17** weist ein verzerrt quadratisch-planares Strukturmotiv auf, wobei das Nickelatom in *cis*-Konfiguration von zwei NHC-Liganden, einem Hydrid- sowie von einem Silylliganden koordiniert wird. Der *trans*-Effekt des Silylliganden führt zu einer leicht aufgeweiteten Ni-C11-Bindung (1.9268(18) Å) im Vergleich zur Ni-C1-Bindung (1.9065(19) Å). Aufgrund des sterischen Anspruchs des Silylliganden ist der Winkel C1-Ni-Si mit 104.30(5)° deutlich größer als der Winkel C11-Ni-H2 mit 90.2(9)°. Mit 1.39(2) Å beziehungsweise 1.96(2) Å sind die Abstände Ni-H2 und Si-H2 etwas kürzer als die entsprechenden Bindungen in *cis*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(H)(SiPh₂Me)] (Ni-H: 1.462(16), Å Si-H: 1.979(16) Å) und *cis*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(H)(SiPh₃)] (Ni-H: 1.44(2) Å, Si-H: 2.0976(1) Å). In gleichem Maße ist der Winkel H2-Ni-Si (60.9(9)°) leicht gestaucht verglichen mit den H-Ni-Si-Winkeln der beiden

isostrukturellen Verbindungen $cis\text{-}[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{H})(\text{SiPh}_2\text{Me})]$ ($62.0(2)^\circ$) und $cis\text{-}[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{H})(\text{SiPh}_3)]$ ($66.6(9)^\circ$).^[213] Dabei muss erneut darauf hingewiesen werden, dass die genaue Position von Wasserstoffatomen in Röntgenbeugungsexperimenten nicht exakt zugänglich ist, weshalb eine eindeutige Interpretation der Bindungsverhältnisse nur schwer möglich ist. Die eben diskutierten Bindungslängen und -winkel stehen in gutem Einklang mit denen des von Hillhouse und Iluc publizierten Phosphan-stabilisierten Komplexes $[\text{Ni}(\text{dtbpe})(\text{H})(\text{SiMes}_2\text{H})]$.^[270] Obwohl Verbindung **17** im Festkörper außer der Identität (Punktgruppe C_1) kein weiteres Symmetrieelement aufweist lässt sich in den ^1H -NMR-Spektren nur eine einzige stark verbreiterte Resonanz zwischen -2.50 bis -1.21 ppm für die Silizium-gebundenen Wasserstoffatome detektieren (vgl. Abbildung 22 links). Darüber hinaus kann für beide NHC-Liganden und die beiden Mesitylreste ebenfalls nur ein Signalsatz beobachtet werden. Daher kann in Übereinstimmung mit $[\text{Ni}(\text{dtbpe})(\text{H})(\text{SiMes}_2\text{H})]$ von einer C_{2v} -Symmetrie in Lösung ausgegangen werden.^[270] Da aufgrund der großen Halbwertsbreite der hydridischen Resonanz die zugehörigen ^{29}Si -Satelliten vom Hauptsignal überlagert sind und somit die entsprechenden Si-H-Kopplungskonstanten nicht aus den ^1H -NMR-Spektren ausgelesen werden können, wurde ein Protonen-gekoppeltes ^{29}Si -NMR-Experiment durchgeführt (vgl. Abbildung 22 rechts). Zum einen bestätigt das bei -45.3 ppm detektierte Triplett die Äquivalenz der beiden Si-H-Protonen in Lösung und zum anderen kann aufgrund der relativ großen Si-H-Kopplungskonstanten von 74.7 Hz von einer starken Si-H-Wechselwirkung ausgegangen werden.

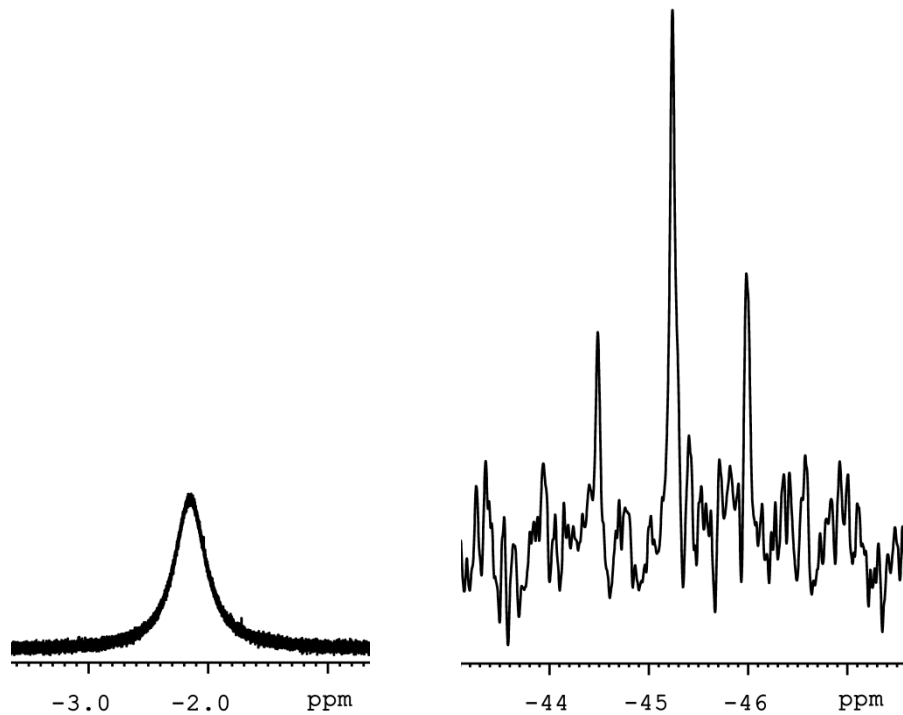
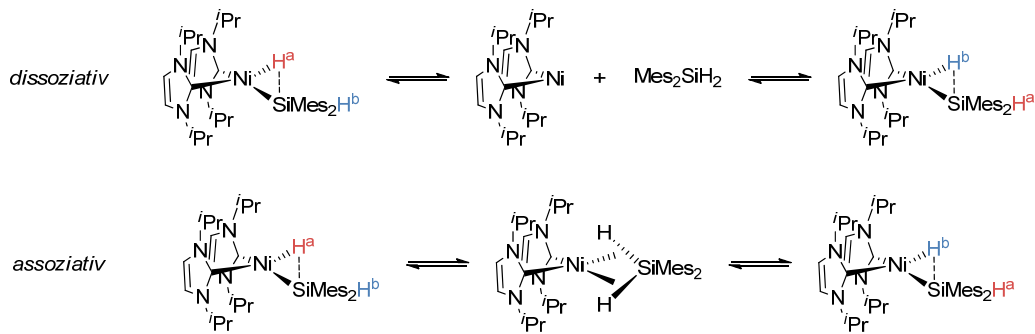


Abbildung 22: Ausschnitt (-3.30 bis -0.40 ppm) aus dem Protonen-NMR-Spektrum der hydridischen Resonanz von *cis*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(H)(SiMes₂H)] **17** gemessen in C₆D₆ (links). Ausschnitt (-47.5 bis 43.3 ppm) aus dem Protonen-gekoppelten ²⁹Si-NMR-Spektrum ($\delta_{\text{Si}} = -45.3$ ppm) von *cis*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(H)(SiMes₂H)] **17** gemessen in C₆D₆.

Die große Halbwertsbreite der hydridischen Resonanz sowie die chemische und magnetische Äquivalenz der beiden Silizium-gebundenen Wasserstoffatome deuten auf ein dynamisches Verhalten in Lösung hin. Dabei handelt es sich vermutlich um einen der beiden in Schema 41 dargestellten Isomerisierungsprozesse, welche die Protonen H^a und H^b ineinander überführen. Der dissoziative Mechanismus (vgl. Schema 41 oben) verläuft über die reduktive Eliminierung von Dimesitylsilan (Si-H^a-Bindung) und anschließender Insertion des freien Nickel-Bis-Carben-Fragmentes in die zweite Si-H-Bindung (Si-H^b-Bindung). Der assoziative Mechanismus (vgl. Schema 41 unten) beinhaltet die intermediäre Bildung eines doppelten σ -(Si-H)-Komplexes, aus dem dann das entsprechende Isomer (Insertion des Ni(0)-Komplexfragmentes in die Si-H^b-Bindung) gebildet werden kann. Dabei läuft der Isomerisierungsprozess auf der NMR-Zeitskala so schnell ab, dass er NMR-spektroskopisch nicht erfasst werden kann.



Schema 41: Postulierte Mechanismen der Isomerisierung von *cis*-[Ni(*i*Pr₂Im)₂(H)(SiMes₂H)] **17** in Lösung. Oben: Dissoziativ *via* reduktiver Eliminierung und oxidativer Addition. Unten: Assoziativ unter Bildung eines doppelten σ -(Si-H)-Komplexes.

In Übereinstimmung mit der Resonanz bei -45.3 ppm in den ²⁹Si-NMR-Spektren in Lösung sind in den ²⁹Si-VACP/MAS-NMR-Spektren im Festkörper zwei Resonanzen bei -41.4 und -43.2 ppm detektierbar (vgl. Abbildung 23 links). Obwohl eine leichte Verschiebung des Signals zu tiefem Feld zu beobachten ist, kann unter Berücksichtigung des Isomerisierungsprozesses davon ausgegangen werden, dass die Struktur im Festkörper mit der in Lösung übereinstimmt. Das Auftreten zweier Signalsätze in allen Festkörper-NMR-Spektren von Verbindung **17** könnte darauf zurückzuführen sein, dass im Festkörper beide der in Schema 41 postulierten Strukturisomere des assoziativen Mechanismus vorliegen. Zum anderen wäre auch die Ausbildung zweier Rotamere denkbar, die sich in der räumlichen Ausrichtung einer der Liganden oder Substituenten unterscheiden. In Abbildung 23 sind exemplarisch die relevanten Ausschnitte aus den ²⁹Si-VACP/MAS- (links: -15 bis -67 ppm) und ¹⁵N-VACP/MAS-NMR-Spektren (rechts: -167 bis -187 ppm) dargestellt.

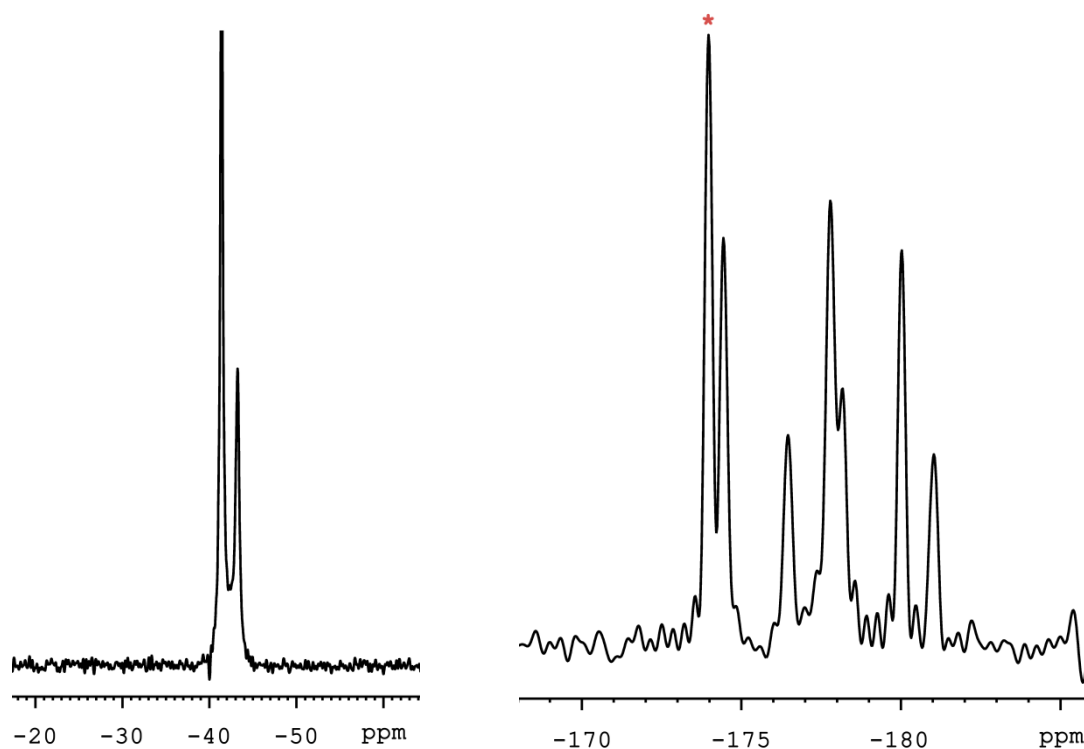


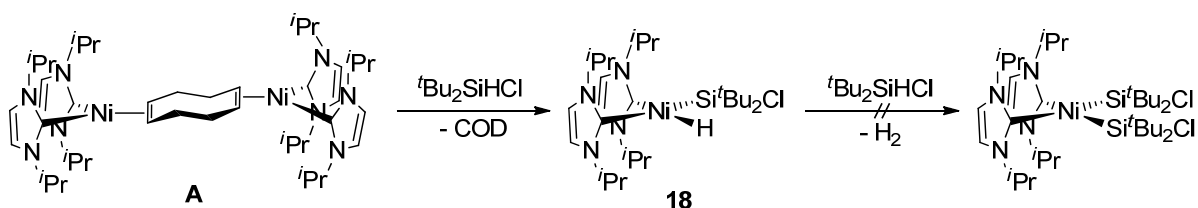
Abbildung 23: Ausschnitt (-17 bis -66 ppm) aus ^{29}Si -VACP/MAS-NMR-Spektren im Festkörper (links). Ausschnitt (-168 bis -186 ppm) aus ^{15}N -VACP/MAS-NMR-Spektren im Festkörper (rechts).

Aufgrund der bereits erwähnten C_1 -Symmetrie von **17** im Festkörper sind für alle vier NHC-Carben-Stickstoffatome je zwei Resonanzen der beiden unterschiedlichen Strukturisomere in den ^{15}N -VACP/MAS-NMR-Spektren beobachtbar, wobei das mit rotem Stern markierte Signal durch Überlagerung zweier Resonanzen zustande kommt.

3.2.2 Stöchiometrische Si-H- und Si-Cl-Bindungsaktivierung von Alkylchlorosilanen

Neben der π -Rückbindung des Übergangsmetall-Komplexfragmentes in das antibindende σ^* -Orbital einer Si-H-Bindung bestimmt die Art der Silizium-gebundenen Liganden das Maß der oxidativen Addition. So konnte die Arbeitsgruppe um Lichtenberger anhand von Photoelektronenspektroskopie an den Mangan-Halbsandwich-Komplexen $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{SiPh}_2)]$, $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{CO})_2(\text{HSiPh}_3)]$, $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{CO})_2(\text{HSiFPh}_2)]$ und $\text{Mn}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{HSiCl}_3)]$ zeigen, dass mit zunehmender Zahl elektronenziehender Substituenten die oxidative Addition der Silizium-Wasserstoff-Bindung unter Erhöhung der formalen Oxidationsstufe des Übergangsmetalls um +II erleichtert wird.^[379-381] Daher sollte zur detaillierteren Untersuchung der $\{\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\}$ -basierten Si-H-Bindungsaktivierung die in Kapitel 3.2.1 diskutierte Reaktivität von Alkyl-, Alkoxy- und Aryl-substituierten Silanen gegenüber $[\text{Ni}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** auf unterschiedlich substituierte Alkylchlorosilane des Typs $\text{R}_n\text{SiHCl}_{3-n}$ ($\text{R} = \text{Me}$ für $n = 1$ oder 2 und $\text{R} = \text{tBu}$ für $n = 1$) übertragen werden.

Nach Umsetzungen von $[\text{Ni}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** mit Di-*tert*-butylchlorosilan kann unabhängig von der verwendeten Stöchiometrie ausschließlich der Hydrido-Silyl-Komplex *cis*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{H})(\text{Si}^t\text{Bu}_2\text{Cl})]$ **18** isoliert werden (vgl. Schema 42).



Schema 42: Stöchiometrische Reaktion von $[\text{Ni}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** mit Di-*tert*-butylchlorosilan unter Bildung von *cis*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{H})(\text{Si}^t\text{Bu}_2\text{Cl})]$ **18**.

Verbindung **18** wurde anhand von ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR- als auch von IR-spektroskopischen Daten charakterisiert. Die chemische Zusammensetzung von **18** konnte darüber hinaus mittels Elementaranalyse bestätigt werden. In den ^1H -NMR-Spektren wird für die NHC-Liganden neben einem breiten Dublett für die Methylgruppen der *iso*-Propylreste bei 1.22 ppm und einem Septett für die Methinprotonen bei 5.38 ppm ein scharfes Singulett

für die Rückgratprotonen bei 6.38 ppm detektiert. Für die Silizium-gebundenen *tert*-Butylgruppen ist ebenfalls ein Singulett mit einer Kopplungskonstanten von $^3J_{\text{SiH}} = 5.7$ Hz zu erkennen. Die charakteristisch zu hohem Feld verschobene Resonanz bei -11.81 ppm lässt sich dem hydridischen Wasserstoffatom zuordnen. Die entsprechende $^{1,2}J_{\text{SiH}}$ -Kopplungskonstante liegt mit 20.2 Hz zwischen denen der beiden isostrukturellen Komplexen *cis*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(H)(SiPh₂Me)] ($^{1,2}J_{\text{SiH}} = 11.0$ Hz) beziehungsweise *cis*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(H)(SiPh₃)] ($^{1,2}J_{\text{SiH}} = 11.0$ Hz) und denen der beiden bisher diskutierten Hydrido-Silyl-Komplexe [{Ni(ⁱPr₂Im)(μ^2 -SiPh₂H)}₂] **16** ($^{1,2}J_{\text{SiH}} = 62.5$ Hz) beziehungsweise *cis*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(H)(SiMes₂H)] **17** ($^{1,2}J_{\text{SiH}} = 74.7$ Hz).^[213] Auch wenn diese Kopplung verhältnismäßig klein ist liegt sie dennoch in einem Bereich in dem sekundäre Silizium-Wasserstoff-Wechselwirkungen nicht ausgeschlossen werden können.^[375-378] Die NHC-Carbenkohlenstoffatome lassen sich in den ¹³C{¹H}-NMR-Spektren bei einer charakteristischen Verschiebung von 195.2 ppm detektieren. Für das Siliziumatom kann in den ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektren ein Signal bei 59.3 ppm beobachtet werden. In IR-spektroskopischen Untersuchungen konnte der Ni-H-Streckschwingung eine Bande bei 1814 inversen Zentimetern zugeordnet werden. In Abbildung 24 ist neben der hydridischen Resonanz des Protonen-NMR-Spektrums von **18** der entsprechende Ausschnitt des IR-Spektrums dargestellt, in dem die Ni-H-Streckschwingung zu erkennen ist.

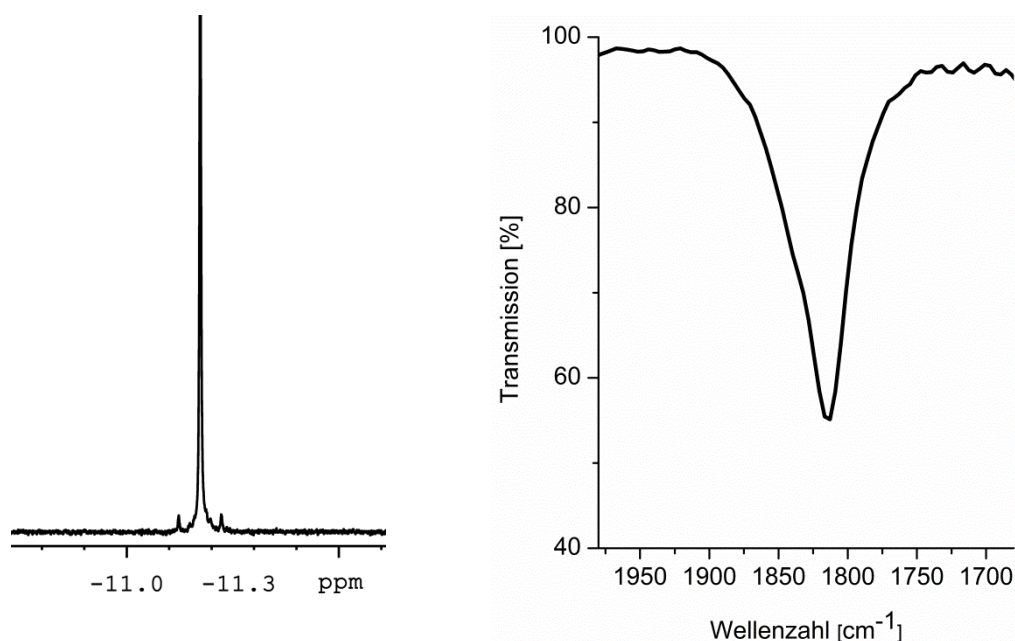
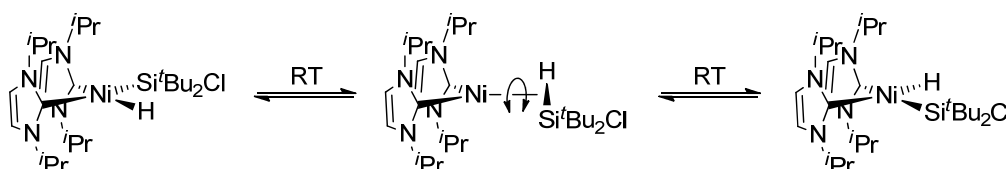


Abbildung 24: Ausschnitt (-11.7 bis -10.6 ppm) aus dem Protonen-NMR-Spektrum der hydridischen Resonanz von *cis*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(H)(Si^tBu₂Cl)] **18** gemessen in C₆D₆ (links). Ausschnitt (1700 bis 1850 cm⁻¹) aus dem IR-Spektrum der Ni-H-Streckschwingung von *cis*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(H)(Si^tBu₂Cl)] **18** gemessen als KBr-Pressling.

Die Tatsache, dass in den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von Verbindung **18** nur ein einziger Signalsatz für beide NHC-Liganden detektierbar ist, lässt sich vermutlich auf einen ständigen Positionswechsel des Silyl- und des Hydrido-Liganden zurückführen. Dieses dynamische Verhalten in Lösung bewirkt, dass bei Raumtemperatur beide NHC-Liganden auf der NMR-Zeitskala nicht mehr unterschieden werden können, und somit nur ein einziger etwas verbreiteter Signalsatz zu beobachten ist. Da in den Protonen-NMR-Spektren keine Resonanzen für freies Silan nachgewiesen werden können, ist es denkbar, dass dieser Austauschprozess über die intermediäre Bildung eines σ -(Si-H)-Komplexes verläuft (vgl. Schema 43).



Schema 43: Schematische Darstellung des Austauschprozesses in cis - $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{H})(\text{Si}^t\text{Bu}_2\text{Cl})]$ **18**, durch den bei Raumtemperatur beide NHC-Liganden auf der NMR-Zeitskala ununterscheidbar werden.

Ein ganz analoges Verhalten wurde bereits in früheren Arbeiten bei den beiden Hydrido-Silyl-Komplexen cis - $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{H})(\text{SiPh}_2\text{Me})]$ und cis - $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{H})(\text{SiPh}_3)]$ beobachtet, wobei der Positionswechsel exemplarisch für cis - $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{H})(\text{SiPh}_2\text{Me})]$ durch Tieftemperatur-NMR-Experimente bestätigt werden konnte.^[213] Durch Abkühlen einer gelösten Probe von Verbindung **18** in Deuterotoluol auf $-50\text{ }^\circ\text{C}$ lässt sich die in Schema 43 dargestellte Moleküldynamik des σ -Silan-Liganden zwar auch verlangsamen, aber NMR-spektroskopisch nicht vollständig auflösen. So zeichnet sich ab einer Temperatur von etwa $-30\text{ }^\circ\text{C}$ für jeden der NHC-Liganden ein einzelner Signalsatz ab, wobei zur besseren Auflösung tiefere Temperaturen nötig sind. In Abbildung 25 sind exemplarisch die Resonanzen der Methin- und der Rückgrat-Protonen von Verbindung **18** in einem Temperaturbereich von $-50\text{ }^\circ\text{C}$ bis Raumtemperatur dargestellt.

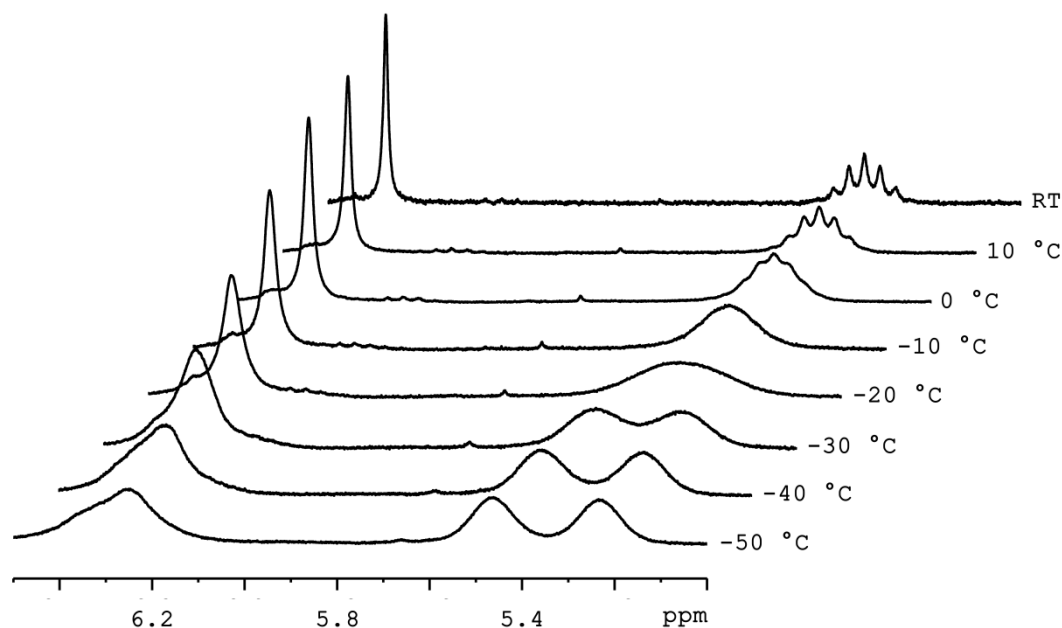
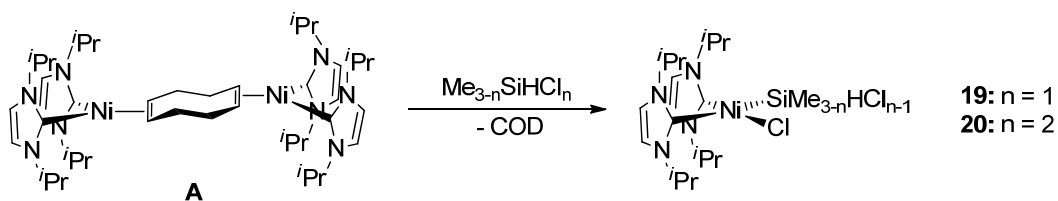


Abbildung 25: Ausschnitte der Tieftemperatur-NMR-Spektren von *cis*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(H)(Si^tBu₂Cl)] **18** im Bereich der Methin- und Rückgratprotonen. Gemessen alle 10 °C zwischen -50 °C und Raumtemperatur in Toluol-*d*₈.

Wird [Ni₂(ⁱPr₂Im)₄(COD)] **A** mit zwei Äquivalenten der sterisch deutlich weniger anspruchsvollen Silane Dimethylchlorsilan beziehungsweise Methylchlorsilan zur Reaktion gebracht, können unter Insertion des Nickel-Bis-Carben-Fragmentes in die Si-Cl-Bindungen *cis*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(Cl)(SiMe₂H)] **19** und *cis*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(Cl)(SiMeHCl)] **20** anstelle eines zu **18** analogen Hydrido-Silyl-Komplexes isoliert werden (vgl. Schema 44).

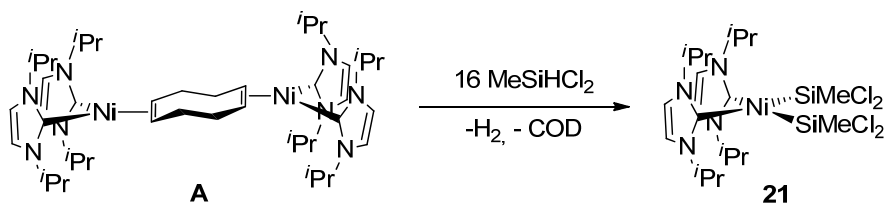


Schema 44: Stöchiometrische Reaktion von [Ni₂(ⁱPr₂Im)₄(COD)] **A** mit Dimethylchlorsilan beziehungsweise Methylchlorsilan unter Bildung der beiden Komplexe *cis*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(Cl)(SiMe₂H)] **19** und *cis*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(Cl)(SiMeHCl)] **20**.

In den Protonen-NMR-Spektren beider Verbindungen lassen sich keine hydridischen Resonanzen in dem dafür charakteristischen negativen Verschiebungsbereich (bis zu -50 ppm) detektieren, während in den IR-Spektren die Banden bei 1995 cm⁻¹ (**19**) beziehungsweise 2061 cm⁻¹ (**20**) den Si-H-Streckschwingungen zugeordnet werden

können.^[382-383] Für die Methylprotonen der *iso*-Propylreste der NHC-Liganden können je zwei Dubletts in einem Bereich von 1.30 bis 1.64 ppm beobachtet werden. Während für die Methinprotonen von Verbindung **19** ein Septett bei 5.89 ppm detektiert wird, weisen die entsprechenden Protonen von Verbindung **20** zwei überlagerte Septetts bei 5.84 und 5.87 ppm auf. Für die Rückgratprotonen ist je ein Singulett bei 6.38 (**19**) beziehungsweise 6.36 ppm (**20**) zu erkennen. Die Silizium-gebundenen Methylgruppen spalten aufgrund von $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungen von 4.1 Hz (**19**) beziehungsweise 3.70 Hz (**20**) in je ein Dublett bei 0.01 (**19**) und 0.43 (**20**) ppm auf. Die Silizium-gebundenen Wasserstoffatome werden als Septett bei 4.30 ppm (**19**) beziehungsweise als Quartett bei 5.11 ppm (**20**) mit intakten Si-H-Kopplungskonstanten von 154.0 Hz und 179.0 Hz detektiert. In den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren ist je eine einzige Resonanz für beide NHC-Carbenkohlenstoffatome bei 187.9 (**19**) und 183.1 ppm (**20**) zu erkennen. Diese Beobachtung steht im Einklang mit dem bereits für Verbindung **18** diskutierten dynamischen Prozess (vgl. Schema 43) und ist charakteristisch für die hier diskutierten unsymmetrisch substituierten *cis*-konfigurierten Silyl-Komplexe des Typs $\text{cis-}[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)(\text{X})]$ (X = H, Cl). Die Siliziumatome lassen sich in den $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren bei -12.0 (**19**) und 26.4 ppm (**20**) detektieren. Des Weiteren konnten die chemischen Zusammensetzungen beider Verbindungen mittels Elementaranalyse bestätigt werden.

Während nach Umsetzungen von $[\text{Ni}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** mit einem Überschuss an Dimethylchlorsilan nur Produktgemische erhalten werden können, lässt sich durch Reaktion von **A** mit 16 Äquivalenten Methylchlorsilan der Bis-Silyl-Komplex $\text{cis-}[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{SiMeCl}_2)_2]$ **21** unter Eliminierung von Wasserstoff darstellen (vgl. Schema 45).



Schema 45: Reaktion von $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** mit einem Überschuss an Methylchlorosilan unter Bildung von $\text{cis}-[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{SiMeCl}_2)_2]$ **21**.

Verbindung **21** wurde mittels multinuklearer NMR-Experimente sowie IR-spektroskopischer Untersuchungen charakterisiert. Darüber hinaus konnte die chemische Zusammensetzung der Verbindung mittels Elementaranalyse bestätigt werden. In den ¹H-NMR-Spektren können für die Methylprotonen der *iso*-Propylreste beider NHC-Liganden zwei Dubletts bei 0.75 und 1.31 ppm detektiert werden. Die Methinprotonen weisen ein Septett bei einer chemischen Verschiebung von 5.14 ppm und die Rückgratprotonen ein Singulett bei 6.28 ppm auf. Für die Wasserstoffatome der Silizium-gebundenen Methylgruppen kann ein Singulett bei 1.47 ppm beobachtet werden. Für beide NHC-Carbenkohlenstoffatome ist eine Resonanz bei der charakteristischen chemischen Verschiebung von 185.4 ppm zu erkennen. In den ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektren können die beiden Siliziumatome bei 67.1 ppm detektiert werden. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle von **21** konnten durch Abkühlen einer gesättigten Toluollösung auf -30 °C nach mehreren Tagen erhalten werden. Das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse ist in Abbildung 26 dargestellt.

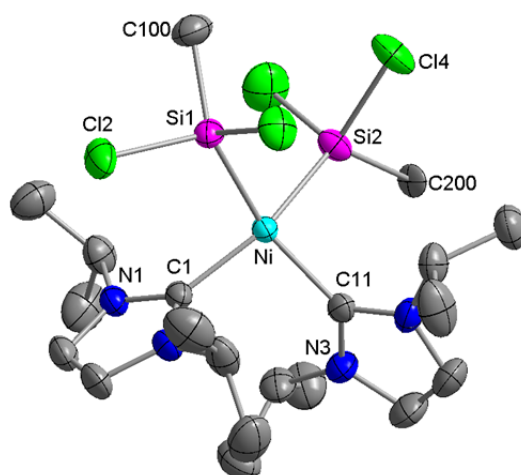


Abbildung 26: Molekülstruktur von *cis*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(SiMeCl₂)₂] **21** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni-C1 1.923(2), Ni-C11 1.936(2), Ni-Si1 2.2134(14), Ni-Si2 2.2096(15), Si1-Si2 3.1180(17), C1-Ni-C11 98.42(9), Si1-Ni-Si2 89.66(3), C1-Ni-Si1 90.85(6), C11-Ni-Si2 90.05(7), C1-Ni-Si 157.10(7), C11-Ni-Si1 156.41(7), C100-Si1-Si2-C200 175.120(308), Ebene C1-Ni-C11//Si1-Ni-Si2 31.411(58).

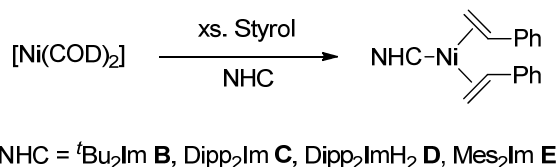
Verbindung **21** weist ein verzerrt quadratisch-planares Strukturmotiv auf, dessen Koordinationspolyeder deutlich stärker in Richtung eines Tetraeders verzerrt ist im Vergleich zu den beiden bisher diskutierten Bis-Silyl-Komplexen *cis*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(SiCyH₂)₂] **13** und *cis*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(SiEt₂H)₂] **14**. Der Winkel zwischen den beiden Ebenen, die durch die Atome C1, Ni und C11 beziehungsweise durch Si1, Ni und Si2 aufgespannt werden beträgt 31.441(58)° und weicht somit signifikant von dem einer idealen quadratisch-planaren Anordnung (0°) ab. Während die Winkel C1-Ni-Si1, C11-Ni-Si2 und Si1-Ni-Si2 annähernd 90° betragen ist der Winkel zwischen den beiden NHC-Liganden mit 98.42(9)° leicht aufgeweitet. Die beiden Silizium-gebundenen Methylgruppen nehmen mit einem Torsionswinkel (C100-Si1-Si2-C200) von 175.120(308)° eine gestaffelte Konformation ein. Sämtliche Bindungslängen in **21** stimmen mit denen der beiden isostrukturellen Komplexe **13** und **14** überein.

Die durchgeführten Experimente zeigen, dass sich in Abhängigkeit der verwendeten Silane und der eingesetzten Stöchiometrie sowohl Hydrido-Silyl- (**17**, **18**), Chloro-Silyl (**19**, **20**) als auch Bis-Silyl-Komplexe (**13**, **14**, **15**, **21**) darstellen lassen. Auch wenn die Aktivierung von Silizium-Kohlenstoff- beziehungsweise Silizium-Wasserstoffbindungen von Halogensilanen aus thermodynamischen Gründen begünstigt ist, sind dennoch einige Beispiele bekannt, in denen die selektive Aktivierung einer Silizium-Chlor-Bindung beobachtet werden kann.^{[148,}

^{384-387]} Yamashita *et al.* untersuchten in diesem Zusammenhang die oxidative Addition diverser Alkylhalogensilane an Phosphan-stabilisierten Platin(0)-Komplexen. Dabei konnten sie unter anderem zeigen, dass die Reaktivität der Platin(0)-Komplexfragmente gegenüber der entsprechenden Si-X-Bindung nicht nur von der Art des verwendeten Halogenids (für Me_3SiX : X = Cl (keine Reaktion) \ll Br < I) sondern auch von der Anzahl der Halogensubstituenten am Silan (für $\text{Me}_{4-n}\text{SiCl}_n$: n = 1 (keine Reaktion) \ll 2 < 3) abhängt.^[387] Alle hier diskutierten Hydrido-Silyl- (**17**, **18**) und Chloro-Silyl-Komplexe (**19**, **20**) weisen ein dynamisch Verhalten in Lösung auf, welches vermutlich auf einen ständigen Positionswechsel des Hydrido- beziehungsweise Chloro-Liganden und des Silyl-Liganden zurückgeführt werden kann. In den entsprechenden Bis-Silyl-Komplex kann eine Verzerrung der quadratisch-planaren Anordnung in Richtung eines Tetraeders festgestellt werden, wobei die Verzerrung in der Reihenfolge **13** < **14** < **21** zunimmt.

3.2.3 Dehydrogenative Silankupplung an NHC-stabilisierten Nickel(0)-Komplexen

Die bisher diskutierten (siehe Kapitel 3.2.1) Hydrido-Silyl- und Bis-Silyl-Komplexe stellen mögliche Zwischenstufen der dehydrogenativen Silankupplung dar. In diesem Zusammenhang sollte der dinukleare Nickel-Komplex $[\text{Ni}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** im Folgenden auf die katalytische Aktivität bezüglich der dehydrogenativen Silankupplung untersucht werden. Darüber hinaus sollten diese Untersuchungen auf unterschiedlich substituierte mono-NHC-substituierte Nickel(0)-Komplexe des Typs $[\text{Ni}(\text{NHC})(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CHPh})_2]$ (NHC = $t\text{Bu}_2\text{Im}$ **B**, Dipp_2Im **C**, $\text{Dipp}_2\text{ImH}_2$ **D**, Mes_2Im **E**) ausgeweitet werden, da derartige Komplexe ebenfalls mit Hydrosilanen unter Bildung von Bis-Silyl-Komplexen reagieren.^[388] Dazu wurden zunächst die entsprechenden Verbindungen **B**, **C**, **D**, und **E** in Anlehnung an die von Belderain und Nicasio publizierte Synthese von $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CHPh})_2]$ **C** dargestellt.^[67] Nach Umsetzungen von $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ mit einem Überschuss an Styrol und einem Äquivalent des entsprechenden *N*-Heterocyclischen Carbens lassen sich die zu $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CHPh})_2]$ **C** isostrukturellen Komplexe **B**, **D** und **E** in guten Ausbeuten isolieren.



Schema 46: Darstellung der NHC-stabilisierten Nickel(0)-Komplexe $[\text{Ni}(t\text{Bu}_2\text{Im})(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CHPh})_2]$ **B**, $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CHPh})_2]$ **C**, $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{ImH}_2)(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CHPh})_2]$ **D** und $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CHPh})_2]$ **E** durch Umsetzung von $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ mit einem Überschuss an Styrol und einem Äquivalent des entsprechenden *N*-heterocyclischen Carben.

Während in den Protonen-NMR-Spektren der entsprechenden Palladiumverbindung $[\text{Pd}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CHPh})_2]$ aufgrund von dynamischen Prozessen nur stark verbreiterte Resonanzen bei Raumtemperatur detektiert werden können, weisen alle in Schema 46 dargestellten Nickelkomplexe scharfe Signale auf.^[389] Prinzipiell sind in allen Verbindungen zwei unterschiedliche räumliche Anordnungen der Styrolliganden denkbar, wobei die Phenylreste wahlweise in den Halbraum der NHC-Carben-Liganden (*endo*) oder in den der NHC-Carben-Liganden gegenüberliegenden Halbraum (*exo*) gerichtet sein können (vgl. Abbildung 27).

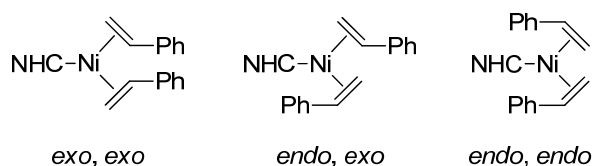


Abbildung 27: Schematische Darstellung der Anordnungsmöglichkeiten der η^2 -koordinierenden Styrolliganden in $[\text{Ni}(\text{NHC})(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CPh})_2]$. *endo* in Richtung des Halbraums der NHC-Liganden. *exo* in Richtung des, der NHC-Liganden gegenüberliegenden Halbraums

In Übereinstimmung mit den literaturbekannten $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **C** kann je ein Signalsatz für die Protonen von $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{ImH}_2)(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CPh})_2]$ **D** und $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CPh})_2]$ **E** in den dafür erwarteten Bereichen detektiert werden, wobei beide Styrolliganden aufgrund des sterischen Anspruchs der NHC-Carben-Liganden eine *exo*-Anordnung einnehmen. Im Gegensatz dazu werden bei der *tert*-Butyl-substituierten Verbindung **B** zwei Regioisomere in Lösung beobachtet (vgl. Abbildung 28) wobei es sich zum einen um das entsprechende *exo,exo*- (mit blauen Sternchen markiert) und zum anderen um das *endo,exo*-Isomer (mit roten Sternchen markiert) handelt (*exo,exo* : *endo,exo* 1.00 : 0.94).

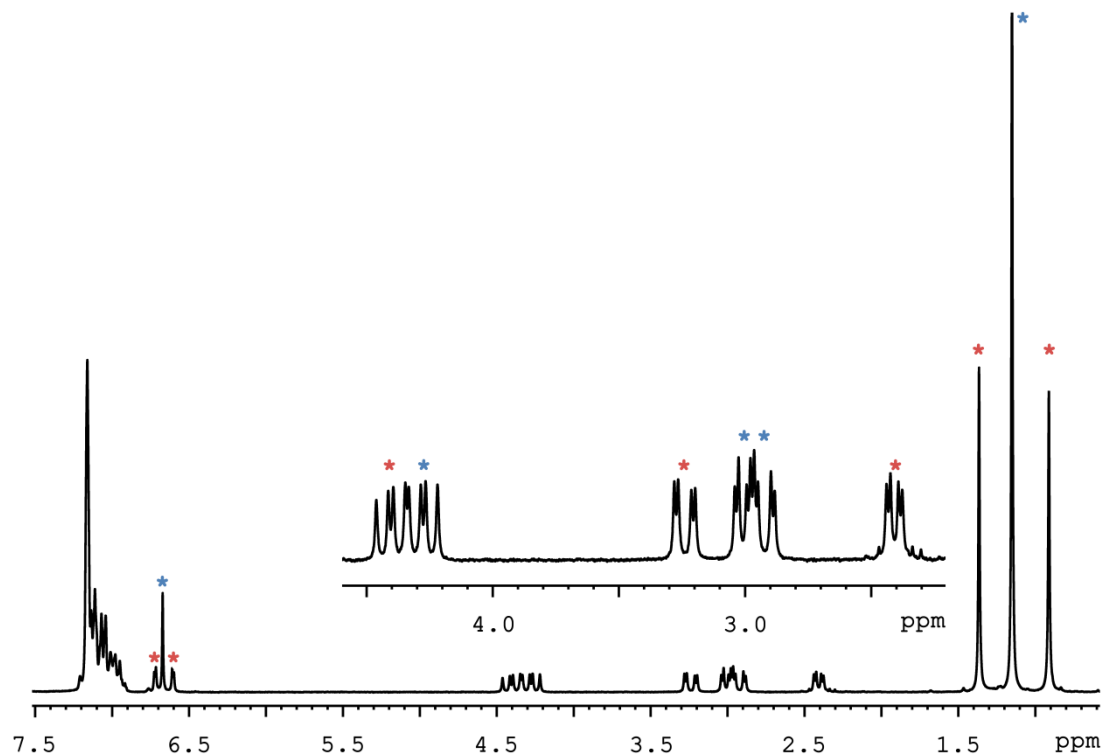


Abbildung 28: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Ni}(\text{t}\text{-Bu}_2\text{Im})(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CHPh})_2]$ **B** gemessen in C_6D_6 . Die mit blauen Sternchen markierten Resonanzen können dem *exo,exo*-Isomer und die mit roten Sternchen markierten Signale dem *endo,exo*-Isomer zugeordnet werden.

Aufgrund der chemischen und magnetischen Äquivalenz beider *tert*-Butylreste und beider Rückgratprotonen (C_2 -Symmetrie) im *exo,exo*-Isomer kann für die entsprechenden Protonen je ein Signal bei 1.15 und 6.67 ppm detektiert werden. Durch Symmetrieebnen wird diese Äquivalenz im *endo,exo*-Isomer aufgehoben, wodurch je zwei Resonanzen für die *tert*-Butylgruppen (0.91 und 1.37 ppm) sowie für die Rückgratprotonen (6.61 und 6.72 ppm) detektierbar sind. Den olefinischen Wasserstoffatomen beider Isomere können je drei Resonanzen in einem Bereich von 2.41 bis 4.40 ppm zugeordnet werden. Dasselbe Verhalten ist in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **B** zu beobachten und konnte durch zweidimensionale Korrelationsexperimente bestätigt werden. Durch Abkühlen gesättigter *n*-Hexanbeziehungswise Toluollösungen von **B** und **D** auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ konnten zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalysen sind in Abbildung 29 dargestellt und bestätigen die NMR-spektroskopisch beobachteten *exo,exo*- und *endo,exo*-Isomere.

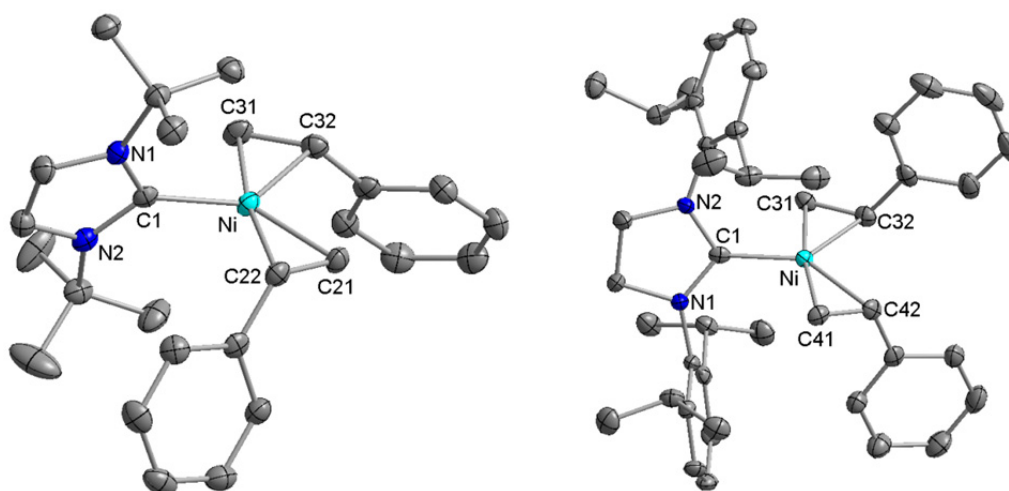
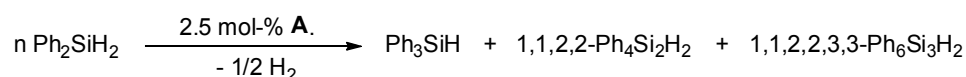


Abbildung 29: Molekülstrukturen von $[\text{Ni}(\text{}^t\text{Bu}_2\text{Im})(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CHPh})_2]$ **B** (links) und $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{ImH}_2)(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CHPh})_2]$ **D** (rechts) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für $[\text{Ni}(\text{}^t\text{Bu}_2\text{Im})(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CHPh})_2]$ **B** (links): Ni-C1 1.928(2), Ni-C21 1.976(2), Ni-C22 2.034(2), Ni-C31 1.996(2), Ni-C32 2.014(2), C1-Ni-($\eta^2\text{-C21-C22}$)_{Centroid} 113.823(55), C1-Ni-($\eta^2\text{-C31-C32}$)_{Centroid} 115.676(55), ($\eta^2\text{-C21-C22}$)_{Centroid}-Ni-($\eta^2\text{-C31-C32}$)_{Centroid} 130.075(14), C1-Ni-C22 93.65(8), C1-Ni-C21 134.61(9), C1-Ni-C31 95.57(9), C1-Ni-C32 135.32(9), C21-Ni-C22 41.02(9), C31-Ni-C32 41.21(9), C21-Ni-C32 89.38(9), Ebene N1-C1-N2//($\eta^2\text{-C21-C22}$)_{Centroid}-Ni-($\eta^2\text{-C31-C32}$)_{Centroid} 87.535(101). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{ImH}_2)(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CHPh})_2]$ **D** (rechts): Ni-C1 1.9002(18), Ni-C41 1.9819(18), Ni-C42 2.0233(18), Ni-C31 1.9815(18), Ni-C32 2.0270(18), C1-Ni-($\eta^2\text{-C41-C42}$)_{Centroid} 114.578(54), C1-Ni-($\eta^2\text{-C31-C32}$)_{Centroid} 116.127(52), ($\eta^2\text{-C41-C42}$)_{Centroid}-Ni-($\eta^2\text{-C31-C32}$)_{Centroid} 129.295(13), C1-Ni-C41 94.22(7), C1-Ni-C42 134.40(7), C1-Ni-C31 95.49(7), C1-Ni-C32 136.23(8), C41-Ni-C42 40.85(7), C31-Ni-C32 40.99(7), C42-Ni-C32 89.35(8), Ebene N1-C1-N2//($\eta^2\text{-C41-C42}$)_{Centroid}-Ni-($\eta^2\text{-C31-C32}$)_{Centroid} 57.743(81).

Beide Komplexe weisen mit Winkelsummen von 359.57° (**B**) und 360.00° (**D**) eine verzerrt pseudo trigonal-planare Anordnung der Liganden um die zentralen Nickelatome auf. Während der NHC-Carbenligand in **B** fast senkrecht auf der Ebene steht, die beide Styrolliganden mit dem Nickelatom aufspannen (Ebene N1-C1-N2//($\eta^2\text{-C21-C22}$)_{Centroid}-Ni-($\eta^2\text{-C31-C32}$)_{Centroid} $87.535(101)^\circ$), weicht der entsprechende Winkel in **D** mit $57.743(81)^\circ$ deutlich von der Orthogonalität ab. Sämtliche Bindungslängen und -winkel von **B** und **D** stimmen mit denen der bereits publizierten Verbindung $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CHPh})_2]$ **C** überein.^[67]

Werden 2.5 mol-% des dinuklearen Nickel(0)-Komplexes $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** mit purem Diphenylsilan bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht, kann direkt nach Zugabe des Silans ein starke Wasserstoffentwicklung beobachtet werden, die nach 30 Minuten langsam nachlässt, aber auch nach Stunden noch erkennbar ist. Nach acht Tagen wird ein hochviskoses Produktgemisch erhalten, das im Laufe der Zeit kristallisiert. In multinuklearen NMR-Experimenten lassen sich abgesehen von Diphenylsilan die entsprechenden

Dimerisierungs- und Trimerisierungsprodukte 1,1,2,2-Tetraphenyldisilan beziehungsweise 1,1,2,2,3,3-Hexaphenyltrisilan detektieren.^[305, 390] Darüber hinaus können in den ¹H-NMR-Spektren neben einigen nicht eindeutig identifizierbaren Verbindungen die beiden Komplexe *cis*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(SiPh₂H)₂] und [{Ni(ⁱPr₂Im)(μ^2 -SiPh₂H)}₂] **16** nachgewiesen werden. In GC/MS-Analysen werden des Weiteren Spuren an Triphenylsilan detektiert, welche sich wie bereits erwähnt durch Umverteilung der Silanreste bilden (vgl. Schema 47).



Schema 47: Katalytische Umsetzungen von 2.5 mol-% [Ni₂(ⁱPr₂Im)₄(COD)] **A** mit Diphenylsilan unter Bildung von Triphenylsilan, 1,1,2,2-Tetraphenyldisilan und 1,1,2,2,3,3-Hexaphenyltrisilan.

In Versuchen das erhaltene Produktgemisch säulenchromatographisch zu trennen, konnten selbst mit reinem *n*-Hexan als Laufmittel die einzelnen Fraktionen nur angereichert, aber nicht vollständig voneinander separiert werden. Durch Lagern der mit 1,1,2,2,3,3-Hexaphenyltrisilan angereicherten Fraktion bei Raumtemperatur für mehrere Wochen konnten zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle des Trimers erhalten werden. Das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse ist in Abbildung 30 dargestellt und bestätigt die Trimerisierung von Diphenylsilan.

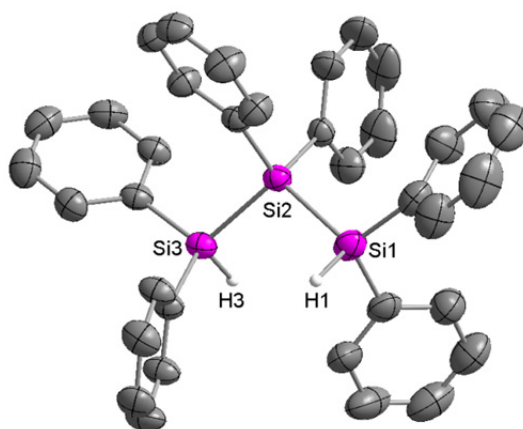
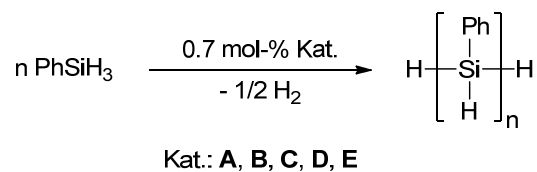


Abbildung 30: Molekülstruktur von 1,1,2,2,3,3-Hexaphenyltrisilan im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet mit Ausnahme der frei verfeinerten Silyl-Wasserstoffatome. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1-Si2 2.3578(7), Si2-Si3 2.3592(7), Si1-H1 1.4420(243), Si3-H3 1.3953(209), Si1-Si2-Si3 107.71(3).

Die drei Siliziumatome in 1,1,2,2,3,3-Hexaphenyltrisilan sind tetraedrisch von je vier Resten umgeben, wobei die Phenylsubstituenten gestaffelte Konformationen einnehmen. Die Abstände zwischen den Siliziumatomen liegen mit 2.3578(7) (Si1-Si2) und 2.3592(7) Å (Si2-Si3) in dem typischen Bereich von Silizium-Silizium-Einfachbindungen.^[337-347]

Sowohl der dinukleare Nickelkomplex $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** als auch die vier mono-NHC-substituierten Nickel(0)-Komplexe $[\text{Ni}(\text{}^t\text{Bu}_2\text{Im})(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CPh})_2]$ **B**, $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CPh})_2]$ **C**, $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{ImH}_2)(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CPh})_2]$ **D** und $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CPh})_2]$ **E** wurden darüber hinaus auf ihre katalytischen Aktivitäten bezüglich der dehydrogenativen Kupplung von Phenylsilan hin untersucht. Dazu wurden je 0.7 mol-% des entsprechenden Komplexes mit purem Phenylsilan bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht (vgl. Schema 48).



Schema 48: Katalytische Umsetzungen von 0.7 mol-% $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A**, $[\text{Ni}(\text{}^t\text{Bu}_2\text{Im})(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CPh})_2]$ **B**, $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CPh})_2]$ **C**, $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{ImH}_2)(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CPh})_2]$ **D** und $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CPh})_2]$ **E** mit Phenylsilan unter Bildung von cyclischen und linearen Oligosilanen.

Dabei kann in allen Fällen (die Umsetzung mit **D** ausgenommen) direkt nach Zugabe von Phenylsilan eine heftige Wasserstoffentwicklung über ca. 30 Minuten beobachtet werden, die mit der Zeit nachlässt, aber auch nach Stunden noch zu erkennen ist. Im Laufe der Reaktionen nehmen die Viskositäten der Mischungen langsam zu, bis sich nach neun Tagen wachsartige Verbindungen bilden. Diese wurden anschließend mittels Gel-Permeations-Chromatographie (GPC), ^1H -, $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR- sowie IR-spektroskopischen Methoden untersucht. In Abbildung 31 sind exemplarisch die GPC-Chromatogramme der Umsetzungen von Phenylsilan mit dem dinuklearen Komplex **A** (links) und dem mono-NHC-substituierten Komplex **C** (rechts) dargestellt. Während **A** im Vergleich zu **C** zwar die Bildung höhermolekularer Oligomere katalysiert (**A**: $500 \leq M \leq 2000$ g/mol, **B**: $700 \leq M \leq 1000$ g/mol), weisen die ausgehend von **C** dargestellten Oligosilane eine niedrigere Polydispersität auf.

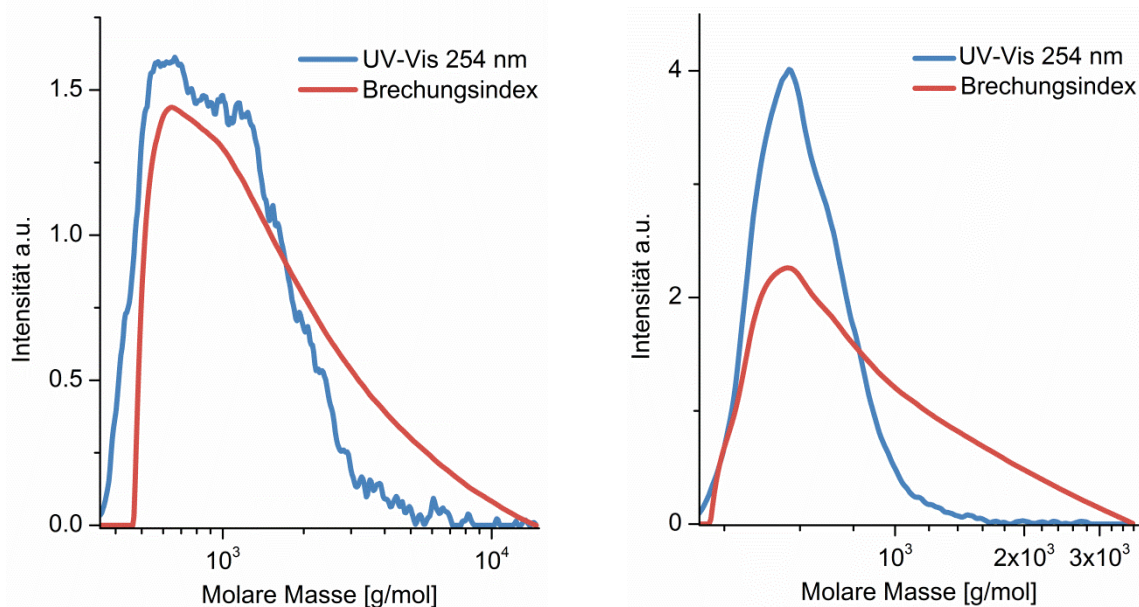


Abbildung 31: Ausschnitte aus den GPC-Chromatogrammen der katalytischen Umsetzungen von 0.7 mol-% $[\text{Ni}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** (links) beziehungsweise 0.7 mol-% $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{Im})(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CHPh})_2]$ **C** (rechts) mit Phenylsilan.

In Tabelle 5 sind die aus den GPC-Chromatogrammen erhaltenen Molekulargewichts-Verteilungen in Abhängigkeit aller verwendeten Katalysatoren aufgelistet, wobei erwähnt werden muss, dass nach der Umsetzung von **D** mit Phenylsilan auch nach neun Tagen nur die eingesetzten Edukte nachgewiesen werden konnten.

Katalysator	Reaktionszeit [d]	M_w	M_n	M_w/M_n
A	9	1119	924	1.2
B	1	1074	753	1.4
C	9	634	593	1.1
D	9	-	-	-
E	9	788	698	1.1

Tabelle 5: Durch GPC bestimmte molare Massen der erhaltenen Oligomere. Gemessen in THF gegen Polystyrol als Standard. M_w entspricht dabei dem Gewichtsmittel und M_n dem Zahlenmittel der Oligomere. Durch Dividieren der M_w - beziehungsweise M_n -Werte durch 100 ($M(\text{PhSiH}) = 106.20 \text{ g/mol}$) kann die Anzahl an monomeren Wiederholungseinheiten grob abgeschätzt werden. Der Quotient aus M_w/M_n stellt ein Maß für die Polydispersität des erhaltenen Oligomers dar.

Durch GC/MS-Analysen der erhaltenen Produktgemische konnten in allen Fällen neben 1,2-Diphenyldisilan und 1,2,3-Triphenyltrisilan unterschiedlich große Mengen an Diphenyl- und Triphenylsilan detektiert werden. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aller dargestellten Oligomere weisen neben einer Resonanz bei 4.23 ppm die freiem Phenylsilan entspricht zwei stark

verbreiterte Signale zwischen 4.28-4.90 und 4.96-5.86 ppm auf, die den linearen beziehungsweise cyclischen Oligomeren zugeordnet werden können.^[329, 391-392] In Abbildung 32 (links) ist exemplarisch für alle erhaltenen Oligosilane das ^1H -NMR-Spektrum der Umsetzung von 0.7 mol-% $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** mit Phenylsilan dargestellt. Die entsprechenden Bereiche linearer und cyclischer Oligomere sind mit unterschiedlich farbigen Sternchen (rot beziehungsweise grün) markiert. Eine ähnlich starke Verbreiterung der Resonanzen ist in den entsprechenden $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren festzustellen (vgl. Abbildung 32 rechts).

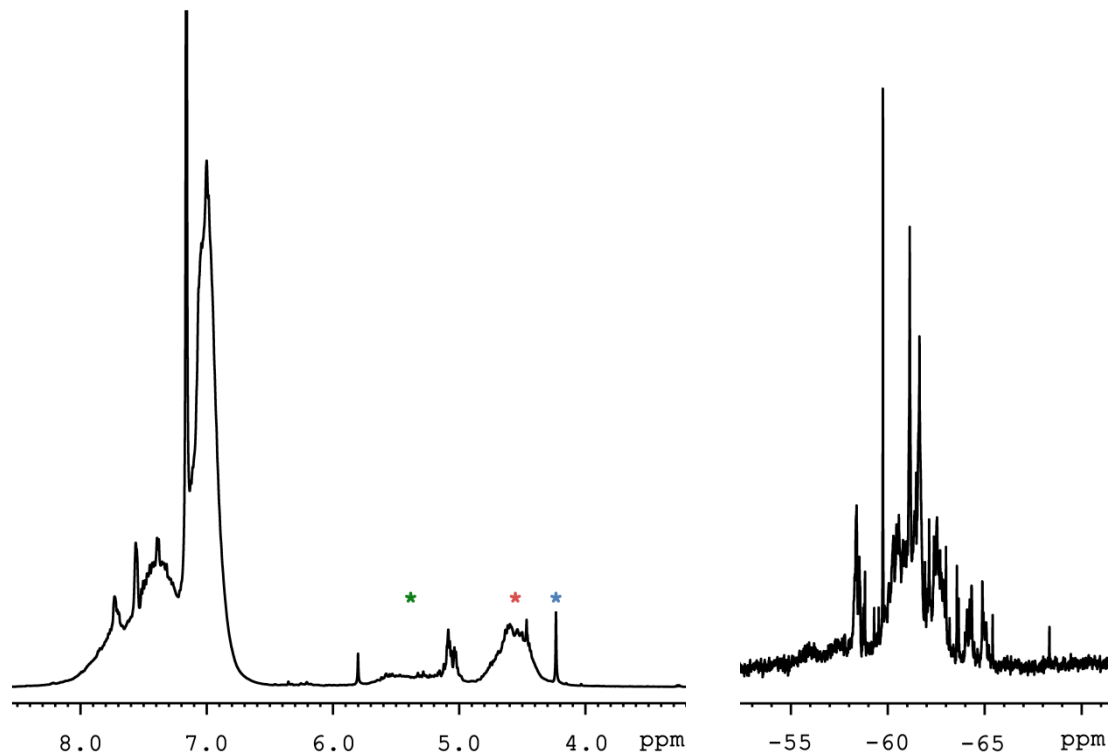


Abbildung 32: Links: Ausschnitt aus dem Protonen-NMR-Spektrum der Umsetzung von 0.7 mol-% $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** mit Phenylsilan, gemessen in C_6D_6 . Das mit blauem Sternchen markierte Signal kann freiem Phenylsilan zugeordnet werden. Die mit rotem Sternchen markierte Resonanz (4.28 bis 4.90 ppm) entspricht linearen Oligomeren, während die mit grünem Sternchen markierte Resonanz (4.96 bis 5.86 ppm) cyclischen Oligomeren entspricht. Rechts: Ausschnitt aus $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung von 0.7 mol-% $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** mit Phenylsilan, gemessen in C_6D_6 .

Auch in IR-spektroskopischen Untersuchungen konnte die Bildung von Oligosilanen bestätigt werden. Während primäre Arylsilane sehr scharfe und charakteristische Si-H-Streckschwingungen in einem Bereich von 2160 bis 2150 cm^{-1} aufweisen, können für die

hier diskutierten Verbindungen ebenfalls stark verbreiterte Banden bei ca. 2100 cm^{-1} beobachtet werden (vgl. Abbildung 33).^[212]

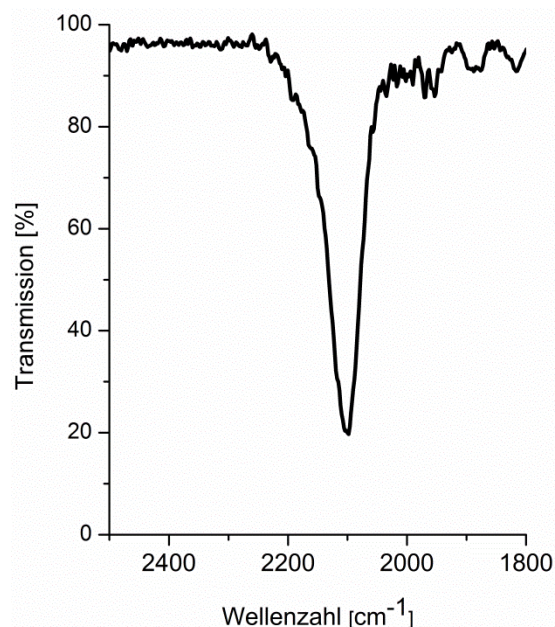
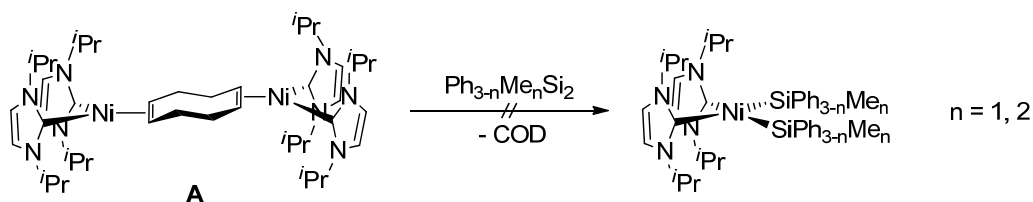


Abbildung 33: Ausschnitt aus dem IR-Spektrum der Umsetzung von 0.7 mol-% $[\text{Ni}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** mit Phenylsilan.

Wie bereits erwähnt, stellen Metallocene der vierten Gruppe momentan die effektivsten Katalysatorsysteme zur Deydrokupplung von Silanen dar, mit denen Oligo- beziehungsweise Poly-Phenylsilane mit einem Molekulargewicht von bis zu 20000 g/mol zugänglich sind.^[266] Im Vergleich dazu lassen sich mit den hier verwendeten NHC-stabilisierten Nickelkomplexen nur verhältnismäßig kurzkettige Oligomere darstellen ($\sim 600\text{-}1100\text{ g/mol}$). Obwohl im Rahmen dieser Arbeit eine Optimierung der Reaktionsbedingungen nicht möglich war, lassen sich die katalytischen Eigenschaften von **A**, **B**, **C** und **E** dennoch gut mit den von Zargarian *et al.* intensiv untersuchten Nickel-Indenyl-Komplexen des Typs $[\text{Ni}(\text{R}_n\text{-Ind})(\text{L})(\text{X})]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{SiMe}_3$; $\text{L} = \text{PMe}_3, \text{PCy}_3, \text{PPh}_3$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{Me}$) vergleichen. So konnten in Abhängigkeit der verwendeten Indenyl- und Phosphanliganden Oligo- beziehungsweise Polymere mit einem Molekulargewicht von ungefähr 700-5000 g/mol erhalten werden.^[326, 329-330]

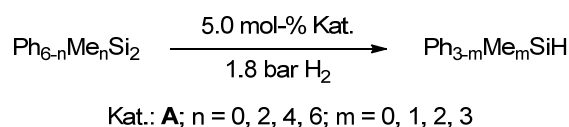
3.2.4 Hydrogenolyse von Disilanen an $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A**

Auch wenn in stöchiometrischen Reaktionen von $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** mit 1,1,2,2-Tetraphenyldimethyldisilan und 1,1,2,2-Tetramethyldiphenyldisilan keine Si-Si-Bindungsaktivierung beobachtet werden kann (vgl. Schema 49), sollte in katalytischen Reaktionen die Hydrogenolyse ausgewählter Disilane an $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** untersucht werden.



Schema 49: Versuche zur stöchiometrischen Si-Si-Bindungsaktivierung von 1,1,2,2-Tetraphenyldimethyldisilan und 1,1,2,2-Tetramethyldiphenyldisilan an $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A**.

Hierfür wurden Hexaphenyldisilan (Ph_6Si_2), 1,1,2,2-Tetraphenyldimethyldisilan ($\text{Ph}_4\text{Me}_2\text{Si}_2$), 1,1,2,2-Tetramethyldiphenyldisilan ($\text{Me}_4\text{Ph}_2\text{Si}_2$) und Hexamethyldisilan (Me_6Si_2) mit einem Überschuss an Wasserstoff (1.8 bar) in Anwesenheit katalytischer Mengen (5.0 mol-%) $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** zur Reaktion gebracht (vgl. Schema 50).



Schema 50: Katalytische Umsetzung von Hexaphenyldisilan ($n = 0$), 1,1,2,2-Tetraphenyldimethyldisilan ($n = 2$), 1,1,2,2-Tetramethyldiphenyldisilan ($n = 4$) und Hexamethyldisilan ($n = 6$) mit einem Überschuss an Wasserstoff (1.8 bar) in Anwesenheit katalytischer Mengen (5.0 mol-%) $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A**.

Während bei Ph_6Si_2 und Me_6Si_2 auch nach zwei Tagen Reaktionszeit ausschließlich die eingesetzten Edukte nachgewiesen werden können (GC/MS-Analyse), lassen sich die beiden Disilane $\text{Ph}_4\text{Me}_2\text{Si}_2$ und $\text{Me}_4\text{Ph}_2\text{Si}_2$ innerhalb von zwei Tagen quantitativ beziehungsweise zu 76 % (GC/MS-Analyse) zu den entsprechenden Monosilanen umsetzen (vgl. Tabelle 6).

Disilan	Umsatz GC/MS [%]	Isolierte Ausbeute [%]
Ph ₆ Si ₂	-	-
Ph ₄ Me ₂ Si ₂	100	83
Me ₄ Ph ₂ Si ₂	76	43
Me ₆ Si ₂	-	-

Tabelle 6: Umsätze und isolierte Ausbeuten der Hydrogenolysen von Hexaphenyldisilan (Ph₆Si₂), 1,1,2,2-Tetraphenyldimethyldisilan (Ph₄Me₂Si₂), 1,1,2,2-Tetramethyldiphenyldisilan (Me₄Ph₂Si₂) und Hexamethyldisilan (Me₆Si₂).

Die Reaktivität von Disilanen gegenüber elektronenreichen Übergangsmetall-Komplexfragmenten hängt stark von der Anzahl elektronegativer Substituenten am Siliziumatom ab. Diese erleichtern durch eine energetische Absenkung der σ^* -Orbitale der entsprechenden Si-Si-Bindungen eine oxidative Addition unter Bildung von Bis-Silyl-Komplexen.^[334, 393-395] In Übereinstimmung damit kann eine Abnahme der Reaktivität der eingesetzten Disilane in der Reihenfolge Ph₄Me₂Si₂ > Me₄Ph₂Si₂ >> Me₆Si₂ beobachtet werden, wobei vermutlich der sterische Anspruch aller sechs Phenylsubstituenten in Ph₆Si₂ sowie die schlechte Löslichkeit von Ph₆Si₂ in allen gängigen organischen Lösungsmitteln die Hydrogenolyse unterbinden.

Anhand der in Kapitel 3.2 diskutierten Ergebnisse konnte gezeigt werden, dass sich der dinukleare Nickelkomplex [Ni₂(ⁱPr₂Im)₄(COD)] **A** hervorragend zur Si-H-Bindungsaktivierung von Alkyl-, Aryl- und Alkoxy-substituierten Silanen eignet. Dabei lassen sich in stöchiometrischen Reaktionen neben Hydrido-Silyl- und Bis-Silyl-Komplexen auch dinukleare Nickelkomplexe darstellen, die unter anderem auffällig kurze Ni-H-, Si-H- und Si-Si-Abstände aufweisen. Darüber hinaus wurde versucht die beobachtete Reaktivität auf Alkyl-substituierte Chlorsilane zu übertragen, wobei abhängig vom verwendeten Substrat und der Stöchiometrie sowohl Si-H- als auch Si-Cl-Aktivierungsprodukte isoliert werden können. Die Faktoren, welche die genauen Chemoselektivitäten der Aktivierungsreaktionen beeinflussen, konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht aufgeklärt werden. Erste Untersuchungen, die Si-H-Bindungsaktivierung in der dehydrogenativen Silankupplung nutzbar zu machen, ergaben, dass die Kettenlängen und die Polydispersitäten der erhaltenen Oligosilane unter anderem von den eingesetzten Katalysatoren abhängen. Obwohl in stöchiometrischen Umsetzungen von [Ni₂(ⁱPr₂Im)₄(COD)] **A** mit Disilanen keine Si-Si-Bindungsaktivierung beobachtet werden kann, lassen sich derartige Verbindungen katalytisch zu den entsprechenden Monosilanen spalten.

3.3 Reaktivität *N*-heterocyclischer Carbene gegenüber Phenylsilanen

Durch die Isolierung *N*-heterocyclischer Carbene im Jahre 1991 durch Arduengo *et al.* hat sich die Chemie dieser und verwandter Verbindungen rapide weiterentwickelt.^[51-53, 58, 396-399] Aufgrund ihrer äußerst guten σ -Donor-Eigenschaften werden NHCs hauptsächlich als Liganden in der Übergangsmetall-Komplexchemie verwendet.^[59, 62, 400-401] Des Weiteren finden sie unter anderem Anwendung in der Organokatalyse wie beispielsweise der Benzoinkondensation, der Stetterreaktion oder diversen Umpolungsreaktionen.^[402-407] Darüber hinaus haben sich NHCs in der Hauptgruppenelementchemie etabliert, wobei drei Forschungsbereiche hervorzuheben sind, in denen NHCs und deren verwandte Moleküle signifikante Beiträge geleistet haben. Dazu zählt zum einen die Stabilisierung subvalenter und allotroper Hauptgruppenelementverbindungen, zum anderen die Aktivierung von Element-Element-Bindungen, sowie die Anwendung *N*-heterocyclischer Carbene in FLPs (Verbindungen mit „frustrierten“ Lewis-Paaren).^[408-429] So war es den Arbeitsgruppen um Robinson und Braunschweig möglich die guten σ -Donor-Eigenschaften von NHCs zu nutzen um P-P-Einfach-, Si-Si-Doppel- und B-B-Dreifachbindungs-Systeme mit formal nullwertigen Elementen zu isolieren und vollständig zu charakterisieren (vgl. Abbildung 34).^[430-432]

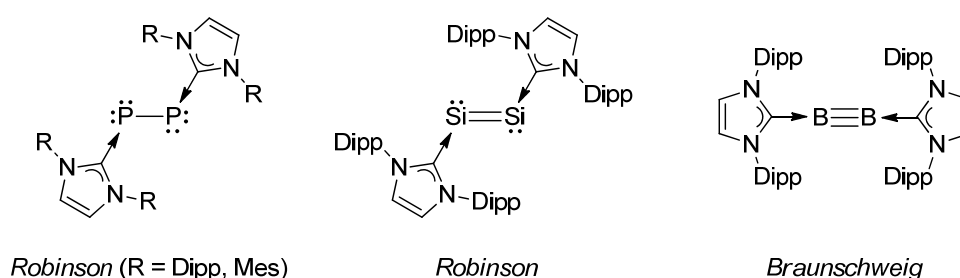
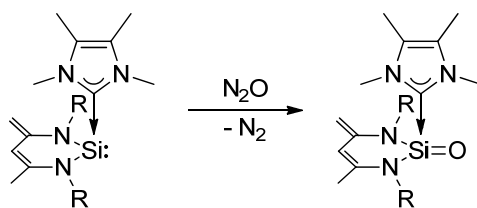


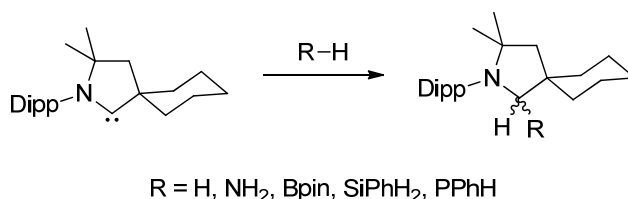
Abbildung 34: Von Robinson *et al.* und Braunschweig *et al.* dargestellte NHC-stabilisierte P-P-Einfach-, Si-Si-Doppel- und B-B-Dreifachbindungs-Systeme.

Neben NHC-stabilisierten Dihalogensilylenen berichteten Driess *et al.* von der Synthese eines Silanons, welches durch Oxidation eines NHC-Silylen-Addukts dargestellt werden kann (vgl. Schema 51).^[433-435]



Schema 51: Von Driess *et al.* publizierte Darstellung eines NHC-stabilisierten Silanons durch Oxidation eines NHC-Silylen-Addukts (R = Dipp).

Unter Verwendung ausgewählter NHCs beziehungsweise von cyclischen- (cAACs) und acyclischen Alkylamino-Carbenen (α AACs) sowie von cyclischen Diamidocarbenen (cDACs) konnte ebenfalls die Aktivierung kleiner Moleküle wie etwa von Diwasserstoff, Ammoniak, Boranen, Silanen oder Phosphanen durchgeführt werden (vgl. Schema 52).^[423, 425, 436]

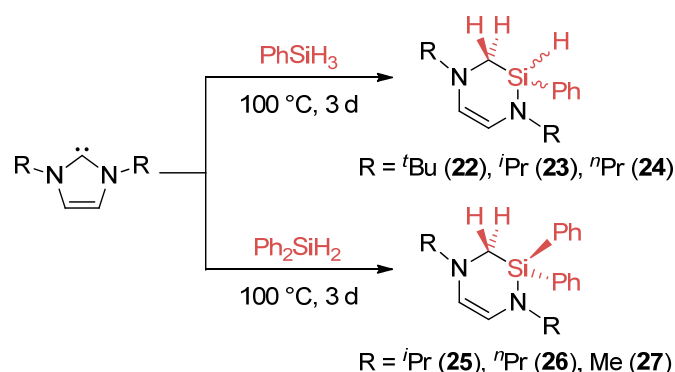


Schema 52: Von Bertrand *et al.* publizierte Aktivierung von Diwasserstoff, Ammoniak, Pinakolboran sowie von Phenylsilan und Phenylphosphan unter Verwendung von cyclischen Alkylamino-Carbenen (cAACs).

Eine ähnliche Reaktivität kann bei FLPs beobachtet werden, bei denen ausgehend von der Kombination eines sterisch anspruchsvollen NHC mit einer Lewis-Säure wie zum Beispiel $B(C_6F_5)_3$ nach Zugabe von Diwasserstoff das entsprechende ionische Aktivierungsprodukt $[NHCH][HB(C_6F_5)_3]$ isoliert werden kann.^[437-439] In all den genannten Fällen scheinen *N*-heterocyclische Carbene eine koordinativ stabile Umgebung auszubilden. In der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen sind allerdings konstruktive und destruktive Zersetzungspfade von NHC-Liganden bekannt und gut untersucht. Dabei werden in aller Regel C-H-, C-N-, C-C- beziehungsweise N-H-Bindungsaktivierungen der Aryl-, Alkyl- oder Wasserstoffsubstituenten am Stickstoffatom der NHC-Liganden beobachtet.^[65, 440-453] Basierend auf der in Schema 39 (vgl. Kapitel 3.2.1) dargestellten Reaktion, bei der durch Umsetzung von $[Ni_2(iPr_2Im)_4(COD)]$ **A** mit zwei Äquivalenten Diphenylsilan bei 110 °C unter Bildung von $[Ni(iPr_2Im)(\mu^2-SiPh_2H)]_2$ **16** die Eliminierung zweier NHC-Liganden beobachtet

wird, sollte die Reaktivität freier NHCs gegenüber phenylsubstituierten Silanen des Typ $\text{Ph}_{4-n}\text{SiH}_n$ ($n = 1, 2, 3$) näher untersucht werden.

Werden die Alkyl-substituierten NHCs 1,3-Di-*tert*-butyl-imidazolin-2-yliden (${}^t\text{Bu}_2\text{Im}$), 1,3-Di-*iso*-propyl-imidazolin-2-yliden (${}^i\text{Pr}_2\text{Im}$) und 1,3-Di-*n*-propyl-imidazolin-2-yliden (${}^n\text{Pr}_2\text{Im}$) mit Phenylsilan bei 100 °C zur Reaktion gebracht, lassen sich in allen Fällen nach drei Tagen hochviskose Flüssigkeiten isolieren. Die dargestellten Verbindungen konnten mittels multinuklearer NMR-Experimente und durch IR-spektroskopische Untersuchungen als 2,5-Alkyl-substituierte Derivate des 3,4-Dehydro-2,5-diazasilinas ($\text{R} = {}^t\text{Bu}$ **22**, ${}^i\text{Pr}$ **23**, ${}^n\text{Pr}$ **24**) identifiziert werden (vgl. Schema 53).^[454] Während der Reaktion werden formal zwei Wasserstoffatome vom Phenylsilan auf das NHC-Carbenkohlenstoffatom übertragen, wobei das verbleibende Silylenfragment unter Bildung eines sechsgliedrigen Heterocyclus in die C-N-Bindung des *N*-heterocyclischen Carbens insertiert. Derartige Reaktionen wurden darüber hinaus bei Umsetzungen mit Beryllium- und Borhydriden publiziert.^[455-456]



Schema 53: Umsetzungen unterschiedlicher 1,3-alkylsubstituierter NHCs mit Phenyl- beziehungsweise Diphenylsilan unter Bildung 2,5-Alkyl-substituierter Derivate des 3,4-Dehydro-2,5-diazasilinas.

In den Protonen-NMR-Spektren von **22**, **23** und **24** werden je zwei Multipletts in einem Bereich von 2.29 bis 2.50 ppm für die diastereotopen NCH_2Si -Protonen beobachtet. Für die verbleibenden Silizium-gebundenen Protonen werden Resonanzen in einem charakteristischen Bereich von 5.25 bis 5.46 ppm mit ${}^1J_{\text{SiH}}$ -Kopplungskonstanten von 205.9 (**22**), 205.5 (**23**) und 206.9 (**24**) Hz detektiert. In den ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren können anstelle der charakteristischen Resonanzen der NHC-Carbenkohlenstoffatome bei ungefähr 212 ppm die signifikant hochfeldverschobenen Signale bei 32.4 (**22**), 31.7 (**23**) beziehungsweise 36.7

(**24**) ppm den NCH₂Si-Kohlenstoffatomen zugeordnet werden. Die Siliziumatome können in den ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektren bei -25.4 (**22**), -24.9 (**23**) und -21.6 (**24**) ppm detektiert werden. Die Si-H-Streckschwingungen der Produkte lassen sich IR-spektroskopisch bei Wellenzahlen von 2129 (**22**), 2115 (**23**) und 2115 (**24**) cm⁻¹ nachweisen. Darüber hinaus wurden die Zusammensetzungen aller drei Verbindungen durch Massenspektrometrie (EI-MS) und Elementaranalyse bestätigt. Zur Bestätigung der Allgemeingültigkeit der beobachteten Reaktivität wurden dieselben NHCs (^tBu₂Im, ⁱPr₂Im und ⁿPr₂Im) mit Diphenylsilan unter gleichen Reaktionsbedingungen (100 °C, 3 d) umgesetzt. Während sich für ⁱPr₂Im und ⁿPr₂Im die entsprechenden Insertionsprodukte **25** und **26** isolieren lassen, kann im Falle von ^tBu₂Im keine Reaktion beobachtet werden. Dies ist vermutlich auf den räumlichen Anspruch der *tert*-Butylgruppen des NHCs und der beiden Phenylsubstituenten des Silans zurückzuführen. Wird allerdings das weit weniger sterisch anspruchsvolle 1,3-Dimethyl-imidazolin-2-yliden (Me₂Im) mit Diphenylsilan zur Reaktion gebracht kann das analoge 2,5-Dimethyl-substituierte 3,4-Dehydro-2,5-diazasilinan **27** in guten Ausbeuten dargestellt werden (vgl. Schema 53). Weder IR- noch NMR-spektroskopisch werden die siliziumgebundenen Wasserstoffatome des eingesetzten Silans mehr beobachtet. Für die chemisch und magnetisch äquivalenten NCH₂Si-Protonen werden in den Protonen-NMR-Spektren Singulets bei 2.59 (**25**), 2.89 (**26**) beziehungsweise 2.56 (**27**) ppm detektiert. In Übereinstimmung mit **22**, **23** und **24** lassen sich anstelle der NHC-Carbenkohlenstoffatome die signifikant hochfeldverschobenen Resonanzen der NCH₂Si-Kohlenstoffatome bei 33.0 (**25**), 51.4 (**26**) und 41.5 (**27**) ppm detektieren. Die Siliziumatome führen in den ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektren zu Signalen bei -20.8 (**25**), -20.4 (**26**) und -19.4 (**27**) ppm. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle von Verbindung **25** konnten durch langsames Einengen einer gesättigten *n*-Hexanlösung nach mehreren Tagen erhalten werden. Das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse ist in Abbildung 35 dargestellt.

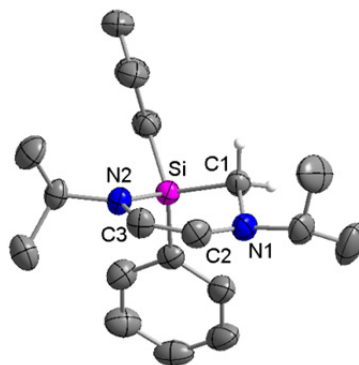
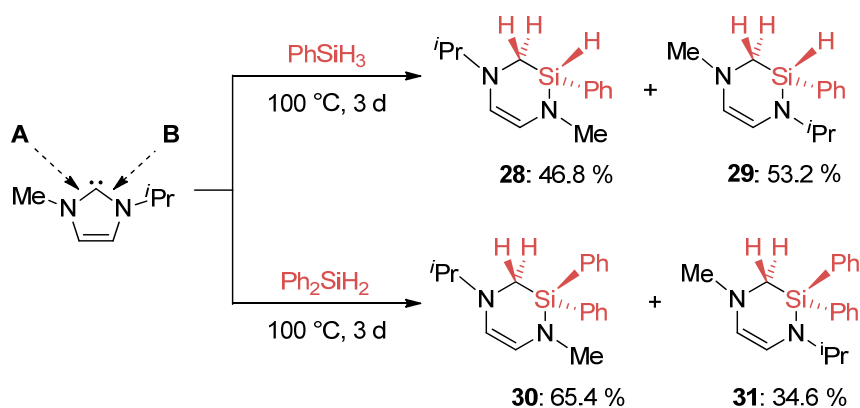


Abbildung 35: Molekülstruktur von 1,1-Diphenyl-2,5-di-*iso*-propyl-3,4-dehydro-2,5-diazasilinan **25** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet mit Ausnahme der Wasserstoffatome an C1. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si-C1 1.872(2), C1-N1 1.463(3), N1-C2 1.398(3), C2-C3 1.337(3), C3-N2 1.410(3), N2-Si 1.7181(18), C1-Si-N2 101.83(9), N1-C1-Si 110.72(15), N1-C1-Si-N2 46.915(166), N1-C2-C3-N2 1.995(396), C3-C2-N1-C1 27.352(337), C2-C3-N2-Si 6.013(306).

Die Molekülstruktur von Verbindung **25** bestätigt die Ringerweiterung des NHC-Grundgerüsts, wobei formal zwei Wasserstoffatome vom Diphenylsilan auf das NHC-Carbenkohlenstoffatom unter Insertion des verbleibenden Silylenfragmentes in eine der C-N-Bindungen des *N*-heterocyclischen Carbens übertragen werden. Die Si-C1- und Si-N2-Bindungslängen liegen mit 1.872(2) und 1.7181(18) Å in einem Bereich, wie er typischerweise für Si-C- beziehungsweise Si-N-Einfachbindungen in Sechsringen beobachtet wird.^[457-460] Mit 1.337(3) Å ist die C-C-Doppelbindung des Rückgrates weiterhin intakt. Dies geht mit einer annähernd koplanaren Anordnung der Stickstoffatome (N1-C2-C3-N2 1.995(396)°) um die C2-C3-Bindungsachse einher. Das Kohlenstoffatom C1 liegt 0.576 Å über und das Siliziumatom 0.121 Å unter der Ebene, die durch die Atome N1, C2, C3 und N2 aufgespannt wird, woraus ein leicht verdrillter Sechsring resultiert.

Da bei der Umsetzung des *tert*-Butyl-substituierten NHCs mit Diphenylsilan keine Reaktion beobachtbar war, wurde der sterische Einfluss der NHC-Alkylsubstituenten sowie die Anzahl der Phenylreste des verwendeten Silans eingehender untersucht. Dazu wurde das unsymmetrisch substituierte NHC 1-*iso*-Propyl-3-methylimidazol-2-yliden (*i*PrMelm) mit Phenyl- und Diphenylsilan zur Reaktion gebracht, wobei prinzipiell zwei regioisomere Insertionsprodukte denkbar sind (in Schema 54 mit **A** und **B** gekennzeichnet).



Schema 54: Umsetzungen des unsymmetrisch substituierten NHCs 1-*iso*-Propyl-3-methylimidazol-2-yliden ($i\text{PrMeIm}$) mit Phenyl beziehungsweise Diphenylsilan unter Bildung regioisomerer Insertionsprodukte.

Unter Verwendung von Phenylsilan konnte den ^1H -NMR-Spektren zufolge ein Gemisch der beiden Isomeren **28** und **29** in einem Verhältnis von 0.88 : 1.00 isoliert werden, wobei das sterisch ungünstigere Isomer **29** das Hauptprodukt ist. Die analoge Reaktion von $i\text{PrMeIm}$ mit Diphenylsilan liefert ebenfalls ein Gemisch der beiden möglichen Isomere **30** und **31** im Verhältnis 1.00 : 0.53 zugunsten des sterisch weniger Anspruchsvollen Isomers **30**. Um mechanistische Details der beobachteten Reaktion aufzuklären, wurde die Umsetzung von $i\text{Pr}_2\text{Im}$ mit Diphenylsilan ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Dazu wurde zunächst ein im Vakuum abgeschmolzenes NMR-Rohr mit äquimolaren Mengen an $i\text{Pr}_2\text{Im}$ und Diphenylsilan in C_6D_6 langsam in Schritten von fünf Grad pro 30 Minuten erhitzt, bis bei einer Temperatur von ungefähr $75\text{ }^\circ\text{C}$ das Einsetzen der Reaktion beobachtet werden konnte. Darüber hinaus wurde die Reaktion bei $90\text{ }^\circ\text{C}$ in $\text{Toluol-}d_8$ ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt (vgl. Abbildung 36).

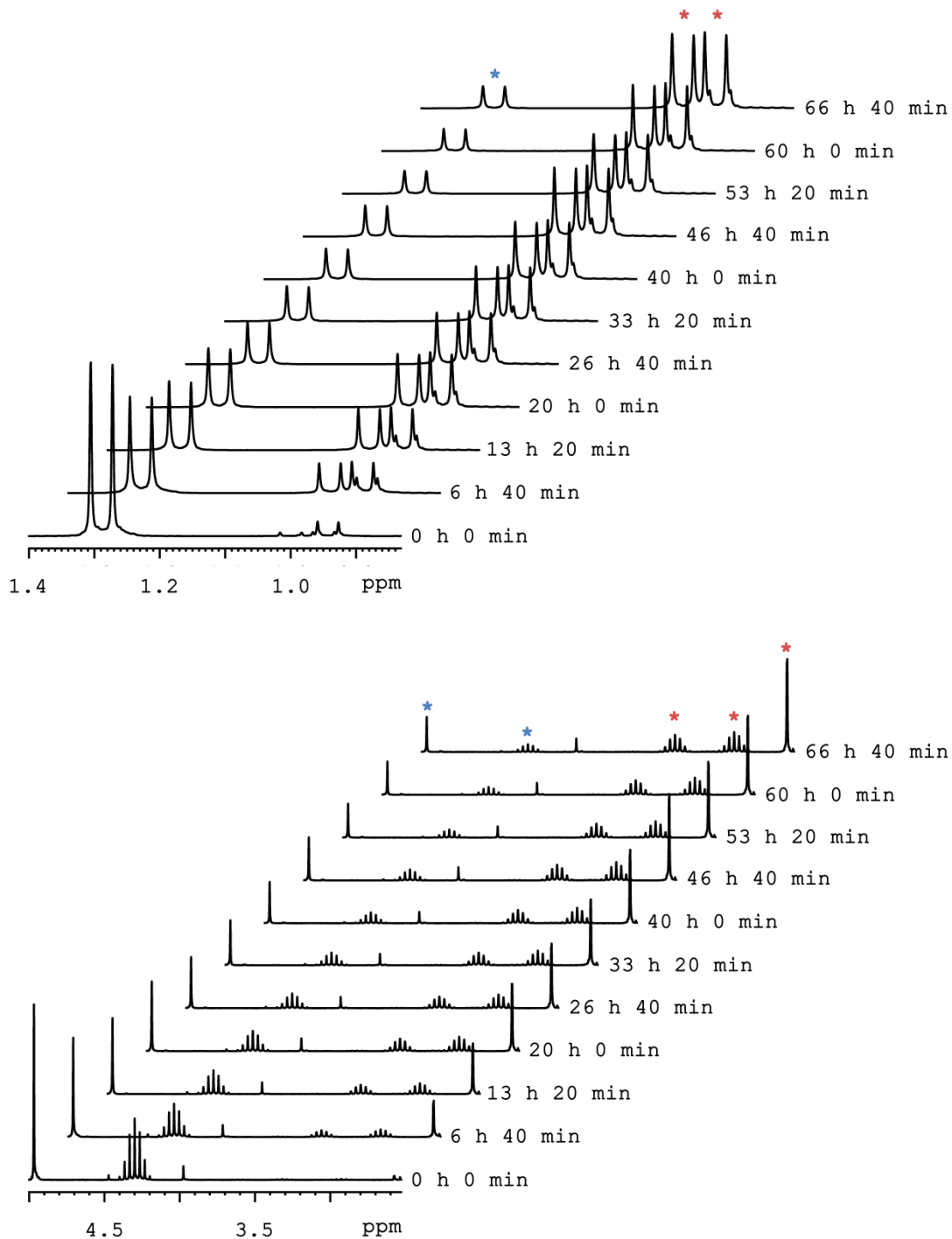
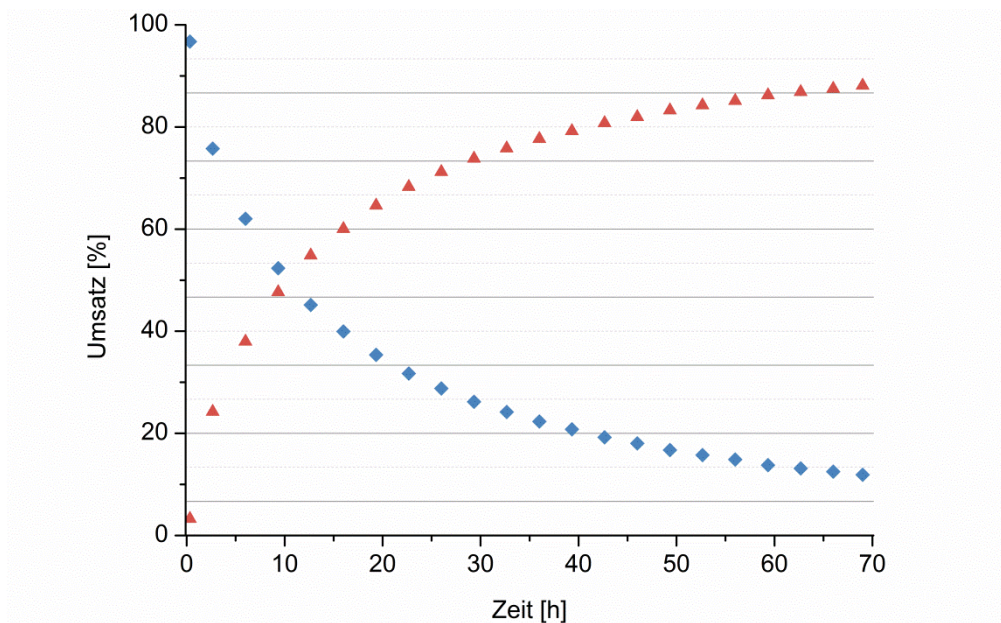


Abbildung 36: $^1\text{H-NMR}$ -Zeitverlaufs-Experiment der Reaktion von 1,3-Di-*iso*-propyl-imidazolin-2-yliden ($i\text{Pr}_2\text{Im}$) mit Diphenylsilan unter Bildung von 1,1-Diphenyl-2,5-di-*iso*-propyl-3,4-dehydro-2,5-diazasilinan **25**. Gemessen alle 6 h 40 min in Toluol- d_8 bei 90 °C. Oben: Ausschnitte der Spektren im Bereich der Methylprotonen der *iso*-Propylreste. Unten: Ausschnitte der Spektren im Bereich der Methinprotonen sowie der Ph_2SiH_2 - und NCH_2Si -Protonen. Die blauen Sternchen markieren die Protonenresonanzen der Edukte. Die roten Sternchen markieren die Resonanzen des Produktes.

Neben den Resonanzen der beiden Edukte $i\text{Pr}_2\text{Im}$ und Ph_2SiH_2 und des 2,5-Di-*iso*-propyl-substituierten 3,4-Dehydro-2,5-diazasilinanderivates **25** lassen sich keinerlei Intermediate

NMR-spektroskopisch detektieren. Die Messungen bestätigen zwar die quantitative Bildung von **25** im NMR-Rohr-Maßstab, geben allerdings keine Informationen über den Reaktionsverlauf. Allerdings legen die durchgeführten Experimente die Vermutung nahe, dass der erste Schritt der Reaktionssequenz eine hohe Aktivierungsbarriere aufweist. Durch Integration der Methinprotonen des Eduktes ($^i\text{Pr}_2\text{Im}$) und der Methinprotonen des Produktes (**25**) gegen das Restprotonensignal des deuterierten Lösungsmittels wurde für die Insertionsreaktion ein Umsatz-Reaktionszeit-Diagramm erstellt (vgl. Abbildung 37).



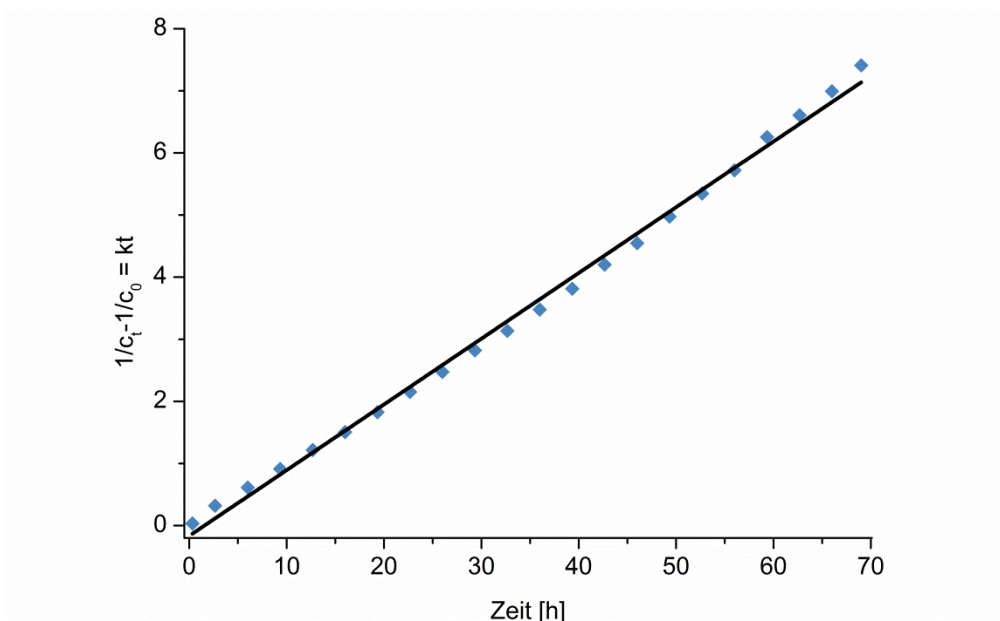
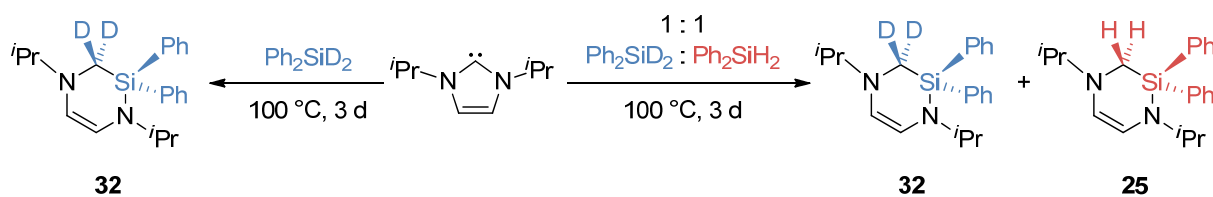


Abbildung 37: Oben: Umsatz-Reaktionszeit-Diagramm der Reaktion von 1,3-Di-*iso*-propyl-imidazolin-2-yliden ($^i\text{Pr}_2\text{Im}$) (blaue Rauten) mit Diphenylsilan unter Bildung von 1,1-Diphenyl-2,5-di-*iso*-propyl-3,4-dehydro-2,5-diazasilinan **25** (rote Dreiecke). Unten: Auftragung von $(1/c_t - 1/c_0)$ gegen die Zeit mit linearer Regression ($1/c_t - 1/c_0 = 0.0018 \cdot t - 0.1662$).

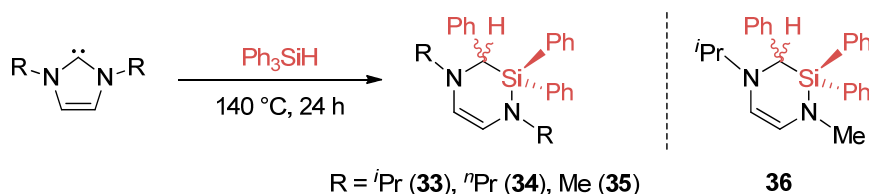
In der Auftragung der Differenz der beiden Quotienten $1/c_t - 1/c_0$ von $^i\text{Pr}_2\text{Im}$ gegen die Zeit wird eine lineare Funktion erhalten, deren Verlauf in Übereinstimmung mit einer bimolekularen Reaktion für ein Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung steht. Durch lineare Regression lässt sich die Geschwindigkeitskonstante zu $k = 5.00 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ mit einer zugehörigen Halbwertszeit von $\tau_{1/2} = 333 \text{ min}$ (bei $90 \text{ }^\circ\text{C}$) bestimmen.

In einem weiteren Experiment wurde $^i\text{Pr}_2\text{Im}$ mit deuteriertem Diphenylsilan (Ph_2SiD_2) zur Reaktion gebracht, wobei ausschließlich die am Kohlenstoffatom C1 (vgl. Abbildung 35) zweifach deuterierte Verbindung 1,1-Diphenyl-2,5-di-*iso*-propyl-3,4-dehydro-6,6-dideutero-2,5-diaza-silinan **32** isoliert werden kann. Die Umsetzung von $^i\text{Pr}_2\text{Im}$ mit einem 1 : 1 Gemisch von Ph_2SiH_2 und Ph_2SiD_2 führt dabei nicht zu einem H/D-Kreuzprodukt, sondern zu einem Gemisch aus zweifach protonierter (**25**) und zweifach deuterierter (**32**) Verbindung (vgl. Schema 55).



Schema 55: Umsetzungen von 1,3-Di-*iso*-propyl-imidazolin-2-yliden (${}^i\text{Pr}_2\text{Im}$) mit Ph_2SiD_2 (links) beziehungsweise mit einem 1 : 1 Gemisch von Ph_2SiD_2 und Ph_2SiH_2 (rechts) unter Bildung der zweifach deuterierten (**32**) beziehungsweise zweifach protonierten Verbindung (**25**).

Wie einleitend bereits erwähnt wurde, berichtete die Arbeitsgruppe um Bertrand von der Si-H-Bindungsaktivierung an cAACs beziehungsweise an 1,3-Bis-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-imidazolin-2-yliden unter Bildung der entsprechenden Si-H-Insertionsprodukte. Da derartige Verbindungen mögliche Intermediate der hier beobachteten Reaktion darstellen, wurden die verwendeten NHCs mit Triphenylsilan umgesetzt, um einen zweifachen Protonentransfer auf das NHC-Carbenkohlenstoffatom zu unterbinden. Allerdings wurden in allen Fällen anstelle der Si-H-Insertionsprodukte die zu **22-32** analogen Verbindungen **33-36** isoliert. Diese werden formal durch den Transfer eines Wasserstoffatoms und eines Phenylsubstituenten des Silans auf das NHC-Carbenkohlenstoffatom unter Insertion des verbleibenden $\{\text{Ph}_2\text{Si}\}$ -Fragmentes in eine der C-N-Bindungen des NHC-Grundgerüsts gebildet. Unter Verwendung des unsymmetrisch substituierten NHC ${}^i\text{PrMeIm}$ wurde ausschließlich die Bildung des sterisch weniger gehinderten Isomers **36** beobachtet (vgl. Schema 56).



Schema 56: Umsetzungen unterschiedlicher 1,3-Alkyl-substituierter NHCs mit Triphenylsilan unter Bildung 1,1,6-Triphenyl-2,5-alkyl-substituierter Derivate des 3,4-Dehydro-2,5-diazasilinas.

Verglichen mit den ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **22-31** sind die $\text{NCH}(\text{Ph})\text{Si}$ -Protonen der Verbindungen **33-36** aufgrund des elektronenziehenden Effekts der Phenylgruppen zu tieferem Feld verschoben (4.27 **33**, 4.23**34**, 4.03 **35**, 4.29 **36** ppm). Die entsprechenden $\text{NCH}(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Si}$ -Kohlenstoffresonanzen werden in den ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren bei 53.1 **33**, 53.5

34, 56.4 **35** beziehungsweise 52.9 **36** ppm detektiert. In den $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren führen die Siliziumatome zu Resonanzen bei -23.8 **33**, -22.7 **34**, -22.2 **35** und -23.0 **36** ppm. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle von **33** und **34** konnten durch Abkühlen gesättigter *n*-Hexanlösungen auf 0 °C nach mehreren Tagen erhalten werden. Die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalysen sind in Abbildung 38 abgebildet und bestätigen den Transfer der Phenylgruppen von den Siliziumatomen auf die ehemaligen NHC-Carbenkohlenstoffatome.

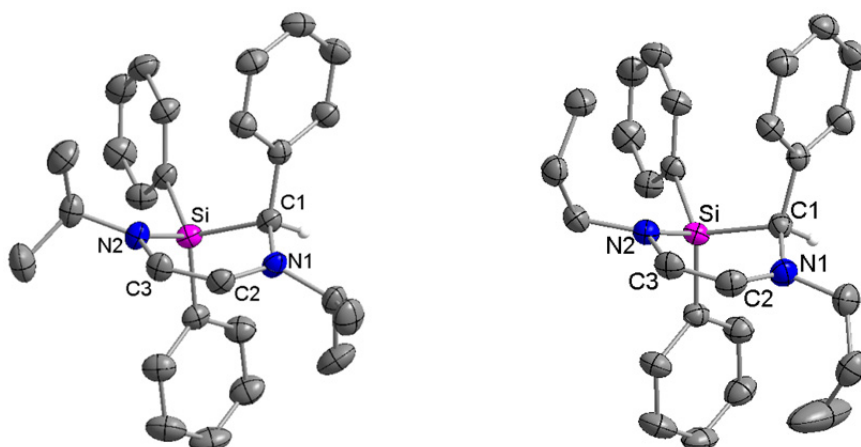
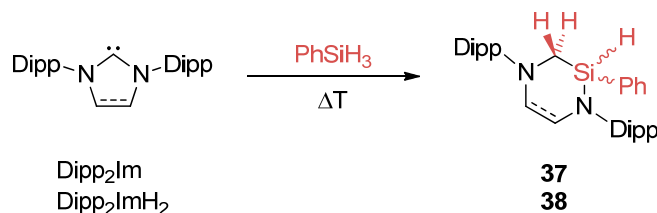


Abbildung 38: Molekülstrukturen von 1,1,6-Triphenyl-2,5-di-*iso*-propyl-3,4-dehydro-2,5-diazasilinan **33** (links) und 1,1,6-Triphenyl-2,5-di-*n*-propyl-3,4-dehydro-2,5-diazasilinan **34** (rechts) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet mit Ausnahme der Wasserstoffatome an C1. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 1,1,6-Triphenyl-2,5-di-*iso*-propyl-3,4-dehydro-2,5-diazasilinan **33** (links): Si-C1 1.912(2), C1-N1 1.474(2), N1-C2 1.388(2), C2-C3 1.337(2), C3-N2 1.421(2), N2-Si 1.7165(16), C1-Si-N2 101.96(7), N1-C1-Si 107.90(11), N1-C1-Si-N2 48.785(124), N1-C2-C3-N2 5.865(303), C3-C2-N1-C1 6.760(273), C2-C3-N2-Si 17.825(233). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 1,1,6-Triphenyl-2,5-di-*n*-propyl-3,4-dehydro-2,5-diazasilinan **34** (rechts): Si-C1 1.903(3), C1-N1 1.467(4), N1-C2 1.386(2), C2-C3 1.332(5), C3-N2 1.421(4), N2-Si 1.723(3), C1-Si-N2 102.26(13), N1-C1-Si 106.8(2), N1-C1-Si-N2 48.362(229), N1-C2-C3-N2 0.210(546), C3-C2-N1-C1 15.476(509), C2-C3-N2-Si 17.571(414).

Die Phenylsubstituenten an den Kohlenstoffatomen C1 haben keinen signifikanten Einfluss auf das Diazasilinan-Grundgerüst. Die Verdrillungen innerhalb der sechsgliedrigen Heterocyclen sind im Vergleich zu Verbindung **25** etwas stärker ausgeprägt (Auslenkung von Si aus der N1-C2-C3-N2-Ebene 0.581 (**33**) und 0.472 (**34**) Å, Auslenkung von C1 aus der N1-C2-C3-N2-Ebene 0.246 (**33**) und 0.581 (**34**) Å). Darüber hinaus sind die Si-C1-Abstände mit 1.912(2) (**33**) und 1.903(3) (**34**) Å etwas länger als in Verbindung **25** (1.872(2) Å).

Neben den bisher diskutierten Alkyl-substituierten NHCs wurden auch die beiden Aryl-substituierten NHCs 1,3-Bis-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)imidazolin-2-yliden (Dipp₂Im, ungesättigtes Rückgrat) und 1,3-Bis-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)imidazolidin-2-yliden (Dipp₂ImH₂, gesättigtes Rückgrat) mit PhSiH₃ umgesetzt. Während im Falle der Umsetzung von Dipp₂Im mit Phenylsilan auch nach mehreren Tagen in siedendem Toluol nur die eingesetzten Edukte nachgewiesen werden können, lässt sich in einer analogen Reaktion mit Dipp₂ImH₂ bereits nach fünf Stunden bei 100 °C in Toluol ein quantitativer Umsatz zu **38** beobachten. Wird Dipp₂Im allerdings in purem Phenylsilan auf 160 °C erhitzt, kann das entsprechende Diazasilinan **37** ebenfalls nach fünf Stunden in quantitativen Ausbeuten isoliert werden.



Schema 57: Umsetzung der beiden NHCs Dipp₂Im und Dipp₂ImH₂ mit Phenylsilan unter Bildung der beiden Diazasilinanderivate **37** und **38**.

In Übereinstimmung mit den Monophenyl-substituierten Verbindungen **22**, **23** und **24** lassen sich in den ¹H-NMR-Spektren von **37** und **38** für die diastereotopen NCH₂Si-Protonen je zwei Dubletts von Multipletts in einem Bereich von 3.01 bis 3.37 ppm detektieren. Die Silizium-gebundenen Wasserstoffatome weisen Resonanzen bei chemischen Verschiebungen von 5.18 (**37**) und 5.32 (**38**) ppm auf. In den ¹³C{¹H}-NMR-Spektren können den NCH₂Si-Kohlenstoffatomen die Signale bei 39.3 (**37**) beziehungsweise 42.3 (**38**) ppm zugeordnet werden. Die Siliziumatome werden in den ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektren bei -29.8 (**37**) und -25.3 (**38**) ppm detektiert. In den IR-Spektren beider Verbindungen lassen sich für die charakteristischen Si-H-Streckschwingungen Banden bei 2164 (**37**) und 2110 (**38**) cm⁻¹ beobachten. Darüber hinaus konnten die Zusammensetzungen von **37** und **38** mittels Massenspektrometrie und Elementaranalyse bestätigt werden. Durch langsames Einengen einer gesättigten *n*-Hexanlösung von Verbindung **38** über mehrere Tage konnten zur

Strukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse ist in Abbildung 39 dargestellt.

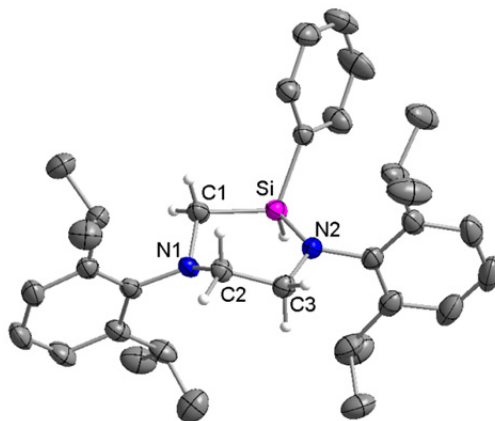
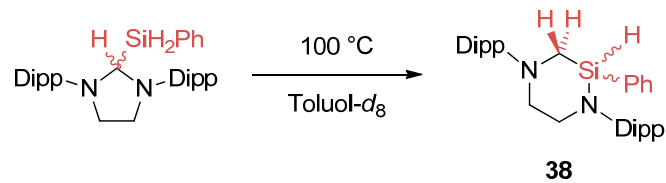


Abbildung 39: Molekülstruktur von 1-Phenyl-2,5-bis-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-2,5-diazasilinan **38** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet mit Ausnahme des Silizium-gebundenen Wasserstoffatoms und der Wasserstoffatome an C1, C2, C3. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si-C1 1.8701(15), C1-N1 1.4682(17), N1-C2 1.4599(17), C2-C3 1.514(2), C3-N2 1.4672(18), N2-Si 1.7222(12), C1-Si-N2 105.32(6), N1-C1-Si 107.29(9), N1-C1-Si-N2 30.938(114), N1-C2-C3-N2 53.843(163), C3-C2-N1-C1 79.735(150), C2-C3-N2-Si 25.783(173).

Aufgrund des gesättigten Diazasilinan-Grundgerüsts liegt der sechsgliedrige Heterocyclus von **38** im Gegensatz zu denen von **25**, **33** und **34** in Sesselkonfiguration vor. Die restlichen strukturellen Parameter stehen im Einklang mit denen der bisher diskutierten 2,5-Alkylsubstituierten Derivate des 3,4-Dehydro-2,5-diazasilinas **25**, **33** und **34**. Bertrand *et al.* beschrieben die Si-H-Aktivierung von Phenylsilan an $\text{Dipp}_2\text{ImH}_2$, wobei sie bei Raumtemperatur in *n*-Hexan quantitativ das entsprechende Insertionsprodukt 1,3-Bis-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-2-(phenylsilyl)imidazolidin isolieren konnten. Durch Erhitzen des Aktivierungsproduktes für fünf Stunden auf 100 °C kann **38** ebenfalls quantitativ dargestellt werden (vgl. Schema 58).



Schema 58: Umlagerung von 1,3-Bis-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-2-(phenylsilyl)imidazolidin zu 1-Phenyl-2,5-bis-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-2,5-diazasilinan **38**.

Dieser Befund stützt die Hypothese, dass die beobachtete Ringerweiterung zunächst über die Insertion des NHCs in eine Si-H-Bindung des Silans verläuft, unter anschließender Umlagerung des Aktivierungsproduktes zu dem entsprechenden Diazasilinan. Die Umlagerung von 1,3-Bis-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-2-(phenylsilyl)imidazolidin zu **38** wurde ebenfalls $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt (vgl. Abbildung 40). Auch wenn in den entsprechenden Spektren keinerlei Intermediate beobachtet werden können, lassen sich dennoch wichtige Informationen über den Verlauf der Reaktion gewinnen.

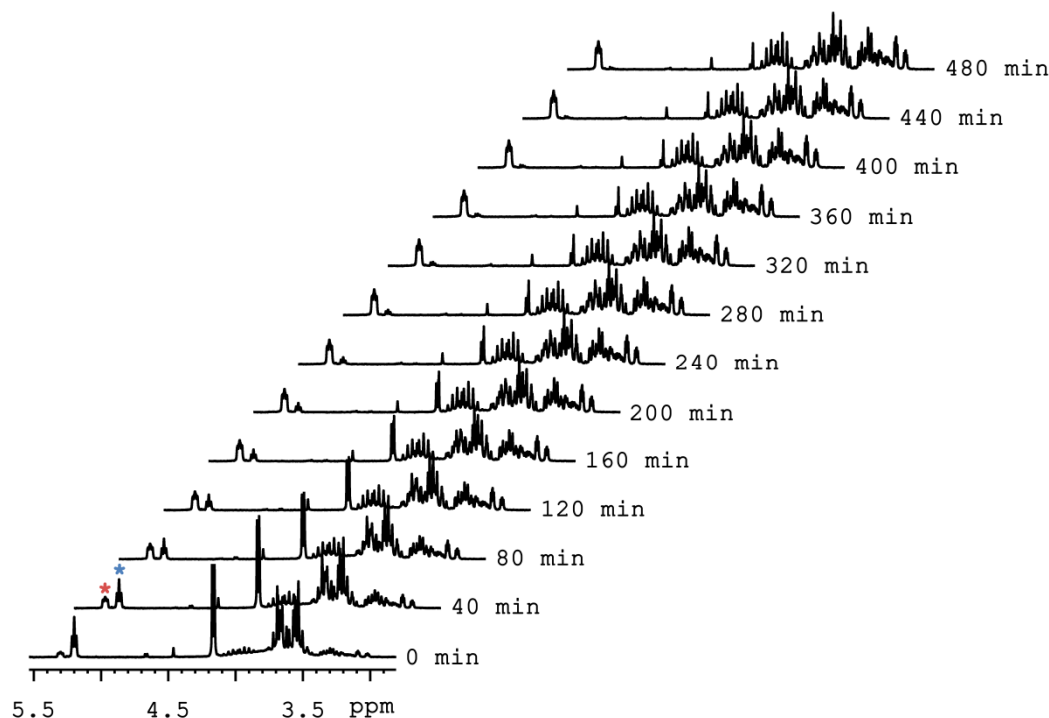


Abbildung 40: $^1\text{H-NMR}$ -Zeitverlaufs-Experiment der Umlagerung von 1,3-Bis-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-2-(phenylsilyl)imidazolidin zu 1-Phenyl-2,5-bis-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-2,5-diazasilinan **38**. Gemessen alle 40 min in Toluol- d_8 bei 100 °C.

Durch Integration der NCHSiN-Protonen des Eduktes (vgl. Abbildung 40 blaues Sternchen) und der SiH-Protonen des Produktes (vgl. Abbildung 40 rotes Sternchen) gegen das Restprotonensignal des deuterierten Lösungsmittels wurde für die Umlagerungsreaktion ein Umsatz-Reaktionszeit-Diagramm erstellt (vgl. Abbildung 41).

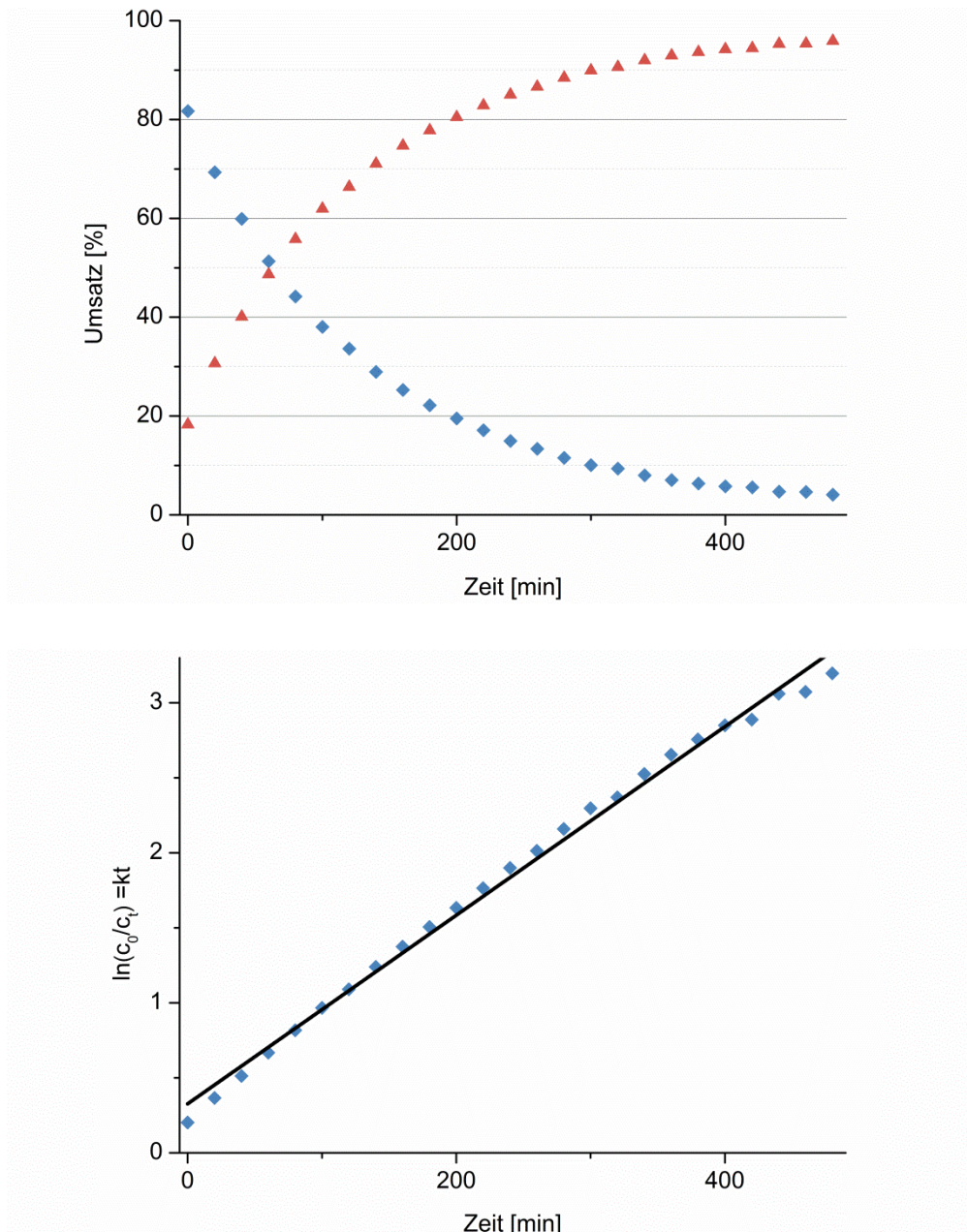


Abbildung 41: Oben: Umsatz-Reaktionszeit-Diagramm der Umlagerung von 1,3-Bis-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-2-(phenylsilyl)imidazolidin (blaue Rauten) zu 1-Phenyl-2,5-bis-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-2,5-diazasilinan **38** (rote Dreiecke). Unten: Auftragung von $\ln(c_0/c_t)$ gegen die Zeit mit linearer Regression ($\ln(c_0/c_t) = 0.0063 \cdot t + 0.3266$).

In der logarithmischen Auftragung des Quotienten c_0/c_t von 1,3-Bis-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-2-(phenylsilyl)imidazolidin gegen die Zeit wird eine lineare Funktion erhalten werden, deren Verlauf in Übereinstimmung mit einer intramolekularen Umlagerung für ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung steht. Durch lineare Regression lässt sich die Geschwindigkeitskonstante zu $k = 1.05 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ mit einer zugehörigen Halbwertszeit von $\tau_{1/2} = 110 \text{ min}$ (bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$) bestimmen.

Da die Gesamtreaktion (Insertion und Umlagerung) nach einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung abläuft (vgl. Abbildung 37), die Umlagerung des Imidazolidins zu Verbindung **38** allerdings durch ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung beschrieben werden kann (vgl. Abbildung 41), muss der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion die Insertion des NHCs in die betreffende Si-H-Bindung sein. Diese Beobachtung steht im Einklang mit dem von Wilson und Dutton publizierten Reaktionsmechanismus, der in Abbildung 42 dargestellt ist.^[461] Dabei stellt der Transfer des Silizium-gebundenen Wasserstoffatoms auf das NHC-Carbenkohlenstoffatom den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der gesamten Reaktionssequenz dar.

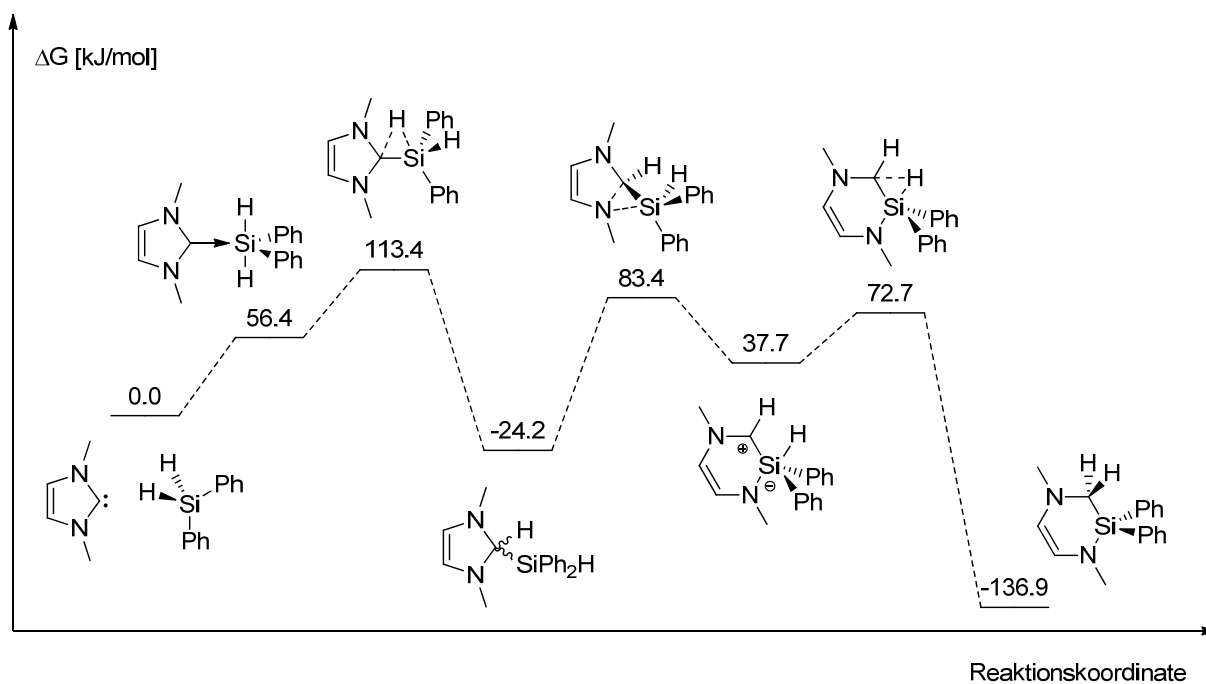
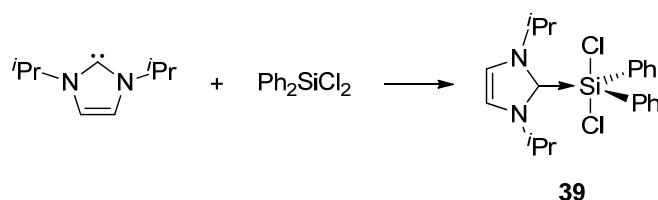


Abbildung 42: Von Wilson und Dutton berechneter Reaktionsmechanismus der Umsetzung von 1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden mit Diphenylsilan unter Bildung von 1,1-Diphenyl-2,5-dimethyl-3,4-dehydro-2,5-diazasilinan **27**.

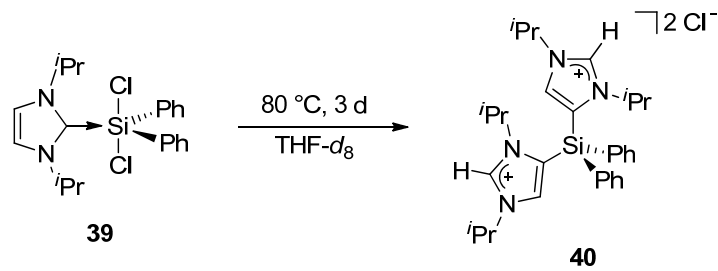
Den theoretischen Berechnungen zufolge wird zunächst eine höherkoordinierte Siliziumspezies gebildet, aus welcher anschließend der Protonentransfer stattfindet. Da in NMR-spektroskopischen Untersuchungen eine solche Spezies nicht beobachtet werden konnte (vgl. Abbildung 36), wurde ${}^i\text{Pr}_2\text{Im}$ mit dem elektronenärmeren Diphenyldichlorsilan umgesetzt, wobei die höherkoordinierte Siliziumverbindung 2-Dichlordiphenylsilan-1,3-di-*iso*-propyl-imidazolin **39** isoliert werden konnte (vgl. Schema 54).



Schema 59: Umsetzungen von 1,3-Di-*iso*-propyl-imidazolin-2-yliden (${}^i\text{Pr}_2\text{Im}$) mit Diphenyldichlorsilan unter Bildung von 2-Dichlordiphenylsilan-1,3-di-*iso*-propyl-imidazolin **39**.

Verbindung **39** wurde mittels multinuklearer NMR-Experimente charakterisiert. Während in den Protonen-NMR-Spektren alle Resonanzen in den dafür charakteristischen Bereichen liegen, wird in den ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren das NHC-Carbenkohlenstoffatom aufgrund der Koordination signifikant hochfeldverschoben bei 157.1 ppm detektiert. In den ${}^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren kann in Übereinstimmung mit literaturbekannten NHC-Silan-Addukten eine Resonanz bei -90.2 ppm beobachtet werden.^[462-463] Darüber hinaus konnte die Zusammensetzung der Verbindung mittels Elementaranalyse bestätigt werden.

In Analogie zu den bisher beschriebenen Umsetzungen lässt sich auch im Falle von 2-Dichlordiphenylsilan-1,3-di-*iso*-propyl-imidazolin **39** thermisch eine Folgereaktion induzieren. Wird Verbindung **39** in THF- d_8 für drei Tage auf 80 °C erhitzt, lässt sich die Bildung des zweifachen Imidazoliumsalzes $[({}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{SiPh}_2]\text{Cl}_2$ **40** beobachten (vgl. Schema 60). Während dieser Reaktion findet formal eine Insertion von zwei NHCs (über die Rückgratkohlenstoffatome) in die Si-Cl-Bindungen von **39** unter Transfer der Rückgratprotonen auf die NHC-Carbenkohlenstoffatome statt. Aufgrund der Stöchiometrie der Reaktion wäre die Eliminierung von einem Äquivalent Diphenyldichlorsilan zu erwarten, wobei ein eindeutiger Nachweis im Rahmen dieser Arbeit nicht erbracht werden konnte.



Schema 60: Thermisch induzierte Reaktion von **39** unter Bildung von $[\text{[} \text{Pr}_2\text{Im} \text{]}_2\text{SiPh}_2\text{]Cl}_2$ **40**

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Verbindung **40** lassen sich für die Methylgruppen der *iso*-Propylsubstituenten zwei Dubletts bei 1.56 und 1.64 ppm detektieren. Die Methinprotonen weisen zwei Septetts bei chemischen Verschiebungen von 4.32 und 4.95 ppm auf. Die Resonanzen der Rückgratprotonen sowie die der Phenylsubstituenten können in einem Bereich von 7.05 bis 7.83 ppm beobachtet werden. Die beiden protischen Wasserstoffatome an den Imidazolium-Kohlenstoffatomen können als Dublett bei einer charakteristischen chemischen Verschiebung von 13.4 ppm mit einer $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 1.1 Hz detektiert werden. Durch Lagern des Reaktionsansatzes bei 20 °C konnten zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse ist in Abbildung 43 dargestellt und stimmt mit den $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten überein.

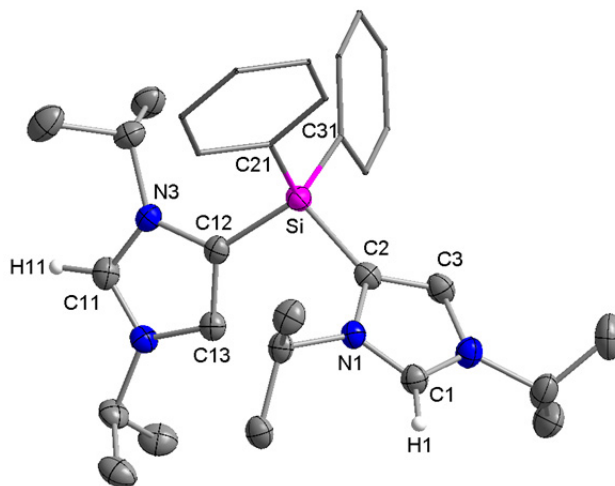


Abbildung 43: Molekülstruktur des Dikations von $[(\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{SiPh}_2]\text{Cl}_2$ **40** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Chloridionen, die Lösungsmittelmoleküle und die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet mit Ausnahme der Wasserstoffatome an C1 und C11. Des Weiteren wurden alle Kohlenstoffatome der Phenylsubstituenten als Drahtgitter dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si-C2 1.8609(2), Si-C12 1.8574(1), Si-C21 1.8602(1), Si-C31 1.8565(2), C2-C3 1.3567(1), C12-C13 1.3556(1), C2-Si-C12 104.527(5), C2-Si-C21 109.505(5), C2-Si-C32 109.854(5), C12-Si-C21 112.771(4), C12-Si-C31 106.195(5), C21-Si-C31 113.563(4), Ebene C2-Si-C12//C21-Si-C31 87.524.

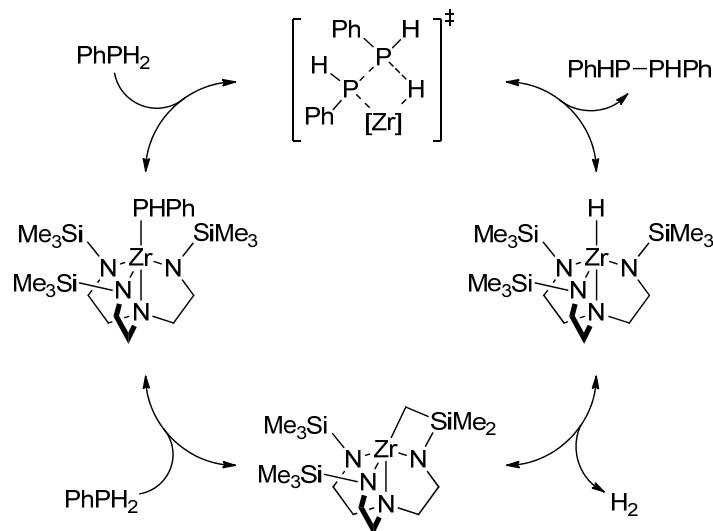
Die Molekülstruktur von **40** bestätigt die Insertion von zwei NHCs in die Si-Cl-Bindungen von **39**, wobei die Bindungen zwischen dem Siliziumatom und den Imidazolium-Substituenten über die Rückgratkohlenstoffatome erfolgt („abnormale“ Koordination). Mit 1.3567(1) Å (C2-C3) und 1.3556(1) Å (C22-C23) sind die C-C-Doppelbindungen im Rückgrat der Imidazoliumreste weiterhin intakt. Die Abstände Si-C2 und Si-C12 stimmen mit 1.8609(2) Å beziehungsweise 1.8602(1) Å mit denen der literaturbekannten Verbindung $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{DippN})_2\text{SiH}\{(\text{C}_3\text{N}_2)\text{H}(\text{tBu})_2\}]$ (Si-C: 1.852(2) Å) überein.^[464]

Im Rahmen dieses Kapitels wurde die Reaktivität Alkyl- sowie Aryl-substituierter gesättigter und ungesättigter NHCs gegenüber Phenylsilanen des Typs $\text{Ph}_{4-n}\text{SiH}_n$ ($n = 1, 2, 3$) detailliert untersucht. Dabei wurden in allen Fällen nach Umsetzungen bei erhöhten Temperaturen 2,5-Alkyl-substituierte Derivate des 3,4-Dehydro-2,5-diazasilinas isoliert. Die Bildung der entsprechenden sechsgliedrigen Heterocyclen findet dabei formal durch zweifachen Protonentransfer beziehungsweise durch Transfer eines Protons und eines Arylsubstituenten unter Insertion des verbleibenden Silylenfragments in die Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung statt. Durch Deuterierungsexperimente konnte gezeigt werden, dass es sich bei dieser Insertionsreaktion um eine bimolekulare Reaktion zwischen einem Molekül NHC und einem Molekül Arylsilan handelt. Diese Tatsache konnte durch kinetische Untersuchungen bestätigt

werden. Während die Gesamtreaktion durch ein Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung beschrieben werden kann, folgt die Umlagerung des Si-H-Insertionsproduktes zu dem entsprechenden sechsgliedrigen Heterocyclus einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Diese Beobachtung steht im Einklang mit dem von Wilson und Dutton berechneten Reaktionsmechanismus, in dem der Protonentransfer vom Silan auf das NHC-Carbenkohlenstoffatom der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der gesamten Reaktionssequenz ist.

3.4 Untersuchungen zur dehydrogenativen Phosphankupplung und zur Hydrophosphanierung von Alkinen und Isocyanaten

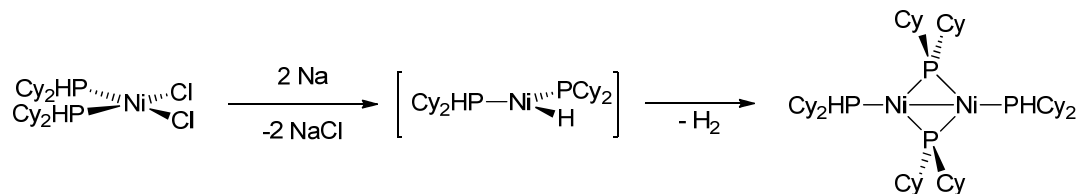
Die oxidative Addition von Element-Wasserstoff-Bindungen an Übergangsmetall-Komplexfragmente stellt einen Schlüsselschritt in vielen katalytischen Reaktionen wie beispielsweise der Hydroaminierung oder der Hydroborierung ungesättigter organischer Substrate (Alkine, Olefine, Nitrile, Carbonyle, etc.) dar.^[229, 465-474] Darüber hinaus gewinnt die dehydrogenative Kupplung von Hauptgruppen-Element-Verbindungen unter Bildung anorganischer Polymere aufgrund der vielversprechenden Materialeigenschaften stetig an Bedeutung.^[316, 475-479] In diesem Zusammenhang stellt die gezielte Aktivierung von Phosphor-Wasserstoff-Bindungen primärer und sekundärer Phosphane eine besondere Herausforderung dar. Aufgrund der guten σ -Donorfähigkeiten von Phosphanen kann es zur Ausbildung koordinativ gesättigter Komplexe kommen, welche eine P-H-Bindungsaktivierung unterbinden.^[480-483] Trotz der genannten Problematik sind diverse Beispiele Übergangsmetall-basierter P-H-Bindungsaktivierungen bekannt.^[484-494] Stephan *et al.* konnten zeigen, dass sich Zirkonocenderivate wie $[\text{K}(\text{thf})_2][\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\text{H})_3]$ oder *in situ* generiertes $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ hervorragend zur dehydrogenativen Phosphankupplung eignen. Dabei lassen sich abhängig von den eingesetzten Substraten Diphosphane und cyclische Pentamere in guten Ausbeuten darstellen.^[495-504] In Analogie dazu berichtete die Arbeitsgruppe um Waterman von P-H-Aktivierungen an $[\text{Zr}\{\kappa^5\text{-N,N,N,N,C}(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NSiMe}_2\text{CH}_2\}]$ unter Bildung der entsprechenden Phosphido-Komplexe. Die erhaltenen Produkte können unter anderem zur Synthese koordinierender Phosphoralken-Derivate sowie zur katalytischen Dehydrokupplung primärer und sekundärer Phosphane genutzt werden (vgl. Schema 61).^[505-512] Darüber hinaus ist eine selektive Heterodehydrokupplung zwischen Phosphanen und Silanen beziehungsweise Phosphanen und Germanen zu Sila- und Germaphosphanen möglich.^[513]



Schema 61: Katalysezyklus zur dehydrogenativen Phosphankupplung primärer und sekundärer Phosphane an $[\text{Zr}\{\kappa^5\text{-}N,N,N,N\text{-}C\text{-}(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NSiMe}_2\text{CH}_2\}].$ ^[505]

In kinetischen Untersuchungen und durch Analyse der Aktivierungsparameter konnte gezeigt werden, dass die Bildung der P-P-Bindungen im Übergangszustand durch σ -Bindungsmetathese zustande kommt. Brookhart und Böhm publizierten eine Rhodium-basierte Dehydrokupplung von sekundären Aryl- und Alkylphosphanen wobei sie die intermediäre Bildung einer Rhodium(V)-Spezies $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{H})_2(\text{PPh}_2)_2]$ postulierten.^[514] Ein ähnliches Verhalten beobachteten Tilley und Han an $[\text{Rh}(\text{dippe})(\eta^3\text{-CH}_2\text{Ph})]$ (dippe = $i\text{-Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2$). Ihnen war es allerdings möglich in stöchiometrischen Umsetzungen mit Phenyl-beziehungsweise Mesitylphosphan die beiden Komplexe $\{[\text{Rh}(\text{dippe})(\mu^2\text{-PArH})]_2\}$ (Ar = Ph, Mes) als mögliche Intermediate zu isolieren.^[481] Neben den genannten katalytischen P-H-Bindungsaktivierungen berichtete die Arbeitsgruppe um Glueck von der oxidativen Addition von Dimesitylphosphan an Platin(0)-Komplexen. So reagiert $[\text{Pt}(\text{dppe})(\eta^2\text{-E-PhCH=CHPh})]$ (dppe = $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$) mit Dimesitylphosphan innerhalb von Minuten zu dem Hydrido-Phosphido-Komplex $[\text{Pt}(\text{dppe})(\text{H})(\text{PMes}_2)]$, welcher langsam zu dem entsprechenden P-C-Aktivierungsprodukt $[\text{Pt}(\text{dppe})(\text{Mes})(\text{PMesH})]$ isomerisiert.^[515-516] Im Gegensatz zu den diskutierten Beispielen sind im Falle von Nickel keine isolierbaren Hydrido-Phosphido-Komplexe und nur wenige Nickel-Phosphido-Komplexe literaturbekannt. Die gängigste Methode zur Synthese von Nickel-Phosphido-Komplexen stellt die Reaktion von Nickel(I)- oder Nickel(II)-Halogeniden wie beispielsweise $[\{\text{Ni}(\text{dtbpe})(\mu\text{-Cl})\}_2]$ (dtbpe = $t\text{-Bu}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2$) oder $[\text{Ni}(\text{dRpe})\text{Cl}_2]$ (dRpe = $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2$; R = Et, Cy, Ph) mit

Lithiumphosphiden dar.^[517-525] Darüber hinaus lassen sich Phosphan-stabilisierte Nickel(II)-Chloride wie *cis*-[Ni(Cy₂HP)₂(Cl)₂] mit elementarem Natrium zu dinuklearen Phosphido-verbrückten Nickel(I)-Komplexen reduzieren, wobei intermediär eine Hydrido-Phosphido-Spezies postuliert wird (vgl. Schema 62).^[526]

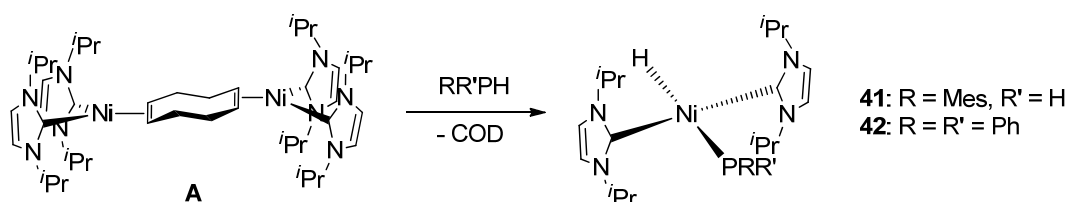


Schema 62: Reduktion von *cis*-[Ni(Cy₂HP)₂(Cl)₂] mit elementarem Natrium zu dem dinuklearen Phosphido-verbrückten Nickel(I)-Komplex [{Ni(Cy₂HP)(μ²-PCy₂)₂}]₂.^[526]

Neben den genannten niedermolekularen Komplexverbindungen lassen sich auch höhermolekulare Systeme darstellen. In diesem Zusammenhang publizierten Fenske *et al.* die Synthese von [Ni₁₂Cl₂(PPh)₂(P₂Ph₂)₄(PPh)₈] und [Ni₈Cl₄(PPh)₆(PPh₃)₄], welche sich nach Umsetzung von NiCl₂ mit Phenyl-bis-(trimethylsilyl)phosphan (PhP(SiMe₃)₂) isolieren lassen.^[527-529]

3.4.1 Stöchiometrische P-H- und P-P-Bindungsaktivierung

Im Rahmen erster Untersuchungen konnte Thomas Zell zeigen, dass sich die P-H-Bindungen ausgewählter sekundärer Arylphosphane an $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** unter Bildung von Hydrido-Phosphido-Komplexen aktivieren lassen.^[213] Wird **A** mit zwei Äquivalenten Mesityl- beziehungsweise Diphenylphosphan zur Reaktion gebracht, können nach Aufarbeitung die beiden Hydrido-Phosphido-Komplexe $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{H})(\text{PMesH})]$ **41** und $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{H})(\text{PPh}_2)]$ **42** in sehr guten Ausbeuten isoliert werden (vgl. Schema 63). Im Gegensatz dazu lassen sich unter denselben Reaktionsbedingungen selbst mit einem Überschuss an Di-*tert*-Butyl- und Dimesitylphosphan nur die eingesetzten Edukte nachweisen.



Schema 63: Stöchiometrische Reaktionen von $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** mit Mesityl- beziehungsweise Diphenylphosphan unter Bildung von $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{H})(\text{PMesH})]$ **41** und $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{H})(\text{PPh}_2)]$ **42**.

In den Protonen-NMR-Spektren beider Verbindungen lassen sich die hydridischen Protonen bei charakteristischen Verschiebungen von -11.05 (**41**) und -11.31 (**42**) ppm detektieren. Aufgrund der $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplungen von 60.9 (**41**) und 72.6 (**42**) Hz spalten beide Resonanzen in ein Dublett auf. Das hydridische Signal von **41** ist darüber hinaus von einer $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 2.2 Hz überlagert (vgl. Abbildung 44 mittlere Spektren). Während für die Methylprotonen der *iso*-Propylreste der NHC-Liganden von **41** ein stark verbreitertes Singulett bei 1.26 ppm beobachtet werden kann, lassen sich für die entsprechenden Wasserstoffatome von **42** zwei breite Signale bei 1.17 und 1.29 ppm detektieren. Die Methinprotonen beider Verbindungen spalten aufgrund von $^3J_{\text{HH}}$ - und $^5J_{\text{PH}}$ -Kopplungen je in ein Dublett von Septetts bei 5.65 (**41**) und 5.77 (**42**) ppm auf (vgl. Abbildung 44 linke Spektren). Für die Rückgratprotonen ist je ein Singulett bei 6.43 (**41**) und 6.37 (**42**) ppm zu erkennen. Neben den Wasserstoffatomen der Arylsubstituenten, die Resonanzen in einem Bereich von 6.78 bis 7.38 ppm aufweisen, werden für die Methylgruppen des Mesitylrestes von Verbindung **41** zwei weitere Singuletts

bei 2.21 und 2.40 ppm detektiert. Darüber hinaus kann für das Phosphor-gebundene Wasserstoffatom von **41** ein Dublett von Dubletts bei 2.94 ppm mit einer $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplung von 200.5 Hz und einer $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 2.2 Hz beobachtet werden. In den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren lassen sich die NHC-Carbenkohlenstoffatome als Dubletts bei 191.0 (**41**) und 189.3 (**42**) ppm mit $^2J_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstanten von 9.2 (**41**) und 11.4 (**42**) Hz nachweisen. Die Resonanzen der Phosphoratome werden mit den entsprechenden Phosphor-Wasserstoff-Kopplungen bei -90.6 (**41**) und 25.1 (**42**) ppm detektiert (vgl. Abbildung 44 rechte Spektren).

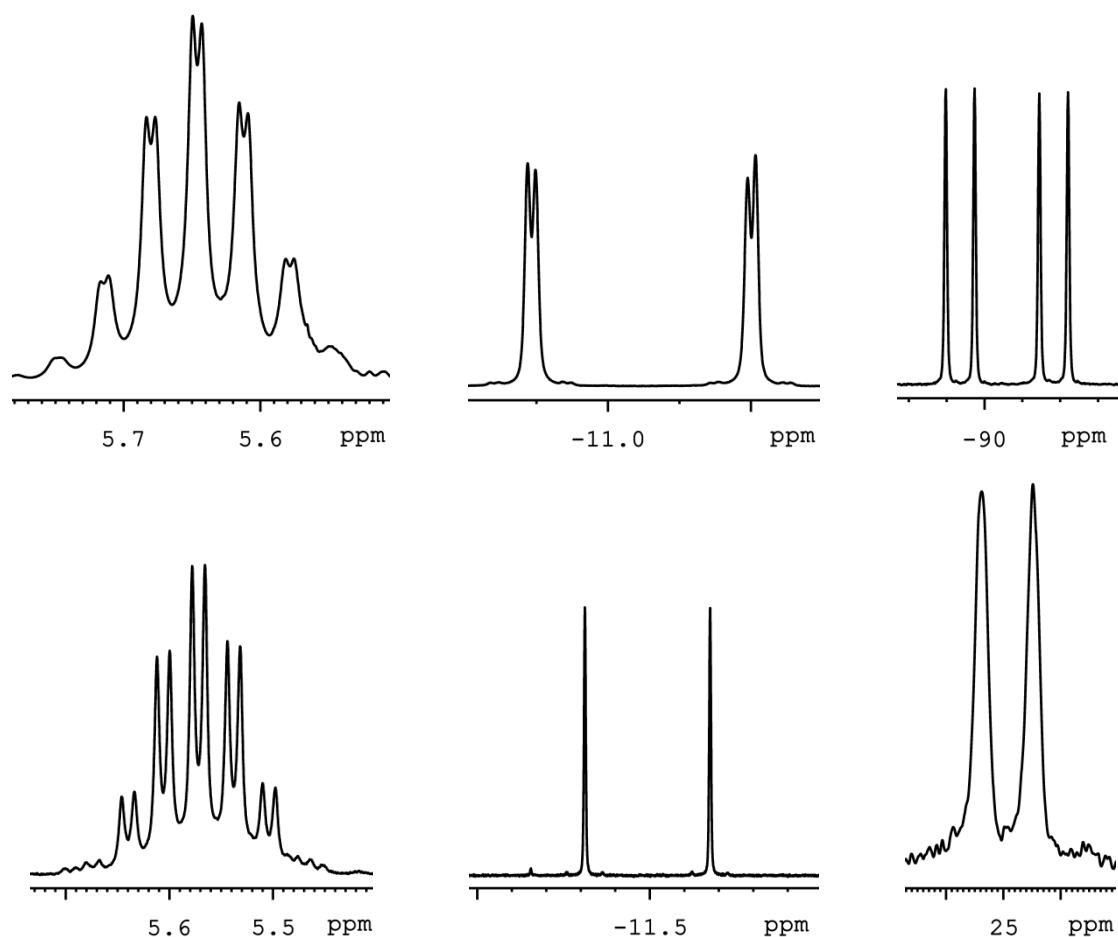
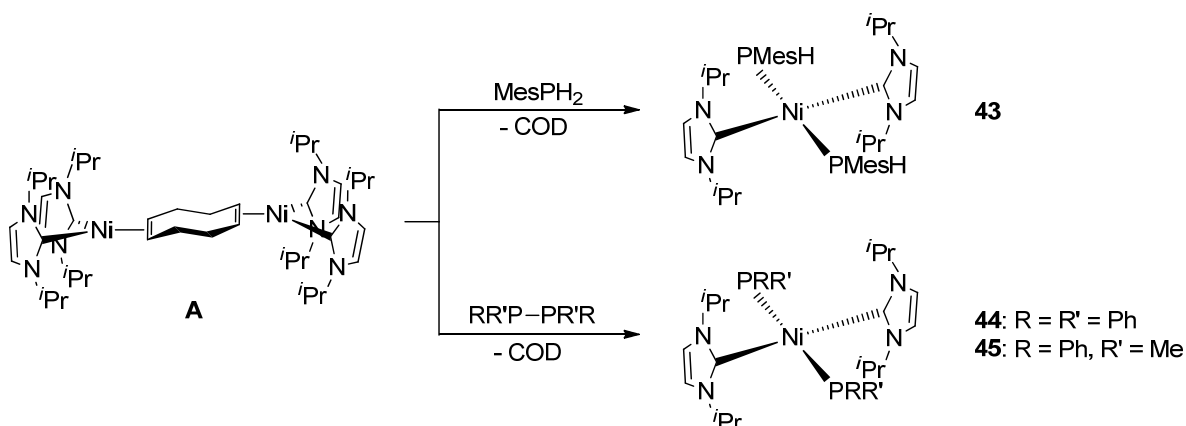


Abbildung 44: Oben: Ausschnitte aus den ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren von $\text{trans}[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{H})(\text{PMesH})]$ **41** gemessen in C_6D_6 . Unten: Ausschnitte aus den ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren von $\text{trans}[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{H})(\text{PPh}_2)]$ **42** gemessen in C_6D_6 . Links: Resonanzen der Methinprotonen. Mitte: Resonanzen der hydridischen Wasserstoffatome. Rechts: Resonanzen der Phosphoratome.

In den IR-Spektren beider Verbindungen lassen sich die Banden bei 1727 (**41**) beziehungsweise 1716 (**42**) cm^{-1} den Ni-H-Streckschwingungen zuordnen. Des Weiteren ist

für Verbindung **41** in Übereinstimmung mit der von Glueck *et al.* publizierte Verbindung $[\text{Pt}(\text{dppe})(\text{Mes})(\text{PMesH})]$ ($\nu_{\text{-P-H, str}} = 2283 \text{ cm}^{-1}$) eine schwache P-H-Streckschwingung bei 2292 cm^{-1} zu erkennen.

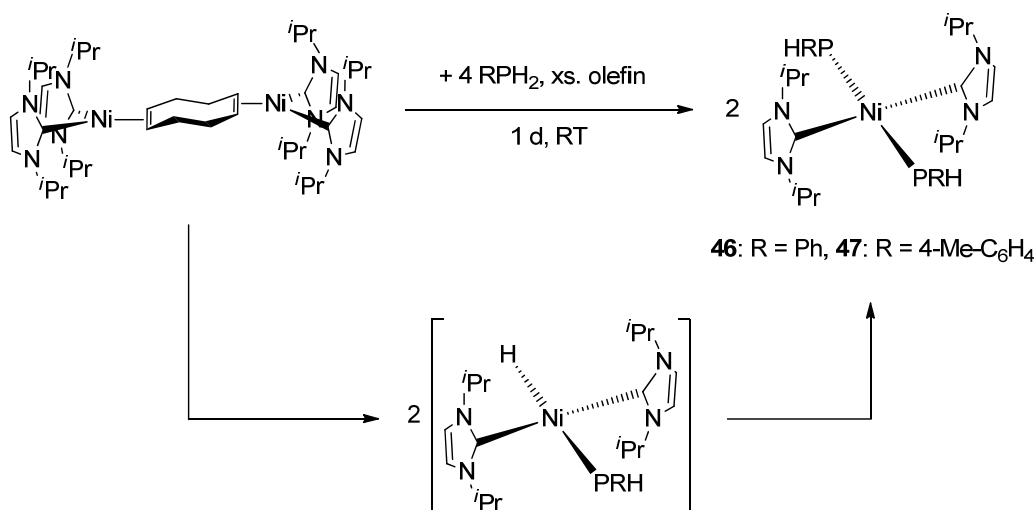
Während $[\text{Ni}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** mit vier Äquivalenten Mesitylphosphan zu dem entsprechenden Bis-Phosphido-Komplex *trans*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{PMesH})_2]$ **43** reagiert, lässt sich auch nach Umsetzungen mit einem Überschuss an Diphenylphosphan lediglich der Hydrido-Phosphido-Komplex **42** isolieren. Der analoge Bis-Phosphido-Komplex *trans*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{PPh}_2)_2]$ **44** kann allerdings durch Zugabe von Tetraphenyldiphosphan zu $[\text{Ni}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** erhalten werden. Auf diesem Syntheseweg lässt sich ebenso *trans*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{PPhMe})_2]$ **45** darstellen, obwohl bei Umsetzungen von **A** mit Phenylmethylphosphan keine Reaktion beobachtet werden kann (vgl. Schema 64).



Schema 64: Stöchiometrische Reaktion von $[\text{Ni}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** mit Mesitylphosphan beziehungsweise mit Tetraphenyldiphosphan und 1,2-Diphenyl-1,2-dimethyldiphosphan unter Bildung der Komplexe *trans*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{PMesH})_2]$ **43**, *trans*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{PPh}_2)_2]$ **44** und *trans*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{PPhMe})_2]$ **45**.

Werden die beiden sterisch weniger anspruchsvollen Arylphosphane Phenyl- und *para*-Tolylphosphan mit $[\text{Ni}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** zur Reaktion gebracht, lassen sich in einem Temperaturbereich von -78 bis $100 \text{ }^\circ\text{C}$ unabhängig von den verwendeten Stöchiometrien Mischungen der entsprechenden Bis-Phosphido-Komplexe *trans*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{PPhH})_2]$ **46** beziehungsweise *trans*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{P}(4\text{-Me-C}_6\text{H}_4)\text{H})_2]$ **47** und der η^2 -Koordinationsprodukte $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-PhP=PPh})]$ **48** beziehungsweise $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-4-Me-C}_6\text{H}_4\text{P=P-4-Me-C}_6\text{H}_4)]$ **49** isolieren. Zur selektiven Darstellung der beiden Diphosphen-Komplexe $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-$

PhP=PPh)] **48** und $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-4-Me-C}_6\text{H}_4\text{P=P-4-Me-C}_6\text{H}_4)]$ **49** wurden die Umsetzungen von **A** mit Phenyl- beziehungsweise *para*-Tolylphosphan in Anwesenheit von Cyclohexen, *cis,cis*-1,5-Cyclooctadien, Cyclohexadien beziehungsweise Isopren als Wasserstoffakzeptoren wiederholt, wobei ausschließlich die Bildung der Bis-Phosphido-Komplexe **46** und **47** beobachtet werden konnte (vgl. Schema 65). Durch Zugabe eines der genannten Olefine zu **A** werden vermutlich *in situ* die entsprechenden NHC-stabilisierten Nickelkomplexe mit η^2 -(C=C)-koordinierenden Olefinliganden generiert. Aufgrund der deutlich geringeren Reaktivität der mononuklearen Olefinkomplexe im Vergleich zu **A** weisen diese möglicherweise eine höhere Selektivität bezüglich der P-H-Bindungsaktivierung auf. In NMR-spektroskopischen Untersuchungen konnte exemplarisch für die Umsetzung von $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** mit Phenylphosphan die intermediäre Bildung von *trans*- $[(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Ni}(\text{H})(\text{PPhH})]$ nachgewiesen werden, wobei innerhalb von 30 Minuten ein vollständiger Umsatz zu einem Gemisch von **46** und **48** stattfindet.



Schema 65: Stöchiometrische Reaktion von $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** mit Phenyl- beziehungsweise *para*-Tolylphosphan in Anwesenheit eines Überschusses an Olefin unter Bildung der beiden Komplexe *trans*- $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{PPhH})_2]$ **46** und *trans*- $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\text{P}(4\text{-Me-C}_6\text{H}_4)\text{H}\}_2]$ **47**. In NMR-Spektroskopischen Untersuchungen lässt sich in Umsetzungen von $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** mit Phenylphosphan *trans*- $[(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Ni}(\text{H})(\text{PPhH})]$ nachweisen.

In Übereinstimmung mit den beiden bisher diskutierten Hydrido-Phosphido-Komplexen **41** und **42** lässt sich direkt nach Zugabe von Phenylphosphan zu **A** in den ^1H - NMR-Spektren neben den Resonanzen des Bis-Phosphido-Komplexes **46** und des Diphosphan-Komplexes **48**

eine Hydridische Resonanz bei -10.41 ppm mit den entsprechenden ${}^2J_{\text{PH}}$ - (62.1 Hz) und ${}^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungen (1.8 Hz) detektieren (vgl. Abbildung 45 links). Darüber hinaus kann in den ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren ein Dublett von Dubletts bei -41.2 ppm beobachtet werden, dessen ${}^1J_{\text{PH}}$ - und ${}^2J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten 196.5 beziehungsweise 62.1 Hz betragen (vgl. Abbildung 45 rechts).

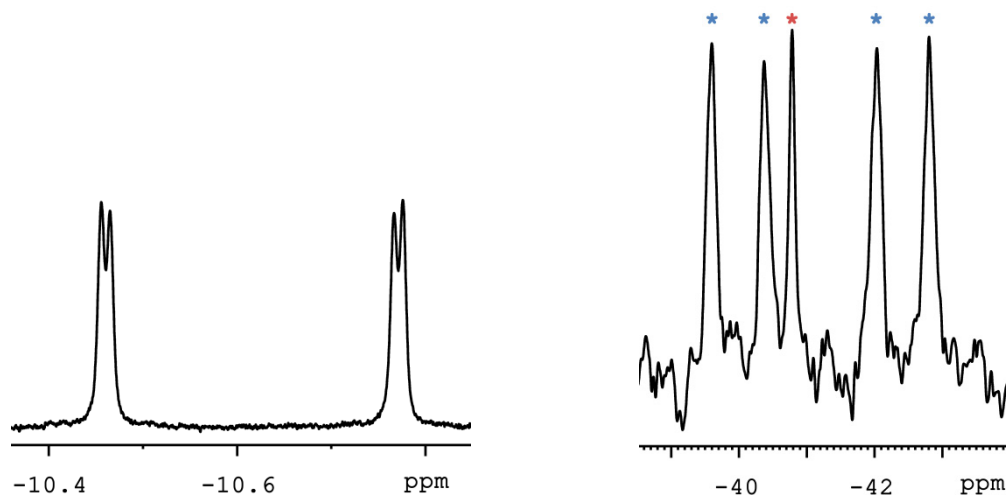


Abbildung 45: Ausschnitte aus den ${}^1\text{H}$ - (links) und ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren (rechts) der Umsetzung von $[\text{Ni}_2({}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** mit Phenylphosphan. Die mit rotem Sternchen markierte Resonanz entspricht $[\text{Ni}({}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-PhP=PPh})]$ **48**. Die mit blauen Sternchen markierte Resonanz entspricht *trans*- $[\text{Ni}({}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Ni}(\text{H})(\text{PPhH})]$. Gemessen in C_6D_6 direkt nach Zugabe von Phenylphosphan zu **A**.

Alle der hier vorgestellten Bis-Phosphido-Komplexe (**43-47**) wurden anhand multinuklearer NMR-Experimente und IR-spektroskopischen Untersuchungen charakterisiert. Abgesehen von den spezifischen Resonanzen der unterschiedlichen Phosphor-gebundenen Substituenten weisen alle fünf Verbindungen ähnliche ${}^1\text{H}$ -, ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$ - und ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren auf. Aufgrund der pseudo- D_{2h} -Symmetrie der Bis-Phosphido-Komplexe in Lösung lässt sich für die NHC- beziehungsweise Phosphido-Liganden je ein Signalsatz detektieren. Die chemischen Verschiebungen der einzelnen Protonenresonanzen sind in Tabelle 7 aufgelistet und liegen alle in den dafür erwarteten Bereichen. Sowohl die Phosphor-gebundenen Wasserstoffatome von **43**, **46** und **47** als auch die Protonen der Phosphor-gebundenen Methylgruppen von Verbindung **45** bilden mit den Phosphorkernen $\text{AA}'\text{XX}'$ - beziehungsweise $\text{AA}_3'\text{XX}_3'$ -Spinsysteme höherer Ordnung aus. Dabei lassen sich aufgrund der zu geringen spektralen Auflösung nur die Summen aller heteronuklearer Kopplungen im Betrag angeben ($N = |{}^1J_{\text{PH}} + {}^3J_{\text{PH}}| = 200.4 \text{ Hz}$ **43**, 198.1 Hz **46**, 197.9 Hz **47**; $N = |{}^2J_{\text{PH}} + {}^4J_{\text{PH}}| = 6.6 \text{ Hz}$ **45**)

Verbindung	d, 24 H, ⁱ Pr-CH ₃	dt _{vt} , 2 H, PH	sept, 4 H, ⁱ Pr-CH	s, 4 H, CHCH
43	1.34	2.94	5.51	6.31
44	1.12	-	5.78	6.40
45	1.29	-	5.66	6.41
46	1.26	3.11	5.80	6.40
47	1.28	3.11	5.82	6.43

Tabelle 7: Chemische Verschiebungen/[ppm] der Protonen-Resonanzen der NHC-Liganden und der Phosphor-gebundenen Wasserstoffatome von *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(PMesH)₂] **43**, *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(PPh₂)₂] **44**, *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(PPhMe)₂] **45**, *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(PPhH)₂] **46** und *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂{P(4-Me-C₆H₄)H}₂] **47**. Gemessen in C₆D₆ bei Raumtemperatur.

Die entsprechenden Kohlenstoff-Resonanzen der NHC-Liganden sind in Tabelle 8 aufgelistet, wobei die Signale der NHC-Carbenkohlenstoffatome aufgrund von ²J_{CP}-Kopplungen je in ein Triplett aufspalten.

Verbindung	ⁱ Pr-CH ₃	ⁱ Pr-CH	CHCH	t, NCN (² J _{CP} /[Hz])
43	24.0	52.0	116.8	186.0 (12.5)
44	23.4	52.1	117.7	182.8 (16.5)
45	23.5	52.0	117.0	188.3 (15.3)
46	23.4	52.1	117.0	186.3 (13.9)
47	23.4	52.1	116.9	190.0 (13.4)

Tabelle 8: Chemische Verschiebungen/[ppm] der Kohlenstoff-Resonanzen der NHC-Liganden von *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(PMesH)₂] **43**, *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(PPh₂)₂] **44**, *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(PPhMe)₂] **45**, *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(PPhH)₂] **46** und *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂{P(4-Me-C₆H₄)H}₂] **47**. Gemessen in C₆D₆ bei Raumtemperatur.

In den ³¹P-NMR-Spektren lassen sich die Phosphor-Resonanzen bei -71.2 (**43**), -36.9 (**44**), -8.0 (**45**), -29.5 (**46**) und -31.0 (**47**) ppm detektieren. Des Weiteren können in Übereinstimmung mit Verbindung **41** den P-H-Streckschwingungen die Banden bei 2293 (**43**), 2284 (**46**) und 2243 cm⁻¹ (**47**) zugeordnet werden. Durch Abkühlen gesättigter Toluollösungen auf -30 °C (**43**) beziehungsweise gesättigter Benzollösungen auf 5 °C (**46**, **47**) können zur Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle der primären Bis-Phosphido-Komplexe erhalten werden. Die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalysen sind in Abbildung 46 dargestellt. Die Phosphor-gebundenen Wasserstoffatome konnten durch Differenz-Fourier-Analyse lokalisiert und frei verfeinert werden.

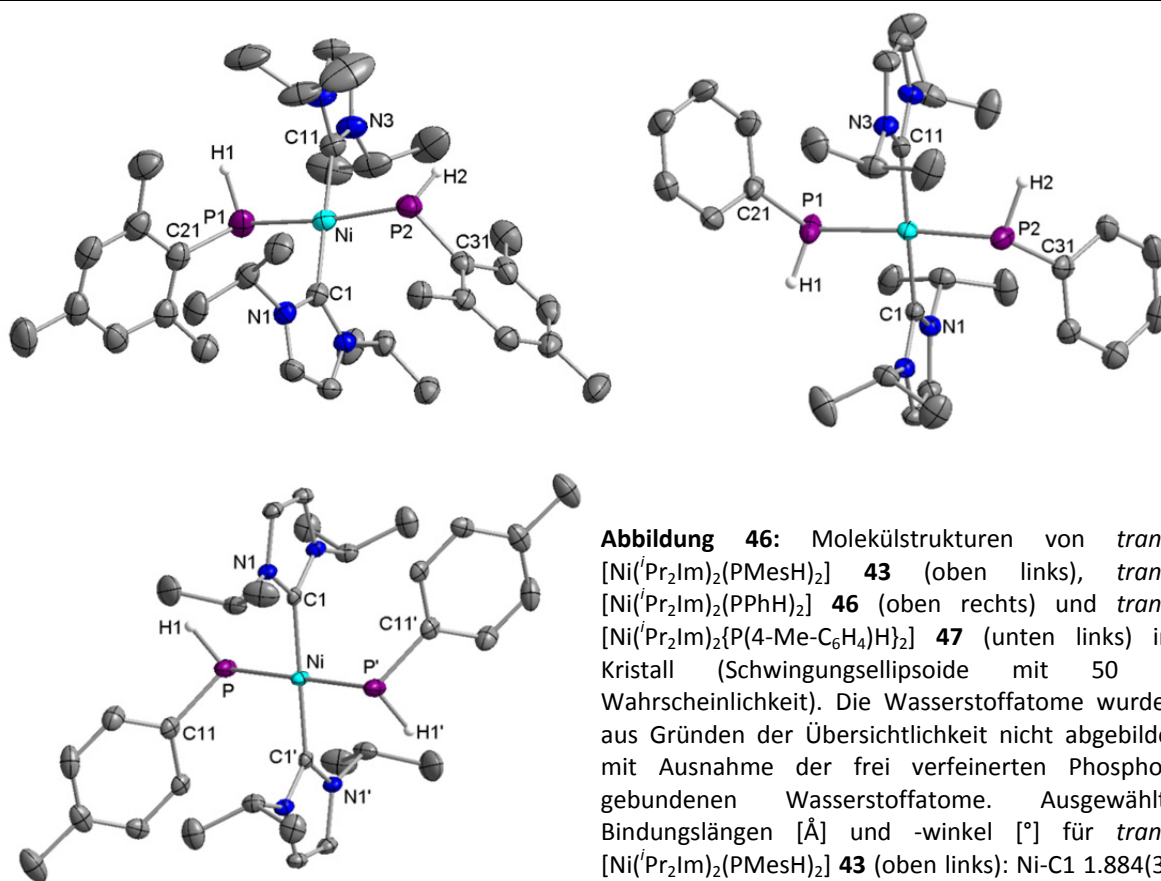


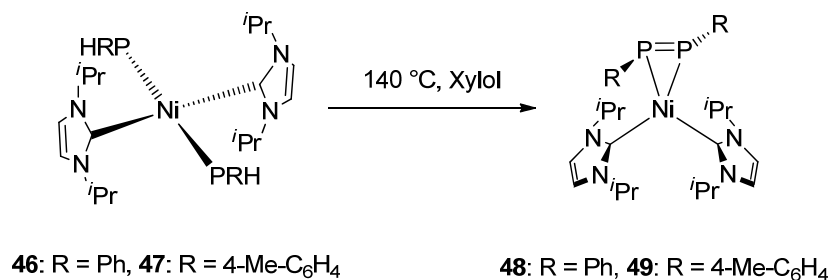
Abbildung 46: Molekülstrukturen von *trans*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{PMesH})_2]$ **43** (oben links), *trans*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{PPhH})_2]$ **46** (oben rechts) und *trans*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\text{P}(4\text{-Me-C}_6\text{H}_4)\text{H}\}_2]$ **47** (unten links) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet mit Ausnahme der frei verfeinerten Phosphorgebundenen Wasserstoffatome. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für *trans*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{PMesH})_2]$ **43** (oben links): Ni-C1 1.884(3), Ni-C11 1.901(3), Ni-P1 2.2669(9), Ni-P2 2.2550(9),

C1-Ni-C11 178.51(12), P1-Ni-P2 172.12(3), C1-Ni-P1 94.50(9), C1-Ni-P2 93.32(9), C11-Ni-P1 86.74(9), C11-Ni-P2 85.46(9), C21-P1-P2-C31 83.929(168), H1-P1-P2-H2 64.511(1781), Ebene C1-Ni-P1//C11-Ni-P2 1.346(95). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für *trans*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{PPhH})_2]$ **46** (oben rechts): Ni-C1 1.896(3), Ni-C11 1.899(3), Ni-P1 2.240(1), Ni-P2 2.2417(9), C1-Ni-C11 175.79(13), P1-Ni-P2 175.40(4), C1-Ni-P1 86.72(9), C1-Ni-P2 91.56(9), C11-Ni-P1 92.03(9), C11-Ni-P2 89.98(9), C21-P1-P2-C31 170.919(156), H1-P1-P2-H2 167.381(2507), Ebene C1-Ni-P1//C11-Ni-P2 5.868(95). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für *trans*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\text{P}(4\text{-Me-C}_6\text{H}_4)\text{H}\}_2]$ **47** (unten links): Ni-C1 1.8852(19), Ni-P 2.2396(5), C1-Ni-C1' 180, P-Ni-P' 180, C1-Ni-P 89.42(6), C1-Ni-P' 90.58(6), C11-P-P'-C11' 180, H1-P-P'-H1' 180, Ebene C1-Ni-P//C1'-Ni-P' 0.

Alle drei Verbindungen weisen verzerrt quadratisch-planare Anordnungen der Liganden um die zentralen Nickelatome auf, wobei die Arylsubstituenten gestaffelte Konformationen einnehmen. Trotz des größten sterischen Anspruchs ragen die Mesitylreste von Verbindung **43** in den Halbraum desselben NHC-Liganden ($\text{C21-P1-P2-C31 } 83.929(168)^\circ$), während die Arylreste in **46** und **47** in unterschiedliche Halbräume gerichtet sind ($\text{C21-P1-P2-C31 } 170.919(156)^\circ$ **46**, $\text{C11-P-P'-C11' } 180^\circ$ **47**). Aufgrund des sterischen Anspruchs der Mesitylreste in **43** sind die beiden Winkel C1-Ni-P1 und C1-Ni-P2 mit $94.50(9)^\circ$ beziehungsweise $93.32(9)^\circ$ leicht aufgeweitet. Zur Minimierung der sterischen Abstoßung sind die *iso*-Propylsubstituenten des NHC-Liganden NHC-C1 aus den betreffenden Halbräumen der Mesitylreste gedreht. Die hohen Ladungsdichten der anionischen Phosphido-Liganden führen zum einen zu schlechteren π -Rückbindungen und zum anderen

zu einer Abstoßung zwischen Metall- und Ligand-zentrierten Elektronen (Pauli-Repulsion).^[530-531] Aufgrund dieser Tatsache sind die Ni-P-Abstände (Ni-P: ~2.24-2.27 Å) in allen drei Verbindungen etwas länger als die entsprechenden Ni-P-Abstände in reinen Nickel-Phosphan-Komplexen (2.14-2.22 Å).^[482, 532-534] Diese Beobachtung steht im Einklang mit den von Schäfer *et al.* und Hillhouse *et al.* publizierten Nickel-Phosphido-Komplexen [Ni(dcype){P(SiMe₃)₂}] (Ni-P_{phosphido} 2.225(2) Å) und [Ni(dtbpe)(P^tBu₂)] (Ni-P_{phosphido} 2.2077(12) Å).^[517, 520]

Durch Erhitzen der isolierten Bis-Phosphido-Komplexe **46** und **47** auf 140 °C, lassen sich beide Verbindungen quantitativ in die bereits erwähnten Diphosphen-Komplexe **48** und **49** überführen (vgl. Schema 66).



Schema 66: Thermisch induzierte Dehydrokupplung der beiden Bis-Phosphido-Komplexe *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(PPhH)₂] **46** und *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(P(4-Me-C₆H₄)H)₂] **47** zu den entsprechenden η²-(P=P)-Koordinationsprodukten [Ni(ⁱPr₂Im)₂(η²-PhP=PPh)] **48** und [Ni(ⁱPr₂Im)₂(η²-4-Me-C₆H₄P=P-4-Me-C₆H₄)] **49**

In den ¹H-NMR-Spektren der beiden η²-(P=P)-Koordinationsprodukte **48** und **49** können keine P-H-Resonanzen mehr detektiert werden. Neben den spezifischen Signalen der aromatischen Substituenten lassen sich für die NHC-Liganden bei Raumtemperatur je zwei stark verbreiterte Signalsätze bei ähnlichen chemischen Verschiebungen beobachten. Die exakten Verschiebungen der einzelnen Resonanzen sind in Tabelle 9 aufgelistet.

Verbindung	s_{br} , 6 H, $^iPr-CH_3$	s_{br} , 6 H, $^iPr-CH_3$	s_{br} , 6 H, $^iPr-CH_3$	s_{br} , 6 H, $^iPr-CH_3$
48	0.51	0.89	1.01	1.61
49	0.53	0.95	1.03	1.63

Verbindung	s_{br} , 2 H, ^iPr-CH	s_{br} , 2 H, ^iPr-CH	s_{br} , 2 H, $CHCH$	s_{br} , 2 H, $CHCH$
48	4.76	5.73	6.36	6.44
49	4.81	5.78	6.40	6.45

Tabelle 9: Chemische Verschiebungen/[ppm] der Protonen-Resonanzen der NHC-Liganden von $[Ni(^iPr_2Im)_2(\eta^2-Ph\underline{P}=\underline{P}Ph)]$ **48** und $[Ni(^iPr_2Im)_2(\eta^2-4-Me-C_6H_4\underline{P}=\underline{P}-4-Me-C_6H_4)]$ **49**. Gemessen in C_6D_6 bei Raumtemperatur.

In den $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren lassen sich die entsprechenden Kohlenstoffresonanzen der NHC-Liganden mit Ausnahme der NHC-Carbenkohlenstoffatome ebenfalls nur als stark verbreiterte Signale detektieren (vgl. Tabelle 10)

Verbindung	$^iPr-CH_3$	$^iPr-CH_3$	^iPr-CH	^iPr-CH	CHCH	t, NCN ($^2J_{CP}/[Hz]$)
48	22.7	24.8	51.3	52.3	116.4	193.9 (8.0)
49	22.8	24.9	51.2	52.2	116.4	193.9 (8.1)

Tabelle 10: Chemische Verschiebungen/[ppm] der Kohlenstoff-Resonanzen der NHC-Liganden von $[Ni(^iPr_2Im)_2(\eta^2-Ph\underline{P}=\underline{P}Ph)]$ **48** und $[Ni(^iPr_2Im)_2(\eta^2-4-Me-C_6H_4\underline{P}=\underline{P}-4-Me-C_6H_4)]$ **49**. Gemessen in C_6D_6 bei Raumtemperatur.

Die Phosphoratome können in den ^{31}P -NMR-Spektren als Singuletts bei -40.6 (**48**) beziehungsweise bei -39.3 (**49**) ppm nachgewiesen werden. Die bei Raumtemperatur stark verbreiterten Signale der Bis-Phosphido-Komplexe lassen sich in Hoch- beziehungsweise Tieftemperatur-NMR-Experimenten auflösen. Dazu wurden exemplarisch für Verbindung $[Ni(^iPr_2Im)_2(\eta^2-Ph\underline{P}=\underline{P}Ph)]$ **48** in einem Temperaturfenster von -50 °C bis 90 °C in Schritten von 10 °C 1H -NMR-Spektren aufgenommen (vgl. Abbildung 47 und Abbildung 48). Beim Erwärmen der Probe auf 90 °C nimmt die Linienbreite aller Resonanzen deutlich ab. Darüber hinaus lässt sich nur noch ein Signalsatz für beide NHC-Liganden detektieren.

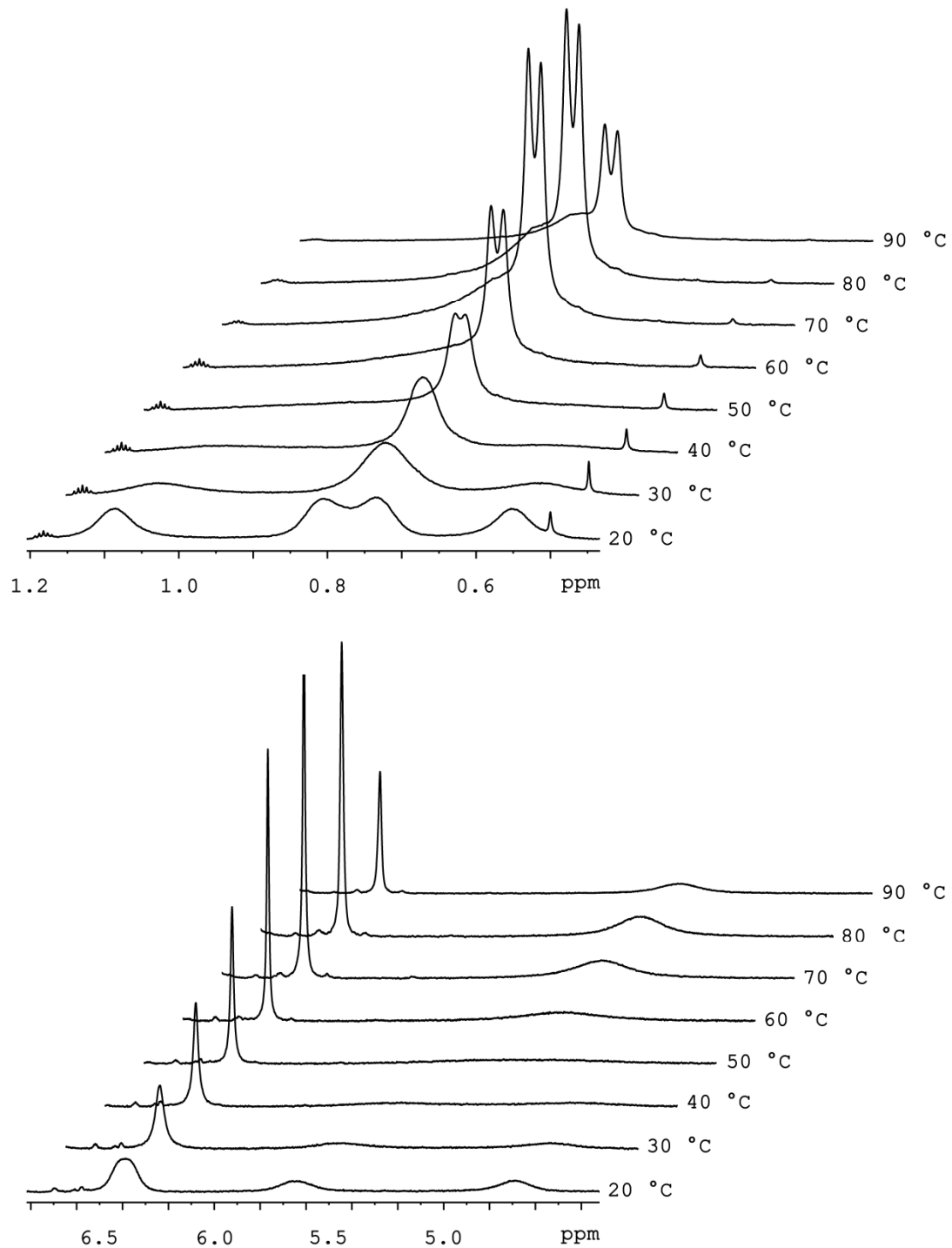


Abbildung 47: Hochtemperatur-¹H-NMR-Spektren von $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-PhP}=\text{PPh})]$ **48** gemessen in Toluol-*d*₈ zwischen -50 °C und 20 °C. Oben: Ausschnitte der Spektren zwischen 0.48 und 1.20 ppm. Unten: Ausschnitte der Spektren zwischen 4.30 und 6.85 ppm.

Durch Abkühlen der Probe lässt sich die Rotation der *iso*-Propylgruppen sowie der NHC-Liganden soweit einschränken, dass ab einer Temperatur von 0 °C die einzelnen Kopplungen deutlich erkennbar werden.

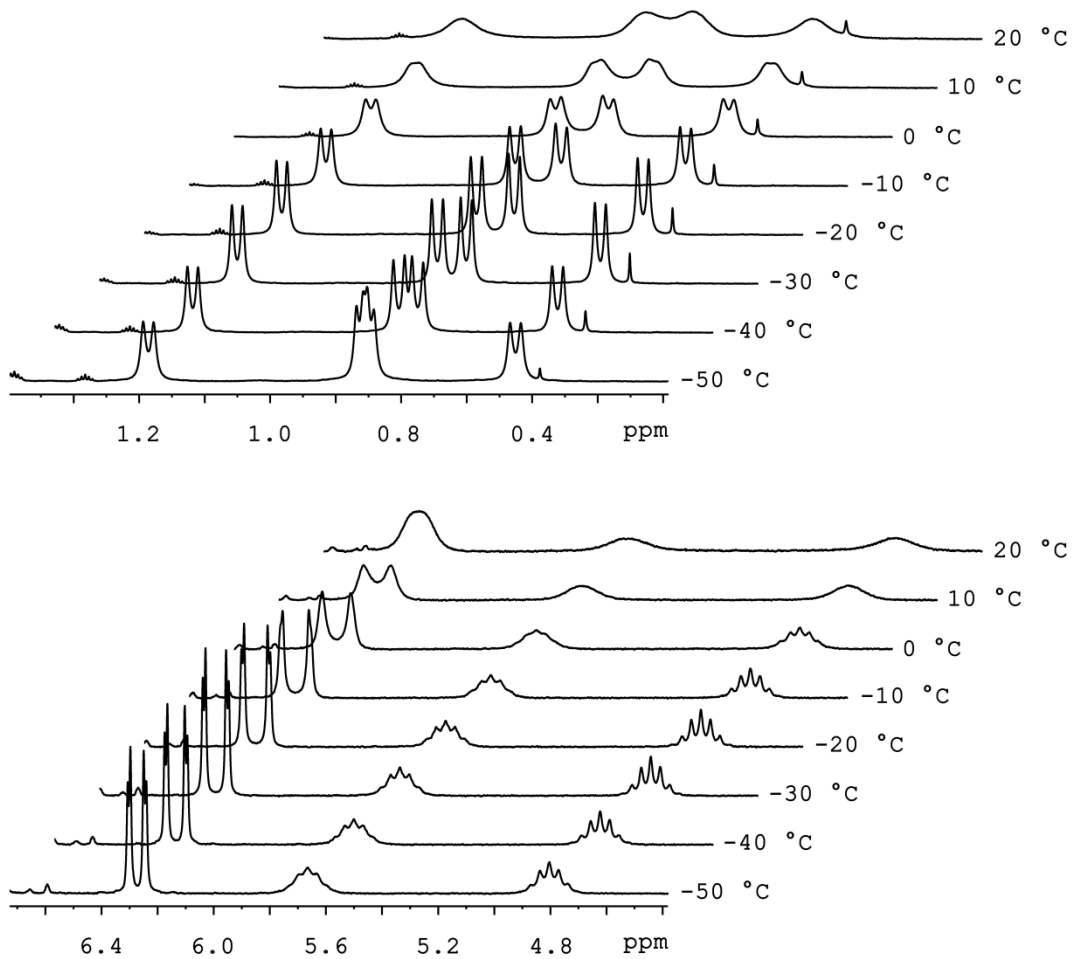


Abbildung 48: Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektren von $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-PhP=PPh})]$ **48** gemessen in $\text{Toluol-}d_8$ zwischen 20 °C und 90 °C. Oben: Ausschnitte der Spektren zwischen 0.00 und 1.40 ppm. Unten: Ausschnitte der Spektren zwischen 4.40 und 6.70 ppm.

Durch Abkühlen siedender Toluollösungen der beiden Diphosphen-Komplexe **48** und **49** auf Raumtemperatur konnten zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalysen sind in Abbildung 49 dargestellt und bestätigen die η^2 -(P=P)-Koordination der Diphosphen-Liganden.

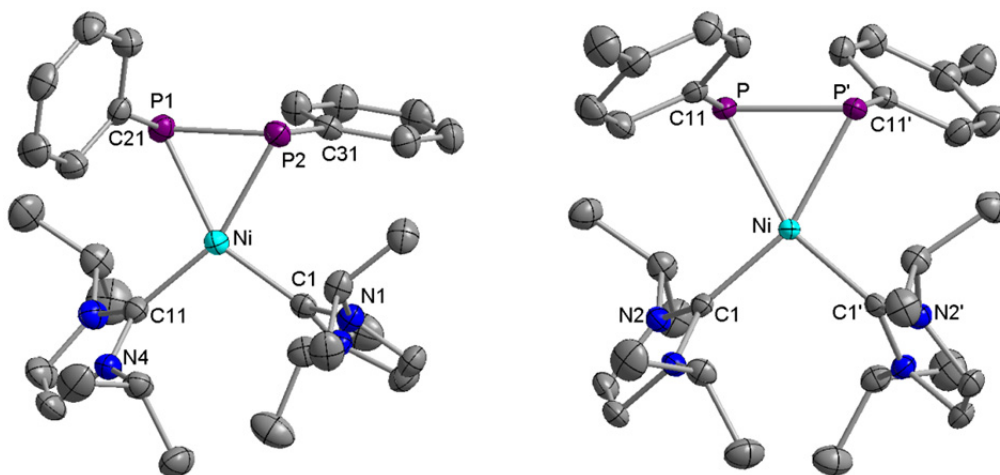
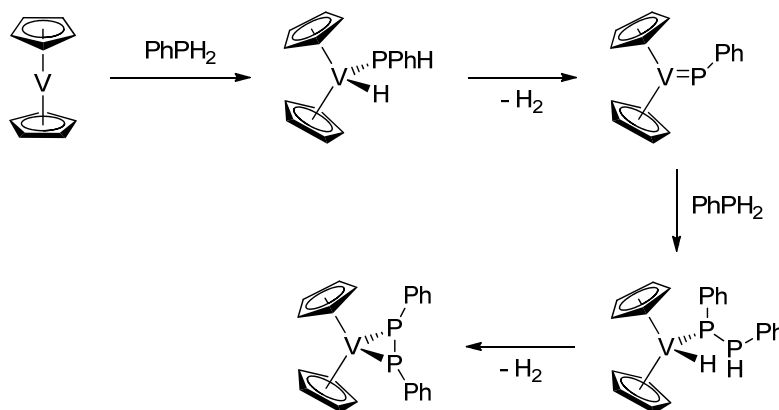


Abbildung 49: Molekülstrukturen von $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-PhP=PPh})]$ **48** (links) und $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-4-Me-C}_6\text{H}_4\text{P=P-4-Me-C}_6\text{H}_4)]$ **49** (rechts) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome und die Lösungsmittelmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-PhP=PPh})]$ **48** (links): Ni-C1 1.9244(15), Ni-C11 1.9199(15), Ni-P1 2.2558(10), Ni-P2 2.2417(7), P1-P2 2.1379(7), C1-Ni-C11 104.62(6), C1-Ni-(η^2 -P2-P1)_{Centroid} 124.205(52), C11-Ni-(η^2 -P1-P2)_{Centroid} 130.881(56), P1-Ni-P2 56.76(2), C1-Ni-P2 95.98(5), C11-Ni-P1 102.60(5), C1-Ni-P1 151.97(4), C11-Ni-P2 159.34(4), C21-P1-P2-C31 166.417(74). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-4-Me-C}_6\text{H}_4\text{P=P-4-Me-C}_6\text{H}_4)]$ **49** (rechts): Ni-C1 1.9064(14), Ni-P 2.2405(4), P-P' 2.1342(7), C1-Ni-C1' 98.85(8), C1-Ni-(η^2 -P-P')_{Centroid} 130.751(41), P-Ni-P' 56.89(2), C1-Ni-P 102.25(4), C1-Ni-P' 158.69(4), C11-P-P'-C11' 165.632(68).

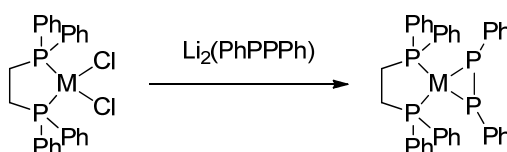
Beide Diphosphen-Komplexe weisen eine verzerrt pseudo trigonal-planare Anordnung der Liganden um die zentralen Nickelatome auf. Die Torsionswinkel C21-P1-P2-C31 ($166.417(74)^\circ$ **48**) und C11-P-P'-C11' ($165.632(68)^\circ$ **49**) verdeutlichen die *trans*-Konfiguration der beiden Diphosphenliganden, wobei die Arylsubstituenten um $82.439(57)^\circ$ (**48**) beziehungsweise um $70.333(42)^\circ$ (**49**) gegeneinander verdreht sind. In Übereinstimmung mit den analogen Phosphan-stabilisierten Nickel- und Palladiumkomplexen $[\text{Ni}(\text{Et}_3\text{P})_2(\eta^2\text{-MesP=PMe})]$ ($P=P_{\text{Diphosphen}}$ 2.1355(9) Å), $[\text{Ni}(\text{PhMe}_2\text{P})_2(\eta^2\text{-MesP=PMe})]$ ($P=P_{\text{Diphosphen}}$ 2.137(1) Å) und $[\text{Pd}(\text{dppe})(\eta^2\text{-PhP=PPh})]$ ($P=P_{\text{Diphosphen}}$ 2.1121(4) Å) sind die Abstände zwischen den Phosphoratomen P1-P2 und P-P' mit 2.1379(7) (**48**) und 2.1342(7) (**49**) Å leicht aufgeweitet im Vergleich zu der theoretisch berechneten P=P-Bindungslänge in freiem Diphenyldiphosphen (2.056 Å).^[535-537]

Während im Falle d-elektronenarmer Metallocene einige wenige Beispiele zur dehydrogenativen Kupplung primärer Arylphosphane unter Bildung von Komplexen mit η^2 -(P=P)-koordinierenden Diphosphen-Liganden publiziert wurden (vgl. Schema 67), stellt die hier beobachtete Reaktivität für d-elektronenreiche Übergangsmetallkomplexe eine Ausnahme dar.^[502]



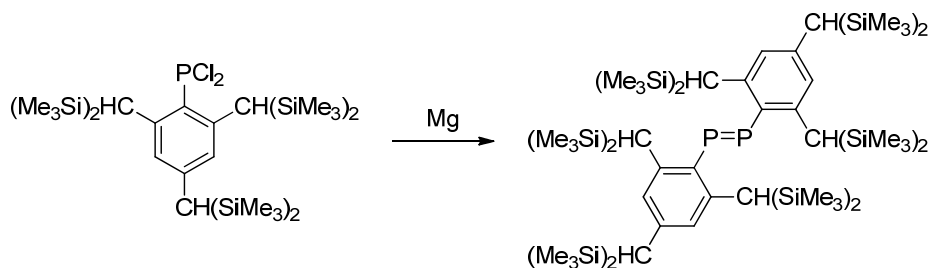
Schema 67: Von Stephan *et al.* publizierte Vanadocen-basierte P-H-Aktivierung unter Bildung des η^2 -(P=P)-Koordinationsproduktes.^[502]

Bei der gängigsten Darstellungsmethode von Komplexen mit η^2 -(P=P)-koordinierenden Diphosphen-Liganden werden lithiierte Phosphane beziehungsweise Diphosphane wie $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2$ oder $\text{Li}_2(\text{PhPPPPh})$ mit Übergangsmetallhalogeniden wie $[(\text{detpe})\text{NiCl}_2]$, $[(\text{dppe})\text{PdCl}_2]$ oder $[(\text{R}_3\text{P})\text{PtCl}_2]$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Ph}$) umgesetzt (vgl. Schema 68).^[535-536, 538-547] Darüber hinaus ist im Falle der Chromtriade die Reaktion von Alkalimetall-Carbonylmetallaten mit Halogenphosphanen oder von Metallcarbonylen mit freien Diphosphenen eine verbreitete Synthesestrategie, wobei die Produkte diverse Koordinationsmodi aufweisen.^[548-556]



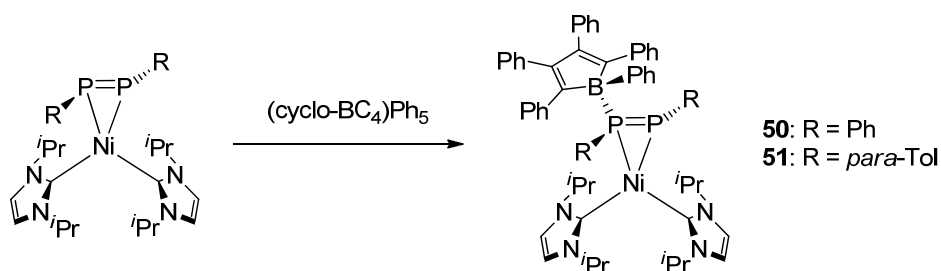
Schema 68: Darstellungsmethode für d-elektronenreiche η^2 -Diphosphen-Komplexe ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$)^[535, 538]

Obwohl zahlreiche Beispiele freier Diphosphene in der Literatur bekannt sind, ist eine enorme kinetische Stabilisierung der P=P-Doppelbindungen durch sterisch anspruchsvolle Substituenten nötig.^[557-559] Neben weniger etablierten Synthesemethoden stellt die Reduktion von Aryl- oder Alkyl-substituierten Dihalogendiphosphanen mit elementarem Magnesium den wohl zuverlässigsten Zugang zu derartigen Doppelbindungssystem dar (vgl. Schema 69).^[560-569]



Schema 69: Darstellungsmethode für kinetisch stabilisierte Diphosphene.^[568]

In Versuchen die η^2 -koordinierenden Diphosphenliganden synthetisch nutzbar zu machen wurde Verbindung **48** mit $[(\eta^2\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}][\text{BF}_4]$, $[\text{AgBF}_4]$, $[\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{THF})]$ und $[\text{CuCl}]$ umgesetzt. Während im Falle von $[\text{CuCl}]$ keine Reaktion feststellbar war, konnten in den anderen drei Umsetzungen schwarze Feststoffe isoliert werden. Aufgrund der enorm schlechten Löslichkeit in allen gängigen organischen Lösungsmitteln war es im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich die Reaktionsprodukte eindeutig zu identifizieren. Darüber hinaus wurde **48** mit Dimesitylboran beziehungsweise Boran-THF-Addukt zur Reaktion gebracht, wobei die erhaltenen Produktgemische mit Ausnahme der entsprechenden NHC-Boran-Addukte nicht weiter charakterisiert werden konnten. In Umsetzungen von **48** mit Kohlenstoffmonoxid war es möglich neben einigen nicht identifizierbaren Verbindungen $[(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Ni}(\text{CO})_2]$ und 1,2,3,4,5-Pentaphenylcyclopentaphosphan NMR-spektroskopisch nachzuweisen. Des Weiteren wurden Versuche unternommen in $[4 + 2]$ -Cycloadditionen Verbindung **48** mit Cyclohexadien, *trans*-1-Methoxy-3-trimethylsiloxy-1,3-butadien und 3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin umzusetzen. Selbst unter photochemischen Reaktionsbedingungen und beim Erhitzen der Proben konnte keine Reaktion festgestellt werden. Aufgrund des Elektronenreichtums der P=P-Doppelbindungen wurden beide Diphosphen-Komplexe **48** und **49** in NMR-Experimenten mit dem äußerst elektronenarmen Pentaphenylborol zur Reaktion gebracht.^[570-572] Dabei kann in beiden Fällen die quantitative Bildung der entsprechenden Addukte $[\{\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-PhP}=\text{PPh})\}\cdot\{\text{(cyclo-BC}_4\text{)Ph}_5\}]$ **50** und $[\{\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-4-Me-C}_6\text{H}_4\text{P}=\text{P-4-Me-C}_6\text{H}_4)\}\cdot\{\text{(cyclo-BC}_4\text{)Ph}_5\}]$ **51** beobachtet werden (vgl. Schema 70), welche sich innerhalb weniger Tage zersetzen.



Schema 70: Stöchiometrische Reaktion von $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-PhP=PPh})]$ **48** und $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-4-Me-C}_6\text{H}_4\text{P=P-4-Me-C}_6\text{H}_4)]$ **49** mit Pentaphenylborol unter Bildung der beiden Komplexe $\{[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-PhP=PPh})]\cdot\{\text{cyclo-BC}_4\text{Ph}_5\}\}$ **50** und $\{[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-4-Me-C}_6\text{H}_4\text{P=P-4-Me-C}_6\text{H}_4)]\cdot\{\text{cyclo-BC}_4\text{Ph}_5\}\}$ **51**.

Abgesehen von den Methylprotonen der *para*-Tolylreste von Verbindung **51** weisen die Protonen-NMR-Spektren von **50** und **51** ein ähnliches Aufspaltungsmuster auf. So lässt sich für jede der acht Methylgruppen der *iso*-Propylreste der NHC-Liganden je ein Dublett und für die entsprechenden Methinprotonen je ein Septett in den dafür erwarteten Bereichen detektieren. Für die Rückgratprotonen können je vier Dubletts mit den entsprechenden $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten beobachtet werden. Die Wasserstoffatome der Arylsubstituenten werden als Multipletts zwischen 6.62 und 8.23 ppm detektiert. Die chemischen Verschiebungen der einzelnen Resonanzen der NHC-Liganden sind gegenüberstellend in Tabelle 11 aufgelistet.

Verbindung	d, 3 H, <i>i</i> Pr-CH ₃	d, 3 H, <i>i</i> Pr-CH ₃	d, 3 H, <i>i</i> Pr-CH ₃	d, 3 H, <i>i</i> Pr-CH ₃
50	0.20	0.34	0.46	0.60
51	0.21	0.37	0.49	0.64
50	0.93	1.01	1.20	1.30
51	0.97	1.05	1.19	1.37

Verbindung	sept, 1 H, <i>i</i> Pr-CH	sept, 1 H, <i>i</i> Pr-CH	sept, 1 H, <i>i</i> Pr-CH	sept, 1 H, <i>i</i> Pr-CH
50	4.04	4.46	4.92	5.26
51	4.12	4.67	4.96	5.28

Verbindung	d, 1 H, CHCH	d, 1 H, CHCH	d, 1 H, CHCH	d, 1 H, CHCH
50	6.09	6.26	6.37	6.58
51	6.11	6.28	6.39	6.60

Tabelle 11: Chemische Verschiebungen/[ppm] der Protonen-Resonanzen der NHC-Liganden von $[\{\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-PhP}=\text{PPh})\}\cdot\{\text{cyclo-BC}_4\text{Ph}_5\}]$ **50** und $[\{\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-4-Me-C}_6\text{H}_4\text{P}=\text{P-4-Me-C}_6\text{H}_4)\}\cdot\{\text{cyclo-BC}_4\text{Ph}_5\}]$ **51**. Gemessen in C_6D_6 bei Raumtemperatur.

Aufgrund der Koordination des Pentaphenylborols bilden die Phosporatome beider Verbindungen AB-Spinsysteme bei -79.7 und -2.2 (**50**) ppm beziehungsweise -80.9 und -3.8 (**51**) ppm mit $^1J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten von 407.6 (**50**) beziehungsweise 412.0 (**51**) Hz aus. Während die $^1J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten in freien unsymmetrisch substituierten Diphosphenen 549-583 Hz betragen, weisen die entsprechenden Metallcarbonyl-Addukte der Chromtriade in Abhängigkeit der Konfiguration des Diphosphenliganden Kopplungskonstanten von 489-519 Hz (*trans*) und 518-586 (*cis*) auf.^[562, 567, 573] In äußerst elektronenreichen P=P-Doppelbindungssystemen wie $[\text{Nb}(\eta^2\text{-Mes}^*\text{NP}=\text{P})(\text{N}(\text{Np})\text{Ar})_3]$ ($\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{-C}_6\text{H}_2$, $\text{Np} = \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$) lassen sich P-P-Kopplungskonstanten von bis zu 730 Hz beobachten.^[574] Die vergleichsweise kleinen P-P-Kopplungen in **50** und **51** gehen daher vermutlich mit einem erniedrigten P=P-Doppelbindungscharakter einher. Durch Lagern der Reaktionsansätze bei 20 °C konnten zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalysen sind in Abbildung 50 dargestellt und bestätigen die NMR-spektroskopischen Daten.

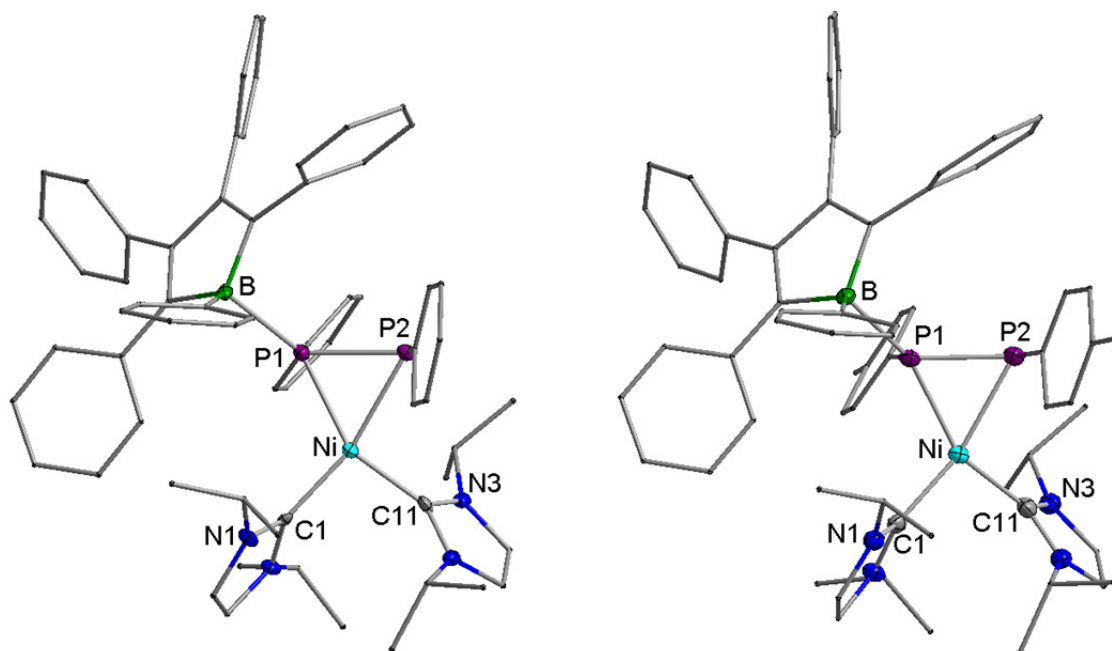
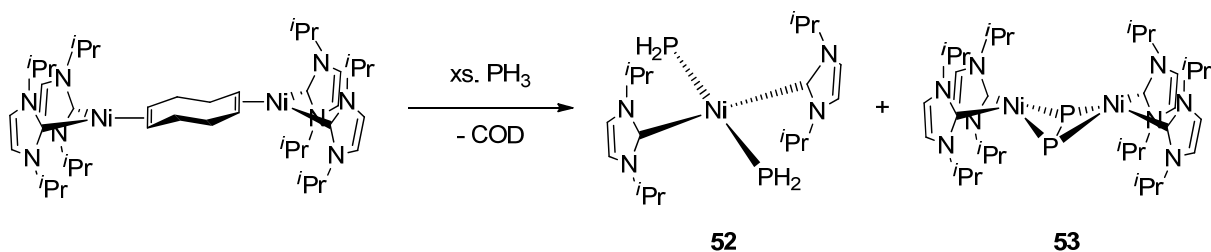


Abbildung 50: Molekülstrukturen von $[\{\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-PhP=PPh})\}\cdot\{\text{cyclo-BC}_4\text{Ph}_5\}]$ **50** (links) und $[\{\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-4-Me-C}_6\text{H}_4\text{P=P-4-Me-C}_6\text{H}_4)\}\cdot\{\text{cyclo-BC}_4\text{Ph}_5\}]$ **51** (rechts) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome und die Lösungsmittelmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Des Weiteren wurden alle Atome mit Ausnahme der Heteroatome und der NHC-Carbenkohlenstoffatome als Drahtgitter dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für $[\{\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-PhP=PPh})\}\cdot\{\text{cyclo-BC}_4\text{Ph}_5\}]$ **50** (links): Ni-C1 1.930(4), Ni-C11 1.932(4), Ni-P1 2.2100(12), Ni-P2 2.2923(12), P1-P2 2.1467(15), P1-B 2.069(5), C1-Ni-C11 97.74(16), C1-Ni- $(\eta^2\text{-P1-P2})_{\text{Centroid}}$ 138.453(121), C11-Ni- $(\eta^2\text{-P1-P2})_{\text{Centroid}}$ 123.603(123), P1-Ni-P2 56.92(4), C1-Ni-P1 110.31(12), C11-Ni-P2 97.65(12), C1-Ni-P2 163.24(13), C11-Ni-P1 148.60(13), B-P1-P2 132.64(14). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für $[\{\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-4-Me-C}_6\text{H}_4\text{P=P-4-Me-C}_6\text{H}_4)\}\cdot\{\text{cyclo-BC}_4\text{Ph}_5\}]$ **51** (rechts): Ni-C1 1.935(2), Ni-C11 1.919(3), Ni-P1 2.2147(7), Ni-P2 2.3070(8), P1-P2 2.1332(9), P1-B 2.067(3), C1-Ni-C11 98.5(1), C1-Ni- $(\eta^2\text{-P1-P2})_{\text{Centroid}}$ 137.929(74), C11-Ni- $(\eta^2\text{-P1-P2})_{\text{Centroid}}$ 123.361(76), P1-Ni-P2 56.25(3), C1-Ni-P1 109.90(7), C11-Ni-P2 97.53(8), C1-Ni-P2 163.00(8), C11-Ni-P1 148.63(8), B-P1-P2 130.95(9).

Beide Verbindungen weisen ein verzerrt pseudo trigonal-planares Strukturmotiv auf, wobei die Winkel C1-Ni-P1 (110.31(12)° **50**, 109.90(7)° **51**) aufgrund des sterischen Anspruchs der Borylliganden deutlich aufgeweitet sind im Vergleich zu den gegenüberliegenden Winkeln C11-Ni-P2 (97.65(12)° **50**, 97.53(8)° **51**). Durch die Koordination der Borolliganden an die Diphospheneinheiten verkürzen sich die Ni-P1-Abstände von 2.558(10) beziehungsweise 2.2471(7) Å und 2.2405(4) Å der freien $\eta^2\text{-(P=P)}$ -Koordinationsprodukte **48** und **49** auf 2.2100(12) (**50**) und 2.147(7) (**51**) Å. Damit geht eine leichte Verlängerung der Ni-P2-Abstände auf 2.2923(12) (**50**) und 2.3070(8) (**51**) Å einher. Die leichte Verkürzung der Ni-P1-Bindungen kann vermutlich auf eine Erhöhung der π -Rückbindungsanteile zurückgeführt werden, welche im Einklang mit den verhältnismäßig kleinen $^1J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten stehen. Die genaue Analyse der Bindungsverhältnisse bleibt allerdings theoretischen Arbeiten vorbehalten. Die P1-B-Bindungslängen sind mit 2.069(5) (**50**) und 2.067(3) (**51**) Å

leicht aufgeweitet im Vergleich zu dem von Braunschweig *et al.* publizierten Phosphan-Borol-Addukt $[(\text{cyclo-BC}_4\text{Ph}_4\text{Br})\{\text{PCy}_3\}]$ (P-B: 2.016(2) Å).^[575] Die Phenylreste der Borylliganden sind propellerartig angeordnet wobei sowohl das Λ - (linkshändige Helix) als auch das Δ -Isomer (rechtshändige Helix) kristallographisch abhängig voneinander vorliegen. Die Phosphor-gebundenen Arylreste sind mit Torsionswinkeln von 171.795(191)° (**50**) und 175.915(114)° (**51**) *trans*-ständig zueinander angeordnet.

Wird $[\text{Ni}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** mit einem Überschuss an Phosphan (PH_3) zur Reaktion gebracht, kann innerhalb einer Stunde neben dem entsprechenden Bis-Phosphido-Komplex *trans*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{PH}_2)_2]$ **52** die Bildung des dinuklearen, Diphosphor-verbrückten Komplexes $[\{\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\}_2(\mu_2, \eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ **53** beobachtet werden (**52** : **53** 1 : 0.31 nach Integration der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren). Dabei entspricht Verbindung **53** formal dem Endprodukt einer dreifachen Dehydrierung von Phosphan (vgl. Schema 71). Im Rahmen seiner Dissertation konnte Thomas Zell bereits zeigen, dass sich Verbindung **53** ebenso aus der Umsetzung von $[\text{Ni}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** mit weißem Phosphor darstellen lässt.^[213, 576]



Schema 71: Umsetzung von $[\text{Ni}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** mit einem Überschuss an Phosphan unter Bildung der beiden Komplexe *trans*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{PH}_2)_2]$ **52** und $[\{\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\}_2(\mu_2, \eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ **53** in einem Verhältnis von **52** : **53** von 1 : 0.31 (nach Integration der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren).

Beide Verbindungen konnten getrennt voneinander anhand ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - sowie ^{31}P -NMR-spektroskopischer Untersuchungen charakterisiert werden. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von *trans*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{PH}_2)_2]$ **52** ist ein Signalsatz für beide NHC-Liganden zu beobachten. Neben einem Dublett bei 1.38 ppm und einem Septett bei 5.92 ppm für die Protonen der *iso*-Propylreste lässt sich für die Rückgratprotonen ein Singulett bei 6.35 ppm detektieren. Die Phosphor-gebundenen Wasserstoffatome bilden mit den Phosphorkernen ein $\text{A}_2\text{A}_2'\text{XX}'$ -Spinsystem bei 0.90 ppm aus, welches durch Simulation bestätigt werden konnte

(vgl. Abbildung 51 links). Die beiden Phosphoratome weisen in den ^{31}P -NMR-Spektren eine Resonanz mit den entsprechenden Kopplungen bei einer chemischen Verschiebung von -156.3 ppm auf (vgl. Abbildung 51 rechts).

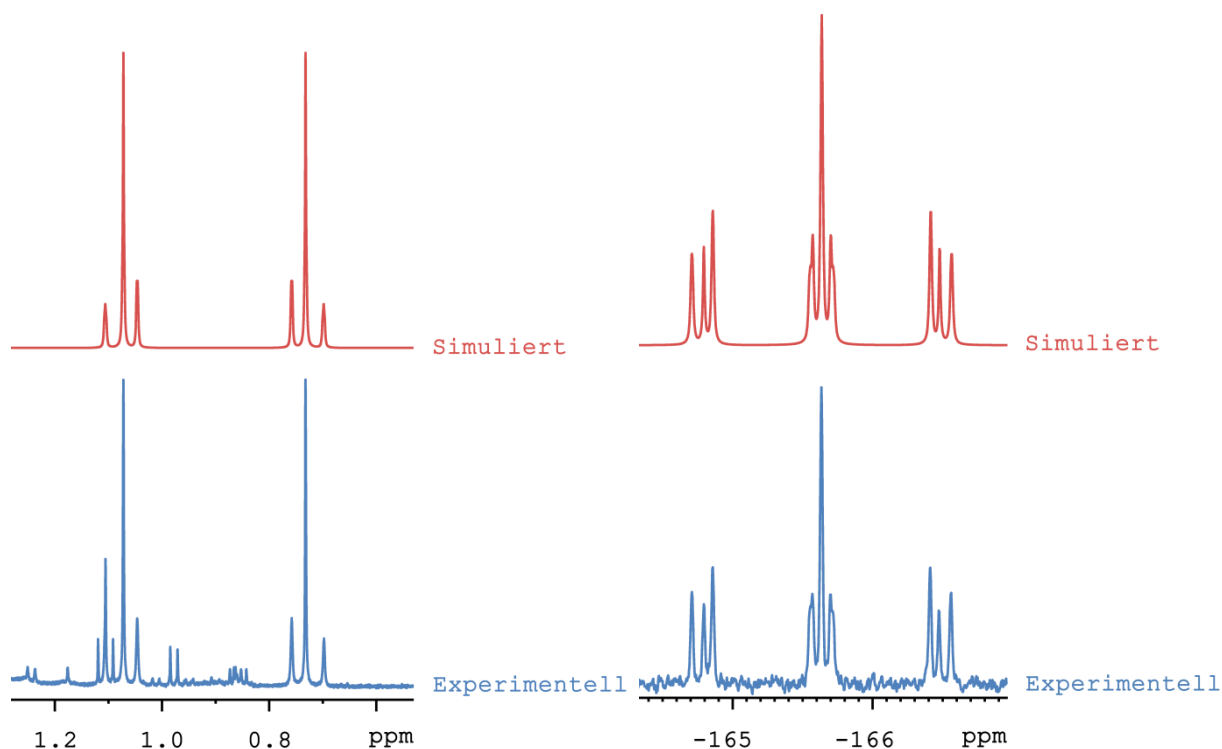


Abbildung 51: Links: Ausschnitt aus dem experimentellen (C_6D_6 , blau) und simulierten (rot) Protonen-NMR-Spektrum der Phosphor-gebundenen Wasserstoffatome von $trans\text{-}[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{PH}_2)_2]$ **52**. Rechts: Ausschnitt aus dem experimentellen (C_6D_6 , blau) und simulierten (rot) ^{31}P -NMR-Spektrum von $trans\text{-}[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{PH}_2)_2]$ **52**.

Die NHC-Carbenkohlenstoffatome können in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren als Tripletts bei 190.0 ppm mit einer $^2J_{\text{PC}}$ -Kopplung von 11.4 Hz detektiert werden.

In den bei Raumtemperatur gemessenen ^1H -NMR-Spektren von $[\{\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\}_2(\mu_2, \eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ **53** weisen die Protonen der NHC-Liganden stark verbreiterte Resonanzen auf. Durch Erwärmen der Probe auf 100 °C können eindeutig interpretierbare Spektren erhalten werden, in denen neben einem Singulett für die Rückgratprotonen bei 6.84 ppm ein Septett bei 6.72 ppm sowie zwei Dubletts bei 1.18 beziehungsweise 1.10 ppm für die *iso*-Propylgruppen beobachtbar sind (vgl. Abbildung 52).

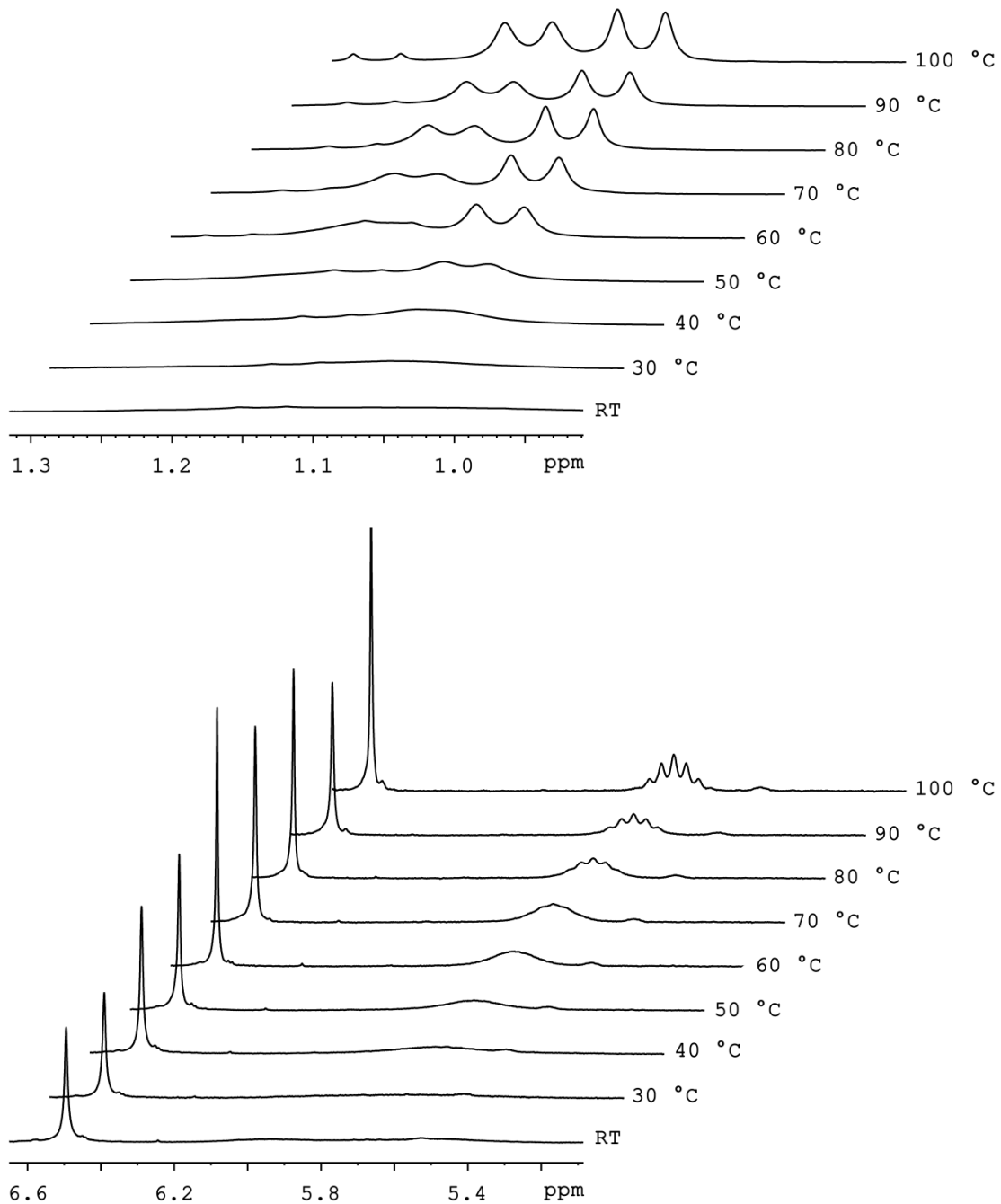


Abbildung 52: Hochtemperatur-¹H-NMR-Spektren von $[\{\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\}_2(\mu_2, \eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ **53** gemessen in Toluol-*d*₈ zwischen Raumtemperatur und 100 °C. Oben: Ausschnitte der Spektren zwischen 0.91 und 1.32 ppm. Unten: Ausschnitte der Spektren zwischen 5.10 und 6.65 ppm.

In einem Temperaturbereich von -10 °C bis -30 °C spalten die einzelnen Signale der NHC-Liganden ebenfalls in scharfe Resonanzen auf. Durch weiteres Abkühlen der Probe auf -50 °C kann eine erneute Verbreiterung aller Signale festgestellt werden (vgl. Abbildung 53).

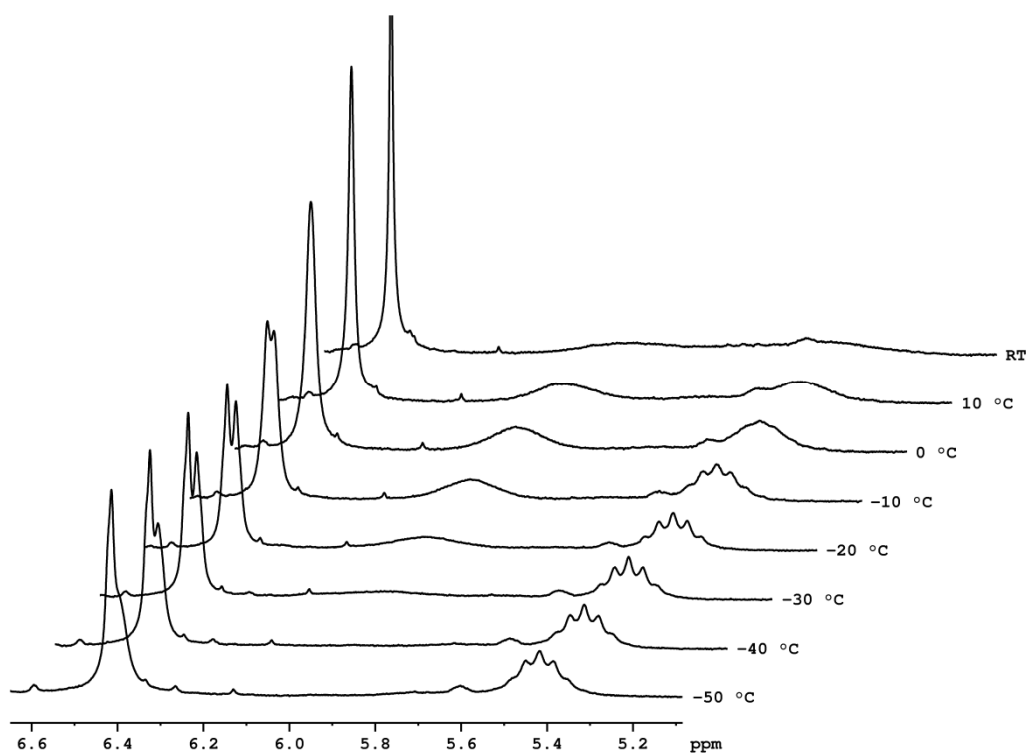
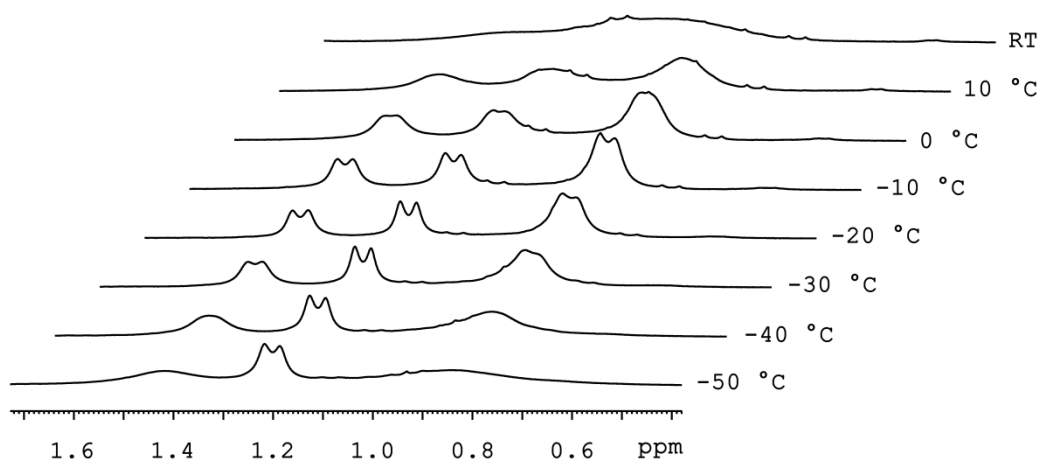


Abbildung 53: Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektren von $[\{\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\}_2(\mu_2, \eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ **53** gemessen in Toluol- d_8 zwischen Raumtemperatur und -50 °C . Oben: Ausschnitte der Spektren zwischen 0.48 und 1.72 ppm. Unten: Ausschnitte der Spektren zwischen 5.10 und 6.65 ppm.

Die Existenz zweier Koaleszenzpunkte kann zum einen auf die Rotation der NHC-Liganden um die Nickel-NHC-Bindungsachse (vgl. Achse a in Abbildung 54) und zum anderen auf die Rotation der *iso*-Propylsubstituenten (vgl. Achse b in Abbildung 54) zurückgeführt werden.

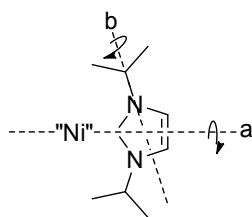


Abbildung 54: Mögliche Rotationsachsen in $[\{\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\}_2(\mu_2, \eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ **53**, die zu zwei Koaleszenzpunkten in den ^1H -NMR-Spektren führen.

Durch Abkühlen einer gesättigten THF-Lösung des Produktgemisches auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ließen sich nach mehreren Tagen zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle von Verbindung **52** erhalten. Das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse ist in Abbildung 55 dargestellt. Die Phosphor-gebundenen Wasserstoffatome konnten durch Differenz-Fourier-Analyse lokalisiert und frei verfeinert werden.

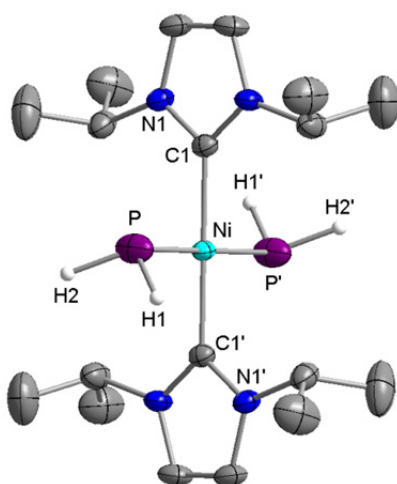


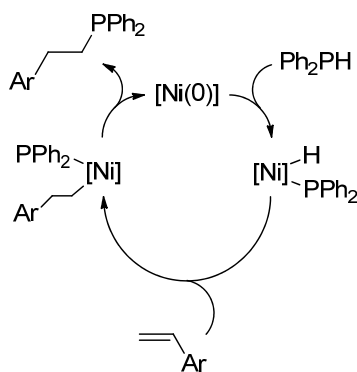
Abbildung 55: Molekülstruktur von $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{PH}_2)_2]$ **52** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet mit Ausnahme der frei verfeinerten Phosphor-gebundenen Wasserstoffatome. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Ni-C1 1.890(3), Ni-P 2.2241(9), C1-Ni-P 89.85(8), C1-Ni-P' 90.15(8), P-Ni-P' 180, C1-Ni-C1' 180.

Verbindung **52** weist ein annähernd ideal quadratisch-planares Strukturmotiv auf wobei beide NHC- und beide Phosphido-Liganden *trans*-ständig angeordnet sind. Aufgrund des geringen sterischen Anspruchs der Phosphido-Liganden sind die Nickel-Phosphor-Abstände mit 2.2241(9) \AA etwas kürzer im Vergleich zu den bisher diskutierten Bis-Phosphido-

Komplexen **43**, **46** und **47**. Die restlichen Bindungslängen stimmen mit denen der isostrukturellen Bis-Phosphido-Komplexe überein.

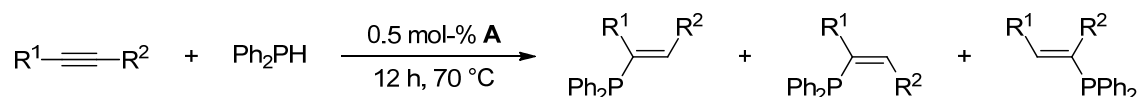
3.4.2 $[\text{Ni}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** katalysierte Hydrophosphanierung ungesättigter organischer Substrate

Aufgrund der hervorragenden Eigenschaften von Alkyl- und Arylphosphanen als Liganden in der metallorganischen Chemie beziehungsweise als Katalysatoren oder Reagenzien in der organischen Synthese, stellt die selektive und effiziente Darstellung derartiger Verbindungen eine synthetische Herausforderung dar.^[577-581] Bei der gängigsten Synthesestrategie werden Halogenphosphane mit Grignardreagenzien zur Reaktion gebracht, wobei die geringe Selektivität häufig zur Bildung großer Mengen an Nebenprodukt führt.^[582] Eine deutlich effektivere und kostengünstigere Methode ist die Hydrophosphanierung von ungesättigten organischen Substraten. Aufgrund der relativ großen Bindungsdissoziationsenergie von P-H-Einfachbindungen (322 kJ/mol) ist eine Aktivierung beispielsweise durch Zugabe stöchiometrischer Mengen einer Lewisäure nötig.^[583-585] Darüber hinaus wurden Säure-beziehungsweise Basen-katalysierte Hydrophosphanierungs-Reaktionen in der Literatur beschrieben.^[586-587] Einen weiteren Zugang zu unterschiedlich substituierten Phosphanen bietet die Übergangsmetall-katalysierte Hydrophosphanierung, bei der sehr gute Regio- und Stereoselektivitäten erreicht werden können.^[480, 588-599] Beletskaya und Dixneuf berichteten von der Nickel-basierten Hydrophosphanierung von terminalen Alkinen und unterschiedlich substituierten Styrolen unter Verwendung von $[\text{NiBr}_2]$, $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$, $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2]$ beziehungsweise $[\text{Ni}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_4]$, wobei in allen Fällen intermediär gebildete Nickel(0)-Komplexe als katalytisch aktive Spezies postuliert werden.^[600-601] Da die in Kapitel 3.4.1 diskutierten Hydrido-Phosphido- und Bis-Phosphido-Komplexe unter anderem mögliche Intermediate des in Schema 72 postulierten Katalysezyklus darstellen, sollte die katalytische Aktivität von $[\text{Ni}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** bezüglich der Hydrophosphanierung von Alkinen eingehender untersucht werden.



Schema 72: Von Beletskaya *et al.* postulierter Mechanismus zur Nickel-basierten Hydrophosphanierung von unterschiedlich substituierten Styrolen.

Dazu wurden Diphenyl-, Mesityl- beziehungsweise Di-*tert*-Butylphosphan mit einer äquimolaren Menge eines Alkins in Anwesenheit von 0.5 mol-% $[\text{Ni}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** zur Reaktion gebracht. Während im Falle von Di-*tert*-Butyl- und Mesitylphosphan auch nach 12 stündigem Erwärmen der Proben auf 70 °C keine definierten Produkte nachweisbar waren, lassen sich in analogen Umsetzungen mit Diphenylphosphan die entsprechenden Hydrophosphanierungs-Produkte detektieren. Dabei können sowohl in den ^1H - und ^{31}P -NMR- als auch in den GC/MS-Spektren in Abhängigkeit von den verwendeten Substraten bis zu drei isomere Verbindungen beobachtet werden (vgl. Schema 73).



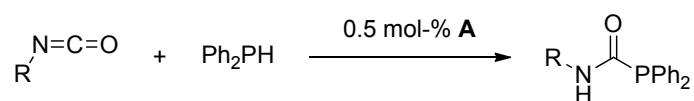
Schema 73: $[\text{Ni}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** katalysierte Hydrophosphanierung unterschiedlicher Alkine mit Diphenylphosphan unter Bildung bis zu drei isomerer Verbindungen.

In Tabelle 12 sind die Ergebnisse der **A**-katalysierten Hydrophosphanierung unterschiedlicher terminaler und interner Alkine zusammenfassend aufgelistet. Die spektroskopischen Daten der Reaktionsprodukte stimmen mit denen der Literatur überein.^[602-606]

Substrat	Produkte	Isomerenverhältnis ^a	Umsatz [%]
			100 ^b
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{-}\equiv\text{-C}_3\text{H}_7\text{-}n$			100 ^a
$\text{Ph-}\equiv$		1.00 : 0.33	100 ^a
$4\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_4\text{-}\equiv$		1.00 : 0.37 : 0.23	87 ^a
$\text{Ph-}\equiv\text{-}$		1.40 : 1.00	100 ^a
$\text{Ph-}\equiv\text{-Ph}$			100 ^a

Tabelle 12: Ergebnisse der $[\text{Ni}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** katalysierten Hydrophosphanierung unterschiedlicher Alkine mit Diphenylphosphan. Reaktionsbedingungen: 12 h, 70 °C, C_6D_6 . ^a Bestimmt durch Integration der ^{31}P -Resonanzen. ^b Bestimmt mittels GC/MS-Analyse.

In Anlehnung an die in Schema 73 dargestellte Hydrophosphanierung von Alkinen wurden Versuche zur katalytischen Hydrophosphanierung von Alkyl- und Aryl-substituierten Isocyanaten durchgeführt. Dazu wurde Diphenylphosphan mit einem Äquivalent eines Isocyanates in Anwesenheit von 0.5 mol-% **A** zur Reaktion gebracht, wobei sich NMR-spektroskopisch Derivate *N*-Alkyl- beziehungsweise *N*-Aryl-substituierter Diphenylphosphan-Carboxamide nachweisen lassen (vgl. Schema 74).^[593]



Schema 74: $[\text{Ni}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** katalysierte Hydrophosphanierung unterschiedlicher Isocyanate mit Diphenylphosphan unter Bildung *N*-Alkyl- beziehungsweise *N*-Aryl-substituierter Diphenylphosphan-Carboxamide.

Die Reaktionsbedingungen variieren dabei in Abhängigkeit der verwendeten Substrate. Während im Falle der Alkyl-substituierten Isocyanate bereits bei Raumtemperatur nach 30 Minuten ein quantitativer Umsatz beobachtet werden kann, lassen sich im Falle der Aryl-substituierten Verbindungen selbst nach Erwärmen der Proben für 12 Stunden auf 70 °C

nur Umsätze von ungefähr 70 % feststellen. In Tabelle 13 sind neben den Produkten die Umsätze der einzelnen Reaktionen aufgelistet.

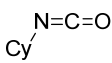
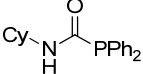
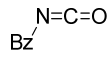
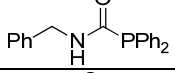
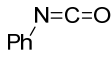
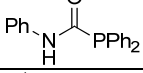
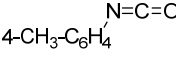
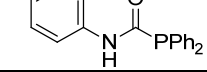
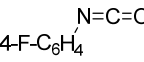
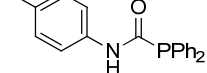
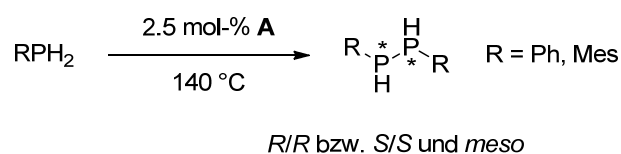
Substrat	Produkte	Umsatz [%]
		100 ^a
		100 ^a
		62 ^b
		77 ^b
		71 ^a

Tabelle 13: Ergebnisse der $[\text{Ni}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** katalysierten Hydrophosphanierung unterschiedlicher Isocyanate mit Diphenylphosphan. ^a Reaktionsbedingungen: Raumtemperatur, 30 min., C_6D_6 . ^b Reaktionsbedingungen: 70 °C, 12 h., C_6D_6 . Umsätze wurden durch Integration der ^{31}P -Resonanzen bestimmt.

3.4.3 Dehydrogenative Phosphankupplung an $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})] \mathbf{A}$

Wie bereits einleitend erwähnt stellen die in Kapitel 3.4.1 diskutierten Hydrido-Phosphido- und Bis-Phosphido-Komplexe mögliche Intermediate der Nickel-katalysierten Dehydrokupplung von Phosphanen dar. Aufgrund dieser Tatsache sollte in ersten Versuchen die $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})] \mathbf{A}$ basierte dehydrogenative Phosphankupplung primärer Arylphosphanen untersucht werden. Dazu wurden Phenyl- beziehungsweise Mesitylphosphan mit 2.5 mol-% \mathbf{A} zur Reaktion gebracht. Da bei Raumtemperatur keine Wasserstoffentwicklung beobachtbar war, wurden die Ansätze drei Tage auf 140 °C erhitzt, wobei in beiden Fällen die Bildung der entsprechenden Diphosphane ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte.



Schema 75: Katalytische Umsetzungen von 2.5 mol-% $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})] \mathbf{A}$ mit Phenyl- beziehungsweise Mesitylphosphan unter Bildung der dimeren Verbindungen 1,2-Diphenyldiphosphan und 1,2-Dimesityldiphosphan. Beide Diphosphane werden als Gemisch aus *R/R*- beziehungsweise *S/S*- und *meso*-Verbindung erhalten.

Aufgrund chiraler Phosphoratome werden in den ^{31}P -NMR-Spektren je zwei Signalsätze für die *R/R*- beziehungsweise *S/S*- und die *meso*-Verbindung beobachtet. Dabei bilden die Phosphor-gebundenen Wasserstoffatome mit den Phosphoratomen AA'XX'-Spinsysteme aus, welche durch Simulation bestätigt werden konnten (vgl. Abbildung 56).

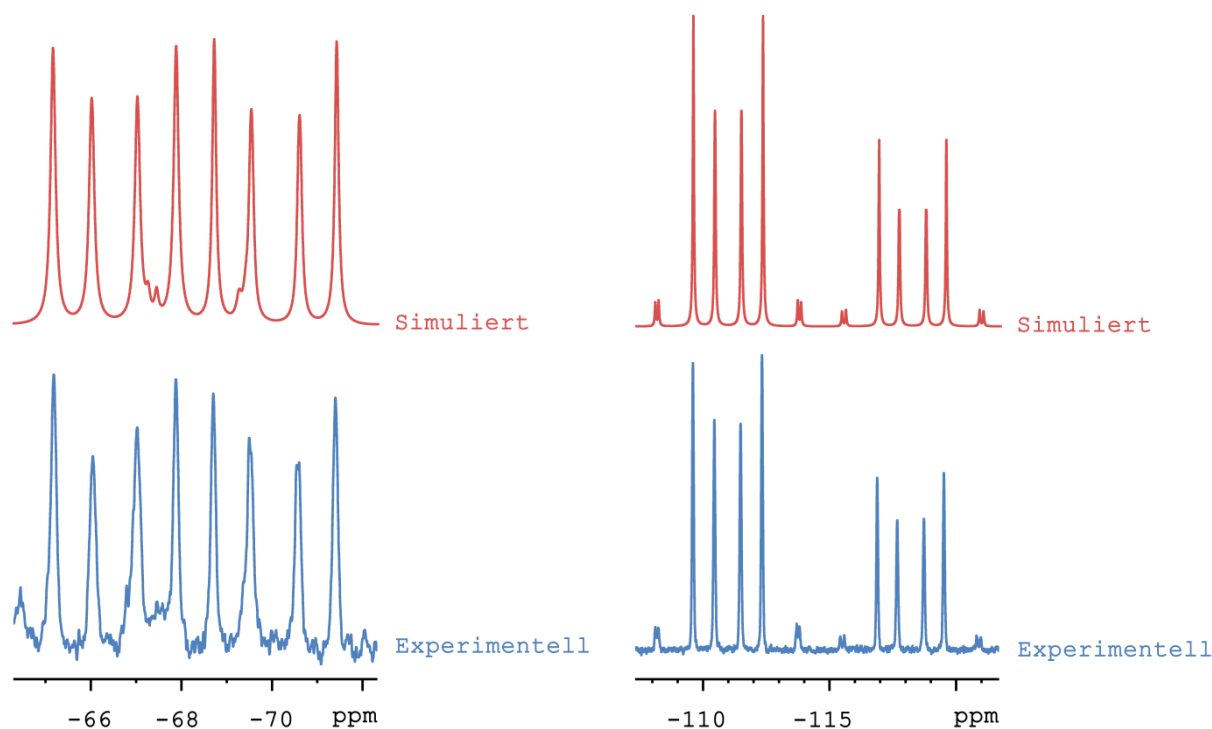


Abbildung 56: Links: Ausschnitt aus dem experimentellen (C_6D_6 , blau) und simulierten (rot) ^{31}P -NMR-Spektrum von 1,2-Diphenyldiphosphan, wobei das linke AA'XX'-Spinsystem dem *R/R*- beziehungsweise *S/S*-Isomer und das rechte dem *meso*-Isomer zuzuordnen ist. Rechts: Ausschnitt aus dem experimentellen (C_6D_6 , blau) und simulierten (rot) ^{31}P -NMR-Spektrum von 1,2-Dimesityldiphosphan, wobei das linke AA'XX'-Spinsystem dem *R/R*- beziehungsweise *S/S*-Isomer und das rechte dem *meso*-Isomer zuzuordnen ist.

Die einzelnen H-H-, P-P- und P-H-Kopplungen können aus den simulierten Spektren ausgelesen werden und sind in Tabelle 14 aufgelistet.^[489, 607]

Kopplung [Hz]	1,2-Diphenyldiphosphan		1,2-Dimesityldiphosphan	
	<i>R/R</i> bzw. <i>S/S</i>	<i>meso</i>	<i>R/R</i> bzw. <i>S/S</i>	<i>meso</i>
$^1J_{PP}$	185.9	175.4	184.0	175.6
$^1J_{PH}$	204.9	205.1	207.1	203.1
$^2J_{PH}$	13.4	12.0	13.3	10.1
$^3J_{HH}$	7.0	9.0	6.2	7.4

Tabelle 14: $^1J_{PP}$ -, $^1J_{PH}$ -, $^2J_{PH}$ - und $^3J_{HH}$ -Kopplungen der beiden Isomere (*R/R* bzw. *S/S* und *meso*) von 1,2-Diphenyldiphosphan und 1,2-Dimesityldiphosphan. Ausgelesen aus den simulierten ^{31}P -NMR-Spektren.

Neben der dimeren Verbindung lässt sich bei der Umsetzung von 2.5 mol-% **A** mit Phenylphosphan das entsprechende Pentamer 1,2,3,4,5-Pentaphenylcyclopentaphosphan ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachweisen. Durch Abkühlen des Reaktionsgemisches der Umsetzung von 2.5 mol-% **A** mit Mesitylphosphan auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ konnten nach mehreren Tagen

zur Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von 1,2-Dimesityldiphosphan erhalten werden. Das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse ist in Abbildung 57 dargestellt und bestätigt die Dimerisierung.

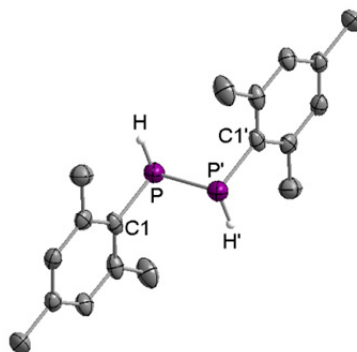


Abbildung 57: Molekülstruktur von 1,2-Dimesityldiphosphan im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet mit Ausnahme der frei verfeinerten Phosphor-gebundenen Wasserstoffatome. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P-P' 2.1980(11), C1-P-P' 98.64(7).

Anhand der in Kapitel 3.3 diskutierten Ergebnisse konnte gezeigt werden, dass sich der dinukleare Nickel(0)-Komplex $[\text{Ni}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** hervorragend zur Aktivierung von Phosphor-Phosphor- und Phosphor-Wasserstoff-Bindungen Aryl-substituierter Phosphane und Diphosphane eignet. Dabei werden in Abhängigkeit der verwendeten Substrate Hydrido-Phosphido- (**41**, **42**) und Bishosphido-Komplexe (**43-47**) isoliert, welche teilweise unter Dehydrokupplung zu den entsprechenden $\eta^2\text{-(P=P)}$ -Koordinationsprodukten (**48**, **49**) umgesetzt werden können. Die beobachtete Reaktivität konnte dabei auf die P-H-Aktivierung von Phosphan übertragen werden, wobei neben dem Bis-Phosphido-Komplex **52** das formale Endprodukt der stöchiometrischen Dehydrokupplung von PH_3 (**53**) beobachtet wird. Da die isolierten Verbindungen mögliche Intermediate der Übergangsmetall-katalysierten Hydrophosphanierung als auch der dehydrogenativen Phosphankupplung darstellen, wurde in ersten Untersuchungen versucht die Reaktivität von **A** gegenüber primären und sekundären Arylphosphanen katalytisch nutzbar zu machen. Dabei war es möglich Alkine und Isocyanate unter Bildung von Vinylphosphanen beziehungsweise Phosphan-substituierten Carboxamiden zu Hydrophosphanieren. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass durch die Dehydrokupplung primärer Arylphosphane die

entsprechenden 1,2-Diaryldiphosphane dargestellt werden können, wobei eine Optimierung der Reaktionsbedingungen zur Umsatzsteigerung Folgearbeiten vorbehalten bleibt.

3.5 Reaktivität *N*-heterocyclischer Carbene gegenüber Arylphosphanen

In Analogie zu dem gängigsten Donor-Akzeptor-Modell der Element-Element-Bindungsaktivierung an Übergangsmetall-Komplexfragmenten lässt sich ein eben solches auch für Singulettcarbene formulieren.^[608-609] In Abbildung 58 sind die Orbitalwechselwirkungen zwischen einem Übergangsmetall-Komplexfragment (I und II) sowie eines Singulettcarbens (III und IV) mit einer Element-Element-Bindung dargestellt.

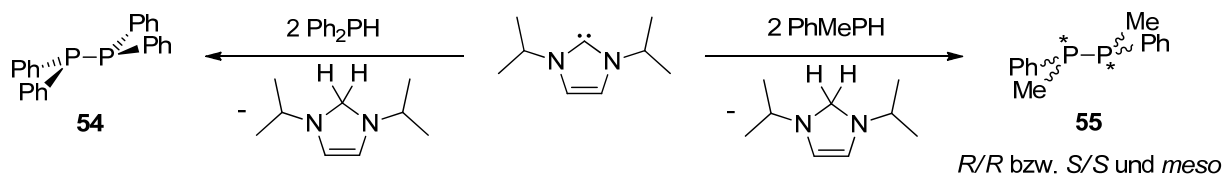


Abbildung 58: Orbitalwechselwirkungen zwischen einem Übergangsmetall-Komplexfragment beziehungsweise einem Singulettcarben mit einer Element-Element-Bindung. I und II: σ -Hin- und π -Rückbindung zwischen einem Übergangsmetall-Komplexfragment und einer Element-Element-Bindung. III und IV: σ -Hin- und σ -Rückbindung zwischen einem Singulettcarben und einer Element-Element-Bindung.

Durch die synergetischen Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen wird in beiden Fällen Elektronendichte aus dem σ -Orbital der Element-Element-Bindung auf ein leeres Orbital geeigneter Symmetrie übertragen (I und III), während Elektronendichte aus einem besetzten Orbital vom Übergangsmetall-Komplexfragment beziehungsweise dem HOMO des Singulettcarbens an das σ^* -Orbital der Element-Element-Bindung abgegeben wird (II und IV). Durch beide Wechselwirkungen kommt es zu einer Schwächung der Element-Element-Bindung, welche die Aktivierung unter Bildung der Insertionsprodukte ermöglicht. Wie bereits in Kapitel 3.3 einleitend erwähnt wurde, konnten Bertrand *et al.* unterschiedliche cAACs sowie das gesättigte NHC Dipp₂ImH₂ zur Aktivierung von Phenyl- und Diphenylphosphan nutzen, wobei sie die entsprechenden oxidativen Additionsprodukte in sehr guten Ausbeuten isolieren konnten.^[423] In Anlehnung an die in Kapitel 3.3 diskutierte Reaktivität *N*-heterocyclischer Carbene gegenüber Phenylsilanen des Typs Ph_{4-n}SiH_n (n = 1, 2, 3) und aufgrund der Tatsache, dass bei Umsetzungen von [Ni₂(ⁱPr₂Im)₄(COD)] **A** mit Arylphosphanen (siehe Kapitel 3.3) in einigen Fällen Nebenprodukte unter Dissoziation eines

NHC-Liganden kristallographisch nachgewiesen werden konnten, sollte das Reaktionsverhalten von NHCs (exemplarisch an $i\text{Pr}_2\text{Im}$) gegenüber primären und sekundären Arylphosphanen eingehender untersucht werden.

Wird $i\text{Pr}_2\text{Im}$ mit zwei Äquivalenten der sekundären Phosphane Diphenyl- beziehungsweise Phenylmethylphosphan bei 140 °C in Xylol zur Reaktion gebracht, lassen sich nach drei Tagen die entsprechenden Diphosphane Tetraphenyldiphosphan **54** und 1,2-Diphenyl-1,2-dimethyldiphosphan **55** als farblose Feststoffe isolieren (vgl. Schema 76).



Schema 76: Umsetzung von 1,3-Di-*iso*-propyl-imidazolin-2-yliden ($i\text{Pr}_2\text{Im}$) mit Diphenyl- beziehungsweise Phenylmethylphosphan unter Bildung der dimeren Phosphane Tetraphenyldiphosphan **54** und 1,2-Diphenyl-1,2-dimethyldiphosphan **55**.

Um mechanistische Details der Umsetzung von $i\text{Pr}_2\text{Im}$ mit Diphenylphosphan aufzuklären wurde der Reaktionsverlauf NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei lassen sich direkt nach Zugabe von zwei Äquivalenten Diphenylphosphan zu einer Lösung von $i\text{Pr}_2\text{Im}$ in Deuterobenzol nur stark verbreiterte Resonanzen für das Phosphor-gebundene Wasserstoffatom, das NHC-Carbenkohlenstoffatom sowie das Phosphoratom detektieren (vgl. Abbildung 59).

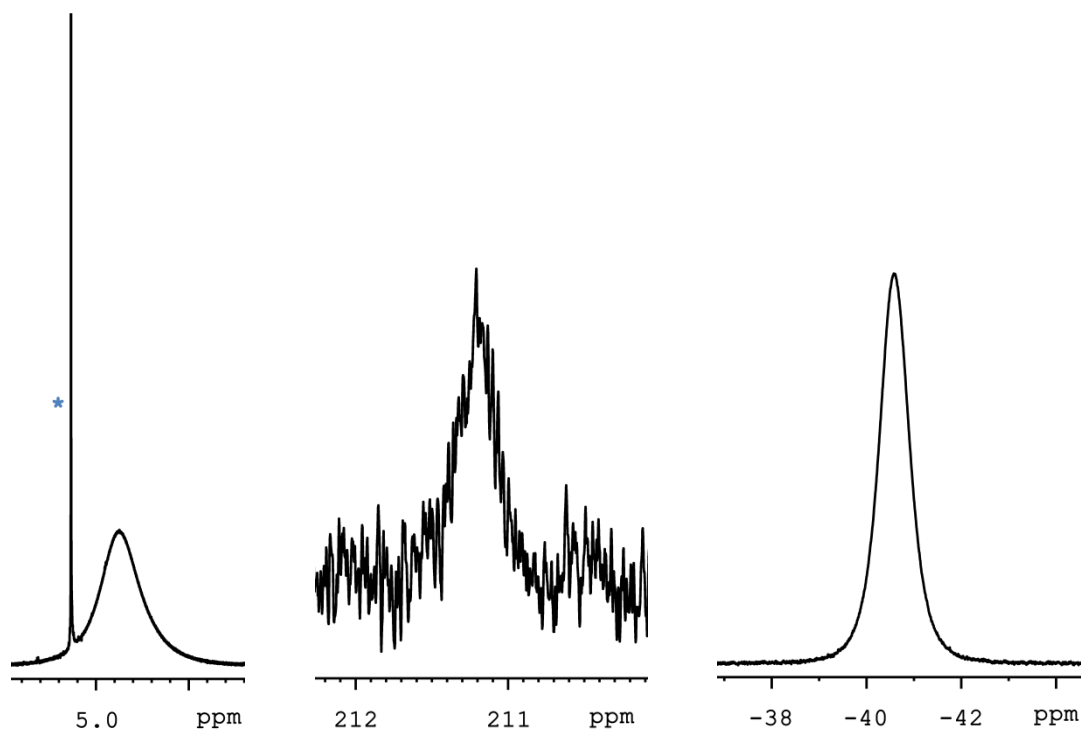
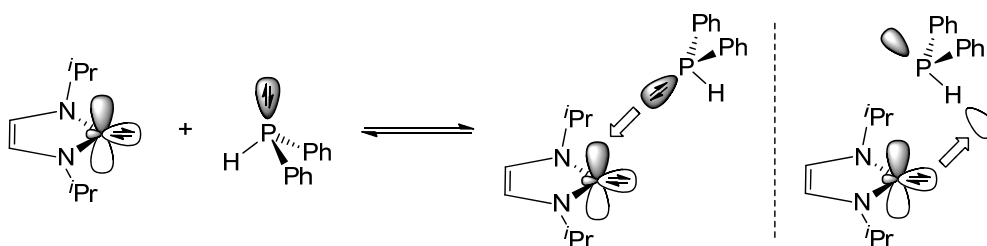


Abbildung 59: Ausschnitte aus den ^1H - (links), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - (Mitte) und ^{31}P -NMR-Spektren (rechts) der Umsetzung von 1,3-Di-*iso*-propyl-imidazolin-2-yliden ($^i\text{Pr}_2\text{Im}$) mit Diphenylphosphan. Die mit blauem Sternchen markierte Resonanz entspricht der Resonanz der NCH_2N -Protonen von 1,3-Di-*iso*-propyl-2-hydroimidazol. Gemessen in C_6D_6 bei Raumtemperatur direkt nach Zugabe von Diphenylphosphan zu $^i\text{Pr}_2\text{Im}$.

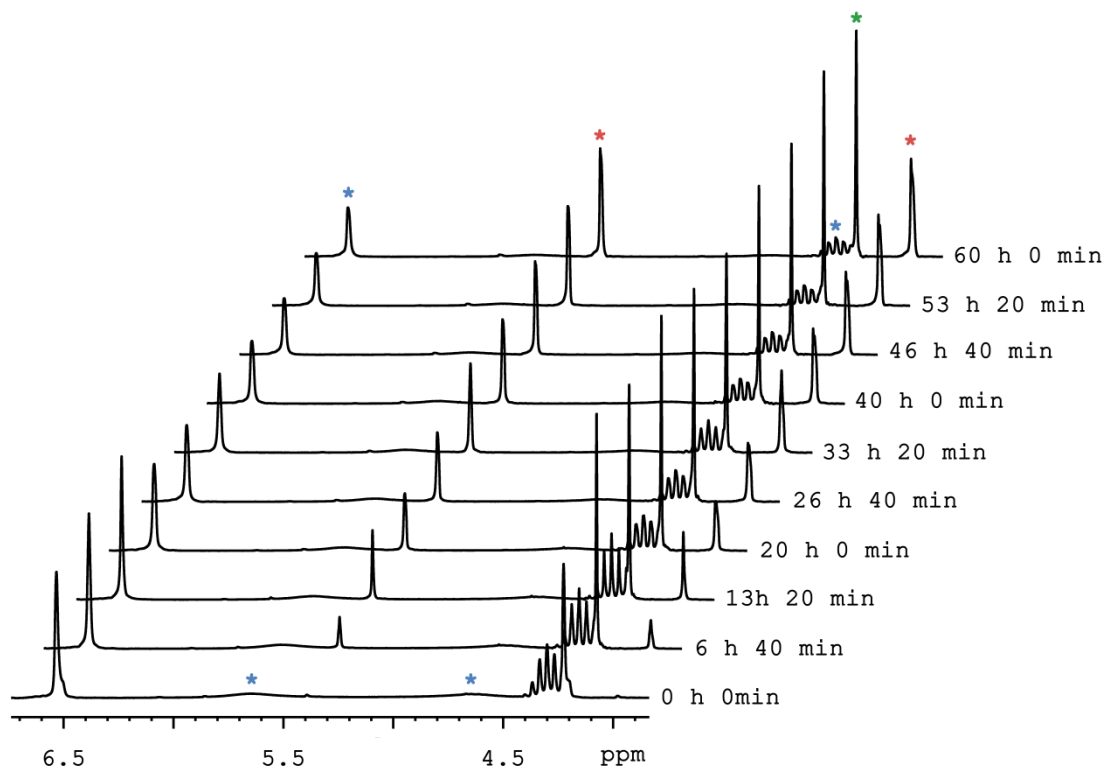
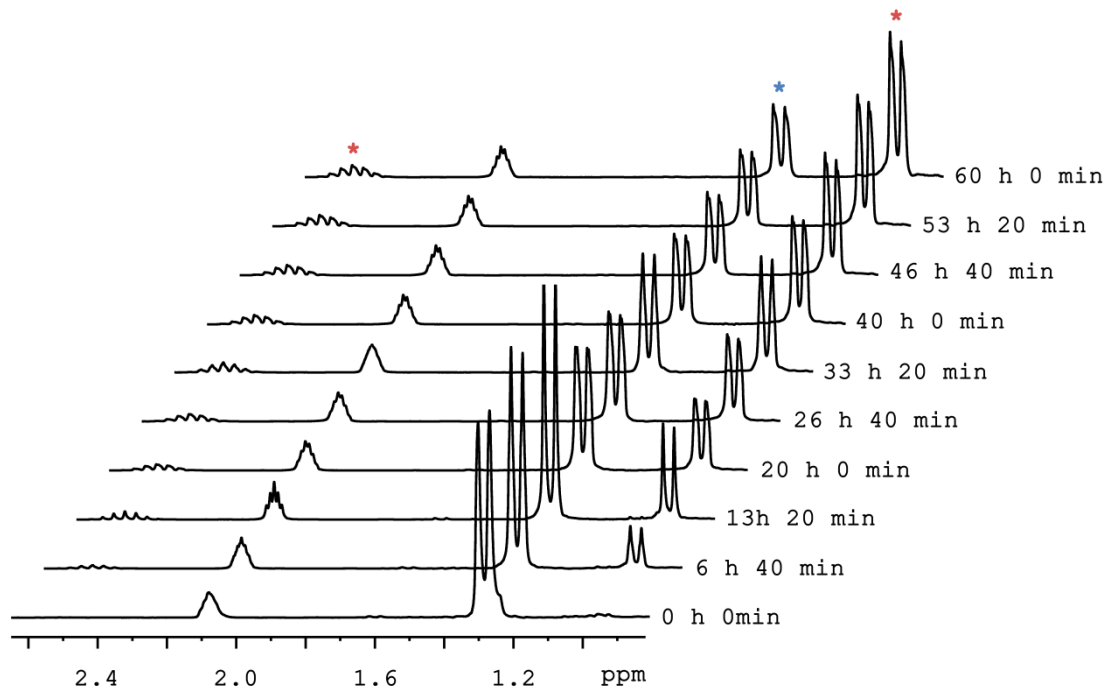
Die starke Verbreiterung der in Reinsubstanz scharfen Signale kann vermutlich auf die intermediäre Bildung eines NHC-Phosphan-Adduktes zurückgeführt werden, welches in einem dynamischen Gleichgewicht mit den eingesetzten Edukten vorliegt (vgl. Schema 77).



Schema 77: Schematische Darstellung der Adduktbildung von 1,3-Di-*iso*-propyl-imidazolin-2-yliden ($^i\text{Pr}_2\text{Im}$) mit Diphenylphosphan.

Darüber hinaus wurde die Reaktion von $^i\text{Pr}_2\text{Im}$ mit Diphenylphosphan in Toluol- d_8 bei $95\text{ }^\circ\text{C}$ ^1H - sowie ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt (vgl. Abbildung 60). Obwohl sich weder in den

Protonen-NMR-Spektren noch in den ^{31}P -NMR-Spektren Reaktionsintermediate detektieren lassen, kann in Übereinstimmung mit der literaturbekannten Verbindung 1,3-Dimethyl-2-hydroimidazol die Bildung von 1,3-Di-*iso*-propyl-2-hydroimidazol beobachtet werden.^[610]



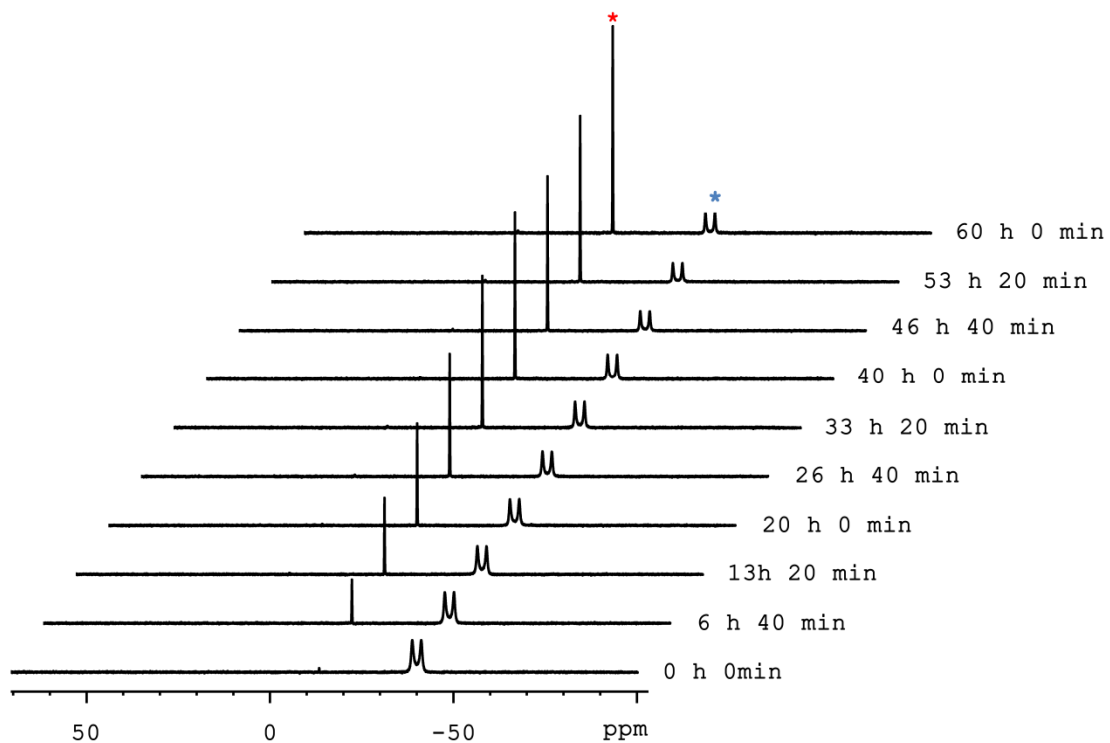


Abbildung 60: ^1H -NMR-Zeitverlaufs-Experiment der Reaktion von 1,3-Di-*iso*-propyl-imidazolin-2-yliden ($^i\text{Pr}_2\text{Im}$) mit Diphenylphosphan unter Bildung von Tetraphenyldiphosphan **54** und 1,3-Di-*iso*-propyl-2-hydroimidazol. Gemessen alle 6 h 40 min in Toluol- d_8 bei 95 °C. Oben und Mitte: Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren. Unten: Ausschnitte aus den ^{31}P -NMR-Spektren. Die blauen Sternchen markieren die Protonenresonanzen der Edukte. Die roten Sternchen markieren die Resonanzen des Produktes. Die mit grünem Sternchen markierte Resonanz entspricht den Protonen einer CH_2Br_2 -Eichkapillare (142 μmol in Toluol- d_8).

Durch Integration der $^i\text{Pr-CH}_3$ -Protonen von $^i\text{Pr}_2\text{Im}$ und 1,3-Di-*iso*-propyl-2-hydroimidazol gegen das Restprotonensignal des Lösungsmittels kann ein Umsatz-Reaktionszeit-Diagramm erstellt werden (vgl. Abbildung 61).

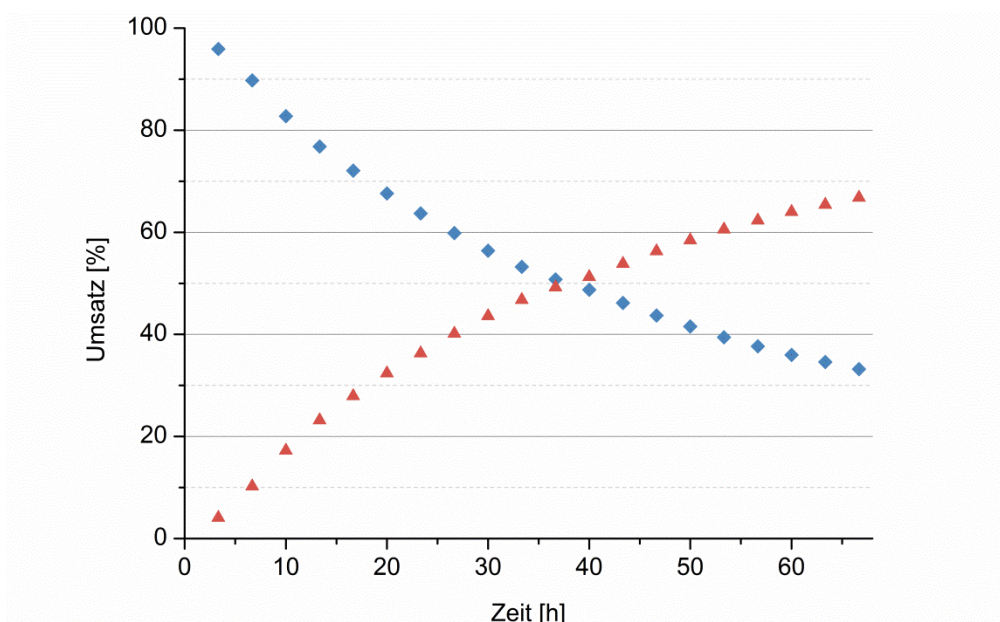
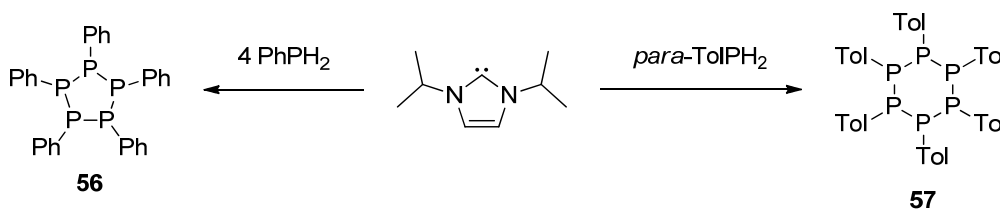


Abbildung 61: Umsatz-Reaktionszeit-Diagramm der Umsetzung von 1,3-Di-*iso*-propyl-imidazolin-2-yliden ($i\text{Pr}_2\text{Im}$, blaue Rauten) mit Diphenylphosphan unter Bildung von Tetraphenyldiphosphan **54** und 1,3-Di-*iso*-propyl-2-hydroimidazol (rote Dreiecke).

Aufgrund der sehr niedrigen Geschwindigkeitskonstanten und dem zu geringen Umsatz kann die Reaktionsordnung nicht eindeutig bestimmt werden. Bei Umsetzungen von $i\text{Pr}_2\text{Im}$ mit vier Äquivalenten Phenyl- beziehungsweise einem Äquivalent *para*-Tolylphosphan kann ebenfalls die Dehydrokupplung der eingesetzten Phosphane beobachtet werden, wobei hier anstelle der dimeren Produkte die cyclischen Verbindungen 1,2,3,4,5-Pentaphenylcyclopentaphosphan **56** und 1,2,3,4,5,6-Hexa-*para*-tolylcyclohexaphosphan **57** isoliert werden können (vgl. Schema 78).



Schema 78: Umsetzung von 1,3-Di-*iso*-propyl-imidazolin-2-yliden ($i\text{Pr}_2\text{Im}$) mit Phenyl- beziehungsweise *para*-Tolylphosphan unter Bildung der cyclischen Phosphane 1,2,3,4,5-Pentaphenylcyclopentaphosphan **56** und 1,2,3,4,5,6-Hexa-*para*-tolylcyclohexaphosphan **57**.

Da die Produktbildung der hier diskutierten Dehydrokupplungen von Arylphosphanen mit $i\text{Pr}_2\text{Im}$ sehr langsam abläuft, liegen während der Reaktionen die gebildeten Kopplungsprodukte neben freiem $i\text{Pr}_2\text{Im}$ vor (vgl. Abbildung 60 und Abbildung 61). Die Bildung des cyclischen Pentamers **56** in Anwesenheit von $i\text{Pr}_2\text{Im}$ steht dabei der von Arduengo *et al.* beobachteten Reaktivität entgegen, wonach die beiden NHCs 1,3-Dimesitylimidazolin-2-yliden und 1,3,4,5-Tetramethylimidazolin-2-yliden zum Abbau von 1,2,3,4,5-Pentaphenylcyclopentaphosphan unter Bildung der entsprechenden NHC-Phosphiniden-Addukte genutzt werden können.^[611-613] Zum eindeutigen Nachweis der beiden Zyklisierungsprodukte wurden sowohl von **56** als auch von **57** Einkristalle gezüchtet und röntgenkristallographisch untersucht. Die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalysen sind in Abbildung 62 dargestellt und bestätigen die Bildung eines fünf- beziehungsweise sechsgliedrigen Heterocyclus.

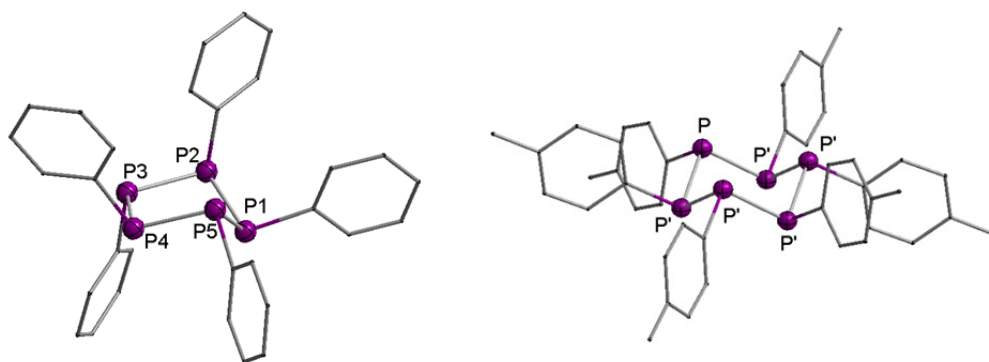


Abbildung 62: Molekülstrukturen von 1,2,3,4,5-Pentaphenylcyclopentaphosphan **56** (links) und 1,2,3,4,5,6-Hexa-*para*-tolylcyclohexaphosphan **57** (rechts) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Des Weiteren wurden alle Kohlenstoffatome als Drahtgitter dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 1,2,3,4,5-Pentaphenylcyclopentaphosphan **56** (links): P1-P2 2.2079(15), P2-P3 2.2022(14), P3-P4 2.2391(14), P4-P5 2.2182(14), P1-P2-P3 94.74(5), P2-P3-P4 107.28(5), P3-P4-P5 101.91(5), P4-P5-P1 92.87(5), P5-P1-P2 99.58(5). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 1,2,3,4,5,6-Hexa-*para*-tolylcyclohexaphosphan **57** (rechts): P-P' 2.2270(8), P'-P-P' 95.50(3).

Beide Verbindungen liegen in den, für ihre Ringgröße energetisch günstigsten Konformationen vor (**56**: Briefumschlag, **57**: Sessel), wobei das Phosphoratom P1 in Verbindung **56** 1.2924 Å unterhalb der Ebene liegt, die durch die Atome P2, P3, P4 und P5 aufgespannt wird. Während drei der fünf Phenylsubstituenten in **56** axiale Positionen besetzen, nehmen alle sechs *para*-Tolylsubstituenten in Verbindung **57** äquatoriale

Positionen ein. Die P-P-Abstände beider Verbindungen liegen in dem Bereich von Phosphor-Phosphor-Einfachbindungen in cyclischen Phosphanen ($\sim 2.19\text{-}2.24 \text{ \AA}$).^[614-618]

Im Rahmen dieses Kapitels wurde in einer ersten Studie die Reaktivität *N*-heterocyclischer Carbene gegenüber primären und sekundären Arylphosphanen exemplarisch an 1,3-Di-*iso*-propyl-imidazolin-2-yliden untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass sich nach Umsetzungen von $^i\text{Pr}_2\text{Im}$ mit sekundären Arylphosphanen die entsprechenden Diphosphate isolieren lassen. Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen war es möglich einen zweifachen Protonentransfer vom eingesetzten Phosphan auf das NHC-Carbenkohlenstoffatom unter Bildung von 1,3-Di-*iso*-propyl-2-hydroimidazol nachzuweisen. Im Falle primärer Arylphosphate kann anstelle der Dimerisierung eine Zyklisierung der Phosphate beobachtet werden, wobei die Ringgröße der erhaltenen Produkte von der Art der Arylsubstituenten abhängt. Die Bildung des cyclischen Pentamers **56** in Anwesenheit von $^i\text{Pr}_2\text{Im}$ steht dabei der von Arduengo *et al.* beobachteten Reaktivität entgegen, wonach die beiden NHCs 1,3-Dimesityl-imidazolin-2-yliden und 1,3,4,5-Tetramethyl-imidazolin-2-yliden zum Abbau von 1,2,3,4,5-Pentaphenylcyclopentaphosphan unter Bildung der entsprechenden NHC-Phosphiniden-Addukte genutzt werden können.

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Anmerkungen

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 Aufbewahrungsgefäße 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 ohne weitere Trocknung verwendet. Die Einwaage hydrolyse- und oxidationsempfindlicher Feststoffe, deren Aufbewahrung sowie die Probenvorbereitung für spektroskopische Analysen erfolgte in Gloveboxen der Firma BRAUN (Uni Lab MB 150B-G-I und Uni Lab MB 20G) beziehungsweise der Firma Innovative Technology (Pure Lab HE-2GB) unter nachgereinigter Argonatmosphäre oder mittels klassischer Schlenktechnik.

4.1.2 Lösungsmittel

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren gereinigt, getrocknet und mit Argon gesättigt, vor ihrer Verwendung frisch destilliert oder in Schlenkgefäßen unter Inertgasatmosphäre aufbewahrt.^[619] Tetrahydrofuran (THF), Diethylether (Et₂O), Xylol, Toluol und Benzol wurden über Natrium und Benzophenon getrocknet (Ketyltrocknung). *n*-Hexan und *n*-Pentan wurden über Lithiumaluminiumhydrid getrocknet.

4.1.3 Startmaterialien

Alle Startmaterialien wurden von den Chemikalienanbietern ABCR und Sigma Aldrich sowie der Chemikalienausgabe der Universität Würzburg bezogen und in der Regel ohne weitere Reinigungsschritte eingesetzt.

4.1.4 Analytische Methoden

Mikroelementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden durch Verbrennungsanalyse mit dem Gerät ELEMENTAR Vario Micro Cube (C, H, N, S) der Firma Elementar Analysensysteme GmbH bestimmt. Die Angaben erfolgen in Gewichtsprozent.

GC/GC-MS-Untersuchungen

Die GC-MS-Untersuchungen wurden an einem HP G1800A GCD System (70 eV) beziehungsweise einem VARIAN 320-MS-Massenspektrometer (70 eV) mit vorgeschaltetem VARIAN 450-GC Gaschromatograph durchgeführt. Unterstützend dazu wurden in aller Regel GC-Untersuchungen an einem Agilent 6850 Gaschromatograph durchgeführt. Alle Gaschromatographen sind mit factor FOUR Silica-Kapillarsäulen der Firma Agilent Technologies mit einer Länge von 30 m und einem Innendurchmesser von 0.25 mm ausgestattet. Als Trägergas dient Helium beziehungsweise Stickstoff mit einer Durchflussrate von 1 ml/min. Die verwendeten Temperaturprogramme, die *initial time* und das *solvent delay* sowie die Splitverhältnisse wurden individuell auf die verwendeten Lösungsmittel und die Konzentration der Proben abgestimmt.

Gel-Permeations-Chromatographie

Die GPC-Untersuchungen wurden an einem SECurity GPC 1260 infinity der Firma Agilent Technologies durchgeführt. Die Säulentemperatur (PSS SDV 5 μ Guard, PSS SDV 5 μ 100A, PSS SDV 5 μ 1000A) beträgt 35 °C. Die Konzentrationen der vermessenen Lösungen (THF) betragen 1 g/ml, wobei 25 μ l Lösung pro Probe injiziert werden. Die Durchflussrate beträgt 1 ml/min. Die molaren Massen werden relativ zu monodispersen Polystyrol-Standards gemessen.

4.1.5 Spektroskopische Untersuchungen

EI-MS

EI-MS-Spektren wurden an einem VARIAN 320-MS-Massenspektrometer (70 eV) aufgenommen.

Infrarotspektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem NICOLET 380 FT-IR Spektrometer als Reinsubstanz mittels ATR, als KBr-Pressling oder als Lösung vermessen. Bei den Angaben der Intensitäten der einzelnen Schwingungsbanden wurden folgende Zuordnungen getroffen: sehr stark (vs), stark (s), mittel (m), schwach (w), sehr schwach (vw). Die Zuordnung charakteristischer Schwingungen erfolgte mit Hilfe tabellierter Werte wobei nachfolgende Abkürzungen verwendet wurden: ν_{ij} : Streckschwingung der Atome i und j, γ : Gerüstschwingungen, δ : Deformationsschwingungen, ip: Schwingungen in der Ebene (in plane), oop: Schwingungen aus der Ebene (out of plane).^[209-212]

Kernresonanzspektroskopie in Lösung

Die NMR-Spektren wurden mit den Geräten Bruker Avance 200 (^1H , 200.1 MHz, ^{13}C , 50.3 MHz, ^{19}F 188.1 MHz, ^{29}Si , 39.8 MHz, ^{31}P , 80.9 MHz), Bruker DRX-300 (^1H , 300.1 MHz, ^{13}C , 75.5 MHz, ^{19}F 282.4 MHz, ^{29}Si , 59.6 MHz, ^{31}P , 121.5 MHz), Bruker Avance 400 (^1H , 400.1 MHz, ^{13}C , 100.6 MHz, ^{19}F 376.5 MHz, ^{29}Si , 79.5 MHz, ^{31}P , 162.0 MHz), Bruker Avance 500 (^1H , 500.1 MHz, ^{13}C , 125.8 MHz, ^{19}F 470.6 MHz, ^{29}Si , 99.4 MHz, ^{31}P , 202.5 MHz) und Bruker DRX-600 (5 mm cryoprobe; ^1H , 600.1 MHz, ^{13}C , 150.9 MHz) aufgenommen. Die Zuordnung der Protonenresonanzen wurde mit Hilfe von $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY, $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY, $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -COSY und $^{29}\text{Si}, ^1\text{H}$ -COSY Korrelationsexperimenten durchgeführt. Alle ^{13}C -NMR-Spektren wurden Protonen Breitband entkoppelt aufgenommen. Die Zuordnung der ^{13}C -Resonanzen wurde mit Hilfe von DEPT-90, DEPT-135 und $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -COSY Experimenten durchgeführt. Die Zuordnung der ^{29}Si -Resonanzen wurde mit Hilfe von $^{29}\text{Si}, ^1\text{H}$ -COSY Experimenten (optimiert auf $^2J_{\text{SiH}} = 7$ Hz) durchgeführt. Die Chemischen Verschiebungen δ der einzelnen Resonanzen werden in parts per million (ppm) angegeben und beziehen sich auf das interne Restprotonensignal des deuterierten Lösungsmittels $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ (^1H , $\delta = 7.16$ ppm, C_6D_6), $\text{C}_7\text{D}_7\text{H}$ (^1H , $\delta = 2.08, 6.97, 7.01, 7.09$ ppm, Toluol- d_8), $\text{C}_2\text{D}_5\text{HSO}$ (^1H , $\delta = 2.50$ ppm, DMSO- d_6), $\text{C}_3\text{D}_5\text{HO}$ (^1H , $\delta = 2.05$ ppm, Aceton- d_6), CHCl_3 (^1H , $\delta = 7.26$ ppm, CDCl_3), CDHCl_2 (^1H , $\delta = 5.32$ ppm, CD_2Cl_2), $\text{C}_4\text{D}_7\text{HO}$ (^1H , $\delta = 1.72, 3.58$ ppm, THF- d_8), HDO (^1H , $\delta = 4.79$ ppm, D_2O), $\text{C}_2\text{D}_2\text{HN}$ (^1H , $\delta = 1.94$ ppm, CD_3CN) und die Resonanzen des natürlich auftretenden ^{13}C -Isotops des deuterierten Lösungsmittels C_6D_6 (^{13}C , $\delta = 128.06$ ppm), Toluol- d_8 (^{13}C , $\delta = 20.43, 125.13, 127.96, 128.87, 137.48$ ppm), DMSO- d_6 (^{13}C , $\delta = 39.52$ ppm), Aceton- d_6 (^{13}C , $\delta = 29.84,$

206.26 ppm), CDCl_3 (^{13}C , $\delta = 77.16$ ppm), CD_2Cl_2 (^{13}C , $\delta = 53.84$ ppm), $\text{THF-}d_8$ (^{13}C , $\delta = 25.31$, 67.21 ppm), CD_3CN (^{13}C , $\delta = 1.92$, 118.26 ppm)^[620-622] beziehungsweise auf externes Cl_3CF (^{19}F , $\delta = 0$ ppm), Tetramethylsilan (^{29}Si , $\delta = 0$ ppm) oder auf externe 85%ige H_3PO_4 (^{31}P , $\delta = 0$ ppm). Alle Kopplungskonstanten (J) werden in Herz (Hz) ohne Berücksichtigung des Vorzeichens angegeben. In Fällen, in denen nicht zwischen einer $^1J_{\text{AB}}$ - und einer $^2J_{\text{AB}}$ - beziehungsweise einer $^3J_{\text{AX}}$ - und einer $^4J_{\text{AX}}$ -Kopplung unterschieden werden kann, werden die Kopplungskonstanten als $^{1,2}J_{\text{AB}}$ beziehungsweise als $^{3,4}J_{\text{AX}}$ formuliert. Für die Angabe der Multiplizitäten wurden folgende Abkürzungen getroffen: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quint = Quintett, sext = Sextett, sept = Septett, m = Multipllett, br = breit, vt = virtuell. Proben von hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Verbindungen wurden grundsätzlich unter Inertgasbedingungen abgefüllt und die NMR-Rohre unter Vakuum abgeschmolzen. Sofern es die Multiplizität und Intensitätsverteilung (nach Binomialverteilung) der Signale zuließen, wurde für Spektren höherer Ordnung (z. B. die $\text{AA}'\text{BB}'$ -Spinsysteme von Aryl-Substituenten) eine Auswertung erster Ordnung vorgenommen. Waren diese Kriterien nicht erfüllt, wurden die entsprechenden Signale als Multipletts aufgeführt oder die virtuellen Multiplizitäten mit den zugehörigen Summen der heteronuklearen Kopplungskonstanten im Betrag angegeben.^[623-624] Die Resonanzen der Methinprotonen der *iso*-Propylgruppe, die in der Regel als virtuelle Septetts vorliegen, was gegeben ist falls die Methylprotonen als Kopplungspartner magnetisch inäquivalent sind, wurden grundsätzlich als Septetts aufgeführt. Die Zuordnung der einzelnen Protonenresonanzen der 3,4-Dehydro-2,5-diazasilinan-Derivate erfolgte analog zu Abbildung 63.

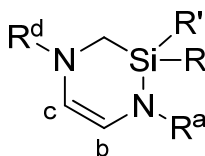


Abbildung 63: Kennzeichnung der Protonenresonanzen (a, b, c, d) der 3,4-Dehydro-2,5-diazasilinan-Derivate.

Bei temperaturabhängigen NMR Experimenten wurde der Probenkopf auf die der Probe entsprechenden Temperatur gebracht und das Experiment erst nach Erreichen der Temperaturkonstanz gestartet.

Kernresonanzspektroskopie im Festkörper

Die VACP/MAS-NMR-Spektren wurden bei 295 K mit dem Gerät Bruker DSX 400 (^{13}C , 100.6 MHz, ^{15}N , 40.6 MHz, ^{29}Si , 79.5 MHz) aufgenommen. Die Chemischen Verschiebungen δ der einzelnen Resonanzen werden in parts per million (ppm) angegeben und beziehen sich auf externes Tetramethylsilan (^{13}C , ^{29}Si , $\delta = 0$ ppm) beziehungsweise externes Glycin (^{15}N , $\delta = -342.0$ ppm). Alle Messungen wurden in „Bottom-Layer“-Rotoren aus ZrO_2 (Durchmesser 7 mm) mit 250 mg Probensubstanz durchgeführt. Die Kontaktzeiten der einzelnen Messungen betragen ^{13}C : 2 ms, ^{15}N : 1 ms, ^{29}Si : 5 ms. Die 90° - 1H -Pulslänge beträgt $3.6 \mu\text{s}$ und die Signalakkumulationszeit 4 s.

4.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen

4.2.1 Synthesen nach Literaturvorschrift

4.2.1.1 Darstellung *N*-heterocyclischer Carbene

Darstellung von 1,3-Dimethyl-imidazolin-2-yliden^[71, 625]

Darstellung von 1,3-Dimethyl-imidazoliumiodid: Zu einer Lösung von 146 g 1-Methyl-imidazol (142 ml, 1.77 mol) in 700 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 251 g Methyljodid (110 ml, 1.77 mol) zugetropft und die erhaltene Lösung wird 16 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der erhaltene farblose Feststoff filtriert, dreimal mit je 200 ml *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 392 g (1.75 mol, 99 %) eines farblosen Feststoffes.

¹H-NMR (400.1 MHz, D₂O, 296 K): δ = 3.85 (s, 6 H, CH₃), 7.38 (s, 2 H, CHCH), 8.62 (s, 1 H, NCHN).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, D₂O, 296 K): δ = 36.0 (CH₃), 123.5 (CHCH), 136.6 (NCHN).

Darstellung von 1,3-Dimethyl-imidazolin-2-yliden: Zu einer Suspension von 100 g 1,3-Dimethyl-imidazoliumiodid (446 mmol) in 700 ml THF werden bei Raumtemperatur 11.8 g Natriumhydrid (491 mmol) und 2.50 g Kalium-*tert*-butanolat (22.3 mmol, 5 mol-%) portionsweise zugegeben und die erhaltene Suspension wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und das erhaltene Rohprodukt im Hochvakuum bei 75 °C in ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Schlenkrohr kondensiert.

Ausbeute: 29.1 g (303 mmol, 68 %) einer gelben hochviskosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 3.43 (s, 6 H, CH₃), 6.71 (s, 2 H, CHCH).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 37.4 (CH₃), 120.2 (CHCH), 214.6 (NCN).

Darstellung von 1,3-Di-*n*-propyl-imidazolin-2-yliden^[71, 625]

*Darstellung von 1,3-Di-*n*-propyl-imidazoliumchlorid:* Zu einer Suspension von 21.6 g Paraformaldehyd (720 mmol) in 120 ml Toluol werden 42.8 g *n*-Propylamin (59.4 ml, 720 mmol) zugetropft wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches unter 40 °C gehalten wird. Anschließend werden bei 0 °C weitere 42.8 g *n*-Propylamin (59.4 ml, 720 mmol) und 120 ml einer 6.0 molaren Salzsäure (720 mmol) langsam zugetropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur werden 82.8 ml einer Glyoxallösung (40 % in Wasser, 720 mmol) langsam zugetropft und die erhaltene Lösung wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt und der erhaltene Feststoff bei 200 °C *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 134 g (712 mmol, 99 %) eines schwarzen Feststoffes.

¹H-NMR (400.1 MHz, D₂O, 296 K): $\delta = 0.82$ (t, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH₃), 1.80 (m, 4 H, CH₂CH₃), 4.08 (t, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, NCH₂), 7.41 (s, 2 H, CHCH), 8.71 (s, 1 H, NCHN).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, D₂O, 296 K): $\delta = 6.8$ (CH₃), 22.8 (CH₂CH₃), 51.1 (NCH₂), 122.3 (CHCH), 135.2 (NCHN).

*Darstellung von 1,3-Di-*n*-propyl-imidazolin-2-yliden:* Zu einer Suspension von 134 g 1,3-Di-*n*-propyl-imidazoliumchlorid (706 mmol) in 800 ml THF werden bei Raumtemperatur 18.6 g Natriumhydrid (776 mmol) und 3.98 g Kalium-*tert*-butanolat (35.4 mmol, 5 mol-%) portionsweise zugegeben und die erhaltene Suspension wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und das erhaltene Rohprodukt im Hochvakuum bei 75 °C in ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Schlenkrohr kondensiert.

Ausbeute: 70.9 g (466 mmol, 66 %) einer gelben hochviskosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 0.72$ (t, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, CH₃), 1.63 (m, 4 H, CH₂CH₃), 3.80 (t, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, NCH₂), 6.83 (s, 2 H, CHCH).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 11.7$ (CH₃), 26.1 (CH₂CH₃), 53.7 (NCH₂), 119.7 (CHCH), 214.9 (NCN).

Darstellung von 1,3-Di-*iso*-propyl-imidazolin-2-yliden^[71, 625]

Darstellung von 1,3-Di-iso-propyl-imidazoliumchlorid: Zu einer Suspension von 21.6 g Paraformaldehyd (720 mmol) in 120 ml Toluol werden 42.5 g *iso*-Propylamin (61.8 ml, 720 mmol) zugetropft wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches unter 40 °C gehalten wird. Anschließend werden bei 0 °C weitere 42.5 g *iso*-Propylamin (61.8 ml, 720 mmol) und 120 ml einer 6.0 molaren Salzsäure (720 mmol) langsam zugetropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur werden 82.8 ml einer Glyoxallösung (40 % in Wasser, 720 mmol) langsam zugetropft und die erhaltene Lösung wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt und der erhaltene Feststoff bei 200 °C *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 134 g (712 mmol, 99 %) eines schwarzen Feststoffes.

¹H-NMR (400.1 MHz, D₂O, 296 K): δ = 1.43 (d, 12 H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, ⁱPr-CH₃), 4.52 (sept, 2 H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, ⁱPr-CH), 7.47 (s, 2 H, CHCH), 8.76 (s, 1 H, NCHN).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, D₂O, 296 K): δ = 22.1 (ⁱPr-CH₃), 53.0 (ⁱPr-CH), 120.5 (CHCH), 132.5 (NCHN).

Darstellung von 1,3-Di-iso-propyl-imidazolin-2-yliden: Zu einer Suspension von 134 g 1,3-Di-*iso*-propyl-imidazoliumchlorid (706 mmol) in 800 ml THF werden bei Raumtemperatur 18.6 g Natriumhydrid (776 mmol) und 3.98 g Kalium-*tert*-butanolat (35.4 mmol, 5 mol-%) portionsweise zugegeben und die erhaltene Suspension wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und das erhaltene Rohprodukt im Hochvakuum bei 75 °C in ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Schlenkrohr kondensiert.

Ausbeute: 78.4 g (515 mmol, 73 %) einer gelben hochviskosen Flüssigkeit

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 1.27 (d, 12 H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, ⁱPr-CH₃), 4.40 (sept, 2 H, ⁱPr-CH), 6.63 (s, 2 H, CHCH).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 24.3 (ⁱPr-CH₃), 52.1 (ⁱPr-CH), 115.7 (CHCH), 211.9 (NCN).

Darstellung von 1-iso-Propyl-3-methyl-imidazolin-2-yliden^[71, 625]

Darstellung von 1-iso-Propyl-3-methyl-imidazoliumiodid: Zu einer Lösung von 24.6 g 1-Methyl-imidazol (23.9 ml, 300 mmol) in 200 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 51.0 g iso-Propyliodid (29.9 ml, 300 mmol) zugetropft und die erhaltene Lösung wird 16 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der erhaltene farblose Feststoff filtriert, dreimal mit je 100 ml *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 74.9 g (297 mmol, 99 %) eines farblosen Feststoffes.

¹H-NMR (400.1 MHz, D₂O, 296 K): δ = 1.61 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 4.10 (s, 3 H, NCH₃), 4.81 (sept, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$), 7.60 (m, 2 H, CHCH), 9.95 (s, 1 H, NCHN).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, D₂O, 296 K): δ = 23.3 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 37.1 (NCH₃), 53.5 ($^i\text{Pr-CH}$), 120.5 (CHCH), 135.5 (NCHN).

Darstellung von 1-iso-Propyl-3-methyl-imidazolin-2-yliden: Zu einer Suspension von 74.9 g 1-iso-Propyl-3-methyl-imidazoliumiodid (297 mmol) in 500 ml THF werden bei Raumtemperatur 14.3 g Natriumhydrid (594 mmol) und 1.67 g Kalium-*tert*-butanolat (14.9 mmol, 5 mol-%) portionsweise zugegeben und die erhaltene Suspension wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und das erhaltene Rohprodukt im Hochvakuum bei 75 °C in ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Schlenkrohr kondensiert.

Ausbeute: 21.7 g (175 mmol, 59 %) einer gelben hochviskosen Flüssigkeit

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 1.26 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 3.44 (s, 3 H, NCH₃), 4.63 (sept, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$), 6.59 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, CHCH), 6.71 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, CHCH).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 25.0 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 38.4 (NCH₃), 52.7 ($^i\text{Pr-CH}$), 117.4 (CHCH), 120.8 (CHCH), 214.4 (s, 1 H, NCN).

Darstellung von 1-tert-Butyl-3-methyl-imidazolin-2-yliden

Darstellung von 1-tert-Butyl-imidazol^[273, 626]: Zu einer Suspension von tert-Butylammonium-dihydrogenphosphat (hergestellt aus 14.6 g tert-Butylamin (21.0 ml, 200 mmol) und 13.5 ml Phosphorsäure (85 % in Wasser, 200 mmol)) und 6.00 g Paraformaldehyd (suspendiert in 40 ml Wasser, 200 mmol) in 23.0 ml Glyoxallösung (40 % in Wasser, 200 mmol) werden bei 95 °C 50 ml einer Ammoniumchloridlösung (4.0 molar in Wasser) innerhalb von 30 Minuten zugegeben. Die braune 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 dreimal mit je 100 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird unter vermindertem Druck fraktionierend destilliert (Sdp.: 53–55 °C, $1 \cdot 10^{-1}$ – $3 \cdot 10^{-1}$ mbar).

Ausbeute: 5.49 g (44.2 mmol, 22 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 0.95 (s, 9 H, CH₃), 6.65–6.66 (m, 1 H, CHCH), 7.27 (m, 1 H, CHCH), 7.48 (s_{br}, 1 H, NCHN).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 30.1 (CH₃), 53.9 (CCH₃), 116.1 (CHCH), 129.8 (CHCH), 134.5 (NCHN).

Darstellung von 1-tert-Butyl-3-methyl-imidazoliumiodid^[71, 625]: Zu einer Lösung von 20.0 g 1-tert-Butyl-imidazol (20.0 ml, 161 mmol) in 100 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 22.8 g Methyljodid (10.0 ml, 161 mmol) zugetropft und die erhaltene Lösung wird 16 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der erhaltene farblose Feststoff filtriert, dreimal mit je 20 ml n-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 42.3 g (159 mmol, 99 %) eines farblosen Feststoffes.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 296 K): δ = 1.72 (s, 9 H, ^tBu-CH₃), 4.16 (s, 3 H, NCH₃), 7.46 (m, 1 H, CHCH), 7.52 (m, 1 H, CHCH), 10.18 (m, 1 H, NCHN).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 296 K): δ = 30.3 (^tBu-CH₃), 37.2 (NCH₃), 60.7 (CCH₃), 119.5 (CHCH), 123.9 (CHCH), 136.0 (NCN).

Darstellung von 1-tert-Butyl-3-methyl-imidazolin-2-yliden^[71, 625]: Zu einer Suspension von 29.2 g 1-tert-Butyl-3-methyl-imidazoliumiodid (110 mmol) in 250 ml THF werden bei Raumtemperatur 2.90 g Natriumhydrid (121 mmol) und 617 mg Kalium-*tert*-butanolat (5.50 mmol, 5 mol-%) portionsweise zugegeben und die erhaltene Suspension wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und das erhaltene Rohprodukt im Hochvakuum bei 80 °C in ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Schlenkrohr sublimiert.

Ausbeute: 8.06 g (58.3 mmol, 53 %) eines farblosen Feststoffes

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 1.48 (s, 9 H, ^tBu-CH₃), 3.43 (s, 3 H, NCH₃), 6.38 (d, ³J_{HH} = 1.8 Hz, 1 H, CHCH), 6.69 (d, ³J_{HH} = 1.8 Hz, 1 H, CHCH).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 31.4 (^tBu-CH₃), 37.9 (NCH₃), 55.7 (CCH₃), 115.8 (CHCH), 119.0 (CHCH), 213.9 (NCN).

Darstellung von 1,3-Bis-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-imidazolin-2-yliden^[627-628]

*Darstellung von N,N'-Bis(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien*: Zu einer Lösung von 100 g 2,6-Di-*iso*-propylanilin (106 ml, 564 mmol) und 31.5 ml Glyoxallösung (40 % in Wasser, 280 mmol) in 500 ml Ethanol werden 2.44 g Ameisensäure (2.00 ml, 53.0 mmol) zugegeben. Die erhaltene gelbe Suspension wird 2 d bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein gelber Feststoff ausfällt. Das erhaltene Rohprodukt wird filtriert, dreimal mit je 25 ml 0° C kaltem Ethanol gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 78.2 g (210 mmol, 74 %) eines gelben Feststoffes.

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 1.16 (d, 24 H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, ⁱPr-CH₃), 3.11 (sept, 4 H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, ⁱPr-CH), 7.11 (m, 6 H, aryl-CH), 8.17 (s, 2 H, CHCH).

*Darstellung von 1,3-Bis-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-imidazoliumchlorid*: Zu einer Lösung von 25.0 g N,N'-Bis-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien in 500 ml Toluol werden 2.00 g Paraformaldehyd (66.0 mmol) zugegeben und die erhaltene Suspension wird 1 h auf 100 °C erhitzt. Anschließend werden bei 40 °C 18 ml einer 6.4 molaren HCl-Lösung in Dioxan zugetropft und das Reaktionsgemisch wird 2 d bei 70 °C gerührt, wobei ein brauner Feststoff

ausfällt. Das Rohprodukt wird filtriert, zweimal mit je 20 ml THF, Diethylether und *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 18.9 g (44.8 mmol, 68 %) eines farblosen Feststoffes

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 296 K): δ = 1.25 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.30 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 2.46 (sept, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$), 7.36 (m, 4 H, aryl-*C_{meta}H*), 7.56 (m, 2 H, aryl-*C_{para}H*), 8.13 (s, 2 H, CHCH), 9.88 (s, 1 H, NCHN).

Darstellung von 1,3-Bis-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-imidazolin-2-yliden: Zu einer Suspension von 13.0 g 1,3-Bis-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-imidazoliumchlorid (30.6 mmol) in 200 ml THF werden bei Raumtemperatur 864 mg Natriumhydrid (36.7 mmol) und 172 mg Kalium-*tert*-butanolat (1.53 mmol, 5 mol-%) zugegeben und die erhaltene Suspension wird 48 h zum Sieden erhitzt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 250 ml Toluol aufgenommen. Überschüssiges Natriumhydrid sowie entstandenes Natriumchlorid wird in der Siedehitze abfiltriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird in 200 ml *n*-Hexan suspendiert, filtriert und dreimal mit je 20 ml *n*-Hexan gewaschen.

Ausbeute: 6.40 g (16.5 mmol, 55 %) eines farblosen Feststoffes

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 1.18 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.27 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 2.94 (sept, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$), 6.61 (s, 2 H, CHCH), 7.25 (m, 6 H, aryl-CH).

¹³C{¹H}-NMR (50.3 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 23.6 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 24.8 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 28.8 ($^i\text{Pr-CH}$), 121.6 (CHCH), 123.7 (aryl-C), 129.0 (aryl-C), 139.0 (aryl-C), 146.3 (aryl-C), 220.3 (NCN).

Darstellung von 1,3-Bis-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-imidazolidin-2-yliden^[629]

Darstellung von *N,N'*-Bis-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien: Zu einer Lösung von 100 g 2,6-Di-*iso*-propylanilin (106 ml, 564 mmol) und 31.5 ml Glyoxallösung (40 % in Wasser, 280 mmol) in 500 ml Ethanol werden 2.44 g Ameisensäure (2.00 ml, 53.0 mmol) zugegeben. Die erhaltene gelbe Suspension wird 2 d bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein

gelber Feststoff ausfällt. Das erhaltene Rohprodukt wird filtriert, dreimal mit je 25 ml 0 ° C kaltem Ethanol gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 78.2 g (210 mmol, 74 %) eines gelben Feststoffes.

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 1.16 (d, 24 H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, ⁱPr-CH₃), 3.11 (sept, 4 H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, ⁱPr-CH), 7.11 (m, 6 H, aryl-CH), 8.17 (s, 2 H, CHCH).

Darstellung von N,N'-Bis-(2,6-di-iso-propylphenyl)-1,2-amino-ethan-dihydrochlorid: Zu einer Lösung von 50.0 g N,N'-Bis-(2,6-di-iso-propylphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien (132 mmol) in 500 ml THF werden bei 0 ° C 21.2 g Natriumborhydrid (559 mmol) portionsweise zugegeben. Die erhaltene Suspension wird 2 d zum Sieden erhitzt. Anschließend werden bei Raumtemperatur 500 ml 0 ° C kaltes Wasser und 500 ml einer 3 molaren Salzsäure langsam zugetropft, wobei ein farbloser Feststoff ausfällt. Das erhaltene Rohprodukt wird filtriert, fünfmal mit je 200 ml Diethylether gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 49.9 g (110 mmol, 83 %) eines farblosen Feststoffes.

¹H-NMR (200.1 MHz, DMSO-*d*₆, 296 K): δ = 1.24 (d, 24 H, ³J_{HH} = 6.6 Hz, ⁱPr-CH₃), 3.58 (sept, 4 H, ³J_{HH} = 6.6 Hz, ⁱPr-CH), 3.72 (s, 4 H, CH₂CH₂), 7.25–7.40 (m, 6 H, aryl-CH).

¹³C{¹H}-NMR (50.3 MHz, DMSO-*d*₆, 296 K): δ = 24.4 (ⁱPr-CH₃), 27.2 (ⁱPr-CH), 50.6 (CH₂CH₂), 124.8 (aryl-C_{meta}H), 127.1 (aryl-C_{para}H), 142.7 (aryl-C_{ortho}), 151.0 (aryl-C_{ipso}).

Darstellung von 1,3-Bis-(2,6-di-iso-propylphenyl)-imidazoliniumchlorid: Eine Suspension von 16.0 g N,N'-Bis-(2,6-di-iso-propylphenyl)-1,2-amino-ethan-dihydrochlorid (35.3 mmol) in 200 ml Orthoameisensäuretriethylester wird mit vier Tropfen Ameisensäure versetzt und 48 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 100 ml *n*-Hexan suspendiert. Das erhaltene Rohprodukt wird filtriert, dreimal mit je 30 ml *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 11.9 g (27.9 mmol, 79 %) eines farblosen Feststoffes.

¹H-NMR (200.1 MHz, DMSO-*d*₆, 296 K): δ = 1.25 (d, 12 H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, ⁱPr-CH₃), 1.36 (d, 12 H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, ⁱPr-CH₃), 3.09 (sept, 4 H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, ⁱPr-CH), 4.41 (s, 4 H, CH₂CH₂), 7.30–7.62 (m, 6 H, aryl-CH), 9.63 (s, 1 H, NCHN).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.3 MHz, DMSO- d_6 , 296 K): $\delta = 23.3$ ($^i\text{Pr-CH}_3$), 25.0 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 28.3 ($^i\text{Pr-CH}$), 53.7 (CH_2CH_2), 124.7 (aryl- $C_{\text{meta}}\text{H}$), 129.8 (aryl- C_{ipso}), 131.0 (aryl- $C_{\text{para}}\text{H}$), 146.0 (aryl- C_{ortho}), 160.0 (NCHN).

Darstellung von 1,3-Bis-(2,6-di-iso-propylphenyl)-imidazolidin-2-yliden: Zu einer Suspension von 5.00 g 1,3-Bis-(2,6-di-iso-propylphenyl)-imidazoliniumchlorid (11.7 mmol) in 50 ml THF werden bei Raumtemperatur 310 mg Natriumhydrid (12.9 mmol) und 65.6 mg Kalium-*tert*-butanolat (585 μmol , 5 mol-%) zugegeben und die erhaltene Suspension wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 50 ml Toluol aufgenommen. Überschüssiges Natriumhydrid sowie entstandenes Natriumchlorid wird abfiltriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird in 30 ml *n*-Hexan suspendiert, bei -78°C filtriert und einmal mit 10 ml -78°C kaltem *n*-Hexan gewaschen.

Ausbeute: 2.93 g (7.49 mmol, 64 %) eines farblosen Feststoffes.

^1H -NMR (200.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 1.29$ (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.31 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 3.28 (sept, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$), 3.38 (s, 4 H, CH_2CH_2), 7.14–7.30 (m, 6 H, aryl-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.3 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 23.6$ ($^i\text{Pr-CH}_3$), 25.4 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 28.9 ($^i\text{Pr-CH}$), 53.7 (CH_2CH_2), 124.0 (aryl-C), 128.3 (aryl-C), 139.4 (aryl-C), 147.4 (aryl-C), 244.0 (NCN).

4.2.1.2 Darstellung NHC-stabiler Nickel-Olefin-Komplexe

Darstellung von $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ ^[630-631]

Zu einer Suspension von 55.5 g $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ (216 mmol) und 124 g 1,5-*cis,cis*-Cyclooctadien (141 ml, 1.13 mol) in 200 ml Toluol werden bei -40 °C 15.5 g 1,3-Butadien (25.0 ml, 287 mmol) einkondensiert. Anschließend wird bei -10 °C eine Lösung von 31.4 g Triethylaluminium (37.6 g, 275 mmol) in 40 ml Toluol innerhalb von 4 h langsam zugetropft. Dabei entstehendes Ethan und Ethen werden über einen Druckausgleich abgeführt. Nach vollendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch zwei weitere Stunden bei -10 °C und zwei Stunden bei 0 °C gerührt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird das erhaltene Rohprodukt filtriert, zweimal mit je 40 ml Toluol und zweimal mit je 40 ml Diethylether gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Aus der Mutterlauge kann bei -80 °C eine weitere Fraktion auskristallisiert werden.

Ausbeute: 51.7 g (188 mmol, 87 %) eines gelben Feststoffes.

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 2.08 (s, 16 H, CH₂), 4.30 (s, 8 H, CH).

¹³C{¹H}-NMR (50.3 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 31.6 (s, 16 H, CH₂), 90.5 (s, 8 H, CH).

Darstellung von $[\text{Ni}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})] \text{A}$ ^[71]

Zu einer Suspension von 8.70 g $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ (31.6 mmol) in 250 ml Toluol wird bei -78 °C eine Lösung von 9.62 g 1,3-Di-*iso*-propyl-imidazolin-2-yliden (9.70 ml, 63.2 mmol) in 50 ml Toluol langsam zugetropft. Die erhaltene Suspension wird innerhalb von 16 h unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 200 ml *n*-Hexan suspendiert. Das Rohprodukt wird filtriert, dreimal mit je 40 ml *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 10.3 g (12.3 mmol, 78 %) eines gelben Feststoffes.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 1.19 (d, 24 H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, ⁱPr-CH₃), 2.21 (m, 4 H, COD-CH₂), 2.42 (d, 4 H, ³J_{HH} = 10.5 Hz, COD-CH₂), 2.89 (d, 4 H, ³J_{HH} = 7.2 Hz, COD-CH), 5.51 (sept, 4 H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, ⁱPr-CH), 6.50 (s, 4 H, CHCH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 23.8$ ($^i\text{Pr-CH}_3$), 32.0 (COD- CH_2), 38.6 (COD-CH), 50.6 ($^i\text{Pr-CH}$), 54.6 (COD-CH), 113.9 (CHCH), 204.2 (NCN).

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

^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 1.18$ (d, 24 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 2.42 (s, 8 H, COD- CH_2), 4.41 (s, 4 H, COD-CH), 5.40 (sept, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$), 6.48 (s, 4 H, CHCH).

Darstellung von $[(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Ni-}\eta^2\text{-(C}_2\text{H}_4)]^{[70]}$

Eine Suspension von 1.00 g $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** (1.20 mmol) in 50 ml Toluol wird unter eine Ethenatmosphäre (1.8 bar) gesetzt und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 25 ml *n*-Hexan suspendiert. Das Rohprodukt wird filtriert, zweimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 658 mg (1.68 mmol, 70 %) eines gelben Feststoffes.

^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 1.13$ (d, 24 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.95 (s, 4 H, CH_2), 5.41 (sept, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$), 6.48 (s, 4 H, CHCH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 22.2$ ($^i\text{Pr-CH}_3$), 24.9 (CH_2), 49.7 ($^i\text{Pr-CH}$), 113.5 (CHCH), 203.0 (NCN).

Darstellung von $[(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{Ni-}\eta^2\text{-(C}_5\text{H}_8)]^{[70]}$

Zu einer Suspension von 400 mg $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** (480 μmol) in 20 ml Toluol werden 65.4 mg Isopren (96.0 μl , 960 μmol) bei Raumtemperatur zugegeben. Die erhaltene orangefarbene Lösung wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 10 ml *n*-Hexan suspendiert. Das Rohprodukt wird filtriert, zweimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 269 mg (624 μmol , 65 %) eines orangefarbenen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 1.08$ (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.23 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.85–2.03 (m, 2 H, CH_2), 1.95 (s, 3 H, CH_3), 3.25 (m, 1 H, CH), 4.63 (m, 1 H, CH_2), 4.87 (m, 1 H, CH_2), 5.50 (sept, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$), 5.52 (sept, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$), 6.42 (s, 2 H, CHCH), 6.47 (s, 2 H, CHCH).

Darstellung von $[\text{Ni}(\text{}^t\text{Bu}_2\text{Im})(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CHPh})_2] \text{B}^{[67]}$

Zu einer Suspension von 200 mg $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ (727 μmol) in 5 ml THF werden 606 mg Styrol (669 μl , 5.82 mmol) bei Raumtemperatur zugegeben. Die erhaltene orangefarbene Suspension wird 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird eine Lösung von 131 mg 1,3-Di-*tert*-butyl-imidazolin-2-yliden (727 μmol) in 5 ml THF zugetropft, das Reaktionsgemisch 16 h bei Raumtemperatur gerührt und über Celite filtriert. Alle flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 5 ml *n*-Hexan gelöst. Das Rohprodukt wird bei -30 °C aus *n*-Hexan auskristallisiert.

Ausbeute: 218 mg (487 μmol , 67 %) eines orangefarbenen Feststoffes.

Bedingt durch die relative räumliche Ausrichtung beider Styrolliganden werden in Lösung zwei Isomere (*exo,exo* und *endo,exo*) in einem Verhältnis *exo,exo* : *endo,exo* von 1.00 : 0.94 (Nach Integration der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren) beobachtet.

exo,exo-Isomer:

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 1.15$ (s, 18 H, $^t\text{Bu-CH}_3$), 2.92 (dd, 2 H, $^2J_{\text{HH}} = 3.1$ Hz, $^{\text{trans-}}^3J_{\text{HH}} = 13.3$ Hz, CH_2), 3.01 (dd, 2 H, $^2J_{\text{HH}} = 3.1$ Hz, $^{\text{cis-}}^3J_{\text{HH}} = 9.4$ Hz, CH_2), 4.27 (dd, 2 H, $^{\text{cis-}}^3J_{\text{HH}} = 9.4$ Hz, $^{\text{trans-}}^3J_{\text{HH}} = 13.3$ Hz, CHCH_2), 6.67 (s, 2 H, CHCH), 6.90–7.24 (m, 10 H, aryl-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.3 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = 31.4$ ($^t\text{Bu-CH}_3$), 48.9 (CH_2), 57.1 ($^t\text{Bu-CCH}_3$), 67.0 (CHCH_2), 119.0 (CHCH), 123.3 (aryl-CH), 125.7 (aryl-CH), 125.8 (aryl-CH), 128.4 (aryl-CH), 147.1 (aryl-C), 195.8 (NCN).

endo,exo-Isomer:

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 0.91 (s, 9 H, ^tBu-CH₃), 1.37 (s, 9 H, ^tBu-CH₃), 2.41 (dd, 2 H, ²J_{HH} = 3.2 Hz, *cis*-³J_{HH} = 9.5 Hz, CH₂), 3.24 (dd, 2 H, ²J_{HH} = 3.2 Hz, *trans*-³J_{HH} = 13.4 Hz, CH₂), 4.40 (dd, 2 H, *cis*-³J_{HH} = 9.5 Hz, *trans*-³J_{HH} = 13.4 Hz, CHCH₂), 6.61 (d, 1 H, ³J_{HH} = 2.1 Hz, CHCH), 6.72 (d, 1 H, ³J_{HH} = 2.1 Hz, CHCH), 6.90–7.24 (m, 10 H, aryl-CH).

¹³C{¹H}-NMR (50.3 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = 31.1 (^tBu-CH₃), 31.8 (^tBu-CH₃), 50.2 (CH₂), 57.1 (^tBu-C(CH₃)₃), 67.0 (CHCH₂), 118.8 (CHCH), 119.5 (CHCH), 123.3 (aryl-CH), 125.7 (aryl-CH), 125.8 (aryl-CH), 128.4 (aryl-CH), 147.1 (aryl-C), 195.5 (NCN).

Darstellung von [Ni(Dipp₂Im)(η^2 -H₂C=CPh)₂] C^[67]

Zu einer Suspension von 200 mg [Ni(COD)₂] (727 μ mol) in 5 ml THF werden 606 mg Styrol (669 μ l, 5.82 mmol) bei Raumtemperatur zugegeben. Die erhaltene orangefarbene Suspension wird 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird eine Lösung von 283 mg 1,3-Bis-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-imidazolin-2-yliden (727 μ mol) in 5 ml THF zugetropft, das Reaktionsgemisch 16 h bei Raumtemperatur gerührt und über Celite filtriert. Alle flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 5 ml *n*-Hexan suspendiert. Das Rohprodukt wird filtriert, zweimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 395 mg (603 μ mol, 83 %) eines orangefarbenen Feststoffes.

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 0.98 (d, 6 H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, ⁱPr-CH₃), 1.00 (d, 6 H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, ⁱPr-CH₃), 1.11 (d, 6 H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, ⁱPr-CH₃), 1.37 (d, 6 H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, ⁱPr-CH₃), 2.68 (dd, 2 H, ²J_{HH} = 1.6 Hz, *cis*-³J_{HH} = 9.4 Hz, CH₂), 2.77 (dd, 2 H, ²J_{HH} = 1.6 Hz, *trans*-³J_{HH} = 12.7 Hz, CH₂), 2.88 (sept, 2 H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, ⁱPr-CH), 3.27 (dd, 2 H, *cis*-³J_{HH} = 9.4 Hz, *trans*-³J_{HH} = 12.7 Hz, CHCH₂), 3.39 (sept, 2 H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, ⁱPr-CH), 6.40–6.47 (m, 4 H, aryl-CH), 6.68 (s, 2 H, CHCH), 6.95–7.04 (m, 6 H, aryl-CH), 7.10–7.37 (m, 6 H, aryl-CH).

¹³C{¹H}-NMR (50.3 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = 22.2 (ⁱPr-CH₃), 22.8 (ⁱPr-CH₃), 25.5 (ⁱPr-CH₃), 27.1 (ⁱPr-CH₃), 28.4 (ⁱPr-CH), 29.0 (ⁱPr-CH), 49.9 (CH₂), 73.0 (CHCH₂), 123.4 (aryl-CH), 124.1 (CHCH),

124.3 (aryl-CH), 124.5 (aryl-CH), 129.9 (aryl-CH), 137.7 (aryl-C), 146.1 (aryl-C), 146.9 (aryl-C), 146.9 (aryl-C), 204.9 (NCN).

Darstellung von $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{ImH}_2)(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CHPh})_2] \text{D}^{[67]}$

Zu einer Suspension von 200 mg $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ (727 μmol) in 5 ml THF werden 606 mg Styrol (669 μl , 5.82 mmol) bei Raumtemperatur zugegeben. Die erhaltene orangefarbene Suspension wird 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird eine Lösung von 284 mg 1,3-Bis-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-imidazolidin-2-yliden (727 μmol) in 5 ml THF zugetropft, das Reaktionsgemisch 16 h bei Raumtemperatur gerührt und über Celite filtriert. Alle flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 5 ml *n*-Hexan suspendiert. Das Rohprodukt wird filtriert, zweimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung können durch Abkühlen einer gesättigten Toluollösung auf -30 °C nach mehreren Tagen erhalten werden.

Ausbeute: 344 mg (523 μmol , 72 %) eines orangefarbenen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 0.94$ (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.12 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.18 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.45 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 2.71 (d, 2 H, $\text{cis-}^3J_{\text{HH}} = 9.4$ Hz, CHCH_2), 2.78 (d, 2 H, $\text{trans-}^3J_{\text{HH}} = 12.7$ Hz, CHCH_2), 3.17 (dd, 2 H, $\text{cis-}^3J_{\text{HH}} = 9.4$ Hz, $\text{trans-}^3J_{\text{HH}} = 12.7$ Hz, CHCH_2), 3.47 (sept, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$), 3.50 (sept, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$), 3.57 (m, 4 H, CH_2CH_2), 6.30–6.45 (m, 4 H, aryl-CH), 6.89–7.04 (m, 6 H, aryl-CH), 7.08–7.34 (m, 6 H, aryl-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (50.3 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = 23.2$ ($^i\text{Pr-CH}_3$), 23.4 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 26.6 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 26.9 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 28.4 ($^i\text{Pr-CH}$), 28.9 ($^i\text{Pr-CH}$), 50.6 (CHCH_2), 54.0 (CH_2CH_2), 73.0 (CHCH_2), 123.5 (aryl-CH), 124.4 (aryl-CH), 124.8 (aryl-CH), 125.1 (aryl-CH), 129.1 (aryl-CH), 138.4 (aryl-C), 146.7 (aryl-C), 147.0 (aryl-C), 148.0 (aryl-C), 232.4(NCN).

Darstellung von $[\text{Ni}(\text{Mes}_2\text{Im})(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CHPh})_2] \text{E}^{[67]}$

Zu einer Suspension von 200 mg $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ (727 μmol) in 5 ml THF werden 606 mg Styrol (669 μl , 5.82 mmol) bei Raumtemperatur zugegeben. Die erhaltene orangefarbene

Suspension wird 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird eine Lösung von 223 mg 1,3-Dimesityl-imidazolin-2-yliden (727 μmol) in 5 ml THF zugetropft, das Reaktionsgemisch 16 h bei Raumtemperatur gerührt und über Celite filtriert. Alle flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 5 ml *n*-Hexan suspendiert. Das Rohprodukt wird filtriert, zweimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 309 mg (538 μmol , 74 %) eines orangefarbenen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): δ = 2.00 (s, 6 H, CH_3), 2.08 (s, 6 H, CH_3), 2.20 (s, 6 H, CH_3), 2.68–2.82 (m, 4 H, CH_2), 3.31 (dd, 2 H, $\text{cis-}^3J_{\text{HH}} = 9.8$ Hz, $\text{trans-}^3J_{\text{HH}} = 12.0$ Hz, CHCH_2), 6.27 (m, 2 H, CHCH), 6.40–6.54 (m, 4 H, aryl-CH), 6.75 (s, 2 H, aryl-CH), 6.82 (s, 2 H, aryl-CH), 6.97–7.10 (m, 6 H, aryl-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (50.3 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = 18.3 (CH_3), 18.5 (CH_3), 21.1 (CH_3), 49.2 (CH_2), 72.6 (CHCH_2), 122.8 (CHCH), 122.8 (aryl-CH), 123.3 (aryl-CH), 124.4 (aryl-CH), 127.8 (aryl-CH), 128.3 (aryl-CH), 129.5 (aryl-CH), 129.6 (aryl-CH), 135.6 (aryl-C), 136.2 (aryl-C), 137.8 (aryl-C), 138.5 (aryl-C), 147.3 (aryl-C), 202.6 (NCN).

4.2.1.3 Darstellung von Cyclopropanderivaten

Darstellung von 1-Cyclopropylvinylbenzol^[179, 632]

Eine Lösung von 1.00 g Methyl-triphenylphosphonium-iodid (2.47 mmol) in 20 ml THF wird auf -78 °C abgekühlt. Anschließend werden 1.54 ml einer 1.6 molaren Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (2.47 mmol) langsam zugetropft und die erhaltene Lösung weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach vollständiger Deprotonierung des Phosphoniumsalzes werden 361 mg Cyclopropylphenylketon (343 µl, 2.47 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt. Nach Zugabe von 50 ml destilliertem Wasser wird die wässrige Phase dreimal mit je 20 ml Diethylether extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen werden einmal mit 30 ml gesättigter Natriumchloridlösung extrahiert und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel werden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Hexan) gereinigt.

Ausbeute: 260 mg (1.80 mmol, 73 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 0.46–0.51 (m, 2 H, CH₂), 0.52–0.60 (m, 2 H, CH₂), 1.43–1.51 (m, 1 H, CH), 4.88 (dd, 1 H, ²J_{HH} = 1.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, *cis*-PhCCH₂), 5.26 (d, 1 H, ²J_{HH} = 1.2 Hz, *trans*-PhCCH₂), 7.10–7.15 (m, 1 H, aryl-C_{para}H), 7.17–7.22 (m, 2 H, aryl-CH), 7.54–7.58 (m, 2 H, aryl-CH).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 6.9 (CH₂), 16.1 (CH), 109.2 (CCH₂), 126.6 (aryl-CH), 127.8 (CCH₂), 128.5 (aryl-CH), 142.1 (aryl-CH), 149.8 (aryl-C_{ipso}).

Darstellung von Diphenylmethylen cyclopropan^[179, 632]

Zu einer Suspension von 48.0 mg Natriumhydrid (2.00 mmol) und 767 mg Cyclopropyl-triphenylphosphonium-bromid (2.00 mmol) in 10 ml THF wird eine Lösung von 281 mg Benzophenon (1.54 mmol) und 49.7 mg Tris[2-(2-methoxyethoxy)ethyl]amin (49.2 µl, 10 mol-%) in 10 ml THF langsam zugetropft und die erhaltene Suspension 16 h auf 65 °C erhitzt. Nach Zugabe von 20 ml destilliertem Wasser wird die wässrige Phase dreimal mit je 20 ml Diethylether extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen werden einmal

mit 30 ml gesättigter Natriumchlorid Lösung extrahiert und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel werden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Hexan) gereinigt.

Ausbeute: 149 mg (722 μmol , 47 %) eines farblosen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): δ = 1.09 (s, 4 H, CH_2), 7.10–7.15 (m, 2 H, aryl- C_{para}H), 7.18–7.25 (m, 4 H, aryl- CH), 7.48–7.54 (m, 4 H, aryl- CH).

Darstellung von [Cyclopropyl(cyclopropyliden)methyl]benzol^[179, 632]

Eine Lösung von 767 mg Cyclopropyl-triphenylphosphonium-bromid (2.00 mmol) in 20 ml THF wird auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Anschließend werden 1.13 ml einer 1.8 molaren Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (2.00 mmol) langsam zugetropft und die erhaltene Lösung weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach vollständiger Deprotonierung des Phosphoniumsalzes werden 292 mg Cyclopropyl-phenylketon (277 μl , 2.00 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt. Nach Zugabe von 30 ml destilliertem Wasser wird die wässrige Phase dreimal mit je 20 ml Diethylether extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen werden einmal mit 30 ml gesättigter Natriumchlorid Lösung extrahiert und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel werden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Hexan) gereinigt.

Ausbeute: 211 mg (1.24 mmol, 62 %) einer farblosen Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): δ = 0.64–0.74 (m, 4 H, CH_2), 0.92–1.02 (m, 4 H, CH_2), 1.63–1.73 (m, 1 H, CH), 7.14–7.20 (m, 1 H, aryl- C_{para}H), 7.27–7.34 (m, 2 H, aryl- CH), 7.83–7.88 (m, 2 H, aryl- CH).

4.2.2 Modifizierte Synthesevorschriften

Darstellung von Cyclohexylsilan

Zu einer Suspension von 5.23 g Lithiumaluminiumhydrid (138 mmol) in 100 ml Diethylether wird bei Raumtemperatur ein Lösung von 10.0 g Cyclohexyltrichlorsilan (8.12 ml, 46.0 mmol) in 100 ml Diethylether langsam zugetropft, wobei das Reaktionsgemisch zu Sieden beginnt. Nach vollendeter Zugabe wird die Suspension eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden vorsichtig 200 ml Wasser und 200 ml 6 molare Salzsäure zugetropft um sämtliche Aluminiumchloride zu neutralisieren. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 150 ml Diethylether extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen werden einmal mit 300 ml Wasser extrahiert, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Das Rohprodukt wird bei Normaldruck fraktionierend destilliert (Sdp.: 110 °C).

Ausbeute: 4.40 g (38.5 mmol, 84 %) einer farblosen Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 0.62\text{--}0.93$ (m, 1 H, SiCH), $0.98\text{--}1.31$ (m, 5 H, CH_2), $1.40\text{--}1.76$ (m, 5 H, CH_2), 3.56 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 3.0$ Hz, $^1J_{\text{SiH}} = 190.3$ Hz, SiH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (50.3 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 19.1$ (CH), 26.7 (CH_2), 27.9 (CH_2), 30.3 (CH_2).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (39.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = -52.6$ (Si).

Darstellung von Phenylsilan

Zu einer Suspension von 10.0 g Lithiumaluminiumhydrid (264 mmol) in 150 ml Diethylether wird bei Raumtemperatur ein Lösung von 18.6 g Phenyltrichlorsilan (14.1 ml, 87.8 mmol) in 100 ml Diethylether langsam zugetropft, wobei das Reaktionsgemisch zu Sieden beginnt. Nach vollendeter Zugabe wird die Suspension weitere 4 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden vorsichtig 150 ml Wasser und 100 ml 6 molare Salzsäure zugetropft um sämtliche Aluminiumchloride zu neutralisieren (**Achtung!!!** In Abwesenheit von Diethylether katalysiert $\text{AlCl}_x\text{H}_{3-x}$ die Umlagerung von Phenylsilanen zu SiH_4 . Vor der Isolierung der Reinsubstanz müssen sämtliche Aluminiumchloride neutralisiert werden.).^{[633-}

^{635]} Die wässrige Phase wird dreimal mit je 150 ml Diethylether extrahiert. Die gesammelten

organischen Phasen werden einmal mit 300 ml Wasser extrahiert, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Das Rohprodukt wird bei Normaldruck fraktionierend destilliert (Sdp.: 120 °C).

Ausbeute: 8.27 g (76.4 mmol, 87 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 4.23$ (s, 3 H, $^1J_{\text{SiH}} = 200.0$ Hz, SiH₃), 7.02–7.13 (m, 3 H, aryl-CH), 7.35–7.42 (m, 2 H, aryl-CH).

¹³C{¹H}-NMR (50.3 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 128.2$ (aryl-C), 128.4 (aryl-C), 130.1 (aryl-C), 136.1 (aryl-C).

²⁹Si{¹H}-NMR (39.8 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = -60.2$ (Si).

Darstellung von Diphenylsilan

Zu einer Suspension von 7.70 g Lithiumaluminiumhydrid (203 mmol) in 150 ml Diethylether wird bei Raumtemperatur ein Lösung von 89.9 g Diphenyldichlorsilan (74.5 ml, 355 mmol) in 100 ml Diethylether langsam zugetropft, wobei das Reaktionsgemisch zu Sieden beginnt. Nach vollendeter Zugabe wird die Suspension weitere 4 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden vorsichtig 150 ml Wasser und 100 ml 6 molare Salzsäure zugetropft um sämtliche Aluminiumchloride zu neutralisieren (**Achtung!!!** In Abwesenheit von Diethylether katalysiert AlCl_xH_{3-x} die Umlagerung von Phenylsilanen zu SiH₄. Vor der Isolierung der Reinsubstanz müssen sämtliche Aluminiumchloride neutralisiert werden.).^[633-635] Die wässrige Phase wird dreimal mit je 150 ml Diethylether extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen werden einmal mit 300 ml Wasser extrahiert, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Das Rohprodukt wird unter vermindertem Druck fraktionierend destilliert (Sdp.: 95–97 °C, 17 mbar).

Ausbeute: 53.6 g (291 mmol, 82 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 5.07$ (s, 2 H, $^1J_{\text{SiH}} = 198.3$ Hz, SiH₂), 7.02–7.19 (m, 6 H, aryl-CH), 7.43–7.54 (m, 4 H, aryl-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.3 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 128.5$ (aryl-C), 130.1 (aryl-C), 131.7 (aryl-C), 136.1 (aryl-C).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (39.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = -33.7$ (Si).

Darstellung von Diphenyldideuterosilan

Zu einer Suspension von 3.00 g Lithiumaluminiumdeuterid (71.1 mmol) in 20 ml Diethylether wird bei Raumtemperatur ein Lösung von 9.01 g Diphenyldichlorsilan (7.48 ml, 35.6 mmol) in 20 ml Diethylether langsam zugetropft, wobei das Reaktionsgemisch das Sieden beginnt. Nach vollendeter Zugabe wird die Suspension weitere 4 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden vorsichtig 30 ml deuteriertes Wasser zugetropft und das erhaltene Reaktionsgemisch eine Stunde refluxiert, um sämtliche Aluminiumchloride zu neutralisieren (**Achtung!!!** In Abwesenheit von Diethylether katalysiert $\text{AlCl}_x\text{H}_{3-x}$ die Umlagerung von Phenylsilanen zu SiH_4 . Vor der Isolierung der Reinsubstanz müssen sämtliche Aluminiumchloride neutralisiert werden.).^[633-635] Die wässrige Phase wird dreimal mit je 20 ml Diethylether extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen werden einmal mit 30 ml deuteriertem Wasser extrahiert, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Das Rohprodukt wird unter vermindertem Druck fraktionierend destilliert (Sdp.: 95–97 °C, 17 mbar).

Ausbeute: 5.78 g (31.0 mmol, 87 %) einer farblosen Flüssigkeit.

^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 7.08$ –7.15 (m, 6 H, aryl-CH), 7.48–7.51 (m, 4 H, aryl-CH).

^2D -NMR (76.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 5.09$ (s, 2 D, $^1J_{\text{SiD}} = 30.2$ Hz, SiD_2)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 128.5$ (aryl-C), 130.1 (aryl-C), 131.7 (aryl-C), 136.1 (aryl-C).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (79.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = -34.1$ (quint, $^1J_{\text{SiD}} = 30.2$ Hz, Si).

Darstellung von Dimesitylsilan

Zu einer Lösung von 7.53 g Trichlorsilan (5.64 ml, 55.0 mmol) in 100 ml THF wird bei Raumtemperatur eine frisch hergestellte Mesitylmagnesiumbromid-Lösung (hergestellt aus 2.67 g Magnesium (110 mmol) und 22.0 g Mesitylbromid (16.9 ml, 110 mmol) in 60 ml THF) langsam zugetropft und die erhaltene Lösung 96 h refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Suspension mit 100 ml Diethylether verdünnt. Anschließend werden 2.09 g Lithiumaluminiumhydrid (55.0 mmol) zugegeben und die Suspension 4 h zum Sieden erhitzt. Nach vorsichtiger Zugabe von 150 ml Wasser und 60 ml 6 molarer Salzsäure wird die wässrige Phase dreimal mit je 100 ml Diethylether extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen werden einmal mit 150 ml Wasser extrahiert, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und die Lösemittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus *n*-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 11.6 g (43.2 mmol, 79 %) eines farblosen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 2.10$ (s, 6 H, aryl- $\text{C}_{para}\text{CH}_3$), 2.37 (s, 12 H, aryl- $\text{C}_{ortho}\text{CH}_3$), 5.29 (s, 2 H, $^1J_{\text{SiH}} = 195.2$ Hz, SiH_2), 6.72 (s, 4 H, aryl- C_{meta}H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 21.2$ (aryl- $\text{C}_{para}\text{CH}_3$), 23.6 (aryl- $\text{C}_{ortho}\text{CH}_3$), 128.4 (aryl- C_{meta}H), 129.1 (aryl- C_{ipso}), 139.5 (aryl- $\text{C}_{para}\text{CH}_3$), 144.9 (aryl- $\text{C}_{ortho}\text{CH}_3$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (39.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = -62.1$ (Si).

Darstellung von Phenylphosphan

Zu einer Suspension von 10.0 g Lithiumaluminiumhydrid (264 mmol) in 200 ml Diethylether wird bei Raumtemperatur ein Lösung von 23.6 g Phenyldichlorphosphan (17.9 ml, 132 mmol) in 50 ml Diethylether langsam zugetropft, wobei das Reaktionsgemisch das Sieden beginnt. Nach vollendeter Zugabe wird die Suspension weitere 4 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden vorsichtig 200 ml einer 2.0 molaren Ammoniaklösung zugetropft und die wässrige Phase wird dreimal mit je 100 ml Diethylether extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen werden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und

das Lösungsmittel destillativ entfernt. Das Rohprodukt wird unter vermindertem Druck fraktionierend destilliert (Sdp.: 60 °C, 18.7 mbar).

Ausbeute: 12.1 g (110 mmol, 83 %) einer farblosen Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): 3.82 (d, 2 H, $^1J_{\text{PH}} = 199.3$ Hz, PH_2), 6.90–7.04 (m, 3 H, aryl-CH), 7.19–7.32 (m, 2 H, aryl-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (50.3 MHz, C_6D_6 , 296 K): 128.2 (aryl- $\text{C}_{\text{para}}\text{H}$), 128.6 (d, $^3J_{\text{CP}} = 6.0$ Hz, aryl- $\text{C}_{\text{meta}}\text{H}$), 128.9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 7.9$ Hz, aryl- $\text{C}_{\text{ortho}}\text{H}$), 135.0 (d, $^1J_{\text{CP}} = 15.4$ Hz, aryl- C_{ipso}).

$^{31}\text{P-NMR}$ (39.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = -123.6$ (tt, $^1J_{\text{PH}} = 199.3$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 7.3$ Hz, P).

Darstellung von Mesitylphosphan

Zu einer Lösung von 55.1 g Phosphortrichlorid (35.0 ml, 401 mmol) in 100 ml THF wird bei -40 °C Innentemperatur innerhalb von 4.5 h ein Liter einer 0.52 molaren Lösung von Mesitylmagnesiumbromid in THF (hergestellt aus 103 g Mesitylbromid (79.5 ml, 520 mmol) und 12.6 g Magnesium (520 mmol) in 250 ml Tetrahydrofuran) langsam zugetropft. Nach vollendeter Zugabe wird mittels $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektroskopie das Reaktionsgemisch analysiert (**Achtung!!!** Vor Zugabe von Lithiumaluminiumhydrid muss sichergestellt werden, dass kein Phosphortrichlorid mehr vorhanden ist. Eventuell entstehendes Phosphan muss über Natriumhypochlorit-Waschflaschen neutralisiert werden). Anschließend werden bei -10 °C Innentemperatur 16.8 g Lithiumaluminiumhydrid (443 mmol) portionsweise zugegeben. Nach vollständiger Reduktion werden bei -10 °C Innentemperatur vorsichtig 600 ml einer 2.0 molaren Ammoniaklösung zugetropft und die wässrige Phase wird zweimal mit je 300 ml Diethylether extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen werden zunächst über Kaliumhydroxid vorgetrocknet, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel destillativ entfernt. Aus dem erhaltenen Produktgemisch wird Mesitylphosphan im Hochvakuum auskondensiert und unter vermindertem Druck fraktionierend destilliert (Sdp.: 91 °C, 1.70 mbar). Aus den Kondensations- und Destillationsrückständen wird entstandenes Dimesitylphosphan bei -9 °C aus *n*-Hexan auskristallisiert.

Mesitylphosphan:

Ausbeute: 34.7 g (228 mmol, 57 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆, 296 K): 2.09 (s, 3 H, aryl-C_{para}CH₃), 2.21 (d, 6 H, ⁴J_{PH} = 1.3 Hz, aryl-C_{ortho}CH₃), 3.61 (d, ¹J_{PH} = 204.3 Hz, PH₂), 6.71 (d, 2 H, ⁴J_{PH} = 1.3 Hz, aryl-C_{meta}H).

³¹P-NMR (39.8 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = -156.0 (t, ¹J_{PH} = 204.3 Hz, P).

Dimesitylphosphan:

Ausbeute: 20.1 g (74.3 mmol, 19%) eines farblosen Feststoffes.

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆, 296 K): 2.08 (s, 6 H, aryl-C_{para}CH₃), 2.21 (s, 12 H, aryl-C_{ortho}CH₃), 5.32 (d, ¹J_{PH} = 227.6 Hz, PH), 6.69 (d, 4 H, ⁴J_{PH} = 1.6 Hz, aryl-C_{meta}H).

³¹P-NMR (39.8 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = -156.0 (d, ¹J_{PH} = 227.6 Hz, P).

Darstellung von *para*-Tolylphosphan

Zu einer Lösung von 63.5 g Triphenylphosphit (53.6 ml, 205 mmol) in 50 ml Diethylether werden bei -20 °C Innentemperatur innerhalb von 3 Stunden 200 ml einer 1.15 molaren Lösung von *para*-Tolylmagnesiumbromid in Diethylether (hergestellt aus 39.2 g *para*-Tolylbromid (28.2 ml, 229 mmol) und 5.57 g Magnesium (229 mmol) in 100 ml Diethylether) langsam zugetropft. Nach vollendeter Zugabe wird mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie das Reaktionsgemisch analysiert (**Achtung!!!** Vor Zugabe von Lithiumaluminiumhydrid muss sichergestellt werden, dass kein Triphenylphosphit mehr vorhanden ist. Eventuell entstehendes Phosphan muss über Natriumhypochlorit-Waschflaschen neutralisiert werden). Anschließend werden bei Raumtemperatur 10.0 g Lithiumaluminiumhydrid (264 mmol) portionsweise zugegeben. Nach vollständiger Reduktion werden bei -10 °C Innentemperatur vorsichtig 200 ml 2.0 molare Salzsäure zugetropft und die wässrige Phase wird zweimal mit je 100 ml Diethylether extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen werden zehnmal mit je 50 ml gesättigter Kaliumhydroxidlösung extrahiert, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und

anschließend das Lösungsmittel destillativ entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird bei 100 °C im Hochvakuum umkondensiert.

Ausbeute: 9.80 g (97.0 mmol, 39 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆, 296 K): 2.02 (s, 3 H, CH₃), 3.88 (d, 2 H, ¹J_{PH} = 198.6 Hz, PH₂), 6.78–6.87 (m, 2 H, aryl-CH), 7.19–7.31 (m, 2 H, aryl-CH).

¹³C{¹H}-NMR (50.3 MHz, C₆D₆, 296 K): 21.1 (CH₃), 138.1 (aryl-C_{para}CH₃), 129.5 (d, ³J_{CP} = 6.0 Hz, aryl-C_{meta}H), 131.3 (d, ¹J_{CP} = 25.6 Hz, aryl-C_{ipso}), 135.3 (d, ²J_{CP} = 16.2 Hz, aryl-C_{ortho}H).

³¹P-NMR (39.8 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = -125.3 (tt, ¹J_{PH} = 198.6 Hz, ³J_{PH} = 7.3 Hz, P).

Darstellung von Diphenylphosphan

Zu einer Lösung von 12.4 g Natrium (540 mmol) in ca. 800 ml flüssigem Ammoniak werden bei -78 °C 70.8 g Triphenylphosphan (270 mmol) portionsweise zugegeben. Nach vollendeter Zugabe wird die orangefarbene Lösung weitere 2 h bei -78 °C gerührt. Anschließend werden 100 ml Diethylether und 28.9 g Ammoniumchlorid (540 mmol) portionsweise zugegeben. Nach Abdampfen des Ammoniaks bei Raumtemperatur werden 100 ml entgastes Wasser zugegeben. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, das Lösemittel destillativ entfernt und das erhaltene Rohprodukt fraktionierend destilliert (Sdp.: 82-89 °C, 5·10⁻² mbar).

Ausbeute: 41.2 g (221 mmol, 83 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 5.2 (d, 1 H, ¹J_{PH} = 215.5 Hz, PH), 7.00–7.36 (m, 10 H, aryl-CH).

³¹P-NMR (162.0 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = -40.7 (dm, ¹J_{PH} = 215.5 Hz, P).

Darstellung von Di-tert-butylphosphan

Darstellung von Di-tert-butylchlorphosphan: Zu einer Lösung von 36.7 g Phosphortrichlorid (23.3 ml, 267 mmol) in 130 ml Diethylether werden bei 0 °C 500 ml einer 1.12 molaren Lösung von tert-Butylmagnesiumchlorid in Diethylether (hergestellt aus 92.5 g tert-Butylchlorid (109 ml, 1.00 mol) und 24.0 g Magnesium (229 mmol) in 400 ml Diethylether) langsam zugetropft. Anschließend wird die erhaltene Suspension 3 h zum Sieden erhitzt. Die entstandenen Salze werden filtriert und sechsmal mit je 100 ml Diethylether gewaschen. Das Lösungsmittel wird destillativ entfernt und das erhaltene Rohprodukt fraktionierend destilliert. (98–102 °C, 53.3 mbar)

Ausbeute: 25.3 g (140 mmol, 55 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 1.08$ (d, 18 H, $^3J_{\text{PH}} = 12.0$ Hz, CH₃).

³¹P-NMR (162.0 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 146.2$ (m, $^3J_{\text{PH}} = 12.0$ Hz, P).

Darstellung von Di-tert-butyl-phosphan: Zu einer Lösung von 25.3 g Chloro-di-tert-butyl-phosphan (140 mmol) in 500 ml Diethylether werden bei 0 °C 6.38 g Lithiumaluminiumhydrid (168 mmol) zugegeben und die erhaltene Suspension vier Stunden zum Sieden erhitzt. Anschließend wurden 15 ml Methanol und 15 ml einer gesättigten Ammoniumchloridlösung zugegeben um überschüssiges Lithiumaluminiumhydrid zu neutralisieren. Die Suspension wird mit 6 molarer Salzsäure auf einen pH-Wert von pH = 3 eingestellt. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 150 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, das Lösemittel destillativ entfernt und das erhaltene Rohprodukt fraktionierend destilliert (Sdp.: 88-89 °C, 133 mbar).

Ausbeute: 19.7 g (96 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 1.16$ (d, 18 H, $^3J_{\text{PH}} = 11.4$ Hz, ^tBu-CH₃); 3.14 (d, 1 H, $^1J_{\text{PH}} = 199.0$ Hz, PH).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 296 K): = 31.7 (d, $^2J_{\text{CP}} = 13.2$ Hz, ^tBu-CH₃); 65.9 (s, ^tBu-CCH₃).

³¹P-NMR (162.0 MHz, C₆D₆, 296 K): = 19.6 (dm, $^1J_{\text{HP}} = 199.0$ Hz, $^3J_{\text{HP}} = 11.4$ Hz, P).

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

4.3.1 Experimente zur stöchiometrischen C-C-Bindungsaktivierung Cyclopropyl-substituierter Olefine und Nitrile

Darstellung von $[\text{Ni}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Ph})(\text{cyclo-C}_3\text{H}_5)\}]$ 1

Eine Suspension von 123 mg $[\text{Ni}_2(\textit{i}\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** (174 μmol) in 8 ml Toluol wird auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Anschließend werden 50.0 mg 1-Cyclopropylvinylbenzol (50.0 μl , 347 μmol) zugegeben und die erhaltene orangefarbene Lösung über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 10 ml *n*-Hexan suspendiert. Das erhaltene Produkt wird filtriert, zweimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung können durch Abkühlen einer gesättigten Toluollösung auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ nach mehreren Wochen erhalten werden.

Ausbeute: 82 mg (162 μmol , 47 %) eines roten Feststoffes.

Elementaranalyse für $\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{Ni}$ (507.38): gefunden (berechnet) C 67.04 (68.65), H 8.86 (8.74), N 10.75 (11.04).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 702 (m), 714 (w), 757 (w), 844 (w, aryl- $\delta_{\text{C-H,oop}}$), 878 (w), 991 (w), 1011 (w, aryl- $\delta_{\text{C-H,ip}}$), 1131 (w), 1213 (vs, NHC- $\gamma_{\text{C-H,oop}}$), 1271 (m), 1302 (w), 1368 (m), 1396 (m), 1412 (m), 1412 (m), 1437 (w), 1458 (m), 1465 (w), 1472 (w), 1486 (w), 1665 (w), 2872 (w, $\nu_{\text{C-H,str}}$), 2931 (w, $\nu_{\text{C-H,str}}$), 2969 (s, $\nu_{\text{C-H,str}}$), 3053 (w, $\nu_{\text{C-H,str}}$), 3138 (w, aryl- $\nu_{\text{C-H,str}}$).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): δ = 0.26–0.33 (m, 1 H, CH_2), 0.57–0.66 (m, 1 H, CH_2), 0.74–0.82 (m, 1 H, CH_2), 0.78 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7\text{ Hz}$, $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 0.86–0.95 (m, 1 H, CH_2), 0.99 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7\text{ Hz}$, $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 1.11 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7\text{ Hz}$, $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 1.20 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7\text{ Hz}$, $\textit{i}\text{Pr-CH}_3$), 1.53–1.61 (m, 1 H, CHCCH_2), 2.05 (d, 1 H, $^2J_{\text{HH}} = 4.2\text{ Hz}$, CCH_2), 2.14 (d, 1 H, $^2J_{\text{HH}} = 4.2\text{ Hz}$, CCH_2), 5.02 (sept_{br}, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7\text{ Hz}$, $\textit{i}\text{Pr-CH}$), 5.51 (sept, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7\text{ Hz}$, $\textit{i}\text{Pr-CH}$), 6.34 (s, 2 H, CHCH), 6.41 (s, 2 H, CHCH), 6.98–7.03 (m, 1 H, aryl- $\text{C}_{\text{para}}\text{H}$), 7.26–7.32 (m, 2 H, aryl- $\text{C}_{\text{ortho}}\text{H}$), 7.84–7.88 (m, 2 H, aryl- $\text{C}_{\text{meta}}\text{H}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6 , 296 K): δ = 6.2 (CH_2), 6.6 (CH_2), 17.8 (CHCCH_2), 23.1 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 23.4 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 23.8 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 24.1 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 33.2 (CCH_2), 50.5 ($^i\text{Pr-CH}$), 51.1 ($^i\text{Pr-CH}$), 56.9 (CCH_2), 115.0 (CHCH), 115.1 (CHCH), 119.0 (aryl- C_{para}H), 123.5 (aryl- C_{meta}H), 127.7 (aryl- C_{ortho}H), 156.5 (aryl- C_{ipso}), 198.9 (NCN), 200.5 (NCN).

Darstellung von $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-cyclo-C}_2\text{H}_4\text{C}=\text{CPh}_2)] \mathbf{2}$

Eine Suspension von 206 mg $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})] \mathbf{A}$ (247 μmol) in 10 ml Toluol wird auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Anschließend werden 102 mg Diphenylmethylen cyclopropan (494 μmol) zugegeben und die erhaltene rote Lösung über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 10 ml *n*-Hexan suspendiert. Das erhaltene Produkt wird filtriert, zweimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung können durch Abkühlen einer gesättigten Toluollösung auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ nach mehreren Wochen erhalten werden.

Ausbeute: 82 mg (162 μmol , 47 %) eines roten Feststoffes.

Elementaranalyse für $\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{Ni}$ (569.45): gefunden (berechnet) C 68.62 (71.71), H 8.25 (8.14), N 9.55 (9.84).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 707 (m), 748 (w), 760 (w, aryl- $\delta_{=C-H,oop}$), 994 (w), 1014 (w, aryl- $\delta_{=C-H,ip}$), 1100 (w), 1131 (w), 1174 (w), 1189 (w), 1214 (vs, NHC- $\gamma_{=C-H,oop}$), 1255 (vw), 1277 (m), 1288 (m), 1367 (m), 1289 (m), 1401 (m), 1414 (m), 1437 (w), 1457 (m), 1472 (w), 1484 (m), 1527 (w), 1583 (w), 1665 (w), 2872 (w, $\nu_{-C-H,str}$), 2934 (w, $\nu_{-C-H,str}$), 2976 (s, $\nu_{-C-H,str}$), 3049 (w, $\nu_{-C-H,str}$).

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): δ = 0.78–1.35 (m_{br} , 12 H, $^i\text{Pr-CH}_3$), 0.85 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 0.96 (m, 2 H, CH_2), 1.20 (m, 2 H, CH_2), 5.27 (sept, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$), 5.53 (sept, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$), 6.32 (s, 4 H, CHCH), 6.95–7.02 (m, 2 H, aryl- C_{para}H), 7.19–7.25 (m, 4 H, aryl- C_{ortho}H), 7.92–7.97 (m, 4 H, aryl- C_{meta}H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6 , 296 K): δ = 12.3 (CH_2), 23.4 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 39.5 ($\text{C}(\text{CH}_2)_2$), 50.9 ($^i\text{Pr-CH}$), 50.9 ($^i\text{Pr-CH}$), 53.9 ($(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}$), 115.4 (CHCH), 115.5 (CHCH), 120.5 (aryl- C_{para}H), 127.3 (aryl- C_{meta}H), 128.5 (aryl- C_{ortho}H), 152.1 (aryl- C_{ipso}), 195.9 (NCN), 198.4 (NCN).

4.3.2 Experimente zur stöchiometrischen C-C-Bindungsaktivierung Cyclopropyl- und Cyclobutyl-substituierter Carbonylverbindungen

Darstellung von $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-CH}_3\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{H}\}] \mathbf{3}$

Eine Suspension von 100 mg $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})] \mathbf{A}$ (120 μmol) in 7 ml Toluol wird auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Anschließend werden 16.8 mg Cyclopropancarboxaldehyd (17.9 μl , 240 μmol) zugegeben und die erhaltene orangefarbene Suspension über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 10 ml *n*-Hexan suspendiert. Das erhaltene Produkt wird filtriert, zweimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung können durch Abkühlen einer gesättigten Toluollösung auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ nach mehreren Wochen erhalten werden.

Ausbeute: 86 mg (199 μmol , 83 %) eines orangefarbenen Feststoffes.

Elementaranalyse für $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{NiO}$ (433.26): gefunden (berechnet) C 60.69 (60.99), H 8.65 (8.84), N 12.96 (12.93).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 721 (m), 729 (w), 777 (w), 940 (w), 1078 (s), 1081 (m), 1132 (m), 1174 (m), 1214 (vs, NHC- γ -C-H,*oop*), 1270 (w), 1287 (m), 1301 (m), 1343 (m), 1368 (m), 1389 (m), 1403 (s), 1415 (m), 1437 (w), 1460 (w), 1519 (s), 1524 (s), 1545 (w), 1550 (w), 1554 (w), 1560 (w), 1570 (w), 1576 (w), 1617 (w), 1624 (w), 1628 (w), 2746 (w, *v*-C-H,*str*), 2876 (w, *v*-C-H,*str*), 2933 (m, *v*-C-H,*str*), 2969 (s, *v*-C-H,*str*), 3073 (m, *v*-C-H,*str*), 3114 (w, *v*-C-H,*str*).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): δ = 0.37–1.61 (27 H, $^i\text{Pr-CH}_3$, CH_3), 2.13–4.02 (2 H, CH), 4.66–5.66 (4 H, $^i\text{Pr-CH}$), 6.24–6.54 (4 H, CHCH), 9.14–9.37 (1 H, C(O)H).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6 , 330 K): δ = 1.02 (s_{br} , 12 H, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.22 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.29–1.30 (m, 9 H, $^i\text{Pr-CH}_3$, CH_3), 2.50–3.22 (s_{br} , 1 H, CH), 3.62 (s_{br} , 1 H, CH), 5.46 (s_{br} , 4 H, $^i\text{Pr-CH}$), 6.43 (s, 4 H, CHCH), 9.20 (m, 1 H, C(O)H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6 , 296 K) δ = 19.4 (CH_3), 23.3 (s_{br} , $^i\text{Pr-CH}_3$), 36.4 (CH), 51.4 (s_{br} , $^i\text{Pr-CH}$), 72.4 (CH), 115.6 (s_{br} , CHCH), 164.5 (C=O), 196.6 (NCN), 197.7 (NCN).

Darstellung von $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-CH}_3\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3\}]$ 4

Eine Suspension von 200 mg $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** (240 μmol) in 10 ml Toluol wird auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Anschließend werden 40.4 mg Cyclopropylmethylketon (45.0 μl , 480 μmol) zugegeben und die erhaltene orangefarbene Suspension über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 10 ml *n*-Hexan suspendiert. Das erhaltene Produkt wird filtriert, zweimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung können durch Abkühlen einer gesättigten siedenden Lösung der Substanz in einem 1:1 Gemisch Toluol:Hexan auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden.

Ausbeute: 159 mg (355 μmol , 74 %) eines orangefarbenen Feststoffes.

Elementaranalyse für $\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{NiO}$ (447.28): gefunden (berechnet) C 60.96 (61.76), H 8.75 (9.01), N 12.45 (12.53).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 717$ (m), 727 (w), 765 (w), 801 (w), 844 (w), 880 (vw), 921 (vw), 1015 (s), 1078 (vs), 1168 (s), 1214 (vs, NHC- γ -C-H,*oop*), 1281 (m), 1302 (w), 1344 (w), 1368 (m), 1389 (m), 1401 (m), 1414 (m), 1437(w), 1465 (w), 1472 (w), 1476 (w), 1514 (m), 1512 (m), 1525 (w), 1560 (w), 1576 (vw), 1617 (vw), 1623 (vw), 1668 (w), 2846 (w), 2873 (w), 2932 (m), 2966 (s, *v*-C-H,*str*), 3072 (w, *v*-C-H,*str*), 3109 (w, *v*-C-H,*str*), 3304 (vw, *v*-C-H,*str*).

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 0.74$ (*s*_{br}, 6 H, ${}^i\text{Pr-CH}_3$), 0.98–1.56 (*s*_{br}, 18 H, ${}^i\text{Pr-CH}_3$), 1.40 (d, 3 H, ${}^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, CH_3), 1.84 (*s*_{br}, 3 H, $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), 2.89 (*s*_{br}, 1 H, CH), 3.61 (d, 1 H, ${}^3J_{\text{HH}} = 9.3$ Hz, CH), 5.06 (*s*_{br}, 1 H, ${}^i\text{Pr-CH}$), 5.52 (*s*_{br}, 2 H, ${}^i\text{Pr-CH}$), 6.08–6.66 (*s*_{br}, 1 H, ${}^i\text{Pr-CH}$), 6.39 (s, 4 H, CHCH).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6 , 330 K): $\delta = 0.85$ –1.19 (*s*_{br}, 12 H, ${}^i\text{Pr-CH}_3$), 1.27 (d, 6 H, ${}^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, ${}^i\text{Pr-CH}_3$), 1.31 (*s*_{br}, 6 H, ${}^i\text{Pr-CH}_3$), 1.33 (d, 3 H, ${}^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, CH_3), 1.82 (s, 3 H, $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), 2.78 (*s*_{br}, 1 H, CH), 3.54 (d, 1 H, ${}^3J_{\text{HH}} = 9.3$ Hz, CH), 4.51–6.74 (*s*_{br}, 2 H, ${}^i\text{Pr-CH}$), 5.53 (*s*_{br}, 2 H, ${}^i\text{Pr-CH}$), 6.45 (s, 2 H, CHCH), 6.47 (*s*_{br}, 2 H, CHCH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 19.5$ (CH_3), 22.5–24.1 (*s*_{br}, ${}^i\text{Pr-CH}_3$), 25.1 (${}^i\text{Pr-CH}_3$), 28.8 (CH_3), 34.8 (CH), 51.0 (*s*_{br}, ${}^i\text{Pr-CH}$), 51.4 (*s*_{br}, ${}^i\text{Pr-CH}$), 65.9 (CH), 114.7–116.2 (*s*_{br}, CHCH), 183.3 (C=O), 198.6 (NCN), 198.8 (NCN).

Darstellung von $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-CH}_3\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{-cyclo-C}_3\text{H}_5\}]$ 5

Eine Suspension von 200 mg $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** (240 μmol) in 10 ml Toluol wird auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Anschließend werden 52.9 mg Dicyclopropylketon (54.6 μl , 480 μmol) zugegeben und die erhaltene orangefarbene Suspension über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 10 ml *n*-Hexan suspendiert. Das erhaltene Produkt wird filtriert, zweimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung können durch Abkühlen einer gesättigten Toluollösung auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ nach mehreren Wochen erhalten werden.

Ausbeute: 154 mg (326 μmol , 68 %) eines orangefarbenen Feststoffes.

Elementaranalyse für $\text{C}_{25}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{NiO}$ (473.32): gefunden (berechnet) C 63.47 (63.44), H 8.75 (8.94), N 11.94 (11.84).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 706$ (m), 729 (w), 770 (w), 880 (w), 939 (w), 990 (w), 1017 (m), 1081 (w), 1119 (m), 1176 (m), 1218 (vs, NHC- $\gamma\text{-C-H}_{oop}$), 1287 (s), 1297 (m), 1368 (s), 1389 (s), 1403 (s), 1458 (m), 1476 (w), 1537 (m), 1544 (m), 1576 (w), 1617 (w), 1624 (w), 1658 (w), 2837 (w, $\nu\text{-C-H}_{str}$), 2872 (w, $\nu\text{-C-H}_{str}$), 2931 (s, $\nu\text{-C-H}_{str}$), 2971 (vs, $\nu\text{-C-H}_{str}$), 3067 (m, $\nu\text{-C-H}_{str}$).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 0.19$ (s_{br} , 1 H, CH_2), 0.49–0.59 (m, 1 H, CH_2), 0.73 (s_{br} , 6 H, ${}^i\text{Pr-CH}_3$), 1.03 (s_{br} , 1 H, CH_2), 1.10–1.34 (s_{br} , 12 H, ${}^i\text{Pr-CH}_3$), 1.27–1.34 (m, 1 H, CH_2), 1.35–1.52 (s_{br} , 6 H, ${}^i\text{Pr-CH}_3$), 1.40 (d, 3 H, ${}^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, CH_3), 1.70 (s_{br} , 1 H, $\text{cyclo-C}_2\text{H}_4\text{CH}$), 2.88 (s_{br} , 1 H, CH), 3.78 (d, 1 H, ${}^3J_{\text{HH}} = 9.3$ Hz, CH), 5.11 (s_{br} 1 H, ${}^i\text{Pr-CH}$), 5.22–5.95 (s_{br} 2 H, ${}^i\text{Pr-CH}$), 6.23 (s_{br} 1 H, ${}^i\text{Pr-CH}$), 6.32–6.54 (m, 4 H, CHCH).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6 , 330 K): $\delta = 0.20$ (s_{br} , 1 H, CH_2), 0.48–0.55 (m, 1 H, CH_2), 1.02 (s_{br} , 12 H, ${}^i\text{Pr-CH}_3$), 1.19–1.23 (m, 1 H, CH_2), 1.25 (d, 6 H, ${}^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, ${}^i\text{Pr-CH}_3$), 1.30 (d, 6 H, ${}^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, ${}^i\text{Pr-CH}_3$), 1.31–1.38 (m, 1 H, CH_2), 1.33–1.25 (d, 3 H, ${}^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, CH_3), 1.68 (m, 1 H, $\text{cyclo-C}_2\text{H}_4\text{CH}$), 2.81 (m, 1 H, CH), 3.71 (d, 1 H, ${}^3J_{\text{HH}} = 9.2$ Hz, CH), 5.49 (s_{br} 4 H, ${}^i\text{Pr-CH}$), 6.44 (s, 2 H, CHCH), 6.45 (s_{br} , 2 H, CHCH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 6.6$ (CH_2), 6.6 (CH_2), 19.6 (CH_3), 20.1 (cyclo- $\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}$), 22.6 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 23.0 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 23.3 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 23.5 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 34.1 (CH), 51.2 (s_{br} , $^i\text{Pr-CH}$), 65.4 (CH), 115.1 (CHCH), 115.9 (CHCH), 186.9 (C=O), 198.1 (NCN), 199.0 (NCN).

Darstellung von $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-(Ph)(cyclo-C}_3\text{H}_5)\text{C=O}\}] \mathbf{6}$

Zu einer Suspension von 200 mg $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})] \mathbf{A}$ (240 μmol) in 10 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 70.2 mg Cyclopropylphenylketon (66.6 μl , 480 μmol) zugegeben und die erhaltene orangefarbene Lösung wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 10 ml *n*-Hexan suspendiert. Das erhaltene Produkt wird filtriert, zweimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung können durch Abkühlen einer gesättigten Toluollösung auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ nach mehreren Wochen erhalten werden.

Ausbeute: 213 mg (418 μmol , 87 %) eines orangefarbenen Feststoffes.

Elementaranalyse für $\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{NiO}$ (509.35): gefunden (berechnet) C 65.49 (66.02), H 8.32 (8.31), N 10.81 (11.00).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 714$ (w), 732 (m), 748 (w), 847 (w, aryl- $\delta_{\text{C-H,oop}}$), 880 (w), 992 (m), 1018 (w, aryl- $\delta_{\text{C-H,ip}}$), 1025 (w), 1061 (w), 1132 (w), 1216 (vs, NHC- $\nu_{\text{C-H,oop}}$), 1283 (m), 1296 (w), 1367 (m), 1389 (s), 1413 (s), 1437 (w), 1448 (w), 1465 (w), 1476 (w), 1584 (w), 1652 (w), 1661 (m), 1664 (m), 2873 (w, $\nu_{\text{C-H,str}}$), 2930 (m, $\nu_{\text{C-H,str}}$), 2973 (s, $\nu_{\text{C-H,str}}$), 3067 (m, $\nu_{\text{C-H,str}}$).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 0.65\text{--}0.71$ (m, 1 H, CH_2), 0.75–0.80 (m, 1 H, CH_2), 0.83 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.03 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.13 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.13 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), $\delta = 1.20\text{--}1.26$ (m, 1 H, CH_2), $\delta = 1.36\text{--}1.42$ (m, 1 H, CH_2), 1.80–1.87 (m, 1 H, CHC(O)), 5.57 (sept, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$), 5.75 (sept, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$), 6.27 (s, 2 H, CHCH), 6.41 (s, 2 H, CHCH), 7.06–7.11 (m, 1 H, aryl- C_{paraH}), 7.23–7.27 (m, 2 H, aryl- C_{metaH}), 8.00–8.03 (m, 2 H, aryl- C_{orthoH}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 3.9$ (CH_2), 5.3 (CH_2), 18.6 (CHC(O)), 23.1 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 23.5 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 23.5 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 50.9 ($^i\text{Pr-CH}$), 51.0 ($^i\text{Pr-CH}$), 79.7 (C=O), 115.2 (CHCH), 115.5

(CHCH), 121.1 (aryl- C_{para} H), 124.3 (aryl- C_{ortho} H), 128.3 (aryl- C_{meta} H), 156.2 (aryl- C_{ipso}), 195.5 (NCN), 196.4 (NCN).

Darstellung von $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-CH}_3\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{Ph}\}]$ **7**

Methode A: Zu einer Suspension von 200 mg $[\text{Ni}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** (240 μmol) in 10 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 70.2 mg Cyclopropylphenylketon (66.6 μl , 480 μmol) zugegeben und die erhaltene orangefarbene Lösung wird 16 h bei 80 °C gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 10 ml *n*-Hexan suspendiert. Das erhaltene Produkt wird filtriert, zweimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung können durch Abkühlen einer gesättigten Toluollösung auf -30 °C nach mehreren Wochen erhalten werden.

Methode B: Eine Lösung von 17.0 mg $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-(Ph)(cyclo-C}_3\text{H}_5)\text{C}=\text{O}\}]$ **6** (33.4 μmol) in 0.6 ml Toluol- d_8 wird auf 90 °C erhitzt, wobei nach 5 h ein quantitativerer Umsatz beobachtet werden kann.

Ausbeute: 190 mg (374 μmol , 78 %) eines roten Feststoffes.

Elementaranalyse für $\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{NiO}$ (509.35): gefunden (berechnet) C 65.87 (66.02), H 8.27 (8.31), N 10.90 (11.00).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 728 (w), 773 (vw), 791 (vw), 826 (w), 846 (w, aryl- $\delta_{C-H,oop}$), 880 (vw), 991 (w), 1017 (w, aryl- $\delta_{C-H,ip}$), 1025 (w), 1079 (vw), 1131 (w), 1217 (vs, NHC- $\gamma_{C-H,oop}$), 1287 (m), 1300 (m), 1368 (s), 1391 (m), 1409 (s), 1421 (m), 1462 (m), 1504 (w), 1511 (w), 1560 (w), 1624 (w), 1666 (w), 1677 (vw), 2838 (w, $\nu_{C-H,str}$), 2872 (w, $\nu_{C-H,str}$), 2937 (m, $\nu_{C-H,str}$), 2971 (s, $\nu_{C-H,str}$), 3054 (m, $\nu_{C-H,str}$).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6 , 223 K): δ = 0.47 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 0.49 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 0.54 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 0.99 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.11 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.46 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.50 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.51 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, CH_3), 1.53 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 3.25 (dq, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 9.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, CH_3CH), 4.39 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 9.4$ Hz, $\text{C}(\text{O})\text{CH}$), 5.50 (sept, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$

Hz, ⁱPr-CH), 5.20 (sept, 1 H, ³J_{HH} = 6.5 Hz, ⁱPr-CH), 5.55 (sept, 1 H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, ⁱPr-CH), 6.06 (s, 1 H, CHCH), 6.18 (s, 1 H, CHCH), 6.21 (s, 1 H, CHCH), 6.39 (s, CHCH), 6.58 (sept, 1 H, ³J_{HH} = 6.6 Hz, ⁱPr-CH), 7.09–7.14 (m, 3 H, aryl-CH), 7.87–7.92 (m, 2 H, aryl-CH).

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 0.55–1.24 (m_{br}, 18 H, ⁱPr-CH₃), 1.26 (d, 6 H, ³J_{HH} = 6.60 Hz, ⁱPr-CH₃), 1.41 (d, 3 H, ³J_{HH} = 6.50 Hz, CH₃), 3.12 (s_{br}, 1 H, CH₃CH), 4.29 (d, 1 H, ³J_{HH} = 9.20 Hz, C(O)CH), 5.42 (sept, 2 H, ³J_{HH} = 6.50 Hz, ⁱPr-CH), 5.53–6.14 (s_{br}, 2 H, ⁱPr-CH), 6.26 (s, 2 H, CHCH), 6.45 (s, 2 H, CHCH), 7.06–7.08 (m, 3 H, aryl-CH), 7.93–7.96 (m, 2 H, aryl-CH).

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 340 K): δ = 0.94 (d, 6 H, ³J_{HH} = 6.58 Hz, ⁱPr-CH₃), 1.20 (d, 6 H, ³J_{HH} = 6.58 Hz, ⁱPr-CH₃), 1.36 (d, 6 H, ³J_{HH} = 6.80 Hz, ⁱPr-CH₃), 1.42 (d, 6 H, ³J_{HH} = 6.80 Hz, ⁱPr-CH₃), 1.45 (d, 3 H, ³J_{HH} = 6.52 Hz, CH₃), 3.14 (dq, 1 H, ³J_{HH} = 6.52 Hz, ³J_{HH} = 9.16 Hz, CH₃CH), 4.33 (d, 1 H, ³J_{HH} = 9.16 Hz, C(O)CH), 5.56 (sept, 2 H, ³J_{HH} = 6.80 Hz, ⁱPr-CH), 5.92 (s_{br}, 2 H, ⁱPr-CH), 6.44 (s, 2 H, CHCH), 6.64 (s, 2 H, CHCH), 7.17–7.20 (m, 3 H, aryl-CH), 8.01–8.05 (m, 2 H, aryl-CH).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 19.5 (CH₃), 23.7 (ⁱPr-CH₃), 23.2 (ⁱPr-CH₃), 23.4 (ⁱPr-CH₃), 23.9 (ⁱPr-CH₃), 36.0 (CHCH₃), 51.1 (ⁱPr-CH), 51.2 (ⁱPr-CH), 64.9 (CHC(O)), 115.3 (CHCH), 115.8 (CHCH), 127.3 (aryl-CH), 127.3 (aryl-CH), 127.3 (aryl-CH), 146.2 (aryl-C_{ipso}), 175.4 (C=O), 196.4 (NCN), 197.5 (NCN).

Darstellung von [Ni(ⁱPr₂Im)₂(η^2 -cyclo-C₃H₅-C≡N)] 8

Zu einer Suspension von 200 mg [Ni₂(ⁱPr₂Im)₄(COD)] **A** (480 μmol) in 10 ml Toluol werden 33.2 mg Cyclopropylcarbonitril (36.7 μl, 480 μmol) bei Raumtemperatur zugegeben. Die erhaltene orangefarbene Lösung wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 10 ml *n*-Hexan suspendiert. Das Produkt wird filtriert, zweimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 186 mg (322 μmol, 67 %) eines orangefarbenen Feststoffes.

Elementaranalyse für C₂₂H₃₇N₅Ni (430.26): gefunden (berechnet) C 60.35 (61.41), H 8.56 (8.67), N 15.55 (16.28).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 727 (w), 843 (w), 878 (vw), 958 (w), 990 (vw), 1015 (w), 1080 (vw), 1132 (w), 1221 (s, NHC- γ -C-H,*oop*), 1248 (vw), 1278 (m), 1339 (vw), 1367 (m), 1401 (m), 1413 (m), 1436 (w), 1458 (w), 1512 (vw), 1563 (vw), 1659 (vw), 1736 (vw, ν -CN,*str*), 2873 (w, ν -C-H,*str*), 2936 (w, ν -C-H,*str*), 2970 (m, ν -C-H,*str*), 3064 (w, ν -C-H,*str*).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): δ = 0.70–0.77 (m, 2 H, CH_2), 1.06–1.16 (m, 2 H, CH_2), 1.10 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.13 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 2.08–2.16 (m, 1 H, CHCN), 5.51 (sept, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$), 5.53 (sept, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$), 6.47 (s, 2 H, CHCH), 6.53 (s, 2 H, CHCH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6 , 296 K): δ = 6.0 (CHCN), 8.6 (CH_2), 23.2 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 23.5 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 50.8 ($^i\text{Pr-CH}$), 51.0 ($^i\text{Pr-CH}$), 114.9 (CHCH), 115.1 (CHCH), 173.1 ($\text{CHC}\equiv\text{N}$), 119.1 (NCN), 202.0 (NCN).

Darstellung von $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-(CH}_3\text{)(cyclo-C}_4\text{H}_7\text{)C=O}\}]$ **9**

Zu einer Suspension von 200 mg $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** (240 μmol) in 10 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 47.1 mg Cyclobutylmethylketon (52.3 μl , 480 μmol) zugegeben und die erhaltene orangefarbene Lösung wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 10 ml *n*-Hexan suspendiert. Das erhaltene Produkt wird filtriert, zweimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung können durch Abkühlen einer gesättigten Toluollösung auf -30 °C nach mehreren Wochen erhalten werden.

Ausbeute: 139 mg (302 μmol , 63 %) eines orangefarbenen Feststoffes.

Elementaranalyse für $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{NiO}$ (461.31): gefunden (berechnet) C 62.99 (62.49), H 8.78 (9.18), N 11.67 (12.15).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 729 (vw), 804 (vw), 846 (vw), 1026 (w), 1132 (w), 1219 (s, NHC- γ -C-H,*oop*), 1265 (w), 1298 (w), 1370 (m), 1393 (m), 1411 (m), 1422 (m), 1437 (w), 1448 (w), 1465 (w), 1513 (w), 1563 (vw), 1660 (w), 1702 (vw), 2874 (w, ν -C-H,*str*), 2933 (m, ν -C-H,*str*), 2973 (s, ν -C-H,*str*), 3052 (w, ν -C-H,*str*).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 1.03$ (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.80$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.10 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.80$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.11 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.80$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.14 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.80$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.71 (s, 3 H, C(O)CH_3), 2.02–2.10 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.12–2.18 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.32–2.38 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.63–2.70 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.80–2.91 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, CHC(O)), 5.75 (sept, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.80$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$), 5.77 (sept, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.80$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$), 6.34 (s, 2 H, CHCH), 6.41 (s, 2 H, CHCH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 19.0$ ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 23.1 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 23.5 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 23.6 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 24.7 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 26.7 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 26.8 (C(O)CH_3), 47.5 (CHC(O)), 50.7 ($^i\text{Pr-CH}$), 50.73 ($^i\text{Pr-CH}$), 80.1 (C=O), 114.8 (CHCH), 115.0 (CHCH), 196.3 (NCN), 199.3 (NCN).

4.3.3 Experimente zur stöchiometrischen C-C-Bindungsaktivierung cyclischer Ketone

Darstellung von $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{C}(\text{O})\}] \mathbf{10}$

Eine Suspension von 100 mg $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** (120 μmol) in 7 ml Toluol wird auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Anschließend werden 16.8 mg Cyclobutanon (18.0 μl , 240 μmol) zugegeben und die erhaltene orangefarbene Suspension über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 10 ml *n*-Hexan suspendiert. Das erhaltene Produkt wird filtriert, zweimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung können durch Abkühlen einer gesättigten Toluollösung auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ nach mehreren Wochen erhalten werden.

Ausbeute: 72 mg (166 μmol , 69 %) eines orangefarbenen Feststoffes.

Elementaranalyse für $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{NiO}$ (433.26): gefunden (berechnet) C 60.81 (60.99), H 8.86 (8.84), N 12.79 (12.93).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 716$ (w), 729 (m), 797 (w), 879 (w), 982 (m), 1018 (w), 1130 (w), 1181 (w), 1217 (vs, NHC- $\nu_{\text{C-H,oop}}$), 1255 (w), 1290 (m), 1369 (s), 1401 (s), 1418 (s), 1465 (m), 1496 (w) 1507 (m), 1521 (w), 1539 (m), 1556 (vs), 1562 (vs), 1617 (m), 1624 (w), 1665 (w, $\nu_{\text{C=O, str}}$), 2820 (m, $\nu_{\text{C-H, str}}$), 2875 (m, $\nu_{\text{C-H, str}}$), 2908 (s, $\nu_{\text{C-H, str}}$) 2972 (s, $\nu_{\text{C-H, str}}$), 3060 (m, $\nu_{\text{C-H, str}}$), 3103 (w, $\nu_{\text{C-H, str}}$).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 0.80$ (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, $^i\text{Pr-CH}_3$), 0.88 (d_{br}, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.21 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.40 (d_{br}, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.92 (t, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0\text{ Hz}$, CH_2), 2.17 (quint, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0\text{ Hz}$, CH_2), 2.83 (t, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0\text{ Hz}$, CH_2), 5.30 (sept, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, $^i\text{Pr-CH}$), 5.51 (sept, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, $^i\text{Pr-CH}$), 6.30 (s, 2 H, CHCH), 6.38 (s, 2 H, CHCH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 22.6$ ($^i\text{Pr-CH}_3$), 23.59 (s_{br}, $^i\text{Pr-CH}_3$), 24.9 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 26.1 (CH_2), 28.7 (CH_2), 51.1 ($^i\text{Pr-CH}$), 51.2 ($^i\text{Pr-CH}$), 62.1 (CH_2), 115.0 (CHCH), 115.5 (CHCH), 194.6 (NCN), 197.1 (NCN). Das Carbonyl-Kohlenstoffatom konnte nicht detektiert werden.

Darstellung von $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-cyclo-C}_4\text{H}_8\text{C=O})]$ 11

Zu einer Suspension von 200 mg $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** (240 μmol) in 10 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 40.4 mg Cyclopentanon (42.5 μl , 480 μmol) zugegeben und die erhaltene gelbe Lösung wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 10 ml *n*-Hexan suspendiert. Das erhaltene Produkt wird filtriert, zweimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung können durch Abkühlen einer gesättigten Toluollösung auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ nach mehreren Wochen erhalten werden.

Ausbeute: 123 mg (274 μmol , 57 %) eines gelben Feststoffes.

Elementaranalyse für $\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{NiO}$ (447.28): gefunden (berechnet) C 61.58 (61.76), H 9.27 (9.01), N 12.55 (12.53).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 732$ (vw), 841 (vw), 882 (vw), 997 (vw), 1132 (w), 1217 (vs, NHC- $\gamma_{\text{C-H,oop}}$), 1301 (w), 1370 (m), 1393 (m), 1411 (m), 1425 (m), 1437 (w), 1465 (w), 1476 (w), 1503 (w), 1511 (w), 1513 (vw), 1560 (vw), 1617 (vw), 1623 (vw), 1644 (vw), 1650 (vw), 1658 (vw), 2872 (w, $\nu_{\text{-C-H, str}}$), 2934 (m, $\nu_{\text{-C-H, str}}$), 2974 (s, $\nu_{\text{-C-H, str}}$), 3068 (w, $\nu_{\text{-C-H, str}}$).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 1.10$ (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.11 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.66–1.78 (m, 2 H, CH_2), 1.97–2.05 (m, 6 H CH_2), 5.76 (sept, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, $^i\text{Pr-CH}$), 5.85 (sept, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, $^i\text{Pr-CH}$), 6.38 (s, 2 H, CHCH), 6.44 (s, 2 H, CHCH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 23.5$ ($^i\text{Pr-CH}_3$), 23.5 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 25.0 (CH_2), 39.4 (CH_2), 50.6 ($^i\text{Pr-CH}$), 50.9 ($^i\text{Pr-CH}$), 85.2 (C(O)), 115.0 (CHCH), 115.1 (CHCH), 195.8 (NCN), 200.2 (NCN).

Darstellung von $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-cyclo-C}_5\text{H}_{10}\text{C=O})]$ 12

Zu einer Suspension von 200 mg $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** (240 μmol) in 10 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 47.1 mg Cyclohexanon (49.7 μl , 480 μmol) zugegeben und die erhaltene gelbe Lösung wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 10 ml *n*-Hexan suspendiert. Das

erhaltene Produkt wird filtriert, zweimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 195 mg (422 μ mol, 88 %) eines gelben Feststoffes.

Elementaranalyse für $C_{24}H_{42}N_4NiO$ (461.31): gefunden (berechnet) C 60.00 (62.49), H 8.77 (9.18), N 11.70 (12.15).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 737 (vw), 880 (vw), 924 (vw), 989 (vw), 1063 (vw), 1108 (w), 1393 (s), 1413 (s), 1425 (s), 1465 (w), 1503 (m), 1511 (m), 1560 (vw), 1658 (vw), 2927 (vs, *v-C-H, str*), 2974 (vs, *v-C-H, str*), 3065 (w, *v-C-H, str*).

1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): δ = 1.11 (d, 12 H, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, *i*Pr-CH₃), 1.11 (d, 12 H, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, *i*Pr-CH₃), 1.64–1.74 (m, 1 H, CH₂), 1.80–1.86 (m, 2 H, CH₂), 1.88–1.94 (m, 1 H, CH₂), 2.10–2.14 (m, 2 H, CH₂), 2.24–2.40 (m, 2 H, CH₂), 5.77 (sept, 2 H, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, *i*Pr-CH), 5.79 (sept, 2 H, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, *i*Pr-CH), 6.37 (s, 2 H, CHCH), 6.42 (s, 2 H, CHCH).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6 , 296 K): δ = 23.5 (*i*Pr-CH₃), 23.5 (*i*Pr-CH₃), 27.9 (CH₂), 29.3 (CH₂), 43.7 (CH₂), 50.6 (*i*Pr-CH), 50.8 (*i*Pr-CH), 81.6 (C(O)), 114.8 (CHCH), 115.0 (CHCH), 196.1 (NCN), 200.3 (NCN).

4.3.4 Experimente zur $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ A katalysierten Carbocyanierung von Alkinen

$[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ A katalysierte Umsetzung von 4-Octin und Phenylacetylen mit unterschiedlichen Nitrilen ohne Lewis-Säuren

In einem NMR-Rohr werden 50.0 μl Alkin (4-Octin: 340 μmol , Phenylacetylen: 455 μmol) und ein Äquivalent Nitril mit 1 beziehungsweise 2 mol-% einer 4.79 mM Lösung von $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ A in C_6D_6 versetzt und erhitzt (vgl. Tabelle 15). Durch Analyse der erhaltenen Produktgemische mittels GC/GC-MS konnten nur die entsprechenden Cyclotimerisierungsprodukte der eingesetzten Alkine nachgewiesen werden, wobei bei Verwendung von Phenylacetylen zwei regioisomere Verbindungen detektiert werden konnten.

Alkin	Nitril	Kat.	Temperatur	Dauer
4-Octin (37.6 mg)	Benzonitril (35.1 μl , 35.1 mg)	2 mol-%	80 °C	12h
4-Octin (37.6 mg)	Acetonitril (17.8 μl , 14.0 mg)	2 mol-%	80 °C	12h
4-Octin (37.6 mg)	Benzylcyanid (39.2 μl , 39.8 mg)	2 mol-%	80 °C	12h
Phenylacetylen (46.5 mg)	Benzonitril (46.9 μl , 46.9 mg)	1 mol-%	80 °C	12h
Phenylacetylen (46.5 mg)	Acetonitril (23.8 μl , 18.7 mg)	1 mol-%	80 °C	12h
Phenylacetylen (46.5 mg)	Benzylcyanid (52.5 μl , 53.3 mg)	1 mol-%	80 °C	12h

Tabelle 15: Experimente zur $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ A basierten Carbocyanierung von 4-Octin und Phenylacetylen mit Benzonitril, Acetonitril und Benzylcyanid.

$[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ A katalysierte Umsetzung von 4-Octin und Phenylacetylen mit unterschiedlichen Nitrilen in Anwesenheit von 30 mol-% Lewis-Säure als Cokatalysator

In einem NMR-Rohr werden 25.0 μl Alkin (4-Octin: 170 μmol , Phenylacetylen: 228 μmol , Bis(trimethylsilyl)acetylen: 110 μmol) und ein Äquivalent Nitril mit 30 mol-% einer 1.74 M Lösung von AlMe_3 in C_6D_6 beziehungsweise einer 1 M Lösung von AlMe_2Cl in C_6D_6 versetzt. Anschließend werden 2 mol-% einer 3.99 mM Lösung von $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ A in C_6D_6

hinzugegeben und das Reaktionsgemisch erhitzt (vgl. Tabelle 16). Dabei weist keine der Reaktionen einen vollständigen Umsatz auf. Neben den eingesetzten Edukten können die in Tabelle 3 (Seite 52) aufgelisteten Produkte (Analyse mittels GC/GC-MS) nachgewiesen werden.

Alkin	Nitril	Lewis-Säure	Temperatur	Dauer
4-Octin (18.8 mg)	Benzonitril (17.6 μ l, 17.6 mg)	AlMe ₃	RT	12 h
4-Octin (18.8 mg)	Acetonitril (8.88 μ l, 6.98 mg)	AlMe ₃	RT	12 h
4-Octin (18.8 mg)	Benzylcyanid (19.6 μ l, 19.9 mg)	AlMe ₃	RT	12 h
4-Octin (18.8 mg)	Benzonitril (17.6 μ l, 17.6 mg)	AlMe ₂ Cl	80 °C	48 h
4-Octin (18.8 mg)	Acetonitril (8.88 μ l, 6.98 mg)	AlMe ₂ Cl	80 °C	48 h
4-Octin (18.8 mg)	Benzylcyanid (19.6 μ L, 19.9 mg)	AlMe ₂ Cl	80 °C	48 h
Phenylacetylen (23.3 mg)	Benzonitril (23.5 μ l, 23.5 mg)	AlMe ₂ Cl	80 °C	3 d
Phenylacetylen (23.3 mg)	Acetonitril (11.9 μ l, 9.36 mg)	AlMe ₂ Cl	80 °C	3 d
Phenylacetylen (23.3 mg)	Benzylcyanid (26.3 μ l, 26.7 mg)	AlMe ₂ Cl	80 °C	3 d
Phenylacetylen (23.3 mg)	Benzonitril (23.5 μ l, 23.5 mg)	AlMe ₃	80 °C	24 h
Phenylacetylen (23.3 mg)	Acetonitril (11.9 μ l, 9.36 mg)	AlMe ₃	80 °C	24 h
Phenylacetylen (23.3 mg)	Benzylcyanid (26.3 μ l, 26.7 mg)	AlMe ₃	80 °C	24 h

Tabelle 16: Experimente zur [Ni₂(ⁱPr₂Im)₄(COD)] **A** (2 mol-%) basierten Carbocyanierung von 4-Octin und Phenylacetylen mit Benzonitril, Acetonitril und Benzylcyanid in Anwesenheit von 30 mol-% Lewis-Säure als Cokatalysator.

4.4 Experimente zur stöchiometrischen und katalytischen Aktivierung von Silizium-Element-Bindungen

4.4.1 Experimente zur stöchiometrischen Si-H-Bindungsaktivierung Alkyl-, Alkoxy- und Aryl-substituierter Silane

Darstellung von *cis*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(SiCyH₂)₂] 13

Zu einer Suspension von 200 mg [Ni₂(ⁱPr₂Im)₄(COD)] **A** (240 μmol) in 10 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 439 mg Cyclohexylsilan (500 μl, 3.84 mmol) zugegeben und die erhaltene orangefarbene Lösung wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 10 ml *n*-Hexan suspendiert. Das erhaltene Produkt wird filtriert, zweimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung können durch Abkühlen einer gesättigten Toluollösung auf -30 °C nach mehreren Tagen erhalten werden.

Ausbeute: 187 mg (302 μmol, 63 %) eines orangefarbenen Feststoffes.

Elementaranalyse für C₃₀H₅₈N₄NiSi₂ (589.67): gefunden (berechnet) C 61.12 (61.11), H 9.74 (9.91), N 9.43 (9.50).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 709 (w), 741 (w), 784 (m), 807 (m), 818 (w), 848 (w), 881 (w), 911 (vw), 963 (s), 992 (m), 1016 (w), 1041 (vw), 1091 (w), 1128 (w), 1164 (vw), 1212 (vs, NHC- γ -C-H,_{oop}), 1283 (w), 1366 (m), 1388 (w), 1405 (m), 1415 (m), 1437 (w), 1457 (w), 1465 (w), 1472 (w), 1997 (s, br, *v*-Si-H,_{str}) 2835 (m, *v*-C-H,_{str}), 2910 (vs, *v*-C-H,_{str}), 2972 (m, *v*-C-H,_{str}).

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 1.06 (*s*_{br}, 24 H, ⁱPr-CH₃), 1.25–1.37 (m, 4 H, CH₂), 1.41–1.54 (m, 4 H, CH₂), 1.67–1.78 (m, 4 H, CH₂), 1.78–1.84 (m, 2 H, SiCH), 1.89–1.97 (m, 4 H, CH₂), 2.30–2.38 (m, 4 H, CH₂), 3.95 (d, 4 H, ³J_{HH} = 2.7 Hz, ¹J_{SiH} = 148.0 Hz, SiH₂), 5.16 (sept, 4 H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, ⁱPr-CH), 6.35 (s, 4 H, CHCH).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 23.3 (ⁱPr-CH₃), 27.9 (SiCH), 28.0 (CH₂), 29.5 (CH₂), 34.5 (CH₂), 51.5 (ⁱPr-CH), 116.0 (CHCH), 195.7 (NCN).

²⁹Si{¹H}-NMR (99.4 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = -19.1 (Si).

Darstellung von *cis*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(SiEt₂H)₂] 14

Zu einer Suspension von 200 mg [Ni₂(ⁱPr₂Im)₄(COD)] **A** (240 μmol) in 10 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 339 mg Diethylsilan (498 μl, 3.84 mmol) zugegeben und die erhaltene orangefarbene Lösung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Rohprodukt wird durch Abkühlen der Lösung auf -30 °C innerhalb von 7 d auskristallisiert. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung können durch Abkühlen einer gesättigten Toluollösung auf -30 °C nach mehreren Tagen erhalten werden.

Ausbeute: 149 mg (278 μmol, 58 %) eines orangefarbenen Feststoffes.

Elementaranalyse für C₂₆H₅₄N₄NiSi₂ (537.60): gefunden (berechnet) C 58.01 (58.09), H 9.86 (10.12), N 10.59 (10.42).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 709 (m), 746 (m), 772 (m), 809 (w), 935 (w), 962 (w), 1003 (m), 1079 (w), 1128 (w), 1213 (vs, NHC- $\nu_{C-H,oop}$), 1287 (w), 1297 (w), 1368 (m), 1390 (m), 1404 (m), 1416 (m), 1437 (w), 1458 (w), 1472 (w), 1666 (vw), 1980 (m, $\nu_{Si-H, str}$), 2000 (m, $\nu_{Si-H, str}$), 2872 (m, $\nu_{C-H, str}$), 2914 (m, $\nu_{C-H, str}$), 2935 (m, $\nu_{C-H, str}$), 2968 (m, $\nu_{C-H, str}$).

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 1.03 (d, 24 H, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, ⁱPr-CH₃), 1.06–1.17 (m, 8 H, CH₂CH₃), 1.50 (t, 12 H, $^3J_{HH}$ = 7.8 Hz, CH₂CH₃), 3.94 (m, 2 H, $^1J_{SiH}$ = 145.1 Hz, SiH), 5.12 (sept, 4 H, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, ⁱPr-CH), 6.33 (s, 4 H, CHCH).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 9.3 (CH₂CH₃), 13.1 (CH₂CH₃), 23.2 (ⁱPr-CH₃), 51.3 (ⁱPr-CH), 115.7 (CHCH), 196.9 (NCN).

²⁹Si{¹H}-NMR (99.4 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 7.4 (Si).

Darstellung von *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂{Si(OEt)₃}] 15

Zu einer Suspension von 200 mg [Ni₂(ⁱPr₂Im)₄(COD)] **A** (240 μmol) in 10 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 335 mg Triethoxysilan (376 μl, 2.88 mmol) zugegeben und die erhaltene orangefarbene Lösung wird 30 h bei 80 °C gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 10 ml *n*-Hexan suspendiert. Das erhaltene Produkt wird filtriert, zweimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo*

getrocknet. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung können durch Abkühlen einer gesättigten Toluollösung auf -30 °C nach mehreren Tagen erhalten werden.

Ausbeute: 241 mg (350 μmol , 73 %) eines gelben Feststoffes.

Elementaranalyse für $\text{C}_{30}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{NiO}_6\text{Si}_2$ (689.70): gefunden (berechnet) C 52.34 (52.24), H 9.06 (8.83), N 8.07 (8.14).

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): δ = 1.18 (t, 18 H, $^3J_{\text{HH}} = \text{Hz}$, CH_2CH_3), 1.50 (d, 24 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 3.63 (q, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, CH_2CH_3), 5.22 (sept, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$), 6.51 (s, 4 H, CHCH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (50.3 MHz, C_6D_6 , 296 K): δ = 19.1 (CH_2CH_3), 23.3 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 51.6 ($^i\text{Pr-CH}$), 56.5 (CH_2CH_3), 115.4 (CHCH), 190.3 (NCN).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (39.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): δ = -16.3 (Si)

Darstellung von $[\{\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})(\mu^2\text{-SiPh}_2\text{H})\}_2]$ **16**

Zu einer Suspension von 200 mg $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** (240 μmol) in 10 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 88.5 mg Diphenylsilan (89.1 μl , 480 μmol) zugegeben und die erhaltene rote Lösung wird 24 h bei 110 °C gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 10 ml *n*-Hexan suspendiert. Das erhaltene Produkt wird filtriert, zweimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung können durch Abkühlen einer in der Siedehitze gesättigten C_6D_6 -Lösung auf Raumtemperatur nach mehreren Tagen erhalten werden.

Ausbeute: 142 mg (180 μmol , 75 %) eines roten Feststoffes.

Elementaranalyse für $\text{C}_{42}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{Ni}_2\text{Si}_2$ (790.48): gefunden (berechnet) C 62.70 (63.82), H 7.41 (7.14), N 7.66 (7.09).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 424 (s), 451 (vs), 474 (vs), 500 (vs), 567 (m), 629 (s), 681 (vs), 700 (vs), 737 (vs), 850 (m, aryl- $\delta_{\text{C-H,oop}}$), 879 (m), 994 (s), 1022 (s, aryl- $\delta_{\text{C-H,ip}}$), 1092 (vs), 1127 (vs, $\nu_{\text{Si-Ph, str}}$), 1184 (s), 1216 (vs, $\text{NHC-}\nu_{\text{C-H,oop}}$), 1297 (vs), 1324 (s), 1367 (vs), 1408 (vs), 1467 (s), 1526 (vs,

$\nu_{\text{-Ni-H-Si, str}}$, 1635 (w, aryl- $\nu_{\text{-C=C, str}}$), 2868 (m, $\nu_{\text{-C-H, str}}$), 2932 (s, $\nu_{\text{-C-H, str}}$), 2968 (vs, $\nu_{\text{-C-H, str}}$), 3013 (w, $\nu_{\text{-C-H, str}}$), 3059 (s, $\nu_{\text{-C-H, str}}$), 3131 (w, aryl- $\nu_{\text{-C-H, str}}$), 3160 (m, aryl- $\nu_{\text{-C-H, str}}$).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = -0.84$ (s, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, *cis*- $^1,2J_{\text{SiH}} = 62.5$ Hz, *trans*- $^2J_{\text{SiH}} = 20.3$ Hz, NiH), 0.89 (d, 24 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 4.67 (sept, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$), 6.46 (s, 4 H, CHCH), 7.17–7.21 (m, 4 H, aryl- C_{paraH}), 7.23–7.27 (m, 8 H, aryl-CH), 7.90–7.93 (m, 8 H, aryl-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (50.3 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 22.8$ ($^i\text{Pr-CH}_3$), 52.1 ($^i\text{Pr-CH}$), 116.0 (CHCH), 127.3 (aryl- C_{paraH}), 127.5 (aryl-CH), 136.3 (aryl-CH), 146.23 (aryl- C_{ipso}), 192.6 (NCN).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (39.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 117.6$ (Si)

Darstellung von *cis*-[Ni($^i\text{Pr}_2\text{Im}$) $_2$ (H)(SiMes $_2$ H)] 17

Zu einer Suspension von 200 mg [Ni $_2$ ($^i\text{Pr}_2\text{Im}$) $_4$ (COD)] A (240 μmol) in 10 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 129 mg Dimesitylsilan (480 μmol) zugegeben und die erhaltene gelbe Suspension wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 10 ml *n*-Hexan suspendiert. Das erhaltene Produkt wird filtriert, zweimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung können durch Abkühlen einer gesättigten Toluollösung auf -30 °C nach mehreren Monaten erhalten werden.

Ausbeute: 116 mg (269 μmol , 56 %) eines gelben Feststoffes.

Elementaranalyse für $\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{NiSi}$ (631.64): gefunden (berechnet) C 64.46 (68.45), H 8.91 (8.94), N 8.48 (8.87).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 421$ (s), 545 (w), 566 (w), 592 (w), 608 (w), 681 (s), 707 (s), 756 (m), 844 (s, aryl- $\delta_{\text{-C-H, oop}}$), 868 (s), 926 (w), 991 (w), 1017 (s, aryl- $\delta_{\text{-C-H, ip}}$), 1057 (w), 1079 (w), 1098 (w), 1131 (m, $\nu_{\text{-Si-Ph, str}}$), 1213 (vs, NHC- $\gamma_{\text{-C-H, oop}}$), 1281 (s), 1322 (w), 1367 (vs), 1400 (vs), 1462 (s), 1518 (w), 1599 (w, aryl- $\nu_{\text{-C=C, str}}$), 1856 (m, $\nu_{\text{-Ni-H, str}}$), 1977 (s, $\nu_{\text{-Si-H, str}}$), 2648 (vw, $\nu_{\text{-C-H, str}}$), 2724 (w, $\nu_{\text{-C-H, str}}$), 2917 (vs, $\nu_{\text{-C-H, str}}$), 2969 (vs, $\nu_{\text{-C-H, str}}$), 3124 (w, aryl- $\nu_{\text{-C-H, str}}$).

IR (Toluol): $\tilde{\nu} = 1217$ (w, NHC- γ -C-H,*oop*), 1279 (m), 2000 (s, ν -Ni-H,*str*), 2150 (m, ν -Si-H,*str*).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = -2.50$ – -1.21 (*s*_{br}, 2 H, SiH, NiH), 0.98 (d, 24 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, *i*Pr-CH₃), 2.27 (s, 6 H, aryl-C_{para}CH₃), 2.88 (s, 12 H, aryl-C_{ortho}CH₃), 5.13 (sept, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, *i*Pr-CH), 6.37 (s, 4 H, CHCH), 6.94 (s, 4 H, aryl-C_{meta}H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 21.4$ (aryl-C_{para}CH₃), 23.0 (*i*Pr-CH₃), 24.9 (aryl-C_{ortho}CH₃), 51.5 (*i*Pr-CH), 115.2 (CHCH), 128.5 (aryl-C), 134.9 (aryl-C), 143.3 (aryl-C), 144.0 (aryl-C), 197.8 (NCN).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (99.4 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = -45.3$ (Si)

^{29}Si -NMR (99.4 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = -45.3$ (t, $^{1,2}J_{\text{SiH}} = 74.7$ Hz, Si)

In den Festkörper VACP/MAS-NMR-Spektren können zwei Isomere detektiert werden. Die Resonanzen in den ^{15}N -VACP/MAS- und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR-Spektren, die dem Hauptisomer zugeordnet werden können, sind durch * gekennzeichnet.

^{13}C -VACP/MAS-NMR (100.6 MHz, 295 K): $\delta = 21.5$ (CH₃), 21.7 (CH₃), 22.6 (CH₃), 22.9 (CH₃), 23.1 (CH₃), 23.8 (CH₃), 24.5 (CH₃), 24.9 (CH₃), 25.6 (CH₃), 25.8 (CH₃), 26.6 (CH₃), 27.1 (CH₃), 27.7 (CH₃), 49.9 (*i*Pr-CH), 51.6 (*i*Pr-CH), 52.2 (*i*Pr-CH), 53.0 (*i*Pr-CH), 114.2 (CHCH), 115.8 (CHCH), 116.3 (CHCH), 117.4 (CHCH), 127.0 (aryl-C), 127.4 (aryl-C), 127.8 (aryl-C), 128.0 (aryl-C), 129.1 (aryl-C), 130.1 (aryl-C), 131.9 (aryl-C), 132.1 (aryl-C), 134.5 (aryl-C), 134.9 (aryl-C), 143.2 (aryl-C), 143.4 (aryl-C), 143.7 (aryl-C), 144.1 (aryl-C), 144.6 (aryl-C), 144.8 (aryl-C), 195.9 (NCN), 196.7 (NCN).

^{15}N -VACP/MAS-NMR (40.6 MHz, 295 K): $\delta = -181.0$ (N), -180.0 (N)*, -178.2 (N), -177.8 (N)*, -176.5 (N), -174.4 (N)*, -174.0 (N)*.

Die Resonanz bei -174.0 ppm entspricht dem überlagerten Signal beider Isomere.

^{29}Si -VACP/MAS-NMR (79.5 MHz, 295 K): $\delta = -43.2$ (Si), -41.4 (Si)*.

4.4.2 Experimente zur stöchiometrischen Si-H- und Si-Cl-Bindungsaktivierung von Alkylchlorsilanen

Darstellung von *cis*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(H)(Si^tBu₂Cl)] **18**

Zu einer Suspension von 200 mg [Ni₂(ⁱPr₂Im)₄(COD)] **A** (240 μmol) in 10 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 85.8 mg Di-*tert*-butylchlorsilan (97.1 μl, 480 μmol) zugegeben und die erhaltene orangefarbene Suspension wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 10 ml *n*-Hexan suspendiert. Das erhaltene Produkt wird filtriert, zweimal mit je 3 ml *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 194 mg (358 μmol, 74 %) eines gelben Feststoffes.

Elementaranalyse für C₂₆H₅₁ClN₄NiSi (541.94): gefunden (berechnet) C 57.50 (57.62), H 9.43 (9.49), N 10.31 (10.34).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 447 (s), 477 (vs), 569 (s), 593 (w), 630 (m), 674 (m), 690 (s), 717 (s), 814 (s), 879 (w), 933 (vw), 991 (w), 1015 (m), 1080 (w), 1130 (m), 1217 (vs, NHC- γ -C-H,*oop*), 1285 (s), 1322 (w), 1368 (vs), 1403 (vs), 1466 (s), 1538 (w), 1814 (m, ν -Ni-H,*str*), 2841 (vs, ν -C-H,*str*), 2877 (vs, ν -C-H,*str*), 2972 (vs, ν -C-H,*str*), 3097 (w, ν -C-H,*str*), 3131 (m, ν -C-H,*str*), 3165 (w, ν -C-H,*str*).

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = -11.18 (s, 1 H, ^{1,2}J_{SiH} = 20.2 Hz, SiH), 1.12 (d_{br}, 24 H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, ⁱPr-CH₃), 1.66 (s, 18 H, ³J_{SiH} = 5.7 Hz, ^tBu-CH₃), 5.38 (sept, 4 H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, ⁱPr-CH), 6.39 (s, 4 H, CHCH).

¹³C{¹H}-NMR (50.3 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 23.5 (^tBu-C), 26.6 (ⁱPr-CH₃), 27.5 (ⁱPr-CH₃), 31.2 (^tBu-CH₃), 51.3 (ⁱPr-CH), 115.6 (CHCH), 195.2 (NCN).

²⁹Si{¹H}-NMR (39.8 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 59.3 (Si).

Darstellung von *cis*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(Cl)(SiMe₂H)] **19**

Zu einer Suspension von 200 mg [Ni₂(ⁱPr₂Im)₄(COD)] **A** (240 μmol) in 10 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 45.4 mg Dimethylchlorsilan (52.3 μl, 480 μmol) zugegeben und die erhaltene orangefarbene Suspension wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend

werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 10 ml *n*-Hexan suspendiert. Das erhaltene Produkt wird filtriert, zweimal mit je 3 ml *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 173 mg (379 μmol , 79 %) eines gelben Feststoffes.

Elementaranalyse für $\text{C}_{20}\text{H}_{39}\text{ClN}_4\text{NiSi}$ (457.78): gefunden (berechnet) C 51.97 (52.47), H 8.74 (8.59), N 12.14 (12.24).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 828 (w), 857 (m), 1025 (w), 1133 (w), 1213 (vs, NHC- $\nu_{\text{C-H,oop}}$), 1299 (w), 1370 (m), 1394 (m), 1423 (m), 1457 (w), 1472 (w), 1995 (w, $\nu_{\text{Si-H, str}}$), 2876 (w, $\nu_{\text{-C-H, str}}$), 2941 (m, $\nu_{\text{-C-H, str}}$), 2974 (s, $\nu_{\text{-C-H, str}}$), 3087 (w, $\nu_{\text{-C-H, str}}$), 3118 (w, $\nu_{\text{-C-H, str}}$).

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): δ = 0.01 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 4.1$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1.30 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.64 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 4.30 (sept, 1 H, $^1J_{\text{SiH}} = 154.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.1$ Hz, SiH), 5.89 (sept, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$), 6.38 (s, 4 H, CHCH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.3 MHz, C_6D_6 , 296 K): δ = 1.87 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 22.4 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 24.5 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 52.2 ($^i\text{Pr-CH}$), 115.9 (CHCH), 187.9 (NCN).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (39.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): δ = -12.0 (Si).

Darstellung von *cis*-[Ni($^i\text{Pr}_2\text{Im}$)₂(Cl)(SiMeHCl)] 20

Zu einer Suspension von 200 mg $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** (240 μmol) in 10 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 55.2 mg Methylchlorosilan (50.0 μl , 480 μmol) zugegeben und die erhaltene orangefarbene Suspension wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 10 ml *n*-Hexan suspendiert. Das erhaltene Produkt wird filtriert, zweimal mit je 3 ml *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 187 mg (393 μmol , 82 %) eines gelben Feststoffes.

Elementaranalyse für $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{NiSi}$ (478.20): gefunden (berechnet) C 48.34 (47.72), H 7.73 (7.59), N 11.57 (11.72).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 444 (m), 704 (s), 732 (w), 800 (m), 875 (m), 897 (m), 1002 (w), 1026 (w), 1080 (w), 1133 (m), 1217 (vs, NHC- γ -C-H,*oop*), 1300 (m), 1371 (s), 1394 (s), 1408 (s), 1424 (s), 1467 (m), 1560 (w), 2061 (m, ν -Si-H,*str*), 2874 (m, ν -C-H,*str*), 2935 (m, ν -C-H,*str*), 2974 (s, ν -C-H,*str*), 3048 (w, ν -C-H,*str*), 3085 (w, ν -C-H,*str*), 3117 (w, ν -C-H,*str*).

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): δ = 0.43 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 3.7$ Hz, SiCH₃), 1.33 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.60 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 5.11 (q, 1 H, $^1J_{\text{SiH}} = 179.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.7$ Hz, SiH), 5.84 (sept, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$), 5.87 (sept, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$), 6.36 (*s*_{br}, 4 H, CHCH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.3 MHz, C_6D_6 , 296 K): δ = 7.3 (SiCH₃), 22.5 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 24.3 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 52.5 ($^i\text{Pr-CH}$), 116.5 (CHCH), 183.1 (NCN).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (39.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): δ = 26.4 (Si).

Darstellung von *cis*-[Ni($^i\text{Pr}_2\text{Im}$)₂(SiMeCl₂)₂] 21

Zu einer Suspension von 200 mg [Ni₂($^i\text{Pr}_2\text{Im}$)₄(COD)] A (240 μmol) in 10 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 442 mg Methylchlorosilan (400 μl , 3.84 mmol) zugegeben und die erhaltene orangefarbene Suspension wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 10 ml *n*-Hexan suspendiert. Das erhaltene Produkt wird filtriert, zweimal mit je 3 ml *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung können durch Abkühlen einer gesättigten Toluollösung auf -30 °C nach mehreren Tagen erhalten werden.

Ausbeute: 179 mg (302 μmol , 63 %) eines gelben Feststoffes.

Elementaranalyse für $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{NiSi}_2$ (591.22): gefunden (berechnet) C 40.70 (40.63), H 6.45 (6.48), N 9.49 (9.48).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 717 (w), 770 (m), 997 (vw), 1024 (vw), 1133 (vw), 1211 (vs, NHC- γ -C-H,*oop*), 1247 (vw), 1304 (w), 1370 (m), 1392 (m), 1412 (m), 1436 (vw), 1458 (vw), 1465 (w), 1465 (w), 2874 (vw, ν -C-H,*str*), 2936 (w, ν -C-H,*str*), 2978 (w, ν -C-H,*str*).

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 0.75$ (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.31 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.47 (s, 6 H, SiCH_3), 5.14 (sept, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$), 6.28 (s, 4 H, CHCH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (50.3 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 17.2$ (SiCH_3), 22.8 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 23.0 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 52.3 ($^i\text{Pr-CH}$), 117.1 (CHCH), 185.4 (NCN).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (39.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 67.1$ (Si).

4.4.3 Experimente zur dehydrogenativen Silankupplung an NHC-stabilisierten Nickel(0)-Komplexen

Versuche zur dehydrogenativen Silankupplung von Diphenylsilan: Zu 169 mg $[\text{Ni}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** (169 μmol , 2.5 mol-%) werden bei Raumtemperatur 1.49 g Diphenylsilan (1.50 ml, 8.08 mmol) zugegeben. Direkt nach Zugabe des Silans kann eine starke Wasserstoffentwicklung beobachtet werden, die nach 30 Minuten langsam nachlässt aber auch nach Stunden noch erkennbar ist. Nach acht Tagen wird ein hochviskoses Produktgemisch erhalten, das im Laufe der Zeit kristallisiert. Versuche das erhaltene Produktgemisch säulenchromatographisch (*n*-Hexan) zu trennen schlugen fehl. In einer GC/MS-Analyse lassen sich neben Diphenylsilan auch Triphenylsilan und 1,1,2,2-Tetraphenyldisilan nachweisen. In multinuklearen NMR-Experimenten können Diphenylsilan, 1,1,2,2-Tetraphenyldisilan und 1,1,2,2,3,3-Hexaphenyltrisilan in einem Verhältnis 1.00 : 0.52 : 0.35 (Nach Integration der ^1H -NMR-Spektren) detektiert werden. Darüber hinaus lassen sich in den ^1H -NMR-Spektren die beiden Komplexe *cis*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{SiPh}_2\text{H})_2]$ und $\{[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})(\mu^2\text{-SiPh}_2\text{H})]_2\}$ **16** nachweisen.

^1H -NMR (200.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 5.07$ (s, 2 H, SiH_2 , Diphenylsilan), 5.47 (s, 2 H, SiH , 1,1,2,2-Tetraphenyldisilan), 5.54 (s, 2 H, SiH , 1,1,2,2,3,3-Hexaphenyltrisilan).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (39.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = -42.6$ (Si, 1,1,2,2,3,3-Hexaphenyltrisilan), -35.0 (SiH , 1,1,2,2-Tetraphenyldisilan), -33.7 (SiH_2 , Diphenylsilan), -32.2 (SiH , 1,1,2,2,3,3-Hexaphenyltrisilan).

Versuche zur dehydrogenativen Silankupplung von Phenylsilan: Zu 0.7 mol-% (bezogen auf Nickel) Katalysator (28.4 μmol) werden bei Raumtemperatur 439 mg Phenylsilan (500 μl , 4.06 mmol) zugegeben. In allen Fällen (die Umsetzung mit **D** ausgenommen) kann direkt nach Zugabe von Phenylsilan eine heftige Wasserstoffentwicklung über ca. 30 Minuten beobachtet werden, die mit der Zeit nachlässt, aber auch nach Stunden noch zu erkennen ist. Im Laufe der Reaktion nimmt die Viskosität der jeweiligen Mischung langsam zu, bis sich nach neun Tagen wachsartige Verbindungen bilden. Diese wurden anschließend mittels Gel-Permeations-Chromatographie (vgl. Tabelle 17), sowie mit ^1H -NMR- und IR-spektroskopischen Methoden untersucht.

Eintrag	Katalysator	Reaktionszeit [d]	M_w	M_n	M_w/M_n
I	A (11.9 mg)	9	1119	924	1.2
II	B (12.7 mg)	1	1074	753	1.4
III	C (18.6 mg)	9	634	593	1.1
IV	D (18.7 mg)	9	-	-	-
V	E (16.2 mg)	9	788	698	1.1

Tabelle 17: Durch GPC bestimmte molare Massen der erhaltenen Oligomere. Gemessen in THF gegen Polystyrol als Standard. M_w entspricht dabei dem Gewichtsmittel und M_n dem Zahlenmittel der Oligomere. Durch Dividieren der M_w - beziehungsweise M_n -Werte durch 100 ($M(\text{PhSiH}) = 106.20 \text{ g/mol}$) kann die Anzahl an monomeren Wiederholungseinheiten grob abgeschätzt werden. Der Quotient aus M_w/M_n stellt ein Maß für die Polydispersität des erhaltenen Oligomers dar.

In den Auswertungen der entsprechenden Protonen-NMR-Spektren (500.1 MHz, C_6D_6 , 296 K) werden im Folgenden ausschließlich die Integrationsgrenzen sowie die Verhältnisse von linearem zu cyclischem Silanoligomer angegeben.

I (Katalysator A): $\delta = 4.27\text{-}4.94$ (linear) : $4.94\text{-}5.77$ (cyclisch) = 1.00 : 0.61.

II (Katalysator B): $\delta = 4.28\text{-}4.93$ (linear) : $4.93\text{-}5.90$ (cyclisch) = 1.00 : 0.76.

III (Katalysator C): $\delta = 4.34\text{-}4.91$ (linear) : $4.97\text{-}5.13$ (cyclisch) 1.00 : 0.37.

V (Katalysator E): $\delta = 4.28\text{-}4.95$ (linear) : $4.95\text{-}5.73$ (cyclisch) 1.00 : 0.61.

In den Auswertungen der entsprechenden IR-Spektren werden im Folgenden ausschließlich die Bereiche der Si-H-Streckschwingungen [cm^{-1}] angegeben.

I (Katalysator A): $\nu_{\text{-Ni-H, str}} = 2023\text{-}2233$.

II (Katalysator B): $\nu_{\text{-Ni-H, str}} = 2042\text{-}2216$.

III (Katalysator C): $\nu_{\text{-Ni-H, str}} = 2051\text{-}2247$.

V (Katalysator E): $\nu_{\text{-Ni-H, str}} = 2024\text{-}2220$.

4.4.4 Experimente zur Hydrogenolyse von Disilanen an $[\text{Ni}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A**

Eine Suspension von 5 mol-% **A** und Disilan in 20 ml Toluol wird unter 1.8 bar Wasserstoffatmosphäre 2 d bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 15 ml *n*-Hexan aufgenommen. Nach Filtration des ausgefallenen Feststoffes wird die erhaltene Lösung säulenchromatographisch filtriert (*n*-Hexan) und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt (vgl. Tabelle 18).

Disilan	Umsatz GC/MS [%]	Isolierte Ausbeute [%]
Ph_6Si_2 (258 mg, 479 μmol)	-	-
$\text{Ph}_4\text{Me}_2\text{Si}_2$ (1.89 g, 4.79 mmol)	100	83
$\text{Me}_4\text{Ph}_2\text{Si}_2$ (1.30 g, 4.79 mmol)	76	43
Me_6Si_2 (702 mg, 4.79 mmol)	-	-

Tabelle 18: Umsätze und isolierte Ausbeuten der Hydrogenolysen von Hexaphenyldisilan (Ph_6Si_2), 1,1,2,2-Tetraphenyldimethyldisilan ($\text{Ph}_4\text{Me}_2\text{Si}_2$), 1,1,2,2-Tetramethyldiphenyldisilan ($\text{Me}_4\text{Ph}_2\text{Si}_2$) und Hexamethyldisilan (Me_6Si_2).

Diphenylmethyldisilan:

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): δ = 0.47 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 3.9$ Hz, CH_3), 5.13 (q, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 3.9$ Hz, $^1J_{\text{SiH}} = 193.1$ Hz, SiH), 7.09–7.19 (m, 6 H, aryl-CH), 7.45–7.56 (m, 4 H, aryl-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (50.3 MHz, C_6D_6 , 296 K): δ = -4.8 (CH_3), 128.3 (aryl-CH), 129.8 (aryl- $\text{C}_{\text{para}}\text{H}$), 135.2 (aryl-CH), 135.6 (aryl- C_{ipso}).

Pheyldimethyldisilan:

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): δ = 0.18 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 3.8$ Hz, CH_3), 4.56 (sept, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 3.8$ Hz, $^1J_{\text{SiH}} = 188.2$ Hz, SiH), 7.09–7.19 (m, 3 H, aryl-CH), 7.35–7.46 (m, 2 H, aryl-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (50.3 MHz, C_6D_6 , 296 K): δ = -3.6 (CH_3), 128.2 (aryl-CH), 129.5 (aryl- $\text{C}_{\text{para}}\text{H}$), 134.3 (aryl-CH), 137.4 (aryl- C_{ipso}).

4.5 Experimente zur Reaktivität *N*-heterocyclischer Carbene gegenüber Phenylsilanen

4.5.1 Experimente zur Reaktivität Alkyl-substituierter *N*-heterocyclischer Carbene gegenüber Phenylsilan

Darstellung von 1-Phenyl-2,5-di-*tert*-butyl-3,4-dehydro-2,5-diazasilinan 22

Zu einer Lösung von 400 mg 1,3-Di-*tert*-butyl-imidazolin-2-yliden (2.22 mmol) in 10 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 240 mg Phenylsilan (274 μ l, 2.22 mmol) zugegeben und die erhaltene Lösung wird 3 Tage bei 100 °C gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt.

Ausbeute: 551 mg (1.91 mmol, 86 %) einer gelben, hochviskosen Flüssigkeit.

Elementaranalyse für C₁₇H₂₈N₂Si (288.50): gefunden (berechnet) C 70.79 (70.77), H 9.33 (9.78), N 11.20 (9.71).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 734 (s), 760 (w), 834 (vs), 848 (vs), 877 (vs, aryl- $\delta_{=C-H,oop}$), 1012 (m), 1061 (vs, aryl- $\delta_{=C-H,ip}$), 1098 (s), 1115 (s, $\nu_{Si-Ph, str}$), 1154 (vs, ν_{CN}), 1213 (s), 1259 (w), 1306 (m), 1365 (s), 1398 (w), 1428 (m), 1458 (m), 1632 (w), 1639 (w, $\nu_{C=C, str}$), 2129 (m, $\nu_{Si-H, str}$), 2160 (w), 2777 (w), 2823 (w, $\nu_{C-H, str}$), 2870 (m, $\nu_{C-H, str}$), 2907 (m, $\nu_{C-H, str}$), 2969 (vs, $\nu_{C-H, str}$), 3049 (w, aryl- $\nu_{C-H, str}$), 3066 (w, aryl- $\nu_{C-H, str}$).

MS (EI): m/z (%) = 288 (52.3) [M]⁺, 273 (24.3) [M-CH₃]⁺, 258 (0.2) [M-C₂H₆]⁺, 231 (23.5) [M-C₄H₉]⁺, 175 (100.0) [M-C₈H₁₇]⁺, 121 (15.1) [C₇H₉Si]⁺, 107 (12.1) [C₆H₇Si]⁺, 105 (21.8) [C₆H₅Si]⁺, 57 (15.6) [C₄H₉]⁺.

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 1.02 (s, 9 H, ^tBu_a-CH₃), 1.17 (s, 9 H, ^tBu_d-CH₃), 2.41 (m, 2 H, NCH₂Si), 5.33 (dm, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 1 H, C_cH), 5.42 (dm, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 1 H, C_bH), 5.46 (m, ¹J_{SiH} = 205.9 Hz, 1 H, SiH), 7.18–7.29 (m, 3 H, aryl-C_{meta,para}H), 7.78–7.89 (m, 2 H, aryl-C_{ortho}H).

¹³C{¹H}-NMR (50.3 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 26.9 (^tBu_a-CH₃), 30.0 (^tBu_d-CH₃), 32.4 (NCH₂Si), 53.1 (CCH₃), 54.8 (CCH₃), 112.0 (C_bH), 113.4 (C_cH), 128.2 (aryl-C_{meta}H), 130.0 (aryl-C_{para}H), 134.5 (aryl-C_{ortho}H), 139.5 (aryl-C_{ipso}).

²⁹Si{¹H}-NMR (39.8 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = -25.4 (Si).

Darstellung von 1-Phenyl-2,5-di-*iso*-propyl-3,4-dehydro-2,5-diazasilinan 23

Zu einer Lösung von 957 mg 1,3-Di-*iso*-propyl-imidazolin-2-yliden (6.29 mmol) in 10 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 680 mg Phenylsilan (780 μ l, 6.29 mmol) zugegeben und die erhaltene Lösung wird 3 Tage bei 100 °C gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt.

Ausbeute: 513 mg (1.97 mmol, 31 %) einer gelben, hochviskosen Flüssigkeit.

Elementaranalyse für C₁₅H₂₄N₂Si (260.45): gefunden (berechnet) C 68.79 (69.17), H 9.33 (9.29), N 11.20 (10.76).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 735 (m), 812 (w), 846 (s), 865 (s, aryl- $\delta_{=C-H,oop}$), 1016 (w), 1049 (w), 1110 (vs, $\nu_{Si-Ph, str}$), 1181 (vs, ν_{CN}), 1202 (m), 1226 (w), 1286 (w), 1361 (m), 1384 (m), 1428 (m), 1458 (w), 1640 (w, $\nu_{C=C, str}$), 2115 (m, $\nu_{Si-H, str}$), 2776 (w), 2870 (w, $\nu_{C-H, str}$), 2930 (w, $\nu_{C-H, str}$), 2963 (vs, $\nu_{C-H, str}$), 3050 (w, aryl- $\nu_{=C-H, str}$), 3066 (w, aryl- $\nu_{=C-H, str}$).

MS (EI): m/z (%) = 260 (100.0) [M]⁺, 245 (73.3) [M-CH₃]⁺, 217 (64.6) [M-C₃H₇]⁺, 202 (12.5) [M-C₄H₁₀]⁺, 175 (14.2) [M-C₆H₁₃]⁺, 121 (49.6) [C₇H₉Si]⁺, 107 (50.9) [C₆H₇Si]⁺, 105 (66.6) [C₆H₅Si]⁺, 43 (56.0) [C₃H₇]⁺.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = 0.92 (d, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 3 H, ⁱPr_d-CH₃), 0.97 (d, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 3 H, ⁱPr_d-CH₃), 1.04 (d, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 3 H, ⁱPr_a-CH₃), 1.06 (d, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 3 H, ⁱPr_a-CH₃), 2.29 (dm, ²J_{HH} = 13.2 Hz, 1 H, NCH₂Si), 2.45 (dm, ²J_{HH} = 13.2 Hz, 1 H, NCH₂Si), 2.90 (sept, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 1 H, ⁱPr_d-CH), 3.13 (sept, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 1 H, ⁱPr_a-CH), 5.08 (dm, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 1 H, C_cH), 5.23 (dm, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 1 H, C_bH), 5.31 (m, ¹J_{SiH} = 205.5 Hz, 1 H, SiH), 7.18–7.24 (m, 3 H, aryl-C_{meta, para}H), 7.76–7.79 (m, 2 H, aryl-C_{ortho}H).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 299 K). δ = 18.7 (ⁱPr_d-CH₃), 18.8 (ⁱPr_d-CH₃), 22.7 (ⁱPr_a-CH₃), 23.1 (ⁱPr_a-CH₃), 31.7 (NCH₂Si), 50.6 (ⁱPr_a-CH), 56.2 (ⁱPr_d-CH), 111.8 (C_bH), 114.8 (C_cH), 128.2 (aryl-C_{meta}H), 130.3 (aryl-C_{para}H), 134.9 (aryl-C_{ortho}H), 137.6 (aryl-C_{ipso}).

²⁹Si{¹H}-NMR (99.4 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = -24.9 (Si).

Darstellung von 1-Phenyl-2,5-di-*n*-propyl-3,4-dehydro-2,5-diazasilinan 24

Zu einer Lösung von 969 mg 1,3-Di-*n*-propyl-imidazolin-2-yliden (6.37 mmol) in 10 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 689 mg Phenylsilan (790 μ l, 6.37 mmol) zugegeben und die erhaltene Lösung wird 3 Tage bei 100 °C gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt.

Ausbeute: 306 mg (1.18 mmol, 19 %) einer gelben, hochviskosen Flüssigkeit.

Elementaranalyse für C₁₅H₂₄N₂Si (260.45): gefunden (berechnet) C 69.04 (69.17), H 9.27 (9.29), N 10.90 (10.76).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 732 (m), 822 (m), 856 (s, aryl- $\delta_{=C-H,oop}$), 1044 (m), 1086 (m, aryl- $\delta_{=C-H,ip}$), 1114 (m, $\nu_{Si-Ph,str}$), 1165 (vs, ν_{CN}), 1194 (m), 1214 (w), 1342 (m), 1378 (m), 1395 (w), 1428 (m), 1457 (w), 1641 (m, $\nu_{C=C,str}$), 2115 (m, $\nu_{Si-H,str}$), 2172 (vw), 2872 (m, $\nu_{C-H,str}$), 2931 (s, $\nu_{C-H,str}$), 2957 (s, $\nu_{C-H,str}$), 3049 (w, aryl- $\nu_{=C-H,str}$), 3067 (w, aryl- $\nu_{=C-H,str}$).

MS (EI): m/z (%) = 260 (100.0) [M]⁺, 231 (72.3) [M-C₂H₅]⁺, 217 (23.7) [M-C₃H₇]⁺, 203 (10.8) [M-C₄H₉]⁺, 189 (21.8) [M-C₅H₁₁]⁺, 174 (15.4) [M-C₆H₁₄]⁺, 121 (56.3) [C₇H₉Si]⁺, 107 (56.1) [C₆H₇Si]⁺, 105 (54.0) [C₆H₅Si]⁺, 43 (26.8) [C₃H₇]⁺.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = 0.68 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 3 H, ⁿPr_a-CH₃), 0.78 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 3 H, ⁿPr_d-CH₃), 1.33–1.50 (m, 2 H, ⁿPr_a-CH₂CH₃), 1.37–1.45 (m, 2 H, ⁿPr_d-CH₂CH₃), 2.39 (dm, ²J_{HH} = 13.4 Hz, 1 H, NCH₂Si), 2.50 (dm, ²J_{HH} = 13.4 Hz, 1 H, SiCH₂N), 2.57–2.66 (m, 2 H, ⁿPr_d-NCH₂CH₂), 2.73–2.83 (m, 2 H, ⁿPr_a-NCH₂CH₂), 5.02 (dm, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 1 H C_cH), 5.14 (dd, ³J_{HH} = 6.8 Hz, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, 1 H, C_bH), 5.25–5.26 (m, ¹J_{SiH} = 206.9 Hz, 1 H, SiH), 7.18–7.24 (m, 3 H, aryl-C_{meta,para}H), 7.71–7.74 (m, 2 H, aryl-C_{ortho}H).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 299 K): δ = 11.5 (ⁿPr_a-CH₃), 11.6 (ⁿPr_d-CH₃), 20.9 (ⁿPr_d-CH₂CH₃), 24.2 (ⁿPr_a-CH₂CH₃), 36.7 (NCH₂Si), 52.5 (ⁿPr_a-NCH₂CH₂), 61.8 (ⁿPr_d-NCH₂CH₂), 114.4 (C_bH), 116.9 (C_cH), 128.3 (aryl-C_{meta}H), 130.5 (aryl-C_{para}H), 135.1 (aryl-C_{ortho}H), 136.1 (aryl-C_{ipso}).

²⁹Si{¹H}-NMR (99.4 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = -21.6 (Si).

4.5.2 Experimente zur Reaktivität Alkyl-substituierter *N*-heterocyclischer Carbene gegenüber Diphenylsilan

Darstellung von 1,1-Diphenyl-2,5-di-*iso*-propyl-3,4-dehydro-2,5-diazasilinan 25

Zu einer Lösung von 984 mg 1,3-Di-*iso*-propyl-imidazolin-2-yliden (6.47 mmol) in 10 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 1.19 g Diphenylsilan (1.20 ml, 6.47 mmol) zugegeben und die erhaltene Lösung wird 3 Tage bei 100 °C gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile bei 80 °C *in vacuo* entfernt. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung können durch langsames Einengen einer gesättigten *n*-Hexanlösung nach mehreren Tagen erhalten werden.

Ausbeute: 1.06 g (3.13 mmol, 48 %) einer gelben, hochviskosen Flüssigkeit welche mit der Zeit kristallisiert.

Elementaranalyse für C₂₁H₂₈N₂Si (336.55): gefunden (berechnet) C 74.41 (74.95), H 8.33 (8.39), N 7.96 (8.32).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 709 (m), 733 (s), 738 (s), 767 (m), 784 (w), 854 (m, aryl- $\delta_{=C-H,oop}$), 880 (m), 1027 (m, aryl- $\delta_{=C-H,ip}$), 1038 (m), 1073 (m), 1090 (vs), 1115 (s, $\nu_{Si-Ph, str}$), 1168 (vs, ν_{CN}), 1182 (vs), 1292 (m), 1358 (m), 1389 (s), 1406 (m), 1428 (s), 1458 (w), 1641 (m, $\nu_{C=C, str}$), 2782 (w), 2868 (w, $\nu_{-C-H, str}$), 2929 (m, $\nu_{-C-H, str}$), 2965 (s, $\nu_{-C-H, str}$), 3069 (m, aryl- $\nu_{=C-H, str}$).

MS (EI): m/z (%) = 336 (100.0) [M]⁺, 321 (58.5) [M-CH₃]⁺, 293 (31.9) [M-C₃H₇]⁺, 197 (11.1) [C₁₃H₁₃Si]⁺, 183 (36.0) [C₁₂H₁₁Si]⁺, 105 (42.4) [C₆H₅Si]⁺, 78 (11.1) [C₆H₆]⁺, 43 (24.6) [C₃H₇]⁺.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = 0.97 (d, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 6 H, ⁱPr_d-CH₃), 1.02 (d, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 6 H, ⁱPr_a-CH₃), 2.59 (s, 2 H, NCH₂Si), 2.95 (sept, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 1 H, ⁱPr_d-CH), 3.35 (sept, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 1 H, ⁱPr_a-CH), 5.15 (d, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 1 H, C_cH), 5.38 (d, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 1 H, C_bH), 7.23–7.26 (m, 6 H, aryl-C_{meta, para}H), 7.76–7.80 (m, 4 H, aryl-C_{ortho}H).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 299 K). δ = 18.8 (ⁱPr_d-CH₃), 22.6 (ⁱPr_a-CH₃), 33.0 (NCH₂Si), 47.5 (ⁱPr_a-CH), 56.2 (ⁱPr_d-CH), 108.7 (C_bH), 115.9 (C_cH), 128.2 (aryl-C_{meta}H), 130.1 (aryl-C_{para}H), 135.2 (aryl-C_{ipso}), 135.8 (aryl-C_{ortho}H).

²⁹Si{¹H}-NMR (99.4 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = -20.8 (Si).

Darstellung von 1,1-Diphenyl-2,5-di-*n*-propyl-3,4-dehydro-2,5-diazasilinan 26

Zu einer Lösung von 977 mg 1,3-Di-*n*-propyl-imidazolin-2-yliden (6.42 mmol) in 10 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 1.18 g Diphenylsilan (1.19 ml, 6.42 mmol) zugegeben und die erhaltene Lösung wird 3 Tage bei 100 °C gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile bei 80 °C *in vacuo* entfernt.

Ausbeute: 1.32 g (3.93 mmol, 61 %) einer gelben, hochviskosen Flüssigkeit.

Elementaranalyse für C₂₁H₂₈N₂Si (336.55): gefunden (berechnet) C 75.05 (74.95), H 8.20 (8.39), N 8.30 (8.32).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 732 (s), 759 (w), 842 (s), 863 (w, aryl- $\delta_{=C-H,oop}$), 938 (w), 998 (w), 1041 (s, aryl- $\delta_{=C-H,ip}$), 1084 (m), 1114 (vs, $\nu_{Si-Ph, str}$), 1160 (vs, $\nu_{C=C, str}$), 1194 (m), 1338 (m), 1379 (m), 1428 (s), 1457 (m), 1590 (vw, aryl- $\nu_{C=C, str}$), 1641 (m, $\nu_{C=C, str}$), 2872 (m, $\nu_{C-H, str}$), 2931 (m, $\nu_{C-H, str}$), 2958 (s, $\nu_{C-H, str}$), 3049 (w, aryl- $\nu_{C-H, str}$), 3067 (w, aryl- $\nu_{C-H, str}$).

MS (EI): m/z (%) = 336 (100.0) [M]⁺, 307 (54.3) [M-C₂H₅]⁺, 293 (12.55) [M-C₃H₇]⁺, 250 (6.2) [M-C₆H₁₄]⁺, 197 (27.5) [C₁₃H₁₃Si]⁺, 183 (52.7) [C₁₂H₁₁Si]⁺, 105 (64.3) [C₆H₅Si]⁺, 78 (8.8) [C₆H₆]⁺, 43 (24.3) [C₃H₇]⁺.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 0.57 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 3 H, ⁿPr_d-CH₃), 0.76 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 3 H, ⁿPr_a-CH₃), 1.36–1.43 (m, 2 H, ⁿPr_d-CH₂CH₃), 1.38–1.45 (m, 2 H, ⁿPr_a-CH₂CH₃), 2.63–2.67 (m, 2 H, ⁿPr_d-NCH₂CH₂), 2.64–2.67 (m, 2 H, ⁿPr_a-NCH₂CH₂), 2.89 (s_{br}, 2 H, NCH₂Si), 5.10 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 1 H, C_bH), 5.26 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 1 H, C_cH), 7.24–7.26 (m, 6 H, aryl-C_{meta, para}H), 7.74–7.78 (m, 4 H, aryl-C_{ortho}H).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = 11.5 (ⁿPr_d-CH₃), 11.5 (ⁿPr_a-CH₃), 20.8 (ⁿPr_a-CH₂CH₃), 24.3 (ⁿPr_d-CH₂CH₃), 38.3 (ⁿPr_a-NCH₂CH₂), 51.4 (NCH₂Si), 61.8 (ⁿPr_d-NCH₂CH₂), 114.1 (C_bH), 117.7 (C_cH), 128.2 (aryl-C_{meta}H), 130.2 (aryl-C_{para}H), 134.8 (aryl-C_{ipso}), 135.8 (aryl-C_{ortho}H).

²⁹Si{¹H}-NMR (99.4 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = -20.4 (Si).

Darstellung von 1,1-Diphenyl-2,5-dimethyl-3,4-dehydro-2,5-diazasilinan 27

Zu einer Lösung von 1.07 g 1,3-Dimethyl-imidazolin-2-yliden (11.1 mmol) in 10 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 2.04 g Diphenylsilan (2.05 ml, 11.1 mmol) zugegeben und die erhaltene Lösung wird 3 Tage bei 100 °C gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile bei 80 °C *in vacuo* entfernt.

Ausbeute: 2.27 g (8.10 mmol, 73 %) einer gelben, hochviskosen Flüssigkeit.

Elementaranalyse für C₁₇H₂₀N₂Si (280.44): gefunden (berechnet) C 72.76 (72.81), H 7.22 (7.19), N 9.87 (9.99).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 723 (m), 742 (m), 762 (w), 801 (w), 875 (m, aryl- $\delta_{C-H,oop}$), 1007 (m), 1049 (m, aryl- $\delta_{C-H,ip}$), 1112 (vs, $\nu_{Si-Ph, str}$), 1165 (s, ν_{CN}), 1217 (w), 1287 (w), 1323 (w), 1384 (m), 1428 (s), 1443 (w), 1458 (w), 1473 (w), 1589 (w, aryl- $\nu_{C=C, str}$), 1642 (m, $\nu_{C=C, str}$), 2774 (m, $\nu_{C-H, str}$), 2885 (w, $\nu_{C-H, str}$) 3047 (w, aryl- $\nu_{C-H, str}$).

MS (EI): m/z (%) = 280 (100.0) [M]⁺, 265 (6.9) [M-CH₃]⁺, 197 (20.3) [C₁₃H₁₃Si]⁺, 183 (20.0) [C₁₂H₁₁Si]⁺, 105 (41.1) [C₆H₅Si]⁺, 78 (5.9) [C₆H₆]⁺.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 299 K): δ = 2.44 (s, 3 H, C_dH₃), 2.54 (s, 3 H, C_aH₃), 2.56 (s, 2 H, NCH₂Si), 4.93 (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 1 H, C_cH), 5.16 (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 1 H, C_bH), 7.18–7.24 (m, 6 H, aryl-C_{meta, para}H), 7.63–7.76 (m, 4 H, aryl-C_{ortho}H).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = 36.3 (C_aH₃), 41.5 (NCH₂Si), 48.1 (C_dH₃), 117.0 (C_aH), 118.0 (C_bH), 128.3 (aryl-C_{meta}H), 130.2 (aryl-C_{para}H), 134.1 (aryl-C_{ipso}), 135.6 (aryl-C_{ortho}H).

²⁹Si{¹H}-NMR (99.4 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = -19.4 (Si).

4.5.3 Experimente zur Reaktivität von 1-*iso*-propyl-3-methylimidazolin-2-yliden gegenüber Phenyl- und Diphenylsilan

Umsetzung von 1-*iso*-Propyl-3-methyl-imidazolin-2-yliden mit Phenylsilan

Zu einer Lösung von 1.07 g 1-*iso*-Propyl-3-methyl-imidazolin-2-yliden (8.64 mmol) in 10 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 935 mg Phenylsilan (1.07 ml, 8.64 mmol) zugegeben und die erhaltene Lösung wird 2 Tage bei 100 °C gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt.

Ausbeute: 1.17 g (5.03 mmol, 58 %) einer gelben, hochviskosen Flüssigkeit bestehend aus den beiden Regioisomeren 1-Phenyl-2-methyl-5-*iso*-propyl-3,4-dehydro-2,5-diazasilinan **28** und 1-Phenyl-2-*iso*-propyl-5-methyl-3,4-dehydro-2,5-diazasilinan **29** in einem Verhältnis von 0.88 : 1.00 (Nach Integration der ¹H-NMR-Spektren).

1-Phenyl-2-methyl-5-*iso*-propyl-3,4-dehydro-2,5-diazasilinan **28**

MS (EI): m/z (%) = 232 (100.0) [M]⁺, 217 (69.0) [M-CH₃]⁺, 202 (4.8) [M-C₂H₆]⁺, 189 (53.4) [M-C₃H₇]⁺, 174 (7.2) [M-C₄H₁₀]⁺, 121 (46.2) [C₇H₉Si]⁺, 107 (31.4) [C₆H₇Si]⁺, 105 (39.2) [C₆H₇Si]⁺, 43 (16.1) [C₃H₆]⁺.

¹H-NMR (500.1 Hz, C₆D₆, 300 K): δ = 0.93 (d, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 3 H, ⁱPr-CH₃), 0.96 (d, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 3 H, ⁱPr-CH₃), 2.31 (dm, ²J_{HH} = 13.4 Hz, 1 H, CH₂), 2.45 (dm, ²J_{HH} = 13.4 Hz, 1 H, NCH₂Si), 2.52 (s, 3 H, Me-CH₃), 2.89 (sept, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 1 H, ⁱPr-CH), 5.03 (dm, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 1 H, C_cH), 5.10 (dm, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 1 H, C_bH), 5.22 (m, ¹J_{SiH} = 206.8 Hz, SiH), 7.18-7.23 (m, 3 H, aryl-C_{meta,para}H), 7.66–7.70 (m, 2 H, aryl-C_{ortho}H).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 18.7 (ⁱPr-CH₃), 18.8 (ⁱPr-CH₃), 31.4 (NCH₂Si), 36.9 (Me-CH₃), 56.3 (ⁱPr-CH), 114.3 (C_cH), 116.2 (C_bH), 128.3 (aryl-C_{meta}H), 130.4/130.5 (aryl-C_{para}H), 135.0 (aryl-C_{ortho}H), 135.5/137.3 (aryl-C_{ipso}).

²⁹Si{¹H}-NMR (99.4 MHz, C₆D₆, 299 K): δ = -19.7 (Si).

1-Phenyl-2-*iso*-propyl-5-methyl-3,4-dehydro-2,5-diazasilinan 29

MS (EI): m/z (%) = 232 (100.0) $[M]^+$, 217 (57.7) $[M-CH_3]^+$, 202 (2.3) $[M-C_2H_6]^+$, 189 (45.6) $[M-C_3H_7]^+$, 174 (21.8) $[M-C_4H_{10}]^+$, 121 (30.1) $[C_7H_9Si]^+$, 107 (30.6) $[C_6H_7Si]^+$, 105 (39.7) $[C_6H_7Si]^+$, 42 (17.8) $[C_3H_6]^+$.

1H -NMR (500.1 Hz, C_6D_6 , 300 K): δ = 1.01 (d, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, 3 H, $^iPr-CH_3$), 1.03 (d, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, 3 H, $^iPr-CH_3$), 2.30 (dm, $^2J_{HH}$ = 13.3 Hz, 1 H, CH_2), 2.42 (dm, $^2J_{HH}$ = 13.3 Hz, 1 H, NCH_2Si), 2.43 (s, 3 H, $Me-CH_3$), 3.09 (sept, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, 1 H, ^iPr-CH), 4.94 (dm, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 1 H, C_cH), 5.19 (dm, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 1 H, C_bH), 5.24 (m, $^1J_{SiH}$ = 206.0 Hz, SiH), 7.18–7.23 (m, 3 H, aryl- $C_{meta,para}H$), 7.74–7.78 (m, 2 H, aryl- $C_{ortho}H$).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 22.7 ($^iPr-CH_3$), 23.0 ($^iPr-CH_3$), 40.5 (NCH_2Si), 48.0 ($Me-CH_3$), 50.7 (^iPr-CH), 122.2 (C_bH), 118.2 (C_cH), 128.3 (aryl- $C_{meta}H$), 130.4/130.5 (aryl- $C_{para}H$), 134.9 (aryl- $C_{ortho}H$), 135.5/137.3 (aryl- C_{ipso}).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (99.4 MHz, C_6D_6 , 299 K): δ = -25.6 (Si).

Umsetzung von 1-*iso*-Propyl-3-methyl-imidazolin-2-yliden mit Diphenylsilan

Zu einer Lösung von 1.01 g 1-*iso*-Propyl-3-methyl-imidazolin-2-yliden (8.09 mmol) in 10 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 1.49 g Diphenylsilan (1.50 ml, 8.09 mmol) zugegeben und die erhaltene Lösung wird 2 Tage bei 100 °C gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt.

Ausbeute: 1.77 g (5.74 mmol, 71 %) einer gelben, hochviskosen Flüssigkeit bestehend aus den beiden Regioisomeren 1,1-Diphenyl-2-methyl-5-*iso*-propyl-3,4-dehydro-2,5-diazasilinan **30** und 1,1-Diphenyl-2-*iso*-propyl-5-methyl-3,4-dehydro-2,5-diazasilinan **31** in einem Verhältnis von 1.00 : 0.53 (Nach Integration der 1H -NMR-Spektren)

1,1-Diphenyl-2-methyl-5-*iso*-propyl-3,4-dehydro-2,5-diazasilinan 30

MS (EI): m/z (%) = 308 (100.0) $[M]^+$, 293 (64.8) $[M-CH_3]^+$, 265 (30.5) $[M-C_3H_7]^+$, 250 (8.1) $[M-C_4H_{10}]^+$, 183 (31.6) $[C_{12}H_{11}Si]^+$, 105 (42.1) $[C_6H_5Si]^+$.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = 0.95$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 6 H, $^i\text{Pr-CH}_3$), 2.58 (s_{br}, 2 H, NCH_2Si), 2.60 (s, 3 H, Me-CH_3), 2.93 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 1 H, $^i\text{Pr-CH}$), 5.07 (dm, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 1 H, C_cH), 5.19 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 1 H, C_bH), 7.21–7.25 (m, 6 H, aryl- $\text{C}_{\text{meta,para}}\text{H}$), 7.68–7.73 (m, 4 H, aryl- $\text{C}_{\text{ortho}}\text{H}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6 , 299 K): $\delta = 18.8$ ($^i\text{Pr-CH}_3$), 32.4 (NCH_2Si), 36.4 (Me-CH_3), 56.3 ($^i\text{Pr-CH}$), 115.0 (C_cH), 116.4 (C_bH), 128.3 (aryl- $\text{C}_{\text{meta}}\text{H}$), 130.2 (aryl- $\text{C}_{\text{para}}\text{H}$), 134.5 (aryl- C_{ipso}), 135.7 (aryl- $\text{C}_{\text{ortho}}\text{H}$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (99.4 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = -19.0$ (Si).

1,1-Diphenyl-2-*iso*-propyl-5-methyl-3,4-dehydro-2,5-diazasilinan 31

MS (EI): m/z (%) = 308 (100.0) $[\text{M}]^+$, 293 (41.8) $[\text{M-CH}_3]^+$, 265 (29.4) $[\text{M-C}_3\text{H}_7]^+$, 250 (11.7) $[\text{M-C}_4\text{H}_{10}]^+$, 183 (43.2) $[\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{Si}]^+$, 105 (47.3) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}]^+$.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = 0.99$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 6 H, $^i\text{Pr-CH}_3$), 2.47 (s, 3 H, Me-CH_3), 2.57 (s_{br}, 2 H, NCH_2Si), 3.32 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 1 H, $^i\text{Pr-CH}$), 5.03 (dm, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 1 H, C_cH), 5.35 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 1 H, C_bH), 7.21–7.25 (m, 6 H, aryl- $\text{C}_{\text{meta,para}}\text{H}$), 7.75–7.80 (m, 4 H, aryl- $\text{C}_{\text{ortho}}\text{H}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6 , 299 K): $\delta = 22.5$ ($^i\text{Pr-CH}_3$), 42.2 (NCH_2Si), 47.5 ($^i\text{Pr-CH}$), 48.2 (Me-CH_3), 109.4 (C_bH), 119.0 (C_cH), 128.3 (aryl- $\text{C}_{\text{meta}}\text{H}$), 134.9 (aryl- C_{ipso}), 135.8 (aryl- $\text{C}_{\text{ortho}}\text{H}$), 136.1 (aryl- $\text{C}_{\text{para}}\text{H}$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (99.4 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = -21.1$ (Si).

Darstellung von 1,1-Diphenyl-2,5-di-*iso*-propyl-3,4-dehydro-6,6-dideutero-2,5-diaza-silinan 32

Zu einer Lösung von 500 mg 1,3-Di-*iso*-propyl-imidazolin-2-yliden (3.28 mmol) in 10 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 611 mg Dideutero-diphenylsilan (610 μl , 3.28 mmol) zugegeben und die erhaltene Lösung wird 3 Tage bei 100 °C gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile bei 80 °C *in vacuo* entfernt.

Ausbeute: 599 mg (1.77 mmol, 54 %) einer gelben, hochviskosen Flüssigkeit.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 741 (w), 840 (w, aryl- $\delta_{=C-H,oop}$), 974 (vw), 1044 (m, aryl- $\delta_{=C-H,ip}$), 1082 (m), 1112 (s, $\nu_{Si-Ph, str}$), 1177 (vs, ν_{CN}), 1211 (m), 1288 (w), 1361 (w), 1391 (m), 1409 (w), 1428 (m), 1458 (vw), 1485 (vw), 1636 (w, $\nu_{C=C, str}$), 2870 (w, $\nu_{C-H, str}$), 2930 (w, $\nu_{C-H, str}$), 2964 (vs, $\nu_{C-H, str}$), 3050 (w, aryl- $\nu_{=C-H, str}$), 3067 (w, aryl- $\nu_{=C-H, str}$).

MS (EI): m/z (%) = 338 (100.0) $[M]^+$, 323 (60.2) $[M-CH_3]^+$, 295 (34.2) $[M-C_3H_7]^+$, 197 (12.6) $[C_{13}H_{13}Si]^+$, 183 (22.8) $[C_{12}H_{11}Si]^+$, 105 (42.8) $[C_6H_5Si]^+$, 43 (18.7) $[C_3H_7]^+$.

1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): δ = 0.97 (d, $^3J_{HH}$ = 6.6 Hz, 6 H, iPr_d-CH_3), 1.02 (d, $^3J_{HH}$ = 6.6 Hz, 6 H, iPr_a-CH_3), 2.95 (sept, $^3J_{HH}$ = 6.6 Hz, 1 H, iPr_d-CH), 3.35 (sept, $^3J_{HH}$ = 6.6 Hz, 1 H, iPr_a-CH), 5.15 (d, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 1 H, C_cH), 5.38 (d, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 1 H, C_bH), 7.23–7.26 (m, 6 H, aryl- $C_{metha, para}H$), 7.76–7.80 (m, 4 H, aryl- $C_{ortho}H$).

2D -NMR (76.8 MHz, C_6D_6 , 296 K), δ = 2.63 (S_{br} , 2 H, NCD_2Si).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , 296 K). δ = 18.8 (iPr_d-CH_3), 22.6 (iPr_a-CH_3), 32.1 (q, $^2J_{CD}$ = 19.5 Hz, NCD_2Si), 47.5 (iPr_a-CH), 56.2 (iPr_d-CH), 108.7 (C_bH), 115.9 (C_cH), 128.2 (aryl- $C_{metha}H$), 130.1 (aryl- $C_{para}H$), 135.2 (aryl- C_{ipso}), 135.8 (aryl- $C_{ortho}H$).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (99.4 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = -20.8 (Si).

4.5.4 Experimente zur Reaktivität Alkyl-substituierter *N*-heterocyclischer Carbene gegenüber Triphenylsilan

Darstellung von 1,1,6-Triphenyl-2,5-di-*iso*-propyl-3,4-dehydro-2,5-diazasilinan 33

Zu einer Lösung von 980 mg 1,3-Di-*iso*-propyl-imidazolin-2-yliden (6.44 mmol) in 10 ml Xylol werden bei Raumtemperatur 1.68 g Triphenylsilan (6.44 mmol) zugegeben und die erhaltene Lösung wird 24 h bei 140 °C gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und das Rohprodukt in 20 ml *n*-Hexan bei -30 °C umkristallisiert. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung können durch Abkühlen einer gesättigten *n*-Hexanlösung auf 0 °C nach mehreren Tagen erhalten werden.

Ausbeute: 480 mg (1.16 mmol, 18 %) eines gelben Feststoffes.

Elementaranalyse für C₂₇H₃₂N₂Si (384.59): gefunden (berechnet) C 78.35 (78.59), H 7.79 (7.82), N 6.54 (6.79).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 740 (m), 747 (w), 779 (w), 861 (w, aryl- $\delta_{C-H,oop}$), 997 (vw), 1027 (w, aryl- $\delta_{C-H,ip}$), 1048 (m), 1070 (w), 1107 (s, $\nu_{Si-Ph,str}$), 1134 (w), 1174 (vs, ν_{CN}), 1214 (w), 1281 (vw), 1300 (w), 1363 (w), 1394 (m), 1427 (s), 1457 (w), 1473 (w), 1485 (w), 1596 (vw, aryl- $\nu_{C=C,str}$), 1632 (w, $\nu_{C=C,str}$), 2927 (w, $\nu_{C-H,str}$), 2966 (m, $\nu_{C-H,str}$), 3022 (w, aryl- $\nu_{C-H,str}$), 3064 (w, aryl- $\nu_{C-H,str}$).

MS (EI): m/z (%) = 412 (100.0) [M]⁺, 369 (70.2) [M-C₃H₇]⁺, 335 (6.5) [M-C₆H₅], 273 (32.9) [C₁₉H₁₇Si]⁺, 183 (61.2) [C₁₂H₁₁Si]⁺, 105 (78.1) [C₆H₅Si]⁺, 43 (30.8) [C₃H₇]⁺.

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 0.85 (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 6 H, ⁱPr_d-CH₃), 1.06 (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 3 H, ⁱPr_a-CH₃), 1.14 (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 3 H, ⁱPr_a-CH₃), 3.07 (sept, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 1 H, ⁱPr_d-CH), 3.23 (sept, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 1 H, ⁱPr_a-CH), 4.27 (s, 1 H, NCH(C₆H₅)Si), 5.36 (d, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 1 H, C_bH), 5.48 (dm, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 1 H, C_cH), 6.96–7.14 (m, 6 H, aryl-CH), 7.17–7.35 (m, 7 H, aryl-CH), 7.81–7.87 (m, 2 H, aryl-CH).

¹³C{¹H}-NMR (50.3 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 20.8 (ⁱPr_d-CH₃), 21.6 (ⁱPr_d-CH₃), 22.6 (ⁱPr_a-CH₃), 23.1 (ⁱPr_a-CH₃), 47.4 (ⁱPr_a-CH), 53.1 (NCH(C₆H₅)Si), 54.8 (ⁱPr_d-CH), 104.5 (C_bH), 114.6 (C_cH), 125.7 (aryl-CH), 127.6 (aryl-CH), 128.1 (aryl-CH), 128.1 (aryl-CH), 128.2 (aryl-CH), 129.9 (aryl-CH), 130.1 (aryl-CH), 131.8 (aryl-C_{ipso}), 135.0 (aryl-C_{ipso}), 135.8 (aryl-CH), 137.0 (aryl-CH), 145.2 (aryl-C_{ipso}).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (39.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = -23.8$ (Si).

Darstellung von 1,1,6-Triphenyl-2,5-di-*n*-propyl-3,4-dehydro-2,5-diazasilinan 34

Zu einer Lösung von 972 mg 1,3-Di-*n*-propyl-imidazolin-2-yliden (6.38 mmol) in 10 ml Xylol werden bei Raumtemperatur 1.66 g Triphenylsilan (6.38 mmol) zugegeben und die erhaltene Lösung wird 24 h bei 140 °C gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und das Rohprodukt in 20 ml *n*-Hexan bei -30 °C umkristallisiert. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung können durch Abkühlen einer gesättigten *n*-Hexanlösung auf 0 °C nach mehreren Tagen erhalten werden.

Ausbeute: 1.39 g (3.37 mmol, 53 %) eines gelben Feststoffes.

Elementaranalyse für $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{Si}$ (384.59): gefunden (berechnet) C 78.03 (78.59), H 7.56 (7.82), N 6.64 (6.79).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 739$ (m), 744 (w), 798 (w), 857 (w), 878 (w, aryl- $\delta_{=C-H,oop}$), 998 (w), 1028 (s), 1040 (s, aryl- $\delta_{=C-H,ip}$), 1113 (vs, $\nu_{Si-Ph, str}$), 1159 (s, ν_{CN}), 1185 (m), 1300 (w), 1340 (w), 1373 (w), 1416 (m), 1427 (s), 1457 (m), 1473 (w), 1486 (w), 1597 (w, aryl- $\nu_{C=C, str}$), 1640 (w, $\nu_{C=C, str}$), 2842 (w), 2868 (w, $\nu_{C-H, str}$), 2929 (m, $\nu_{C-H, str}$), 2957 (m, $\nu_{C-H, str}$), 3021 (w, aryl- $\nu_{C-H, str}$), 3067 (m, aryl- $\nu_{C-H, str}$).

MS (EI): m/z (%) = 412 (100.0) $[\text{M}]^+$, 383 (16.0) $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5]^+$, 369 (35.0) $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7]^+$, 335 (21.1) $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5]$, 273 (4.7) $[\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{Si}]^+$, 183 (49.3) $[\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{Si}]^+$, 105 (78.0) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}]^+$, 43 (15.6) $[\text{C}_3\text{H}_7]^+$.

^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6 , 299 K): $\delta = 0.59$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 3 H, $^n\text{Pr}_d\text{-CH}_3$), 0.62 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 3 H, $^n\text{Pr}_a\text{-CH}_3$), 1.27–1.37 (m, 2 H, $^n\text{Pr}_d\text{-CH}_2\text{CH}_3$), 1.44–1.55 (m, 2 H, $^n\text{Pr}_a\text{-CH}_2\text{CH}_3$), 2.62–2.68 (m, 1 H, $^n\text{Pr}_d\text{-NCH}_2\text{CH}_2$), 2.81–2.90 (m, 3 H, $^n\text{Pr}_d\text{-NCH}_2\text{CH}_2/ ^n\text{Pr}_a\text{-NCH}_2\text{CH}_2$), 4.23 (s, 1 H, $\text{NCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}$), 5.22 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 1 H, C_bH), 5.31 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, 1 H, C_cH), 6.98–7.14 (m, 6 H, aryl-CH), 7.19–7.21 (m, 2 H, aryl-CH), 7.25–7.28 (m, 3 H, aryl-CH), 7.29–7.33 (m, 2 H, aryl-CH), 7.84–7.86 (m, 2 H, aryl-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , 299 K): $\delta = 11.3$ ($^n\text{Pr}_d\text{-CH}_3$), 11.5 ($^n\text{Pr}_a\text{-CH}_3$), 21.6 ($^n\text{Pr}_d\text{-CH}_2\text{CH}_3$), 24.8 ($^n\text{Pr}_a\text{-CH}_2\text{CH}_3$), 51.5 ($^n\text{Pr}_a\text{-NCH}_2\text{CH}_2$), 53.5 ($\text{SiCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}$), 57.2 ($^n\text{Pr}_d\text{-NCH}_2\text{CH}_2$), 110.5 (C_bH), 118.0 (C_cH), 125.9 (aryl-CH), 127.7 (aryl-CH), 128.2 (aryl-CH),

128.3 (aryl-CH), 128.3 (aryl-CH), 130.0 (aryl-CH), 130.2 (aryl-CH), 131.7 (aryl- C_{ipso}), 135.2 (aryl- C_{ipso}), 135.6 (aryl-CH), 137.0 (aryl-CH), 143.3 (aryl- C_{ipso}).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (99.4 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = -22.7$ (Si).

Darstellung von 1,1,6-Triphenyl-2,5-dimethyl-3,4-dehydro-2,5-diazasilinan 35

Zu einer Lösung von 1.07 g 1,3-Dimethyl-imidazolin-2-yliden (11.1 mmol) in 10 ml Xylol werden bei Raumtemperatur 2.89 g Triphenylsilan (11.1 mmol) zugegeben und die erhaltene Lösung wird 24 h bei 140 °C gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und das Rohprodukt in 20 ml *n*-Hexan bei -30 °C umkristallisiert.

Ausbeute: 1.54 g (4.32 mmol, 39 %) eines gelben Feststoffes.

Elementaranalyse für $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Si}$ (356.54): gefunden (berechnet) C 77.27 (77.48), H 6.84 (6.78), N 7.76 (7.86).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 708$ (s), 740 (s), 786 (w), 851 (w), 881 (m, aryl- $\delta_{=C-H,oop}$), 1009 (m), 1030 (w), 1052 (m, aryl- $\delta_{=C-H,ip}$), 1115 (vs, $\nu_{Si-Ph, str}$), 1163 (vs, ν_{CN}), 1255 (w), 1285 (w), 1332 (w), 1362 (w), 1389 (s), 1428 (s), 1437 (m), 1457 (m), 1465 (w), 1473 (m), 1486 (w), 1597 (w, aryl- $\nu_{C=C, str}$), 1641 (m, $\nu_{C=C, str}$), 2794 (w, $\nu_{C-H, str}$), 2831 (w, $\nu_{C-H, str}$), 2868 (m, $\nu_{C-H, str}$), 3026 (w, aryl- $\nu_{C-H, str}$), 3047 (w, aryl- $\nu_{C-H, str}$), 3066 (m, aryl- $\nu_{C-H, str}$).

MS (EI): m/z (%) = 356 (100.0) $[\text{M}]^+$, 341 (9.11) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 279 (64.1) $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5]^+$, 183 (13.7) $[\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{Si}]^+$, 105 (55.5) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}]^+$, 77 (4.6) $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$.

^1H -NMR (200.1 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 2.50$ (s, 3 H, C_dH_3), 2.58 (s, 3 H, C_aH_3), 4.03 (s, 1 H, $\text{NCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}$), 5.16 (s, 2 H, $\text{C}_b\text{HC}_c\text{H}$), 6.90–7.14 (m, 8 H, aryl-CH), 7.23–7.31 (m, 5 H, aryl-CH), 7.67–7.80 (m, 2 H, aryl-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.3 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 36.8$ (C_aH_3), 43.4 (C_dH_3), 56.4 ($\text{NCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}$), 114.3 (CHCH), 118.2 (CHCH), 125.9 (aryl-CH), 127.7 (aryl-CH), 128.2 (aryl-CH), 128.2 (aryl-CH), 128.9 (aryl-CH), 130.1 (aryl-CH), 130.2 (aryl-CH), 131.4 (aryl- C_{ipso}), 133.9 (aryl- C_{ipso}), 135.8 (aryl-CH), 136.7 (aryl-CH), 141.5 (aryl- C_{ipso}).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (39.8 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = -22.2$ (Si).

Darstellung von 1,1,6-Triphenyl-2-methyl-5-*iso*-propyl-3,4-dehydro-2,5-diazasilinan 36

Zu einer Lösung von 1.00 g 1-*iso*-Propyl-3-methyl-imidazolin-2-yliden (8.09 mmol) in 10 ml Xylol werden bei Raumtemperatur 2.11 g Triphenylsilan (8.09 mmol) zugegeben und die erhaltene Lösung wird 24 h bei 140 °C gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und das Rohprodukt in 20 ml *n*-Hexan bei 0 °C umkristallisiert.

Ausbeute: 1.70 mg (4.42 mmol, 55 %) eines gelben Feststoffes.

Elementaranalyse für C₂₅H₂₈N₂Si (384.59): gefunden (berechnet) C 77.76 (78.07), H 7.33 (7.34), N 7.10 (7.28).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 741 (s), 748 (m), 780 (m), 868 (m, aryl- $\delta_{=C-H,oop}$), 1009 (s), 1029 (m, aryl- $\delta_{=C-H,ip}$), 1043 (m), 1074 (w), 1113 (vs, $\nu_{Si-Ph, str}$), 1172 (vs, ν_{CN}), 1200 (m), 1241 (m), 1307 (s), 1360 (m), 1386 (s), 1417 (s), 1427 (s), 1439 (s), 1457 (s), 1473 (m), 1485 (m), 1596 (w, aryl- $\nu_{C=C, str}$), 1633 (m, $\nu_{C=C, str}$), 2875 (m, $\nu_{C-H, str}$), 2922 (m, $\nu_{C-H, str}$), 2959 (s, $\nu_{C-H, str}$), 2999 (w), 3023 (w), 3054 (m, aryl- $\nu_{C-H, str}$), 3068 (m, aryl- $\nu_{C-H, str}$).

MS (EI): m/z (%) = 384 (100.0) [M]⁺, 369 (17.3) [M-CH₃]⁺, 341 (65.0) [M-C₃H₇]⁺, 307 (12.6) [M-C₆H₅]⁺, 183 (40.6) [C₁₂H₁₁Si]⁺, 105 (84.4) [C₆H₅Si]⁺, 43 (16.5) [C₃H₇]⁺.

¹H-NMR (200.1 MHz, 299 K, C₆D₆): δ = 0.87 (d, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 3 H, ⁱPr-CH₃), 0.88 (d, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 3 H, ⁱPr-CH₃), 2.63 (s, 3 H, Me-CH₃), 3.08 (sept, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 1 H, ⁱPr-CH), 4.29 (s, 1 H, NCH(C₆H₅)Si), 5.22 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 1 H, C_bH), 5.39 (dm, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 1 H, C_cH), 6.93–7.13 (m, 6 H, aryl-CH), 7.17–7.33 (m, 7 H, aryl-CH), 7.70–7.79 (m, 2 H, aryl-CH).

¹³C{¹H}-NMR (50.3 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = 20.3 (ⁱPr-CH₃), 21.6 (ⁱPr-CH₃), 37.0 (Me-CH₃), 52.9 (NCH(C₆H₅)Si), 54.2 (ⁱPr-CH), 113.1 (C_cH), 113.2 (C_bH), 125.7 (aryl-CH), 127.7 (aryl-CH), 127.9 (aryl-CH), 128.2 (aryl-CH), 128.3 (aryl-CH), 130.0 (aryl-CH), 130.1 (aryl-CH), 131.6 (aryl-C_{ipso}), 134.8 (aryl-C_{ipso}), 135.6 (aryl-CH), 136.8 (aryl-CH), 144.3 (aryl-C_{ipso}).

²⁹Si{¹H}-NMR (39.8 MHz, 296 K, C₆D₆): δ = -23.0 (Si).

4.5.5 Experimente zur Reaktivität Aryl-substituierter *N*-heterocyclischer Carbene gegenüber Phenylsilan

Darstellung von 1-Phenyl-2,5-bis-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-3,4-dehydro-2,5-diazasilinan 37

Einer Lösung von 100 mg 1,3-Bis-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-imidazolin-2-yliden (2.57 μmol) in 254 μl Phenylsilan (223 mg, 2.02 mmol) wird 5 h auf 160 °C erhitzt. Anschließend wird der Überschuss an Phenylsilan bei 120 °C *in vacuo* entfernt.

Ausbeute: 126 mg (254 μmol , 99 %) eines gelben Feststoffes.

Elementaranalyse für $\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{Si}$ (496.80): gefunden (berechnet) C 79.05 (79.78), H 8.58 (8.93), N 5.17 (5.64).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 723 (w), 732 (w), 759 (w), 804 (m), 817 (m), 844 (m), 870 (s, aryl- $\delta_{\text{C-H,oop}}$), 934 (w) 979 (vw), 1044 (w), 1056 (w, aryl- $\delta_{\text{C-H,ip}}$), 1080 (m), 1115 (m, $\nu_{\text{Si-Ph, str}}$), 1169 (s, ν_{CN}), 1207 (w), 1254 (m), 1324 (m), 1362 (w), 1385 (m), 1429 (m), 1443 (m), 1460 (m), 1640 (w, $\nu_{\text{C=C, str}}$), 2164 (w, $\nu_{\text{Si-H, str}}$), 2796 (vw), 2866 (m, $\nu_{\text{C-H, str}}$), 2926 (m, $\nu_{\text{C-H, str}}$), 2962 (vs, $\nu_{\text{C-H, str}}$), 3067 (w, aryl- $\nu_{\text{C-H, str}}$).

MS (EI): m/z (%) = 496 (100.0) $[\text{M}]^+$, 292 (2.1) $[\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Si}]^+$, 264 (6.7) $[\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Si}]^+$, 146 (10.3) $[\text{C}_{11}\text{H}_{11}]^+$, 121 (39.4) $[\text{C}_7\text{H}_9\text{Si}]^+$, 107 (7.9) $[\text{C}_6\text{H}_7\text{Si}]^+$, 105 (11.1) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}]^+$, 91 (12.2) $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$, 78 (2.1) $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$, 43 (21.6) $[\text{C}_3\text{H}_7]^+$.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 0.76 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 3 H, $^i\text{Pr}_a\text{-CH}_3$), 1.10 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 3 H, $^i\text{Pr}_d\text{-CH}_3$), 1.20 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 3 H, $^i\text{Pr}_a\text{-CH}_3$), 1.26 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 3 H, $^i\text{Pr}_d\text{-CH}_3$), 1.32 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 3 H, $^i\text{Pr}_{d'}\text{-CH}_3$), 1.38 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 3 H, $^i\text{Pr}_{d'}\text{-CH}_3$), 1.39 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 3 H, $^i\text{Pr}_a\text{-CH}_3$), 1.41 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 3 H, $^i\text{Pr}_{d'}\text{-CH}_3$), 3.17 (dm, $^2J_{\text{HH}} = 14.0$ Hz, 1 H, NCH_2Si), 3.37 (dm, $^2J_{\text{HH}} = 14.0$ Hz, 1 H, NCH_2Si), 3.49 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 1 H, $^i\text{Pr}_d\text{-CH}$), 3.55 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 1 H, $^i\text{Pr}_a\text{-CH}$), 3.69 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 1 H, $^i\text{Pr}_{d'}\text{-CH}$), 3.89 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 1 H, $^i\text{Pr}_a\text{-CH}$), 5.05 (dm, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 1 H, C_bH), 5.18 (m, 1 H, SiH), 5.31 (dm, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 1 H, C_bH), 7.02–7.21 (m, 9 H, aryl- $\text{C}_{\text{metha, para}}\text{H}$), 7.65–7.68 (m, 2 H, aryl- $\text{C}_{\text{ortho}}\text{H}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = 23.8 ($^i\text{Pr}_a\text{-CH}_3$), 23.8 ($^i\text{Pr}_d\text{-CH}_3$), 24.4 ($^i\text{Pr}_a\text{-CH}_3$), 24.8 ($^i\text{Pr}_{d'}\text{-CH}_3$), 24.8 ($^i\text{Pr}_{d'}\text{-CH}_3$), 25.2 ($^i\text{Pr}_d\text{-CH}_3$), 25.3 ($^i\text{Pr}_a\text{-CH}_3$), 25.4 ($^i\text{Pr}_a\text{-CH}_3$), 28.1 ($^i\text{Pr}_d\text{-CH}$), 28.3 ($^i\text{Pr}_a\text{-CH}$), 28.4 ($^i\text{Pr}_{d'}\text{-CH}$), 28.7 ($^i\text{Pr}_a\text{-CH}$), 39.3 (NCH_2Si), 111.2 (C_bH), 118.29 (C_cH), 124.2

(aryl- $C_{metha,para}H$), 124.3 (aryl- $C_{metha,para}H$), 124.4 (aryl- $C_{metha,para}H$), 124.8 (aryl- $C_{metha,para}H$), 127.2 (aryl- $C_{metha,para}H$), 127.8 (aryl- $C_{metha,para}H$), 128.1 (aryl- $C_{metha,para}H$), 130.4 (aryl- $C_{metha,para}H$), 134.7 (aryl- $C_{ortho}H$), 134.9 (aryl- $C_{ipso,ortho}$), 142.1 (aryl- $C_{ipso,ortho}$), 146.7 (aryl- $C_{ipso,ortho}$), 147.4 (aryl- $C_{ipso,ortho}$), 148.2 (aryl- $C_{ipso,ortho}$), 148.3 (aryl- $C_{ipso,ortho}$), 148.5 (aryl- $C_{ipso,ortho}$).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (99.4 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = -26.8$ (Si).

Darstellung von 1-Phenyl-2,5-bis-(2,6-di-iso-propylphenyl)-2,5-diazasilinan 38

Methode A: Zu einer Lösung von 100 mg 1,3-Bis-(2,6-di-iso-propylphenyl)-imidazolidin-2-yliden (256 μ mol) in 5 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 27.7 mg Phenylsilan (31.6 μ l, 256 μ mol) zugegeben und die erhaltene Lösung wird 3 Tage bei 110 °C gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung können durch langsames Einengen einer gesättigten *n*-Hexanlösung nach mehreren Tagen erhalten werden.

Methode B:

Darstellung von 1,3-Bis-(2,6-di-iso-propylphenyl)-2-(phenylsilyl)imidazolidin^[423]: Zu einer Lösung von 500 mg 1,3-Bis-(2,6-di-iso-propylphenyl)imidazolidin-2-yliden (1.28 mmol) in 10 ml *n*-Hexan werden bei Raumtemperatur 150 mg Phenylsilan (172 μ l, 1.39 mmol) zugegeben und die erhaltene Lösung wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt.

Ausbeute: 634 mg (1.27 mmol, 99 %) eines farblosen Feststoffes.

1H -NMR (200.1 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 1.01$ (d, 6 H, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, $^iPr-CH_3$), 1.19 (d, 6 H, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, $^iPr-CH_3$), 1.27 (d, 6 H, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, $^iPr-CH_3$), 1.42 (d, 6 H, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, $^iPr-CH_3$), 3.38 (sept, 2 H, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, ^iPr-CH), 3.56 (m, 2 H, CH_2CH_2), 3.71 (m, 2 H, CH_2CH_2), 4.25 (sept, 2 H, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, ^iPr-CH), 4.35 (d, 2 H, $^1J_{SiH} = 199.3$ Hz, $^3J_{HH} = 3.2$ Hz, SiH_2), 5.22 (t, 1 H, $^3J_{HH} = 3.2$ Hz, $NCHSiN$), 6.66–6.69 (m, 2 H, aryl- CH), 6.81–6.86 (m, 2 H, aryl- CH), 6.88–7.07 (m, 3 H, aryl- CH), 7.16–7.25 (m, 4 H, aryl- CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.3 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = 23.4$ ($^i\text{Pr}-\text{CH}_3$), 24.1 ($^i\text{Pr}-\text{CH}_3$), 25.6 ($^i\text{Pr}-\text{CH}_3$), 27.1 ($^i\text{Pr}-\text{CH}_3$), 28.7 ($^i\text{Pr}-\text{CH}$), 29.4 ($^i\text{Pr}-\text{CH}$), 54.4 (CH_2CH_2), 74.6 (NCHSiN), 124.7 (aryl-CH), 125.3 (aryl-CH), 128.1 (aryl-CH), 129.6 (aryl-C), 131.4 (aryl-C), 136.3 (aryl-CH), 141.3 (aryl-C), 150.4 (aryl-C), 151.4 (aryl-C).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (39.8 MHz, 296 K, C_6D_6): $\delta = -35.6$ (Si).

Darstellung von 1-Phenyl-2,5-bis-(2,6-di-iso-propylphenyl)-2,5-diazasilinan 38: Eine Lösung von 128 mg 1,3-Bis-(2,6-di-iso-propylphenyl)-2-(phenylsilyl)imidazolidin (257 μmol) in 5 ml Toluol wird 24 h auf 110 °C erhitzt, wobei ein quantitativerer Umsatz beobachtet werden kann.

Ausbeute: 126 mg (253 μmol , 99 %) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse für $\text{C}_{33}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{Si}$ (498.82): gefunden (berechnet) C 79.22 (79.46), H 9.28 (9.30), N 5.37 (5.63).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 730$ (m), 753 (w), 775 (w), 804 (s), 860 (m, aryl- $\delta_{\text{C-H,oop}}$), 897 (m), 933 (vw), 962 (vw), 1042 (w), 1052 (w), 1112 (m, $\nu_{\text{Si-Ph, str}}$), 1135 (w), 1159 (w, ν_{CN}), 1194 (w), 1259 (w), 1319 (w), 1361(w), 1383 (w), 1442 (m), 1460 (m), 1581 (vw, aryl- $\nu_{\text{C=C, str}}$), 2110 (w, $\nu_{\text{Si-H, str}}$), 2867 (m, $\nu_{\text{-C-H, str}}$) 2926 (m, $\nu_{\text{-C-H, str}}$), 2960 (vs, $\nu_{\text{-C-H, str}}$), 3055 (vw, aryl- $\nu_{\text{C-H, str}}$).

MS (EI): m/z (%) = 498 (64.6) $[\text{M}]^+$, 455 (20.4) $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7]^+$, 322 (16.1) $[\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{Si}]^+$, 294 (36.7) $[\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Si}]^+$, 266 (91.0) $[\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Si}]^+$, 204 (47.2) $[\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Si}]^+$, 202 (100.0) $[\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Si}]^+$, 174 (41.9) $[\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Si}]^+$, 146 (32.8) $[\text{C}_{11}\text{H}_{11}]^+$, 132 (53.3) $[\text{C}_{10}\text{H}_{12}]^+$, 121 (83.3) $[\text{C}_7\text{H}_9\text{Si}]^+$, 105 (25.6) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}]^+$, 91 (26.5) $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$, 43 (52.5) $[\text{C}_3\text{H}_7]^+$.

^1H -NMR (600.1 MHz, Toluol- d_8 , 303 K): $\delta = 0.50$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 3 H, $^i\text{Pr}_d-\text{CH}_3$), 1.13 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 3 H, $^i\text{Pr}_d-\text{CH}_3$), 1.28 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 3 H, $^i\text{Pr}_d-\text{CH}_3$), 1.31 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 3 H, $^i\text{Pr}_d-\text{CH}_3$), 1.34 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 3 H, $^i\text{Pr}_a-\text{CH}_3$), 1.38 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 3 H, $^i\text{Pr}_a-\text{CH}_3$), 1.39 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 3 H, $^i\text{Pr}_a-\text{CH}_3$), 1.52 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 3 H, $^i\text{Pr}_a-\text{CH}_3$), 3.01 (dm, $^2J_{\text{HH}} = 14.4$ Hz, 1 H, NCH₂Si), 3.09 (dm, $^2J_{\text{HH}} = 10.8$ Hz, 1 H, C_bH), 3.23 (dm, $^2J_{\text{HH}} = 13.5$ Hz, 1 H, C_cH), 3.35 (dm, $^2J_{\text{HH}} = 14.4$ Hz, 1 H, NCH₂Si), 3.50 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 1 H, $^i\text{Pr}_d-\text{CH}$), 3.54 (m, 1 H, C_bH), 3.60 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 1 H, $^i\text{Pr}_d-\text{CH}$), 3.74 (m, 1 H, C_cH), 3.99 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 1 H, $^i\text{Pr}_a-\text{CH}$), 4.12 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 1 H, $^i\text{Pr}_a-\text{CH}$), 5.32 (m, 1 H, SiH), 6.91–6.93 (m, 1 H, aryl-C_{metha,para}H), 7.02–

7.09 (m, 1 H, aryl- $C_{metha,para}H$), 7.10–7.16 (m, 1 H, aryl- $C_{metha,para}H$), 7.46–7.48 (m, 2 H, aryl- $C_{ortho}H$).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (150.9 MHz, Toluol- d_8 , 303 K): δ = 23.2 ($^iPr_d-CH_3$), 24.5 ($^iPr_a-CH_3$), 24.7 ($^iPr_{d'}-CH_3$), 24.9 ($^iPr_{d''}-CH_3$), 24.9 ($^iPr_{a'}-CH_3$), 25.0 ($^iPr_a-CH_3$), 26.2 ($^iPr_{a''}-CH_3$), 26.4 ($^iPr_d-CH_3$), 28.0 ($^iPr_d-CH$), 28.4 ($^iPr_{a'}-CH$), 28.5 ($^iPr_a-CH$), 28.9 ($^iPr_{d'}-CH$), 42.3 (NCH₂Si), 55.7 (C_cH), 56.5 (C_bH), 124.1 (aryl- $C_{metha,para}H$), 124.3 (aryl- $C_{metha,para}H$), 124.7 (aryl- $C_{metha,para}H$), 124.9 (aryl- $C_{metha,para}H$), 127.1 (aryl- $C_{metha,para}H$), 127.1 (aryl- $C_{metha,para}H$), 130.1 (aryl- $C_{metha,para}H$), 135.3 (aryl- $C_{ortho}H$), 135.7 (aryl- $C_{metha,para}H$), 142.0 (aryl- $C_{ipso,ortho}$), 148.4 (aryl- $C_{ipso,ortho}$), 148.5 (aryl- $C_{ipso,ortho}$), 148.5 (aryl- $C_{ipso,ortho}$), 148.9 (aryl- $C_{ipso,ortho}$), 149.5 (aryl- $C_{ipso,ortho}$), 150.1 (aryl- $C_{ipso,ortho}$).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (99.4 MHz, Toluol- d_8 , 298 K): δ = -25.3 (Si).

Darstellung von 2-Dichlordiphenylsilan-1,3-di-*iso*-propyl-imidazolin 39

Zu einer Lösung von 1.00 g 1,3-Di-*iso*-propyl-imidazolin-2-yliden (6.57 mmol) in 10 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 1.66 g Diphenyldichlorsilan (1.37 ml, 6.57 mmol) langsam zugegeben und die erhaltene Suspension wird 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 20 ml *n*-Hexan suspendiert. Das erhaltene Produkt wird filtriert, zweimal mit je 10 ml *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 2.48 g (6.11 mmol, 93 %) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse für C₂₁H₂₆Cl₂N₂Si (405.44): gefunden (berechnet) C 62.60 (62.21), H 6.57 (6.46), N 7.21 (6.91).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 745 (s), 883 (vw, aryl- $\delta_{=C-H,oop}$), 907 (vw), 1071 (w, aryl- $\delta_{=C-H,ip}$), 1090 (m), 1099 (s), 1122 (w, $\nu_{Si-Ph, str}$), 1135 (m), 1176 (w), 1210 (vs, NHC- $\gamma_{=C-H,oop}$), 1372 (m), 1394 (w), 1411 (m), 1429 (s), 1438 (w), 1457 (w), 1471 (w), 2936 (w, $\nu_{C-H, str}$), 2981 (m, $\nu_{C-H, str}$), 3051 (w, $\nu_{C-H, str}$), 3075 (w, $\nu_{C-H, str}$), 3108 (w, aryl- $\nu_{=C-H, str}$), 3135 (w, aryl- $\nu_{=C-H, str}$), 3170 (w, aryl- $\nu_{=C-H, str}$).

1H -NMR (500.1 MHz, THF- d_8 , 296 K): δ = 1.38 (d, 12 H, $^3J_{HH}$ = 6.6 Hz, $^iPr-CH_3$), 5.02 (sept, 2 H, $^3J_{HH}$ = 6.6 Hz, ^iPr-CH), 7.25 (s_{br}, 6 H, aryl-CH), 8.20 (s_{br}, 4 H, aryl-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, THF- d_8 , 296 K): δ = 22.9 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 52.1 ($^i\text{Pr-CH}$), 118.3 (aryl-CH), 127.1 (aryl-CH), 137.8 (aryl- C_{ipso}), 144.4 (aryl-CH), 157.1 (NCN).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (99.4 MHz, THF- d_8 , 296 K): δ = -90.2 (Si).

Darstellung von [$^i\text{Pr}_2\text{Im}$] $_2\text{SiPh}_2\text{Cl}_2$ **40**

Eine Suspension von 20.0 mg 2-Dichlordiphenylsilan-1,3-di-*iso*-propyl-imidazolin **39** (49.3 μmol) wird für drei Tage auf 80 °C erhitzt. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung können durch Lagern des Reaktionsgemisches bei 20 °C nach mehreren Monaten erhalten werden.

Neben dem Signalsatz von Verbindung **40** lassen sich in den Protonenspektren weitere Resonanzen zwischen 7.05–7.83 ppm detektieren, die formal von überschüssigem Diphenyldichlorsilan stammen. Daher ist eine exakte Zuordnung der Resonanzen der Rückgratprotonen sowie der Wasserstoffatome der Arylsubstituenten nicht möglich.

^1H -NMR (200.1 MHz, THF- d_8 , 296 K): δ = 1.56 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.64 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 4.32 (sept, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$), 4.95 (sept, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$), 7.05–7.83 (m, 12 H, CHCH, aryl-CH), 13.4 (d, 2 H $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, NCHN).

4.6 Experimente zur stöchiometrischen und katalytischen Aktivierung von Phosphor-Wasserstoff- und Phosphor-Phosphor-Bindungen

4.6.1 Experimente zur stöchiometrischen P-H- und P-P-Bindungsaktivierung Aryl-substituierter Phosphane und Diphosphane

Darstellung von *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(H)(PMesH)] 41

Zu einer Suspension von 200 mg [Ni₂(ⁱPr₂Im)₄(COD)] **A** (240 μmol) in 10 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 73.0 mg Mesitylphosphan (73.0 μl, 480 μmol) zugegeben und die erhaltene gelbgrüne Suspension wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt wobei das Produkt als braune, hochviskose Flüssigkeit erhalten wird, welche auch bei -80 °C sehr gut in allen gängigen organischen Lösungsmitteln löslich ist.

Ausbeute: 236 mg (356 μmol, 95 %) einer braunen, hochviskosen Flüssigkeit.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 847 (w, aryl- $\delta_{C-H,oop}$), 880 (w, aryl- $\delta_{C-H,oop}$), 997 (w), 1024 (m, aryl- $\delta_{C-H,ip}$), 1131 (w), 1214 (vs, NHC- $\nu_{C-H,oop}$), 1298 (m), 1339 (w), 1367 (m), 1389 (m), 1409 (s), 1460 (m), 1727 (m, $\nu_{Ni-H,str}$), 1738 (w), 2292 (w, $\nu_{P-H,str}$), 2869 (w, $\nu_{C-H,str}$), 2928 (m, $\nu_{C-H,str}$), 2968 (s, $\nu_{C-H,str}$).

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = -11.05 (dd, 1 H, ²J_{PH} = 60.9 Hz, ³J_{HH} = 2.2 Hz, NiH), 1.26 (s_{br}, 24 H, ⁱPr-CH₃), 2.21 (s, 3 H, aryl-C_{para}CH₃), 2.40 (s, 6 H, aryl-C_{ortho}CH₃), 2.94 (dd, 1 H, ¹J_{PH} = 200.5 Hz, ³J_{HH} = 2.2 Hz, PH), 5.65 (d sept, 4 H, ³J_{HH} = 6.74 Hz, ⁵J_{HH} = 1.3 Hz, ⁱPr-CH), 6.43 (s, 4 H, CHCH), 6.78 (s, 2 H, aryl-C_{meta}H).

¹³C{¹H}-NMR (50.3 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = 22.1 (aryl-C_{para}CH₃), 22.5 (ⁱPr-CH₃), 23.2 (ⁱPr-CH₃), 24.3 (d, ³J_{CP} = 11.1 Hz, aryl-C_{ortho}CH₃), 51.7 (d, ⁴J_{CP} = 3.2 Hz, ⁱPr-CH), 115.5 (CHCH), 127.8 (d, ³J_{CP} = 2.5 Hz, aryl-C_{meta}H), 130.4 (aryl-C_{para}CH₃), 140.0 (d, ²J_{CP} = 9.0 Hz, aryl-C_{ortho}CH₃), 146.7 (d, ¹J_{CP} = 37.5 Hz, aryl-C_{ipso}), 191.0 (d, ²J_{CP} = 9.2 Hz, NCN).

³¹P-NMR (81.0 MHz, C₆H₆, 298 K): δ = -90.6 (dd, ¹J_{PH} = 200.5 Hz, ²J_{PH} = 60.9 Hz, P).

Darstellung von *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(H)(PPh₂)] 42

Zu einer Suspension von 168 mg [Ni₂(ⁱPr₂Im)₄(COD)] **A** (200 μmol) in 20 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 74.5 mg Diphenylphosphan (69.6 μl, 400 μmol) zugegeben und die erhaltene braune Suspension wird 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 10 ml *n*-Hexan suspendiert. Das erhaltene Produkt wird filtriert, zweimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 210 mg (384 μmol, 96 %) eines gelben Feststoffes.

Elementaranalyse für C₃₀H₄₃N₄NiP (549.35): gefunden (berechnet) C 65.52 (65.52), H 7.88 (7.89), N 10.75 (10.12).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 630 (w), 678 (vs), 696 (s), 737 (s), 802 (vw), 844 (vw, aryl- $\delta_{C-H,oop}$), 845 (w, aryl- $\delta_{C-H,oop}$), 998 (m), 1025 (m), 1041 (w, aryl- $\delta_{C-H,ip}$), 1065 (w), 1089 (w), 1130 (m), 1211 (vs, NHC- $\gamma_{C-H,oop}$), 1262 (w), 1299 (m), 1320 (w), 1367 (s), 1389 (m), 1408 (s), 1422 (m), 1467 (m), 1511 (vw), 1716 (s, $\nu_{Ni-H, str}$), 2869 (w, $\nu_{C-H, str}$), 2928 (w, $\nu_{C-H, str}$), 2965 (m, $\nu_{C-H, str}$), 3063 (w, aryl- $\nu_{C-H, str}$).

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = -11.31 (d, 1 H, ²J_{PH} = 72.6 Hz, NiH), 1.17 (s_{br}, 12 H, ⁱPr-CH₃), 1.29 (s_{br}, 12 H, ⁱPr-CH₃), 5.77 (d sept, 4 H, ⁵J_{HP} = 2.4 Hz, ³J_{HH} = 6.8 Hz, ⁱPr-CH), 6.37 (s, 4 H, CHCH), 6.89 (m, 2 H, aryl-C_{para}H), 7.00 (m, 4 H, aryl-CH), 7.38 (m, 4 H, aryl-CH).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 22.1 (br, ⁱPr-CH₃), 23.2 (br, ⁱPr-CH₃), 51.7 (d, ⁴J_{CP} = 5.5 Hz, ⁱPr-CH), 115.5 (CHCH), 123.0 (aryl-C_{para}H), 127.1 (d, ³J_{CP} = 5.5 Hz, aryl-C_{meta}H), 133.7 (d, ²J_{CP} = 15.5 Hz, aryl-C_{ortho}H) 151.5 (d, ¹J_{CP} = 28.9 Hz, aryl-C_{ipso}), 189.3 (d, ²J_{CP} = 11.4 Hz, NCN).

³¹P-NMR (162.0 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 25.1 (d, ²J_{PH} = 72.6 Hz, P).

Darstellung von *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(PMesH)₂] 43

Zu einer Suspension von 200 mg [Ni₂(ⁱPr₂Im)₄(COD)] **A** (240 μmol) in 10 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 146 mg Mesitylphosphan (146 μl, 960 μmol) zugegeben und die erhaltene gelbgrüne Suspension wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle

flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 10 ml *n*-Hexan suspendiert. Das erhaltene Produkt wird filtriert, zweimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung können durch Abkühlen einer gesättigten Toluollösung auf -30 °C nach mehreren Tagen erhalten werden.

Ausbeute: 101 mg (149 μ mol, 31 %) eines braunen Feststoffes.

Elementaranalyse für $C_{36}H_{56}N_4NiP_2$ (665.50): gefunden (berechnet) C 63.61 (64.97), H 8.70 (8.48), N 8.37 (8.42).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 846 (m, aryl- $\delta_{=C-H,oop}$), 884 (w, aryl- $\delta_{=C-H,oop}$), 957 (w), 1026 (m), 1046 (m, aryl- $\delta_{=C-H,ip}$), 1086 (w), 1130 (m), 1171 (m), 1215 (vs, NHC- $\nu_{=C-H,oop}$), 1264 (w), 1295 (s), 1321 (w), 1336 (w), 1369 (s), 1390 (s), 1406 (s), 1421 (s), 1671 (w), 2293 (s, $\nu_{P-H, str}$), 2871 (m, $\nu_{C-H, str}$), 2924 (s, $\nu_{C-H, str}$), 2970 (s, $\nu_{C-H, str}$), 3075 (s, aryl- $\nu_{=C-H, str}$), 3120 (w, aryl- $\nu_{=C-H, str}$), 3164 (w, aryl- $\nu_{=C-H, str}$).

1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = 1.34 (d, 24 H, $^3J_{HH}$ = 6.6 Hz, $^iPr-CH_3$), 2.16 (s, 6 H, aryl- $C_{para}CH_3$), 2.21 (s, 12 H, $C_{ortho}CH_3$), 2.94 (d_{vt}, 2 H, N = $|^1J_{PH} + ^3J_{PH}|$ = 200.4 Hz, PH), 5.51 (sept, 4 H, $^3J_{HH}$ = 6.6 Hz, ^iPr-CH), 6.31 (s, 4 H, CHCH), 6.75 (m, 4 H, aryl- $C_{meta}H$).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = 21.0 (aryl- $C_{para}CH_3$), 24.0 ($^iPr-CH_3$), 25.1 (aryl- $C_{ortho}CH_3$), 52.0 (^iPr-CH), 116.8 (CHCH), 132.6 (aryl- $C_{para}CH_3$), 141.5 (t_{vt}, N = $|^2J_{CP} + ^4J_{CP}|$ = 10.6 Hz, aryl- $C_{ortho}CH_3$), 143.9 (m, aryl- C_{ipso}), 186.0 (t, $^2J_{CP}$ = 12.5 Hz, NCN).

^{31}P -NMR (202.5 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = -71.2 (d_{vt}, N = $|^1J_{PH} + ^3J_{PH}|$ = 200.4 Hz, P).

Darstellung von *trans*-[Ni(iPr_2Im)₂(PPh₂)₂] **44**

Zu einer Suspension von 200 mg [Ni₂(iPr_2Im)₄(COD)] **A** (240 μ mol) in 10 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 178 mg Tetraphenyldiphosphan (480 μ mol) zugegeben und die erhaltene rote Suspension wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 10 ml *n*-Hexan suspendiert. Das erhaltene Produkt wird filtriert, zweimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 253 mg (346 μ mol, 72 %) eines roten Feststoffes.

Elementaranalyse für $C_{42}H_{52}N_4NiP_2$ (733.53): gefunden (berechnet) C 68.22 (68.77), H 7.43 (7.15), N 7.63 (7.64).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 722 (vw), 733 (m), 749 (w, aryl- $\delta_{=C-H,oop}$), 880 (vw, aryl- $\delta_{=C-H,oop}$), 996 (w), 1026 (m), 1042 (vw, aryl- $\delta_{=C-H,ip}$), 1063 (w), 1123 (w), 1159 (w), 1172 (w), 1207 (vs, NHC- $\gamma_{=C-H,oop}$), 1268 (vw), 1296 (m), 1311 (w), 1339 (vw), 1367 (m), 1388 (m), 1403 (m), 1423 (s), 1436 (w), 1448 (w), 1458 (m), 1473 (m), 1508 (vw), 1533 (vw), 1574 (m), 2865 (vw, $\nu_{C-H,str}$), 2927 (w, $\nu_{C-H,str}$), 2974 (m, $\nu_{C-H,str}$), 3054 (w, aryl- $\nu_{=C-H,str}$), 3149 (vw, aryl- $\nu_{=C-H,str}$), 3173 (vw, aryl- $\nu_{=C-H,str}$).

1H -NMR (200.1 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = 1.12 (d, 24 H, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, $^iPr-CH_3$), 5.78 (sept, 4 H, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, ^iPr-CH), 6.40 (s, 4 H, CHCH), 6.84–6.98 (m, 20 H, aryl-CH).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (50.3 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = 23.4 ($^iPr-CH_3$), 52.1 (^iPr-CH), 117.7 (CHCH), 124.2 (aryl- $C_{para}H$), 127.3 (t_{vt} , N = $|^3J_{CP} + ^5J_{CP}|$ = 5.2 Hz, aryl- $C_{meta}H$), 135.4 (t_{vt} , N = $|^2J_{CP} + ^4J_{CP}|$ = 17.2 Hz, aryl- $C_{ortho}H$), 127.5 (t_{vt} , N = $|^1J_{CP} + ^3J_{CP}|$ = 33.8 Hz, aryl- C_{ipso}), 182.8 (t, $^2J_{CP}$ = 16.5 Hz, NCN).

^{31}P -NMR (81.0 MHz, C_6D_6 , 296 K): δ = -36.9 (s_{br} , P).

Darstellung von *trans*-[Ni(iPr_2Im) $_2$ (PPhMe) $_2$] 45

Zu einer Suspension von 100 mg [Ni $_2$ (iPr_2Im) $_4$ (COD)] **A** (120 μ mol) in 5 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 59.0 mg 1,2-Dimethyl-1,2-diphenyldiphosphan (240 μ mol) zugegeben und die erhaltene orangefarbene Suspension wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 10 ml *n*-Hexan suspendiert. Das erhaltene Produkt wird filtriert, zweimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 25.0 mg (40.9 μ mol, 34 %) eines orangefarbenen Feststoffes.

Elementaranalyse für $C_{32}H_{48}N_4NiP_2$ (609.39): gefunden (berechnet) C 60.33 (63.07), H 7.87 (7.94), N 8.51 (9.19).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 734 (m, aryl- $\delta_{=C-H,oop}$), 876 (m, aryl- $\delta_{=C-H,oop}$), 997 (w), 1026 (m), 1042 (m, aryl- $\delta_{=C-H,ip}$), 1068 (w), 1128 (m), 1170 (m), 1211 (vs, NHC- $\gamma_{=C-H,oop}$), 1264 (w), 1300 (m), 1368 (s), 1403 (s), 1417 (s), 1459 (w), 1476 (m), 1574 (m), 1659 (w), 2819 (w, $\nu_{C-H,str}$), 2872 (w, $\nu_{C-H,str}$),

2902 (m, $\nu_{\text{-C-H, str}}$), 2938 (m, $\nu_{\text{-C-H, str}}$), 2970 (vs, $\nu_{\text{-C-H, str}}$), 3067 (s, aryl- $\nu_{\text{-C-H, str}}$), 3112 (m, aryl- $\nu_{\text{-C-H, str}}$), 3156 (m, aryl- $\nu_{\text{-C-H, str}}$).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = 0.89$ (t_{vt} , 6 H, $N = |^2J_{\text{PH}} + ^4J_{\text{PH}}| = 6.6$ Hz, PCH_3), 1.29 (d, 24 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 5.66 (sept, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$), 6.41 (s, 4 H, CHCH), 6.84–6.91 (m, 6 H, aryl- CH), 6.95–7.01 (m, 4 H, aryl- CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = 8.9$ (q_{vt} , $N = |^1J_{\text{CP}} + ^3J_{\text{CP}}| = 28.0$ Hz, PCH_3), 23.5 (t, $^5J_{\text{CP}} = 1.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 52.0 (t, $^4J_{\text{CP}} = 3.5$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$), 117.0 (CHCH), 122.5 (aryl- $\text{C}_{\text{para}}\text{H}$), 127.4 (t_{vt} , $N = |^3J_{\text{CP}} + ^5J_{\text{CP}}| = 4.4$ Hz, aryl- $\text{C}_{\text{meta}}\text{H}$), 130.7 (t_{vt} , $N = |^2J_{\text{CP}} + ^4J_{\text{CP}}| = 16.4$ Hz, aryl- $\text{C}_{\text{ortho}}\text{H}$), 154.5 (q_{vt} , $N = |^1J_{\text{CP}} + ^3J_{\text{CP}}| = 37.2$ Hz, aryl- C_{ipso}), 188.3 (t, $^2J_{\text{CP}} = 15.3$ Hz, NCN).

$^{31}\text{P-NMR}$ (202.5 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = -8.0$ (s_{br} , P)

Darstellung von *trans*-[Ni($^i\text{Pr}_2\text{Im}$) $_2$ (PPhH) $_2$] **46**

Zu einer Suspension von 200 mg $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** (240 μmol) in 10 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 65.4 mg Isopren (96.0 μl , 960 μmol) und 106 mg Phenylphosphan (106 μl , 960 μmol) zugegeben und die erhaltene braune Suspension wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 10 ml *n*-Hexan suspendiert. Das erhaltene Produkt wird filtriert, zweimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung können durch Abkühlen einer gesättigten Benzollösung auf 5 °C nach mehreren Tagen erhalten werden.

Ausbeute: 140 mg (240 μmol , 50 %) eines orangefarbenen Feststoffes.

Elementaranalyse für $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{NiP}_2$ (581.34): gefunden (berechnet) C 61.96 (61.98), H 7.70 (7.63), N 9.52 (9.64).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 733$ (w, aryl- $\delta_{\text{-C-H, oop}}$), 914 (w), 998 (vw), 1025 (w, aryl- $\delta_{\text{-C-H, ip}}$), 1065 (vw), 1082 (vw), 1131 (w), 1213 (vs, $\text{NHC-}\gamma_{\text{-C-H, oop}}$), 1265 (vw), 1302 (m), 1369 (m), 1403 (m), 1422 (m), 1473 (w), 1575 (m), 2266 (w), 2284 (w, $\nu_{\text{-P-H, str}}$), 2871 (vw, $\nu_{\text{-C-H, str}}$), 2930 (w, $\nu_{\text{-C-H, str}}$), 2969 (w, $\nu_{\text{-C-H, str}}$), 3060 (w, aryl- $\nu_{\text{-C-H, str}}$), 3113 (vw, aryl- $\nu_{\text{-C-H, str}}$).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 1.26$ (d, 24 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 3.11 (dt_{vt}, 2 H, $N = |^1J_{\text{PH}} + ^3J_{\text{PH}}| = 198.1$ Hz, PH), 5.80 (sept, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$), 6.40 (s, 4 H, CHCH), 6.84–6.92 (m, 10 H, aryl-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 23.4$ ($^i\text{Pr-CH}_3$), 52.1 (t, $^4J_{\text{CP}} = 2.7$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$), 117.0 (CHCH), 123.0 (aryl- $C_{\text{para}}\text{H}$), 131.8 (t_{vt}, $N = |^3J_{\text{CP}} + ^5J_{\text{CP}}| = 13.2$ Hz, aryl- $C_{\text{meta}}\text{H}$), 134.0 (t_{vt}, $N = |^2J_{\text{CP}} + ^4J_{\text{CP}}| = 26.2$ Hz, aryl- $C_{\text{ortho}}\text{H}$), 150.6 (q_{vt}, $N = |^1J_{\text{CP}} + ^3J_{\text{CP}}| = 36.0$ Hz, aryl- C_{ipso}), 186.3 (t, $^2J_{\text{CP}} = 13.9$ Hz, NCN).

$^{31}\text{P-NMR}$ (202.5 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = -29.5$ (dt_{vt}, $N = |^1J_{\text{PH}} + ^3J_{\text{PH}}| = 198.1$ Hz, P).

Darstellung von *trans*-[Ni($^i\text{Pr}_2\text{Im}$)₂{P(4-Me-C₆H₄)H}₂] 47

Zu einer Suspension von 200 mg [Ni₂($^i\text{Pr}_2\text{Im}$)₄(COD)] **A** (240 μmol) in 10 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 65.4 mg Isopren (96.0 μl , 960 μmol) und 119 mg *para*-Tolylphosphan (119 μl , 960 μmol) zugegeben und die erhaltene braune Suspension wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 10 ml *n*-Hexan suspendiert. Das erhaltene Produkt wird filtriert, zweimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung können durch Abkühlen einer gesättigten Benzollösung auf 5 °C nach mehreren Tagen erhalten werden.

Ausbeute: 152 mg (250 μmol , 52 %) eines orangefarbenen Feststoffes.

Elementaranalyse für C₃₂H₄₈N₄NiP₂ (609.39): gefunden (berechnet) C 61.93 (63.07), H 7.90 (7.94), N 9.77 (9.19).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 805$ (m, aryl- $\delta_{\text{C-H,oop}}$), 904 (vw), 998 (w), 1026 (w, aryl- $\delta_{\text{C-H,ip}}$), 1082 (w), 1106 (vw), 1131 (w), 1171 (vw), 1213 (vs, NHC- $\gamma_{\text{C-H,oop}}$), 1265 (vw), 1301 (m), 1339 (vw), 1368 (m), 1391 (m), 1404 (m), 1418 (m), 1463 (w), 1447 (w), 1465 (w), 1487 (w), 2243 (m, $\nu_{\text{P-H, str}}$), 2868 (w, $\nu_{\text{C-H, str}}$), 2934 (w, $\nu_{\text{C-H, str}}$), 2971 (s, $\nu_{\text{C-H, str}}$), 3061 (w, aryl- $\nu_{\text{C-H, str}}$), 3140 (w, aryl- $\nu_{\text{C-H, str}}$), 3170 (w, aryl- $\nu_{\text{C-H, str}}$).

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = 1.28$ (d, 24 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 2.09 (s, 6 H, *para*-Tol- CH_3), 3.11 (dt_{vt}, 2 H, $N = |^1J_{\text{PH}} + ^3J_{\text{PH}}| = 197.9$ Hz, PH), 5.82 (sept, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 6.43 (s, 4 H, CHCH), 6.68–6.78 (m, 4 H, aryl-CH), 6.78–6.88 (m, 4 H, aryl-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (50.3 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = 21.1$ (*para*-Tol- CH_3), 23.4 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 52.1 (t, $^4J_{\text{CP}} = 2.5$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$), 116.9 (CHCH), 128.5 (aryl-C), 131.8 (aryl- C_{para}), 131.9 (t_{vt}, $N = |^3J_{\text{CP}} + ^5J_{\text{CP}}| = 13.0$ Hz, aryl- C_{meta}), 146.4 (aryl-C), 190.0 (t, $^2J_{\text{CP}} = 13.4$ Hz, NCN).

$^{31}\text{P-NMR}$ (81.0 MHz, C_6H_6 , 298 K): $\delta = -31.0$ (dt_{vt}, $N = |^1J_{\text{PH}} + ^3J_{\text{PH}}| = 197.9$ Hz, P).

Darstellung von $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-PhP=PPH})]$ **48**

Methode A: Zu einer Suspension von 200 mg $[\text{Ni}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** (240 μmol) in 10 ml Xylol werden bei Raumtemperatur 106 mg Phenylphosphan (106 μl , 960 μmol) zugegeben und die erhaltene braune Suspension wird 48 h bei 140 °C gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 10 ml *n*-Hexan suspendiert. Das erhaltene Produkt wird filtriert, zweimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung können durch Abkühlen einer siedenden Toluollösung auf Raumtemperatur erhalten werden.

Methode B: Eine Lösung von 11.0 mg *trans*- $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{PPhH})_2]$ **46** (18.9 μmol) in 1.0 ml Xylol wird für 24 h auf 140 °C erhitzt, wobei ein quantitativer Umsatz beobachtet werden kann.

Ausbeute: 140 mg (240 μmol , 50 %) eines orangefarbenen Feststoffes.

Elementaranalyse für $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{NiP}_2$ (597.32): gefunden (berechnet) C 61.72 (62.20), H 7.70 (7.31), N 9.65 (9.67).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 713$ (m), 735 (m), 825 (vw, aryl- $\delta_{\text{C-H,oop}}$), 880 (vw, aryl- $\delta_{\text{C-H,oop}}$), 898 (vw), 991 (vw), 1021 (w, aryl- $\delta_{\text{C-H,ip}}$), 1062 (vw), 1079 (vw), 1100 (w), 1132 (w), 1169 (vw), 1211 (vs, NHC- $\gamma_{\text{C-H,oop}}$), 1288 (s), 1319 (vw), 1368 (s), 1389 (m), 1403 (s), 1428 (w), 1463 (w), 1474 (w), 1533 (vw), 1576 (m), 2872 (w, $\nu_{\text{C-H,str}}$), 2932 (w, $\nu_{\text{C-H,str}}$), 2966 (s, $\nu_{\text{C-H,str}}$), 2977 (m, $\nu_{\text{C-H,str}}$), 3043 (w, aryl- $\nu_{\text{C-H,str}}$), 3087 (w, aryl- $\nu_{\text{C-H,str}}$), 3116 (vw, aryl- $\nu_{\text{C-H,str}}$).

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 0.51 (s_{br}, 6 H, ⁱPr-CH₃), 0.89 (s_{br}, 6 H, ⁱPr-CH₃), 1.01 (s_{br}, 6 H, ⁱPr-CH₃), 1.61 (s_{br}, 6 H, ⁱPr-CH₃), 4.76 (s_{br}, 2 H, ⁱPr-CH), 5.73 (s_{br}, 2 H, ⁱPr-CH), 6.36 (s_{br}, 2 H, CHCH), 6.44 (s_{br}, 2 H, CHCH), 6.93–6.97 (m, 2 H, aryl-C_{para}H), 6.99–7.02 (m, 4 H, aryl-C_{meta}H), 7.74–7.76 (m, 2 H, aryl-C_{ortho}H).

¹H-NMR (200.1 MHz, Toluol-*d*₈, 363 K): δ = 0.97 (d, 12 H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, ⁱPr-CH₃), 1.05 (s_{br}, 12 H, ⁱPr-CH₃), 5.16 (s_{br}, 4 H, ⁱPr-CH), 6.47 (s, 4 H CHCH), 6.81–6.90 (m, 4 H aryl-CH), 7.48–7.63 (m, 4 H aryl-CH).

¹H-NMR (200.1 MHz, Toluol-*d*₈, 243 K): δ = 0.46 (d, 6 H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, ⁱPr-CH₃), 0.89 (d, 6 H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, ⁱPr-CH₃), 0.95 (d, 6 H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, ⁱPr-CH₃), 1.57 (d, 6 H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, ⁱPr-CH₃), 4.78 (sept, 2 H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, ⁱPr-CH), 5.66 (sept, 2 H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, ⁱPr-CH), 6.26 (d, 2 H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, CHCH), 6.33 (d, 2 H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, CHCH), 6.92–6.97 (m, 4 H, aryl-CH), 7.63–7.73 (m, 4 H, aryl-CH).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 22.7 (br, ⁱPr-CH₃), 24.8 (br, ⁱPr-CH₃), 51.3 (br, ⁱPr-CH), 52.3 (br, ⁱPr-CH), 116.4 (br, CHCH), 124.0 (aryl-C_{para}H), 127.5 (t_{vt}, N = |³J_{CP} + ⁴J_{CP}| = 6.6 Hz, aryl-C_{meta}H), 134.0 (t_{vt}, N = |²J_{CP} + ³J_{CP}| = 25.8 Hz, aryl-C_{ortho}H), 127.5 (dd_{vt}, N = |¹J_{CP} + ²J_{CP}| = 37.0 Hz, aryl-C_{ipso}) 193.9 (t, ²J_{CP} = 8.0 Hz, NCN).

³¹P-NMR (202.5 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = -40.6 (s, P).

Darstellung von [Ni(ⁱPr₂Im)₂(η^2 -4-Me-C₆H₄P=P-4-Me-C₆H₄)] 49

Methode A: Zu einer Suspension von 200 mg [Ni₂(ⁱPr₂Im)₄(COD)] **A** (240 μ mol) in 10 ml Xylol werden bei Raumtemperatur 119 mg *para*-Tolyolphosphan (119 μ l, 960 μ mol) zugegeben und die erhaltene braune Suspension wird 48 h bei 140 °C gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 10 ml *n*-Hexan suspendiert. Das erhaltene Produkt wird filtriert, zweimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung können durch Abkühlen einer siedenden Toluollösung auf Raumtemperatur erhalten werden.

Methode B: Eine Lösung von 11.0 mg *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂{P(4-Me-C₆H₄)H}₂] **47** (18.9 μmol) in 1.0 ml Xylol wird für 24 h auf 140 °C erhitzt, wobei ein quantitativer Umsatz beobachtet werden kann.

Ausbeute: 149 mg (245 μmol, 51 %) eines roten Feststoffes.

Elementaranalyse für C₃₂H₄₆N₄NiP₂ (607.38): gefunden (berechnet) C 62.04 (63.28), H 7.79 (7.63), N 9.97 (9.22).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 489 (vs), 570 (m), 629 (w), 674 (vs), 686 (vs), 709 (vs), 801 (vs), 879 (m, aryl- $\delta_{=C-H,oop}$), 988 (m), 1017 (vs), 1078 (s, aryl- $\delta_{=C-H,ip}$), 1099 (s), 1129 (vs), 1181 (s), 1211 (vs, NHC- $\gamma_{=C-H,oop}$), 1285 (vs), 1319 (s), 1366 (vs), 1401 (vs), 1462 (vs), 1484 (vs), 1693 (w), 2650 (m), 2728 (m, $\nu_{C-H,str}$), 2867 (vs, $\nu_{C-H,str}$), 2925 (vs, $\nu_{C-H,str}$), 2969 (vs, $\nu_{C-H,str}$), 3052 (s, aryl- $\nu_{C-H,str}$), 3095 (m, aryl- $\nu_{C-H,str}$), 3124 (m, aryl- $\nu_{C-H,str}$), 3163 (w, aryl- $\nu_{C-H,str}$).

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 0.53 (s_{br}, 6 H, ⁱPr-CH₃), 0.95 (s_{br}, 6 H, ⁱPr-CH₃), 1.03 (s_{br}, 6 H, ⁱPr-CH₃), 1.63 (s_{br}, 6 H, ⁱPr-CH₃), 2.50 (s, 6 H, *para*-Tol-CH₃), 4.81 (s_{br}, 2 H, ⁱPr-CH), 5.78 (s_{br}, 2 H, ⁱPr-CH), 6.40 (s_{br}, 2 H, CHCH), 6.45 (s_{br}, 2 H, CHCH), 6.83–6.85 (d, 2 H, ³J_{HH} = 7.7 Hz, aryl-CH), 7.68–7.70 (d, 2 H, ³J_{HH} = 7.7 Hz, aryl-CH).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 22.8 (br, ⁱPr-CH₃), 24.9 (br, ⁱPr-CH₃), 51.2 (br, ⁱPr-CH), 52.2 (br, ⁱPr-CH), 116.2 (br, CHCH), 116.4 (br, CHCH), 128.4 (aryl-C_{para}H), 132.9 (aryl-C_{meta}H), 134.1 (t_{vt}, N = |²J_{CP} + ³J_{CP}| = 25.2 Hz, aryl-C_{ortho}H), 127.5 (dd_{vt}, N = |¹J_{CP} + ²J_{CP}| = 36.0 Hz, aryl-C_{ipso}) 193.9 (t, ²J_{CP} = 8.1 Hz, NCN).

³¹P-NMR (202.5 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = -39.3 (s, P).

Darstellung von [(Ni(ⁱPr₂Im)₂(η^2 -PhP=PPh))·{(cyclo-BC₄)Ph₅}] **50**

In einem NMR-Rohr werden 7.82 mg [Ni(ⁱPr₂Im)₂(η^2 -PhP=PPh)] **48** (13.5 μmol) und 6.00 mg Pentaphenylborol (13.5 μmol) in 0.5 ml C₆D₆ gelöst. Direkt nach Zugabe des Lösungsmittels kann NMR-spektroskopisch ein quantitativer Umsatz beobachtet werden. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung können durch Lagern des Reaktionsgemisches (Ansatz in Toluol-*d*₈) bei 20 °C nach einem Tag erhalten werden. Die

Resonanz für das Boratom liegt unter dem Signal des Borosilicat-Glases und konnte nicht detektiert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 0.20$ (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^i\text{Pr}_a\text{-CH}_3$), 0.34 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^i\text{Pr}_b\text{-CH}_3$), 0.46 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^i\text{Pr}_c\text{-CH}_3$), 0.60 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^i\text{Pr}_d\text{-CH}_3$), 0.93 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^i\text{Pr}_b\text{-CH}_3$), 1.01 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^i\text{Pr}_d\text{-CH}_3$), 1.20 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^i\text{Pr}_a\text{-CH}_3$), 1.30 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^i\text{Pr}_c\text{-CH}_3$), 4.04 (sept, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^i\text{Pr}_d\text{-CH}$), 4.46 (sept, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^i\text{Pr}_a\text{-CH}$), 4.92 (sept, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^i\text{Pr}_b\text{-CH}$), 5.26 (sept, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^i\text{Pr}_c\text{-CH}$), 6.09 (d, 1 H $^3J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, CHCH), 6.26 (d, 1 H $^3J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, CHCH), 6.37 (d, 1 H $^3J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, CHCH), 6.58 (d, 1 H $^3J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, CHCH), 6.62–7.14 (m, 25 H, aryl-CH), 7.18–7.29 (m, 4 H, aryl-CH), 7.67–7.75 (m, 4 H, aryl-CH), 8.17–8.23 (m, 2 H, aryl-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 22.0$ ($^i\text{Pr}_b\text{-CH}_3$), 22.1 ($^i\text{Pr}_a\text{-CH}_3$), 22.6 ($^i\text{Pr}_c\text{-CH}_3$), 22.8 ($^i\text{Pr}_d\text{-CH}_3$), 22.9 ($^i\text{Pr}_b\text{-CH}_3$), 23.7 ($^i\text{Pr}_c\text{-CH}_3$), 23.9 ($^i\text{Pr}_a\text{-CH}_3$), 25.1 ($^i\text{Pr}_d\text{-CH}_3$), 51.7 ($^i\text{Pr}_a\text{-CH}$), 51.8 ($^i\text{Pr}_d\text{-CH}$), 52.1 ($^i\text{Pr}_b\text{-CH}$), 53.5 ($^i\text{Pr}_c\text{-CH}$), 116.3 (CHCH), 116.7 (CHCH), 118.5 (CHCH), 119.1 (CHCH), 186.3 (br, NCN), 189.8 (br, NCN).

In einem Bereich von 123 bis 170 ppm können die Resonanzen der Kohlenstoffatome der Arylsubstituenten sowie die des Borol-Grundgerüsts detektiert werden. Da es nicht möglich war die Signale und C-P- beziehungsweise C-B-Kopplungen einzelnen Kohlenstoffatomen zuzuordnen ist in Abbildung 64 der entsprechende Ausschnitt aus dem $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ -Spektrum abgebildet.

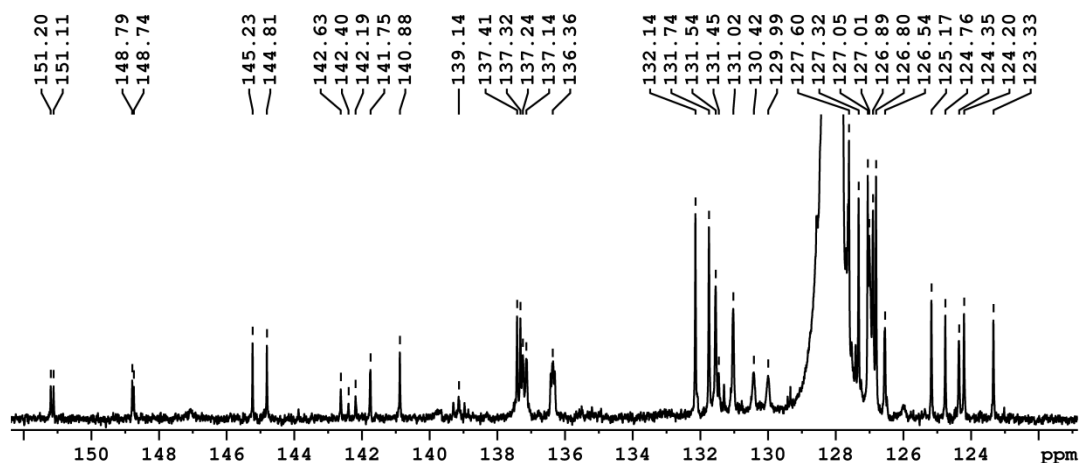


Abbildung 64: Ausschnitt aus dem $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\{\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-PhP}=\text{PPh})\}\cdot\{\text{cyclo-BC}_4\text{Ph}_5\}]$ **50** gemessen in C_6D_6 . Zu sehen sind die Resonanzen der Kohlenstoffatome der Arylsubstituenten und die des Borol-Grundgerüsts.

^{31}P -NMR (202.5 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = -79.7$ (d, $^1J_{\text{PP}} = 407.6$ Hz, P), -2.2 (d, $^1J_{\text{PP}} = 407.6$ Hz, P).

Darstellung von $[\{\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-4-Me-C}_6\text{H}_4\text{P}=\text{P-4-Me-C}_6\text{H}_4)\}\cdot\{\text{cyclo-BC}_4\text{Ph}_5\}]$ **51**

In einem NMR-Rohr werden 10.9 mg $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-4-Me-C}_6\text{H}_4\text{P}=\text{P-4-Me-C}_6\text{H}_4)]$ **49** (18.0 μmol) und 8.00 mg Pentaphenylborol (18.0 μmol) in 0.5 ml C_6D_6 gelöst. Direkt nach Zugabe des Lösungsmittels kann NMR-spektroskopisch ein quantitativer Umsatz beobachtet werden. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung können durch Lagern des Reaktionsgemisches bei 20 °C nach drei Tagen erhalten werden. Die Resonanz für das Boratom liegt unter dem Signal des Borosilicat-Glases und konnte nicht detektiert werden. Aufgrund der geringen Konzentration der Probe war es nicht möglich interpretierbare ^{13}C -NMR-Spektren aufzunehmen.

^1H -NMR (200.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 0.21$ (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 0.37 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 0.49 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 0.64 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 0.97 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.05 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.19 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.34 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^i\text{Pr-CH}_3$), 2.21 (s, 3 H, *paraTol-CH*₃), 2.29 (s, 3 H, *paraTol-CH*₃), 4.12 (sept, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$), 4.67 (sept, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$), 4.96 (sept, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$), 5.28 (sept, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^i\text{Pr-CH}$), 6.11 (d, 1 H $^3J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, CHCH), 6.28 (d, 1 H $^3J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, CHCH), 6.39 (d, 1 H $^3J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, CHCH), 6.60 (d, 1 H $^3J_{\text{HH}} =$

1.7 Hz, CHCH), 6.62–7.13 (m, 23 H, aryl-CH), 7.22–7.38 (m, 4 H, aryl-CH), 7.59–7.78 (m, 4 H, aryl-CH), 8.00–8.18 (m, 2 H, aryl-CH).

³¹P-NMR (81.0 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): $\delta = -80.9$ (d, $^1J_{PP} = 412.0$ Hz, P), -3.8 (d, $^1J_{PP} = 412.0$ Hz, P).

Umsetzung von [Ni₂(ⁱPr₂Im)₄(COD)] A mit Phosphan

Zu einer Suspension von 546 mg Lithiumaluminiumhydrid (14.4 mmol) in 10 ml Diethylether werden bei Raumtemperatur 745 mg Triphenylphosphit (629 μ l, 2.40 mmol) langsam zugetropft. Entstehendes Phosphan wird mit Hilfe eines leichten Argonstroms aus der Suspension ausgetrieben und in eine Lösung von 200 mg [Ni₂(ⁱPr₂Im)₄(COD)] A (240 μ mol) in 10 ml THF eingeleitet. Sobald keine Gasentwicklung mehr beobachtet werden kann wird das erhaltene Reaktionsgemisch eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt, wobei ein Gemisch der beiden Komplexe *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(PH₂)₂] **52** und [{Ni(ⁱPr₂Im)₂]₂(μ_2 , $\eta^{2:2}$ -P₂)] **53** in einem Verhältnis von 1.00 : 0.35 (Nach Integration der ¹H-NMR-Spektren) isoliert werden kann. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle von *trans*-[(ⁱPr₂Im)₂Ni(PH₂)₂] **52** können durch Abkühlen einer gesättigten THF-Lösung des Gemisches auf -30 °C nach mehreren Tagen erhalten werden.

trans-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(PH₂)₂] **52**

¹H-NMR (500.1 MHz, Toluol-*d*₈, 296 K): $\delta = 0.90$ (dt_{vt}, 4 H, $^1J_{PH} = 170.8$ Hz, $^3J_{PH} = 0.8$ Hz, $^2J_{HH} = 0.6$ Hz, $^4J_{HH} = 0.4$ Hz, $^4J_{HH} = 1.6$ Hz, PH₂), 1.38 (d, 24 H, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, ⁱPr-CH₃), 5.92 (sept, 4 H, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, ⁱPr-CH), 6.35 (s, 4 H, CHCH).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, Toluol-*d*₈, 296 K): $\delta = 23.2$ (ⁱPr-CH₃), 51.9 (ⁱPr-CH), 116.3 (CHCH), 190.0 (t, $^2J_{CP} = 11.4$ Hz, NCN).

³¹P-NMR (202.5 MHz, Toluol-*d*₈, 296 K): $\delta = -156.3$ (tt_{vt}, $^1J_{PH} = 170.8$ Hz, $^3J_{PH} = 0.8$ Hz, $^2J_{PP} = 30.1$ Hz, P).

[{Ni(ⁱPr₂Im)₂}(μ₂, η^{2:2}-P₂)] 53

¹H-NMR (200.1 MHz, Toluol-*d*₈, 303 K): δ = 0.18–1.83 (s_{br}, 48 H, ⁱPr-CH₃), 4.89–6.27 (s_{br}, 8 H, ⁱPr-CH), 6.50 (s, 8 H, CHCH).

¹H-NMR (200.1 MHz, Toluol-*d*₈, 253 K): δ = 0.88 (d, 24 H, ³J_{HH} = 5.2 Hz, ⁱPr-CH₃), 1.20 (d, 12 H, ³J_{HH} = 6.6 Hz, ⁱPr-CH₃), 1.42 (d, 24 H, ³J_{HH} = 6.6 Hz, ⁱPr-CH₃), 5.42 (sept, 4 H, ³J_{HH} = 6.6 Hz, ⁱPr-CH), 5.71–6.25 (s_{br}, 4 H, ⁱPr-CH), 6.45 (d, 8 H, ³J_{HH} = 4.3 Hz, CHCH).

¹H-NMR (200.1 MHz, Toluol-*d*₈, 373 K): δ = 1.10 (d, 24 H, ³J_{HH} = 5.2 Hz, ⁱPr-CH₃), 1.18 (d, 24 H, ³J_{HH} = 5.2 Hz, ⁱPr-CH₃), 5.72 (sept, 4 H, ³J_{HH} = 6.6 Hz, ⁱPr-CH), 6.54 (d, 8 H, ³J_{HH} = 4.3 Hz, CHCH).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 23.5 (s_{br}, ⁱPr-CH₃), 50.3 (ⁱPr-CH), 114.9 (s_{br}, CHCH), 200.8 (t, ²J_{CP} = 8.5 Hz, NCN).

³¹P-NMR (202.5 MHz, C₆D₆, 303 K): δ = 63.7 (P).

³¹P-NMR (202.5 MHz, C₆D₆, 253 K): δ = 59.1 (P).

³¹P-NMR (202.5 MHz, C₆D₆, 373 K): δ = 70.7 (P).

4.6.2 Experimente zur $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ A katalysierten Hydrophosphanierung ungesättigter organischer Substrate

$[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ A katalysierte Hydrophosphanierung unterschiedlicher terminaler und interner Alkine mit Diphenylphosphan

In einem NMR-Rohr werden 53.5 mg Diphenylphosphan (50.0 μl , 287 μmol) und ein Äquivalent des entsprechenden Alkins mit 0.5 ml einer 2.87 mM Lösung von $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ A in C_6D_6 versetzt und für 12 h auf 70 °C erhitzt. Die erhaltenen Produktgemische wurden anhand von ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopischen Daten sowie durch GC/MS-Analysen charakterisiert. In Tabelle 19 sind die ^{31}P -Resonanzen der einzelnen Produkte zusammenfassen aufgelistet.

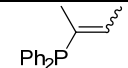
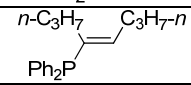


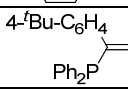
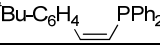
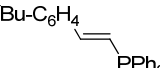



Substrat	Produkte	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten [ppm]
2-Butin ^a (15.5 mg, 22.4 μl)		-
4-Octin ^b (31.6 mg, 42.2 μl)		1.1
Phenylacetylen (29.3 mg, 31.5 μl)		-5.0
		-11.6
4-tert-Butylphenylacetylen (45.4 mg, 50.5 μl)		-5.6
		-11.7
		-21.0
1-Phenyl-1-propin (33.3 mg, 35.9 μl)		4.7
		8.6
Diphenylacetylen ^b (51.1 mg)		8.8

Tabelle 19: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten (gemessen in C_6D_6) der erhaltenen Hydrophosphanierungs-Produkte. ^a Das Produkt der Umsetzung von 2-Butin mit Diphenylphosphan wurde nur mittels GC/MS-Analyse charakterisiert und ist nachfolgend beschrieben. ^b Die zugehörigen ^1H -NMR-Spektren und massenspektrometrischen Daten sind nachfolgend aufgelistet.

1,2-Dimethylvinyl-diphenylphosphan:

MS (EI): m/z (%) = 240 (100.0) $[M]^+$, 225 (3.5) $[M-CH_3]^+$, 108 (78.8) $[C_6H_5P]^+$.

1,2-Dipropylvinyl-diphenylphosphan:

1H -NMR (200.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): δ = 0.85 (t, 3 H, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, CH_3), 0.88 (t, 3 H, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, CH_3), 1.31 (m, 2 H, CH_2), 1.50 (m, 2 H, CH_2), 2.11 (m, 2 H, CH_2), 2.31 (m, 2 H, CH_2), 5.79 (dt, 1 H, $^3J_{PH} = 12.2$ Hz, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, CH), 7.09–7.27 (m, 6 H, aryl- CH), 7.53–7.66 (m, 4 H, aryl- CH).

MS (EI): m/z (%) = 296 (55.8) $[M]^+$, 281 (20.0) $[M-CH_3]^+$, 267 (100.0) $[M-C_2H_5]^+$, 253 (10.3) $[M-C_3H_7]^+$, 108 (34.4) $[C_6H_5P]^+$.

1,2-Diphenylvinyl-diphenylphosphan:

1H -NMR (200.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): δ = 6.77–7.14 (m, 15 H, aryl- CH , CH), 7.29–7.34 (m, 2 H, aryl- CH), 7.51–7.64 (m, 4 H, aryl- CH).

MS (EI): m/z (%) = 363 (100.0) $[M-H]^+$, 178 (38.0) $[C_{14}H_{10}]^+$, 108 (13.2) $[C_6H_5P]^+$.

$[Ni_2(^iPr_2Im)_4(COD)]$ A katalysierte Hydrophosphanierung unterschiedlicher Isocyanate mit Diphenylphosphan

In einem NMR-Rohr werden 53.5 mg Diphenylphosphan (50.0 μ l, 287 μ mol) und ein Äquivalent des entsprechenden Isocyanats mit 0.5 ml einer 2.87 mM Lösung von $[Ni_2(^iPr_2Im)_4(COD)]$ **A** in C_6D_6 versetzt und wenn nötig für 12 h auf 70 °C erhitzt. Die erhaltenen Produktgemische wurden anhand von 1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopischen Daten charakterisiert. In Tabelle 20 sind die ^{31}P -Resonanzen der einzelnen Produkte zusammenfassen aufgelistet.

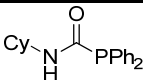
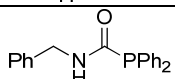
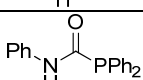
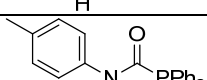
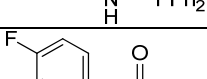
Substrat	Produkte	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten [ppm] Umsatz [%]
Cyclohexylisocyanat (35.9 mg, 32.6 μl)		-4.3 ^{a,c} 100
Benzylisocyanat (38.2 mg, 35.4 μl)		-3.6 ^{a,c} 100
Phenylisocyanat (34.2 mg, 31.1 μl)		-0.1 ^b 62
<i>para</i> -Tolylisocyanat (42.8 mg, 42.9 μl)		-0.3 ^b 77
4-Fluorophenylisocyanat (39.4 mg, 32.6 μl)		-0.1 ^a 71

Tabelle 20: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten (gemessen in C_6D_6) der erhaltenen Hydrophosphanierungs-Produkte. ^a Reaktionsbedingungen: Raumtemperatur, 30 min., C_6D_6 . ^b Reaktionsbedingungen: 70 °C, 12 h., C_6D_6 . Umsätze wurden durch Integration der ^{31}P -Resonanzen bestimmt. ^c Die zugehörigen ^1H -NMR-Spektren sind nachfolgen aufgelistet.

N-Cyclohexyl-1,1-diphenylphosphancarboxamid:

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): δ = 0.61–0.90 (m, 3 H, CH_2), 0.90–1.15 (m, 2 H, CH_2), 1.15–1.42 (m, 3 H, CH_2), 1.55–1.75 (m, 2 H, CH_2), 3.96 (m, 1 H, CH), 5.67 (d_{br} , 1 H $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, NH), 6.93–7.14 (m, 6 H, aryl-CH), 7.57–7.74 (m, 4 H, aryl-CH).

N-Benzyl-1,1-diphenylphosphancarboxamid:

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): δ = 4.18 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, CH_2), 6.06 (s_{br} , 1 H, NH), 6.91–7.13 (m, 11 H, aryl-CH), 7.53–7.68 (m, 4 H, aryl-CH).

4.6.3 Experimente zur dehydrogenativen Phosphankupplung an $[\text{Ni}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A**

Dehydrokupplung von Phenylphosphan:

Eine Suspension von 38.0 mg $[\text{Ni}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** (45.5 μmol , 2.5 mol-%) in 200 mg Phenylphosphan (200 μl , 1.82 mmol) wird 3 d auf 140 °C erhitzt. Neben Phenylphosphan lassen sich ^{31}P -NMR-spektroskopisch 1,2-Diphenyldiphosphan und 1,2,3,4,5-Pentaphenylcyclopentaphosphan in einem Verhältnis 1.00 : 0.45 : 0.35 detektieren.

1,2-Diphenyldiphosphan:

^{31}P -NMR (202.5 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = -70.1$ (q_{vt} , $^1J_{\text{PP}} = 175.4$ Hz, $^1J_{\text{PH}} = 205.1$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 12.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, *meso*, *P*), -66.5 (q_{vt} , $^1J_{\text{PP}} = 185.9$ Hz, $^1J_{\text{PH}} = 204.9$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 13.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, *R/R* bzw. *S/S*, *P*).

1,2,3,4,5-Pentaphenylcyclopentaphosphan:

^{31}P -NMR (202.5 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = -5.7$ – -1.0 (*m*, *P*).

Dehydrokupplung von Mesitylphosphan:

Eine Suspension von 68.0 mg $[\text{Ni}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** (81.5 μmol , 2.5 mol-%) und 500 mg Mesitylphosphan (500 μl , 3.29 mmol) in 0.5 ml Xylol wird 3 d auf 140 °C erhitzt. Neben Mesitylphosphan lässt sich ^{31}P -NMR-spektroskopisch 1,2-Dimesityldiphosphan in einem Verhältnis 1.00 : 0.65 detektieren.

1,2-Dimesityldiphosphan:

^{31}P -NMR (202.5 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = -118.2$ (q_{vt} , $^1J_{\text{PP}} = 175.6$ Hz, $^1J_{\text{PH}} = 203.1$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 10.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, *meso*, *P*), -111.0 (q_{vt} , $^1J_{\text{PP}} = 184.0$ Hz, $^1J_{\text{PH}} = 207.1$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 13.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, *R/R* bzw. *S/S*, *P*).

4.7 Experimente zur Reaktivität *N*-heterocyclischer Carbene gegenüber Arylphosphanen

Darstellung von Tetraphenyldiphosphan 54

Zu einer Lösung von 945 mg 1,3-Di-*iso*-propyl-imidazolin-2-yliden (6.21 mmol) in 10 ml Xylol werden bei Raumtemperatur 2.32 g Diphenylphosphan (12.4 mmol) zugegeben und die erhaltene Lösung wird 3 d bei 140 °C gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 10 ml *n*-Hexan suspendiert. Das erhaltene Produkt wird filtriert, zweimal mit je 3 ml *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 2.05 g (5.53 mmol, 89 %) eines farblosen Feststoffes.

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆, 303 K): δ = 6.86–7.02 (m, 12 H, aryl-CH), 7.46–7.63 (m, 8 H, aryl-CH).

³¹P-NMR (81.0 MHz, C₆H₆, 298 K): δ = -14.9 (P).

In NMR-spektroskopischen Untersuchungen konnte die Bildung von 1,3-Di-*iso*-propyl-2-hydroimidazol nachgewiesen werden.

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆, 303 K): δ = 0.97 (d, 12 H, ³J_{HH} = 6.4 Hz, ⁱPr-CH₃), 2.50 (sept, 2 H, ³J_{HH} = 6.4 Hz, ⁱPr-CH), 3.99 (s, 2 H, NCH₂N), 5.51 (s, 2 H, CHCH).

¹³C{¹H}-NMR (50.3 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 21.2 (ⁱPr-CH₃), 52.6 (ⁱPr-CH), 73.9 (NCH₂N), 118.5 (CHCH).

Darstellung von 1,2-Diphenyl-1,2-dimethyldiphosphan 55

Zu einer Lösung von 1.26 g 1,3-Di-*iso*-propyl-imidazolin-2-yliden (8.28 mmol) in 10 ml Xylol werden bei Raumtemperatur 2.06 g Phenylmethylphosphan (16.6 mmol) zugegeben und die erhaltene Lösung wird 3 d bei 140 °C gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 10 ml *n*-Hexan gelöst. Das erhaltene

Rohprodukt wird bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ auskristallisiert, bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ filtriert, zweimal mit je 5 ml $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ kaltem *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 367 mg (1.49 mmol, 18 %) eines farblosen Feststoffes bestehend aus den Diastereomeren *S,S* / *R,R* und *meso* in einem Verhältniss von 0.76 : 1.00 (Nach Integration der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren).

Elementaranalyse für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{P}_2$ (246.22): gefunden (berechnet) C 67.91 (68.29), H 6.49 (6.55).

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 1.08$ (m, 3 H, CH_3), 1.17 (m 3 H, CH_3), 6.90–7.10 (m, 8 H, aryl-CH), 7.26–7.38 (m, 2 H, aryl-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.3 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 6.3$ (m, CH_3), 6.9 (m, CH_3), 132.3–132.8 (m, aryl-CH).

$^{31}\text{P-NMR}$ (81.0 MHz, C_6H_6 , 298 K): $\delta = -40.3$ (P), -36.7 (P).

Darstellung von 1,2,3,4,5-Pentaphenylcyclopentaphosphan 56

Zu einer Lösung von 200 mg 1,3-Di-*iso*-propyl-imidazolin-2-yliden (1.31 mmol) in 10 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 579 mg Phenylphosphan (578 μl , 5.26 mmol) zugegeben und die erhaltene Lösung wird 4 d bei $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 10 ml Diethylether gelöst. Das erhaltene Rohprodukt wird bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ auskristallisiert, bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ filtriert, zweimal mit je 5 ml $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ kaltem *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung können durch Altern des Rohproduktes bei Raumtemperatur nach mehreren Wochen erhalten werden.

Ausbeute: 208 mg (385 μmol , 37 %) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse für $\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{P}_5$ (540.39): gefunden (berechnet) C 66.38 (66.58), H 4.57 (4.66).

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 6.79$ –7.10 (m, 15 H, aryl-CH), 7.36–7.38 (m, 4 H, aryl-CH), 7.97–8.08 (m, 6 H, aryl-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.3 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 127.9\text{--}128.2$ (m, aryl-CH), $128.8\text{--}129.3$ (m, aryl-CH), $132.8\text{--}133.4$ (m, aryl-CH), $134.1\text{--}134.7$ (m, aryl-CH).

^{31}P -NMR (81.0 MHz, C_6H_6 , 298 K): $\delta = -5.7\text{--}1.0$ (P).

Darstellung von 1,2,3,4,5,6-Hexa-*para*-tolylcyclohexaphosphan 57

Zu einer Lösung von 400 mg 1,3-Di-*iso*-propyl-imidazolin-2-yliden (2.63 mmol) in 10 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 326 mg *para*-Tolylphosphan (326 μl , 2.63 mmol) zugegeben und die erhaltene Lösung wird 4 d bei 110 °C gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 10 ml Diethylether gelöst. Das erhaltene Rohprodukt wird bei -80 °C auskristallisiert, bei -78 °C filtriert, zweimal mit je 5 ml -78 °C kaltem *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung können durch Abkühlen einer gesättigten Diethyletherlösung auf -30 °C erhalten werden.

Ausbeute: 76 mg (104 μmol , 19.5 %) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse für $\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{P}_6$ (732.63): gefunden (berechnet) C 68.82 (68.86), H 6.14 (5.78).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 707$ (vw), 730 (w), 799 (vs), 1020 (m), 1038 (w), 1084 (m), 1103 (w), 1117 (w), 1181 (m), 1304 (w), 1393 (m), 1445 (w), 1491 (m), 1595 (w), 1904 (vw), 2862 (w, $\nu_{\text{C-H, str}}$), 2919 (w, $\nu_{\text{C-H, str}}$), 2971 (w, $\nu_{\text{C-H, str}}$), 3014 (m, aryl- $\nu_{\text{C-H, str}}$), 3029 (w, aryl- $\nu_{\text{C-H, str}}$), 3063 (w, aryl- $\nu_{\text{C-H, str}}$).

^1H -NMR (200.1 MHz, CD_2Cl_2 , 296 K): $\delta = 2.20$ (s, 18 CH_3), 6.93 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, aryl-CH), 6.93 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, aryl-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.3 MHz, CD_2Cl_2 , 296 K): $\delta = 21.4$ (CH_3), 129.4 (aryl-C), 135.2 (aryl-C), 140.0 (aryl-C).

^{31}P -NMR (81.0 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = -24.2$ (P).

5 Kristallographischer Teil

5.1 Allgemeine Bemerkungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Kristallstrukturanalysen eigenständig angefertigt. Die röntgenographischen Untersuchungen wurden an den Geräten STOE IPDS 1 (ausgestattet mit einem „imaging plate“-Detektor einer Oxford Cryosystem-Kühleinheit) BRUKER Smart Apex-I (ausgestattet mit CCD-Detektor und einer nicht kommerziell erhältlichen Kühleinheit) und BRUKER X8 Apex-II (ausgestattet mit einem CCD-Detektor und einer Oxford Cryosystem-Kühleinheit) durchgeführt. Als Strahlungsquelle diente eine Röntgenröhre mit einer feststehenden- oder einer Drehanode mit Mo-K α -Strahlung (0.71073 Å) und nachgeschaltetem Graphit- beziehungsweise Multilayer-Monochromator. Die Einkristalle wurden mit perfluoriertem Polyalkylether an einem Glasfaden oder MICRO MOUNT auf dem Goniometerkopf befestigt.

5.2 Einkristallstrukturanalysen

Die Einkristallstrukturanalysen lassen sich in folgende Punkte unterteilen:

1. Bestimmung der Orientierungsmatrix und der Gitterkonstanten anhand der Orientierungsparameter
 - a) Von 25-30 Reflexen mit $10^\circ < 2\vartheta < 25^\circ$
 - b) Von 500 -1500 Reflexen im gesamten Messbereich aus mehreren Aufnahmen bei verschiedenen Drehwinkeln ϕ .
2. Bestimmung der Reflexintensitäten durch Anpassung der Integrationsbedingungen an das gemittelte Reflexprofil und anschließendes Auslesen aller Aufnahmen
3. Datenreduktion: Umrechnung der Reflexintensitäten durch Anwendung einer Lorentz- beziehungsweise Polarisationskorrektur.
4. Strukturlösung und –verfeinerung erfolgte mit Hilfe des Programmpakets SHELXTL-97.^[636-637] Lösung der Kristallstruktur mittels direkter Methoden und anschließender Differenz-Fourier-Synthese; Optimierung der Atomparameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F_0^2 für die gesamte Matrix.

Die angegebenen Gütefaktoren R_1 (für die beobachteten Daten) und wR_2 (für alle Daten) lassen sich nach folgenden Gleichungen berechnen:

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} ||F_0| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_0|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_0^2)^2}}$$

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{(m - n)}}$$

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

Die Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des Atomfaktors f_0 wurde durch die Arbeiten von Debye und Waller eingeführt.^[638-639] Mit dem Debye-Waller-Korrekturfaktor B ergibt sich für den temperaturabhängigen Atomfaktor f :

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

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

\bar{u} ist die mittlere quadratische Auslenkung des Atoms senkrecht zur Netzebene. Das anisotrope Schwingungsverhalten eines Atoms im Kristall wird mit Hilfe eines Schwingungsellipsoids beschrieben, dessen räumliche Lage durch die sechs Koeffizienten U_{ij} des Schwingungstensors angegeben wird. Der äquivalente Temperaturfaktor U_{eq} beziehungsweise 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 ($I > 2\sigma(I)$) beziehungsweise auf alle Daten. Alle Atome außer Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Sofern nicht anders vermerkt, wurden den Wasserstoffatomen idealisierte Positionen zugewiesen.

5.3 Kristallographische Daten

Tabelle 21: Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Ph})(\text{cyclo-C}_3\text{H}_5)\}] \mathbf{1}$.

Summenformel	$\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{Ni}$
Molekülmasse [g/mol]	507.39
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [Å]	9.6717(19)
b [Å]	9.7477(19)
c [Å]	17.563(3)
α [°]	76.16(3)
β [°]	83.92(3)
γ [°]	61.83(3)
Volumen [Å ³]	1417.2(5)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	1.189
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.707
$F(000)$	548
Meßbereich ϑ [°]	1.19 – 28.13
Indexbereich	$-12 \leq h \leq 12,$ $-12 \leq k \leq 12,$ $-23 \leq l \leq 0$
gemessene Reflexe	6745
unabhängige Reflexe	6745
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	5711
R_{int}	0.0451
zur Verfeinerung benutzt	6745
Restraints	0
verfeinerte Parameter	315
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für [$I > 2\sigma(I)$]	0.0411 / 0.0963
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für alle Daten	0.0513 / 0.1027
Restelektronendichte [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	0.449 / -0.288
Goof	1.041

Tabelle 22: Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-cyclo-C}_2\text{H}_4\text{C}=\text{CPh}_2)] \mathbf{2}$.

Summenformel	$\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{Ni} \cdot 0.5 \text{C}_7\text{H}_8$
Molekülmasse [g/mol]	615.51
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [Å]	15.974(3)
b [Å]	20.922(4)
c [Å]	22.194(4)
α [°]	93.57(3)
β [°]	93.99(3)
γ [°]	109.01(3)
Volumen [Å ³]	6967(2)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	1.174
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.587
$F(000)$	2648
Meßbereich ϑ [°]	1.66 – 24.71
Indexbereich	$-18 \leq h \leq 18,$ $-9 \leq k \leq 24,$ $-26 \leq l \leq 25$
gemessene Reflexe	23742
unabhängige Reflexe	23742
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	17949
R_{int}	0.0792
zur Verfeinerung benutzt	23742
Restraints	0
verfeinerte Parameter	1565
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für [$I > 2\sigma(I)$]	0.0783 / 0.1533
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für alle Daten	0.1036 / 0.1644
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.049 / -0.960
Goof	1.191

Tabelle 23: Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-CH}_3\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{H}\}] \mathbf{3}$.

Summenformel	$\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{NiO}$
Molekülmasse [g/mol]	433.27
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}c$
a [Å]	27.630(4)
b [Å]	27.630(4)
c [Å]	16.461(3)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	120
Volumen [Å ³]	10883(3)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	18
Röntgenographische Dichte [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.190
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.820
$F(000)$	4212
Meßbereich ϑ [°]	2.55 – 29.23
Indexbereich	$-36 \leq h \leq 36,$ $-37 \leq k \leq 37,$ $-20 \leq l \leq 22$
gemessene Reflexe	30734
unabhängige Reflexe	6369
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	5130
R_{int}	0.0562
zur Verfeinerung benutzt	6367
Restraints	0
verfeinerte Parameter	263
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für [$I > 2\sigma(I)$]	0.0370 / 0.0832
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für alle Daten	0.0560 / 0.0932
Restelektronendichte [$\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$]	0.447 / -0.647
Goof	1.050

Tabelle 24: Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-CH}_3\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3\}] \mathbf{4}$.

Summenformel	$\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{NiO}$
Molekülmasse [g/mol]	447.30
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}c$
a [Å]	28.481(4)
b [Å]	28.481(4)
c [Å]	16.480(3)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	120
Volumen [Å ³]	11577(3)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	18
Röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	1.155
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.773
$F(000)$	4212
Meßbereich ϑ [°]	1.43 – 26.16
Indexbereich	$-18 \leq h \leq 35,$ $-35 \leq k \leq 35,$ $-19 \leq l \leq 20$
gemessene Reflexe	14881
unabhängige Reflexe	4980
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	4669
R_{int}	0.0289
zur Verfeinerung benutzt	4980
Restraints	0
verfeinerte Parameter	273
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für [$I > 2\sigma(I)$]	0.0279 / 0.0641
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für alle Daten	0.0310 / 0.0656
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.340 / -0.138
Goof	1.026

Tabelle 25: Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-CH}_3\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{-cyclo-C}_3\text{H}_5\}]$ **5**.

Summenformel	$\text{C}_{25}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{NiO}$
Molekülmasse [g/mol]	473.34
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a [Å]	8.9551(8)
b [Å]	19.4545(18)
c [Å]	17.9894(13)
α [°]	90
β [°]	119.778(3)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	2720.2(4)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	1.156
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.734
$F(000)$	1024
Meßbereich ϑ [°]	1.67 – 26.28
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 11,$ $-24 \leq k \leq 24,$ $-22 \leq l \leq 22$
gemessene Reflexe	31729
unabhängige Reflexe	5489
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	4618
R_{int}	0.0449
zur Verfeinerung benutzt	5489
Restraints	0
verfeinerte Parameter	289
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für [$I > 2\sigma(I)$]	0.0370 / 0.0944
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für alle Daten	0.0455 / 0.0989
Restelektronendichte [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	0.436 / -0.243
Goof	1.042

Tabelle 26: Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-(Ph)(cyclo-C}_3\text{H}_5\text{)}\underline{\text{C}}=\underline{\text{O}}\}] \mathbf{6}$.

Summenformel	$\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{NiO} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$
Molekülmasse [g/mol]	601.50
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a [Å]	10.0652(14)
b [Å]	14.882(2)
c [Å]	22.786(3)
α [°]	90
β [°]	90.025(2)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	3413.2(8)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	1.171
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.599
$F(000)$	1296
Meßbereich ϑ [°]	1.63 – 28.54
Indexbereich	$-13 \leq h \leq 13,$ $-20 \leq k \leq 19,$ $-30 \leq l \leq 30$
gemessene Reflexe	35341
unabhängige Reflexe	8615
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	6101
R_{int}	0.0828
zur Verfeinerung benutzt	8615
Restraints	0
verfeinerte Parameter	379
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für [$I > 2\sigma(I)$]	0.0520 / 0.1299
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für alle Daten	0.0792 / 0.1424
Restelektronendichte [$\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$]	0.506 / -0.304
Goof	1.031

Tabelle 27: Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-CH}_3\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{Ph}\}] \mathbf{7}$.

Summenformel	$\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{NiO}$
Molekülmasse [g/mol]	509.37
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
a [Å]	8.7383(14)
b [Å]	20.180(3)
c [Å]	16.253(3)
α [°]	90
β [°]	96.056(2)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	2846.9(8)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.188
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.707
$F(000)$	1096
Meßbereich ϑ [°]	1.62 – 22.72
Indexbereich	$-10 \leq h \leq 10,$ $0 \leq k \leq 24,$ $0 \leq l \leq 20$
gemessene Reflexe	5625
unabhängige Reflexe	5625
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	4723
R_{int}	0.0655
zur Verfeinerung benutzt	5625
Restraints	0
verfeinerte Parameter	316
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für [$I > 2\sigma(I)$]	0.0400 / 0.0946
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für alle Daten	0.0505 / 0.0991
Restelektronendichte [$\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$]	0.446 / -0.206
Goof	1.086

Tabelle 28: Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-(CH}_3\text{)(cyclo-C}_4\text{H}_7\text{)C=O}\}] \mathbf{9}$

Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{Ni} \cdot 0.5 \text{C}_7\text{H}_8$
Molekülmasse [g/mol]	507.40
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
a [Å]	36.079(7)
b [Å]	10.633(2)
c [Å]	30.191(6)
α [°]	90
β [°]	92.92(3)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	11567(4)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	8
Röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	1.165
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.695
$F(000)$	4400
Meßbereich ϑ [°]	1.13 – 26.12
Indexbereich	$-44 \leq h \leq 44,$ $0 \leq k \leq 13,$ $0 \leq l \leq 37$
gemessene Reflexe	11508
unabhängige Reflexe	11508
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	9094
R_{int}	0.0581
zur Verfeinerung benutzt	11508
Restraints	0
verfeinerte Parameter	625
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für [$I > 2\sigma(I)$]	0.0418 / 0.1013
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für alle Daten	0.0582 / 0.1114
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.449 / -0.288
Goof	1.043

Tabelle 29: Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{C}(\text{O})\}] \mathbf{10}$

Summenformel	$\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{NiO}$
Molekülmasse [g/mol]	433.27
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
a [Å]	21.531(7)
b [Å]	17.019(7)
c [Å]	16.072(7)
α [°]	90
β [°]	124.941(13)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	4828(3)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	8
Röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	1.192
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.822
$F(000)$	1872
Meßbereich ϑ [°]	1.66 – 26.11
Indexbereich	$-26 \leq h \leq 26,$ $-17 \leq k \leq 21,$ $-15 \leq l \leq 19$
gemessene Reflexe	9387
unabhängige Reflexe	4719
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	4154
R_{int}	0.0223
zur Verfeinerung benutzt	4719
Restraints	0
verfeinerte Parameter	261
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für [$I > 2\sigma(I)$]	0.0342 / 0.0898
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für alle Daten	0.0409 / 0.0947
Restelektronendichte [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	0.661 / -0.212
Goof	1.065

Tabelle 30: Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-cyclo-C}_4\text{H}_8\text{C}=\text{O})] \mathbf{11}$

Summenformel	$\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{NiO}$
Molekülmasse [g/mol]	447.30
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$
a [Å]	12.730(5)
b [Å]	13.787(5)
c [Å]	14.854(7)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	2607.0(18)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	1.140
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.763
$F(000)$	968
Meßbereich ϑ [°]	2.11 – 26.09
Indexbereich	$0 \leq h \leq 15,$ $0 \leq k \leq 17,$ $0 \leq l \leq 18$
gemessene Reflexe	2920
unabhängige Reflexe	2920
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	2745
R_{int}	0.0632
zur Verfeinerung benutzt	2920
Restraints	0
verfeinerte Parameter	281
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für [$I > 2\sigma(I)$]	0.0292 / 0.0744
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für alle Daten	0.0322 / 0.0765
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.661 / -0.212
Goof	1.048

Tabelle 31: Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von *cis*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(SiCyH₂)₂] **13**

Summenformel	C ₃₀ H ₅₈ N ₄ NiSi ₂
Molekülmasse [g/mol]	589.69
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
<i>a</i> [Å]	15.655(4)
<i>b</i> [Å]	11.439(3)
<i>c</i> [Å]	19.648(5)
α [°]	90
β [°]	106.741(9)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	3369.3(16)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	1.163
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.671
<i>F</i> (000)	1288
Meßbereich ϑ [°]	2.16 – 26.16
Indexbereich	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 24
gemessene Reflexe	12233
unabhängige Reflexe	3332
beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	2822
<i>R</i> _{int}	0.0355
zur Verfeinerung benutzt	3332
Restraints	0
verfeinerte Parameter	180
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0300 / 0.0658
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für alle Daten	0.0384 / 0.0691
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.336 / -0.224
Goof	1.026

Tabelle 32: Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von *cis*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(SiEt₂H)₂] **14**

Summenformel	C ₂₆ H ₅₄ N ₄ NiSi ₂
Molekülmasse [g/mol]	537.62
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
<i>a</i> [Å]	36.437(3)
<i>b</i> [Å]	9.9652(8)
<i>c</i> [Å]	18.8125(14)
α [°]	90
β [°]	111.354(2)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	6361(8)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	8
Röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	1.123
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.704
<i>F</i> (000)	1288
Meßbereich ϑ [°]	2.13 – 26.08
Indexbereich	-44 ≤ <i>h</i> ≤ 44, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
gemessene Reflexe	39789
unabhängige Reflexe	6304
beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	5762
<i>R</i> _{int}	0.0291
zur Verfeinerung benutzt	6304
Restraints	0
verfeinerte Parameter	318
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0250 / 0.0652
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für alle Daten	0.0383 / 0.0672
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.421 / -0.202
Goof	1.052

Tabelle 33: Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂{Si(OEt)₃]₂ **15**

Summenformel	C ₃₀ H ₆₂ N ₄ NiO ₆ Si ₂
Molekülmasse [g/mol]	689.73
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	10.576(2)
<i>b</i> [Å]	12.144(2)
<i>c</i> [Å]	14.883(3)
α [°]	90
β [°]	102.49(3)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	1866.3(6)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	1.227
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.627
<i>F</i> (000)	748
Meßbereich ϑ [°]	2.16 – 26.23
Indexbereich	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, 0 ≤ <i>l</i> ≤ 18
gemessene Reflexe	7173
unabhängige Reflexe	3736
beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	3102
<i>R</i> _{int}	0.0339
zur Verfeinerung benutzt	3736
Restraints	0
verfeinerte Parameter	203
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0426 / 0.1159
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für alle Daten	0.0574 / 0.1363
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.767 / -0.651
Goof	1.149

Tabelle 34: Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von $[\{\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})(\mu^2\text{-SiPh}_2\text{H})\}_2]$ **16**.

Summenformel	$\text{C}_{42}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{Ni}_2\text{Si}_2$
Molekülmasse [g/mol]	788.49
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a [Å]	10.480(5)
b [Å]	16.614(7)
c [Å]	12.530(6)
α [°]	90
β [°]	106.519(7)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	2091.9(16)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	1.252
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.990
$F(000)$	836
Meßbereich ϑ [°]	2.03 – 26.32
Indexbereich	$-12 \leq h \leq 12,$ $-20 \leq k \leq 20,$ $-15 \leq l \leq 15$
gemessene Reflexe	32458
unabhängige Reflexe	4191
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	3326
R_{int}	0.0587
zur Verfeinerung benutzt	4191
Restraints	0
verfeinerte Parameter	234
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für [$I > 2\sigma(I)$]	0.0310 / 0.0758
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für alle Daten	0.0450 / 0.0832
Restelektronendichte [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	0.443 / -0.212
Goof	1.038

Tabelle 35: Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von *cis*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(H)(SiMes₂H)] **17**.

Summenformel	C ₃₆ H ₅₆ N ₄ NiSi • 0.5 C ₇ H ₈
Molekülmasse [g/mol]	677.71
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
<i>a</i> [Å]	41.417(8)
<i>b</i> [Å]	11.756(2)
<i>c</i> [Å]	16.723(3)
α [°]	90
β [°]	104.22(3)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	7893(3)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	1.141
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.552
<i>F</i> (000)	2936
Meßbereich ϑ [°]	1.01 – 26.09
Indexbereich	-50 ≤ <i>h</i> ≤ 50, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
gemessene Reflexe	82571
unabhängige Reflexe	7787
beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	6614
<i>R</i> _{int}	0.0497
zur Verfeinerung benutzt	7787
Restraints	0
verfeinerte Parameter	434
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0373 / 0.0930
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für alle Daten	0.0463 / 0.1019
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.492 / -0.186
Goof	1.056

Tabelle 36: Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von *cis*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(SiMeCl₂)₂] **21**.

Summenformel	C ₂₀ H ₃₈ N ₄ NiSi ₂ • C ₇ H ₈
Molekülmasse [g/mol]	683.37
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C ₂ ₁ /c
<i>a</i> [Å]	15.451(10)
<i>b</i> [Å]	10.853(7)
<i>c</i> [Å]	22.058(13)
α [°]	90
β [°]	105.727(19)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	3561(4)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	1.275
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.935
<i>F</i> (000)	1440
Meßbereich ϑ [°]	1.92 – 26.09
Indexbereich	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 18, 0 ≤ <i>k</i> ≤ 13, 0 ≤ <i>l</i> ≤ 27
gemessene Reflexe	7066
unabhängige Reflexe	7066
beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	6196
<i>R</i> _{int}	0.0557
zur Verfeinerung benutzt	7066
Restraints	0
verfeinerte Parameter	354
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0368 / 0.1035
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für alle Daten	0.0431 / 0.1088
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.894 / -0.584
Goof	1.057

Tabelle 37: Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von $[\text{Ni}(\text{}^t\text{Bu}_2\text{Im})(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CPh})_2]$ **B**.

Summenformel	$\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{Ni}$
Molekülmasse [g/mol]	447.29
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a [Å]	8.4615(7)
b [Å]	15.2996(13)
c [Å]	18.7244(17)
α [°]	90
β [°]	93.077(3)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	2420.5(4)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.227
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.817
$F(000)$	960
Meßbereich ϑ [°]	1.72 – 26.04
Indexbereich	$-10 \leq h \leq 10,$ $-18 \leq k \leq 18,$ $-23 \leq l \leq 23$
gemessene Reflexe	30209
unabhängige Reflexe	4775
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	4212
R_{int}	0.0327
zur Verfeinerung benutzt	4775
Restraints	0
verfeinerte Parameter	227
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für [$I > 2\sigma(I)$]	0.0377 / 0.0964
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für alle Daten	0.0438 / 0.1004
Restelektronendichte [$\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$]	1.732 / -0.315
Goof	1.066

Tabelle 38: Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von $[\text{Ni}(\text{Dipp}_2\text{ImH}_2)(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CPh})_2] \text{D}$.

Summenformel	$\text{C}_{43}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{Ni}$
Molekülmasse [g/mol]	657.59
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a [Å]	14.2339(16)
b [Å]	12.4214(14)
c [Å]	21.388(2)
α [°]	90
β [°]	102.028(4)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	3698.4(7)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.181
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.556
$F(000)$	1416
Meßbereich ϑ [°]	1.58 – 26.09
Indexbereich	$-17 \leq h \leq 17,$ $-15 \leq k \leq 15,$ $-26 \leq l \leq 26$
gemessene Reflexe	47016
unabhängige Reflexe	7322
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	5985
R_{int}	0.0563
zur Verfeinerung benutzt	7322
Restraints	0
verfeinerte Parameter	423
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für [$I > 2\sigma(I)$]	0.0352 / 0.0820
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für alle Daten	0.0477 / 0.0889
Restelektronendichte [$\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$]	0.348 / -0.284
Goof	1.019

Tabelle 39: Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von 1,1,2,2,3,3-Hexaphenyltrisilan.

Summenformel	$C_{36}H_{32}Si_3$
Molekülmasse [g/mol]	548.89
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [Å]	9.9470(12)
b [Å]	10.5252(13)
c [Å]	16.903(2)
α [°]	102.664(2)
β [°]	98.563(2)
γ [°]	110.928(2)
Volumen [Å ³]	1561.8(3)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	1.167
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.175
$F(000)$	580
Meßbereich ϑ [°]	2.17 – 24.71
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 11,$ $12 \leq k \leq 12,$ $0 \leq l \leq 19$
gemessene Reflexe	5327
unabhängige Reflexe	5327
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	4851
R_{int}	0.0725
zur Verfeinerung benutzt	5327
Restraints	0
verfeinerte Parameter	360
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für [$I > 2\sigma(I)$]	0.0430 / 0.1175
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für alle Daten	0.0465 / 0.1211
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.437 / -0.215
Goof	1.029

Tabelle 40: Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von 1,1-Diphenyl-2,5-di-*iso*-propyl-3,4-dehydro-2,5-diazasilinan **25**.

Summenformel	C ₂₁ H ₂₈ N ₂ Si
Molekülmasse [g/mol]	336.54
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	21.415(5)
<i>b</i> [Å]	11.387(3)
<i>c</i> [Å]	16.260(4)
α [°]	90
β [°]	91.751(3)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	3963.2(15)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	8
Röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	1.128
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.123
<i>F</i> (000)	1456
Meßbereich ϑ [°]	1.90 – 26.37
Indexbereich	0 ≤ <i>h</i> ≤ 26, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 0, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
gemessene Reflexe	8095
unabhängige Reflexe	8095
beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	7328
<i>R</i> _{int}	0.0749
zur Verfeinerung benutzt	8095
Restraints	0
verfeinerte Parameter	441
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0606 / 0.1382
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für alle Daten	0.0666 / 0.1417
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.484 / -0.235
Goof	1.231

Tabelle 41: Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von 1,1,6-Triphenyl-2,5-di-*iso*-propyl-3,4-dehydro-2,5-diazasilinan **33**.

Summenformel	C ₂₇ H ₃₂ N ₂ Si
Molekülmasse [g/mol]	412.64
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	13.950(9)
<i>b</i> [Å]	8.557(4)
<i>c</i> [Å]	20.766(12)
α [°]	90
β [°]	108.058(14)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	2357(2)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	1.163
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.115
<i>F</i> (000)	888
Meßbereich ϑ [°]	1.54 – 26.13
Indexbereich	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 16, 0 ≤ <i>k</i> ≤ 10, 0 ≤ <i>l</i> ≤ 25
gemessene Reflexe	4670
unabhängige Reflexe	4670
beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	3854
<i>R</i> _{int}	0.0642
zur Verfeinerung benutzt	4670
Restraints	0
verfeinerte Parameter	275
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0446 / 0.1047
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für alle Daten	0.0563 / 0.1135
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.393 / -0.242
Goof	1.051

Tabelle 42: Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von 1,1,6-Triphenyl-2,5-di-*n*-propyl-3,4-dehydro-2,5-diazasilinan **34**.

Summenformel	C ₂₇ H ₃₂ N ₂ Si
Molekülmasse [g/mol]	412.64
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	8.314(2)
<i>b</i> [Å]	10.920(3)
<i>c</i> [Å]	14.212(3)
α [°]	68.253(3)
β [°]	88.756(3)
γ [°]	76.536(3)
Volumen [Å ³]	1162.7(5)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	1.179
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.117
<i>F</i> (000)	444
Meßbereich ϑ [°]	2.07 – 24.75
Indexbereich	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
gemessene Reflexe	3944
unabhängige Reflexe	3944
beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	3661
<i>R</i> _{int}	0.0724
zur Verfeinerung benutzt	3944
Restraints	0
verfeinerte Parameter	283
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0624 / 0.1453
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für alle Daten	0.0661 / 0.1476
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.310 / -0.301
Goof	1.118

Tabelle 43: Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von 1-Phenyl-2,5-bis-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-2,5-diazasilinan **38**.

Summenformel	C ₃₃ H ₄₆ N ₂ Si
Molekülmasse [g/mol]	798.81
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [Å]	8.9818(9)
b [Å]	13.0754(13)
c [Å]	14.3981(15)
α [°]	90.1469(15)
β [°]	107.8826(14)
γ [°]	107.8821(14)
Volumen [Å ³]	1522.7(3)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	1.088
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.099
$F(000)$	544
Meßbereich ϑ [°]	1.65 – 26.15
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 10,$ $-16 \leq k \leq 16,$ $0 \leq l \leq 17$
gemessene Reflexe	6055
unabhängige Reflexe	6055
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	5258
R_{int}	0.0360
zur Verfeinerung benutzt	6055
Restraints	0
verfeinerte Parameter	337
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für [$I > 2\sigma(I)$]	0.0444 / 0.1145
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für alle Daten	0.0517 / 0.1210
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.359 / -0.264
Goof	1.014

Tabelle 44: Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von $[(\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{SiPh}_2]\text{Cl}_2 \cdot 40$.

Summenformel	$\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Si} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$
Molekülmasse [g/mol]	629.77
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a [Å]	14.5201(14)
b [Å]	10.6973(10)
c [Å]	23.001(2)
α [°]	90
β [°]	91.101(3)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	3572.0(6)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	1.171
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	4.457
$F(000)$	1352
Meßbereich ϑ [°]	1.40 – 26.83
Indexbereich	$-18 \leq h \leq 18,$ $-13 \leq k \leq 13,$ $-29 \leq l \leq 29$
gemessene Reflexe	39624
unabhängige Reflexe	7652
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	5055
R_{int}	0.0690
zur Verfeinerung benutzt	7652
Restraints	0
verfeinerte Parameter	406
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für [$I > 2\sigma(I)$]	0.0461 / 0.1028
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für alle Daten	0.0903 / 0.1273
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.485 / -0.299
Goof	1.054

Tabelle 45: Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(PMesH)₂] **43**.

Summenformel	C ₃₆ H ₅₆ N ₄ NiP ₂ • 1.5 C ₆ H ₆
Molekülmasse [g/mol]	782.66
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca
<i>a</i> [Å]	14.430(3)
<i>b</i> [Å]	21.881(4)
<i>c</i> [Å]	29.015(6)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	9161(3)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	8
Röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	1.135
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.175
<i>F</i> (000)	3368
Meßbereich ϑ [°]	1.83 – 26.17
Indexbereich	0 ≤ <i>h</i> ≤ 17, 0 ≤ <i>k</i> ≤ 27, 0 ≤ <i>l</i> ≤ 36
gemessene Reflexe	9148
unabhängige Reflexe	9148
beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	6390
<i>R</i> _{int}	0.0732
zur Verfeinerung benutzt	9148
Restraints	0
verfeinerte Parameter	479
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0489 / 0.1110
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für alle Daten	0.0822 / 0.1340
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.579 / -0.429
Goof	1.059

Tabelle 46: Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(PPhH)₂] **46**.

Summenformel	C ₃₀ H ₄₄ N ₄ NiP ₂
Molekülmasse [g/mol]	581.34
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
<i>a</i> [Å]	15.791(3)
<i>b</i> [Å]	17.623(4)
<i>c</i> [Å]	22.122(4)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	6157(2)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	8
Röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	1.254
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.759
<i>F</i> (000)	2480
Meßbereich ϑ [°]	1.84 – 26.02 -19 ≤ <i>h</i> ≤ 19,
Indexbereich	0 ≤ <i>k</i> ≤ 21, 0 ≤ <i>l</i> ≤ 27
gemessene Reflexe	13293
unabhängige Reflexe	13293
beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	10296
<i>R</i> _{int}	0.0686
zur Verfeinerung benutzt	13293
Restraints	0
verfeinerte Parameter	373
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0730 / 0.1347
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für alle Daten	0.1016 / 0.1467
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.538 / -0.336
Goof	1.135

Tabelle 47: Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂{P(4-Me-C₆H₄)H}₂] **47**.

Summenformel	C ₃₂ H ₄₈ N ₄ NiP ₂
Molekülmasse [g/mol]	609.37
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	10.2285(9)
<i>b</i> [Å]	9.4065(8)
<i>c</i> [Å]	17.5961(15)
α [°]	90
β [°]	99.068(3)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	1671.8(2)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	1.211
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.702
<i>F</i> (000)	652
Meßbereich ϑ [°]	2.02 – 26.02
Indexbereich	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
gemessene Reflexe	20515
unabhängige Reflexe	3290
beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	2531
<i>R</i> _{int}	0.0517
zur Verfeinerung benutzt	3290
Restraints	0
verfeinerte Parameter	187
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0323 / 0.0680
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für alle Daten	0.0545 / 0.0754
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.361 / -0.270
Goof	1.019

Tabelle 48: Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-PhP}=\text{PPh})]$ **48**.

Summenformel	$\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{NiP}_2$
Molekülmasse [g/mol]	579.33
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [Å]	9.7264(19)
b [Å]	9.861(2)
c [Å]	17.821(4)
α [°]	77.25(3)
β [°]	87.58(3)
γ [°]	67(65)(3)
Volumen [Å ³]	1540.3(5)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	1.249
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.758
$F(000)$	616
Meßbereich ϑ [°]	2.27 – 26.14
Indexbereich	$-12 \leq h \leq 12,$ $-12 \leq k \leq 12,$ $-22 \leq l \leq 22$
gemessene Reflexe	33918
unabhängige Reflexe	6107
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	5615
R_{int}	0.0271
zur Verfeinerung benutzt	6107
Restraints	0
verfeinerte Parameter	342
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für [$I > 2\sigma(I)$]	0.0267 / 0.0707
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für alle Daten	0.0293 / 0.0722
Restelektronendichte [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	0.416 / -0.165
Goof	1.050

Tabelle 49: Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-4-Me-C}_6\text{H}_4\text{P}=\text{P-4-Me-C}_6\text{H}_4)]$ **49**.

Summenformel	$\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{NiP}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$
Molekülmasse [g/mol]	685.49
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
a [Å]	13.7093(9)
b [Å]	14.9111(10)
c [Å]	19.6501(13)
α [°]	90
β [°]	107.382(2)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	3833.5(4)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	1.188
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.620
$F(000)$	1464
Meßbereich ϑ [°]	2.07 – 26.06
Indexbereich	$-16 \leq h \leq 16,$ $-18 \leq k \leq 18,$ $-24 \leq l \leq 24$
gemessene Reflexe	24387
unabhängige Reflexe	3798
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	3485
R_{int}	0.0315
zur Verfeinerung benutzt	3798
Restraints	0
verfeinerte Parameter	209
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für [$I > 2\sigma(I)$]	0.0278 / 0.0734
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für alle Daten	0.0305 / 0.0751
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.514 / -0.198
Goof	1.031

Tabelle 50: Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von $[\{\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-PhP=PPh})\} \cdot \{\text{cyclo-BC}_4\text{Ph}_5\}]$ **50**.

Summenformel	$\text{C}_{64}\text{H}_{67}\text{BN}_4\text{NiP}_2 \cdot 2 \text{C}_7\text{H}_8$
Molekülmasse [g/mol]	1207.94
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [Å]	12.7562(10)
b [Å]	13.0429(10)
c [Å]	22.145(2)
α [°]	76.534(3)
β [°]	77.799(3)
γ [°]	78.274(2)
Volumen [Å ³]	3456.0(5)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	1.161
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.372
$F(000)$	1284
Meßbereich ϑ [°]	0.96 – 26.42
Indexbereich	$-15 \leq h \leq 15,$ $-16 \leq k \leq 15,$ $-27 \leq l \leq 27$
gemessene Reflexe	36741
unabhängige Reflexe	14146
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	6651
R_{int}	0.1202
zur Verfeinerung benutzt	14146
Restraints	0
verfeinerte Parameter	785
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für [$I > 2\sigma(I)$]	0.0705 / 0.1221
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für alle Daten	0.1681 / 0.1466
Restelektronendichte [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	0.403 / -0.529
Goof	0.879

Tabelle 51: Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von $[\{\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-4-Me-C}_6\text{H}_4\text{P}=\text{P-4-Me-C}_6\text{H}_4)\}\cdot\{\text{cyclo-BC}_4\text{Ph}_5\}] \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$ **51**.

Summenformel	$\text{C}_{66}\text{H}_{71}\text{BN}_4\text{NiP}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$
Molekülmasse [g/mol]	1207.94
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
a [Å]	13.4541(15)
b [Å]	23.300(2)
c [Å]	21.154(2)
α [°]	90
β [°]	98.166(3)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	6564.2(12)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	1.222
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.391
$F(000)$	2568
Meßbereich ϑ [°]	1.31 – 26.36
Indexbereich	$-16 \leq h \leq 16,$ $-28 \leq k \leq 28,$ $-26 \leq l \leq 26$
gemessene Reflexe	64189
unabhängige Reflexe	13120
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	8589
R_{int}	0.1005
zur Verfeinerung benutzt	13120
Restraints	0
verfeinerte Parameter	785
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für [$I > 2\sigma(I)$]	0.0474 / 0.0920
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für alle Daten	0.0914 / 0.1076
Restelektronendichte [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	0.424 / -0.451
Goof	1.013

Tabelle 52: Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von *trans*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(PH₂)₂] **52**.

Summenformel	C ₁₈ H ₃₆ N ₄ NiP ₂
Molekülmasse [g/mol]	429.16
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
<i>a</i> [Å]	31.944(6)
<i>b</i> [Å]	9.0818(18)
<i>c</i> [Å]	17.252(4)
α [°]	90
β [°]	111.38(2)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	4660.4(16)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	8
Röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	1.223
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.978
<i>F</i> (000)	1840
Meßbereich ϑ [°]	1.37 – 26.09
Indexbereich	-39 ≤ <i>h</i> ≤ 39, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
gemessene Reflexe	21130
unabhängige Reflexe	4612
beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	3845
<i>R</i> _{int}	0.0426
zur Verfeinerung benutzt	4612
Restraints	3
verfeinerte Parameter	253
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0458 / 0.1023
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für alle Daten	0.0579 / 0.1072
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.851 / -0.246
Goof	1.144

Tabelle 53: Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von 1,2-Dimesityldiphosphan.

Summenformel	C ₁₈ H ₂₄ P ₂
Molekülmasse [g/mol]	302.31
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	8.1708(9)
<i>b</i> [Å]	13.9076(15)
<i>c</i> [Å]	7.6421(8)
α [°]	90
β [°]	104.4370(10)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	841.00(16)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	1.194
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.248
<i>F</i> (000)	324
Meßbereich ϑ [°]	2.93 – 26.19
Indexbereich	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -9 ≤ <i>l</i> ≤ 9
gemessene Reflexe	15.624
unabhängige Reflexe	4612
beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	1681
<i>R</i> _{int}	0.0237
zur Verfeinerung benutzt	1681
Restraints	0
verfeinerte Parameter	98
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0489 / 0.1194
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für alle Daten	0.0528 / 0.1228
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.851 / -0.246
Goof	1.056

Tabelle 54: Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von 1,2,3,4,5-Pentaphenylcyclopentaphosphan **56**.

Summenformel	C ₃₀ H ₂₅ P ₅
Molekülmasse [g/mol]	540.39
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	10.102(2)
<i>b</i> [Å]	13.842(3)
<i>c</i> [Å]	19.518(4)
α [°]	90.19(3)
β [°]	93.99(3)
γ [°]	93.20(3)
Volumen [Å ³]	2718.4(9)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	1.322
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.355
<i>F</i> (000)	1122
Meßbereich ϑ [°]	1.05 – 26.50
Indexbereich	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, 0 ≤ <i>l</i> ≤ 24
gemessene Reflexe	11007
unabhängige Reflexe	11007
beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	9868
<i>R</i> _{int}	0.0493
zur Verfeinerung benutzt	11007
Restraints	0
verfeinerte Parameter	669
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0589 / 0.1279
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für alle Daten	0.0673 / 0.1375
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.704 / -0.738
Goof	1.121

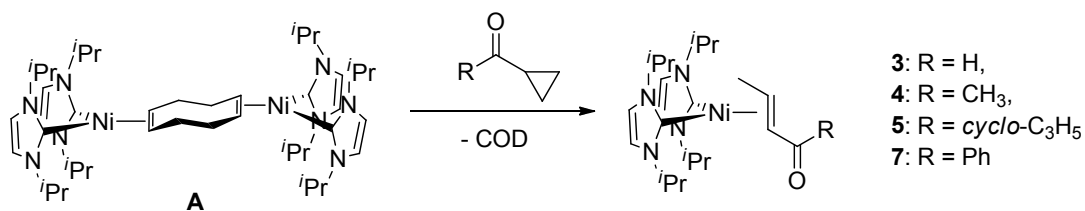
Tabelle 55: Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von 1,2,3,4,5,6-Hexa-*para*-tolylcyclohexaphosphan **57**.

Summenformel	C ₄₂ H ₄₂ P ₆
Molekülmasse [g/mol]	732.58
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$P\bar{3}$
<i>a</i> [Å]	13.896(3)
<i>b</i> [Å]	13.896(3)
<i>c</i> [Å]	20.034(4)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	120
Volumen [Å ³]	3350.0(13)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	3
Röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	1.089
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.266
<i>F</i> (000)	1152
Meßbereich ϑ [°]	1.97 – 26.00
Indexbereich	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -24 ≤ <i>l</i> ≤ 23
gemessene Reflexe	7835
unabhängige Reflexe	1405
beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	1184
<i>R</i> _{int}	0.0351
zur Verfeinerung benutzt	1405
Restraints	0
verfeinerte Parameter	113
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0422 / 0.1231
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für alle Daten	0.0483 / 0.1259
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.382 / -0.184
Goof	1.125

6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich sowohl mit der stöchiometrischen als auch mit der katalytischen Aktivierung von Element-Element-Bindungen an NHC-stabilisierten Nickel(0)-Komplexen. Im Fokus der Untersuchungen steht dabei die Aktivierung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Silizium-Wasserstoff- und Phosphor-Wasserstoff-Bindungen. Darüber hinaus wurden detaillierte Studien zur Reaktivität *N*-heterocyclischer Carbene gegenüber Silanen und Phosphanen durchgeführt.

Im ersten Abschnitt dieser Arbeit werden Versuche zur C-C-Bindungsaktivierung mit $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** beschrieben, die sich hauptsächlich mit der ringöffnenden Isomerisierung von Cyclopropyl-substituierten Olefinen und Ketonen befassen. In stöchiometrischen Reaktionen von $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** mit 1-Cyclopropylvinylbenzol und Diphenylmethylencyclopropan konnten hierbei allerdings lediglich die entsprechenden *side-on*-koordinierten Olefinkomplexe $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Ph})(\text{cyclo-C}_3\text{H}_5)\}]$ **1** und $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-cyclo-C}_2\text{H}_4\text{C}=\text{CPh}_2)]$ **2** isoliert werden, die nicht unter insertierender Ringöffnung am Cyclopropylrest reagieren. Beide Verbindungen weisen vermutlich aufgrund der starken π -Rückbindung vom Nickelatom in das antibindende π^* -Orbital des Olefins hohe thermische als auch photochemische Stabilitäten auf, wodurch Folgereaktionen unterbunden werden. Dagegen werden aus Umsetzungen von **A** mit Cyclopropyl-substituierten Carbonylverbindungen wie Cyclopropancarboxaldehyd, Cyclopropylmethylketon, Dicyclopropylketon beziehungsweise Cyclopropylphenylketon Komplexe des Typs $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-CH}_3\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{R}\}]$ (**3-5**, **7**) isoliert, welche formal Produkte einer ringöffnenden Isomerisierung der eingesetzten Substrate unter Ausbildung von η^2 -koordinierenden α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen darstellen (vgl. Schema 79).



Schema 79: Überblick über die Reaktivität von $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** gegenüber Cyclopropyl-substituierten Carbonylverbindungen.

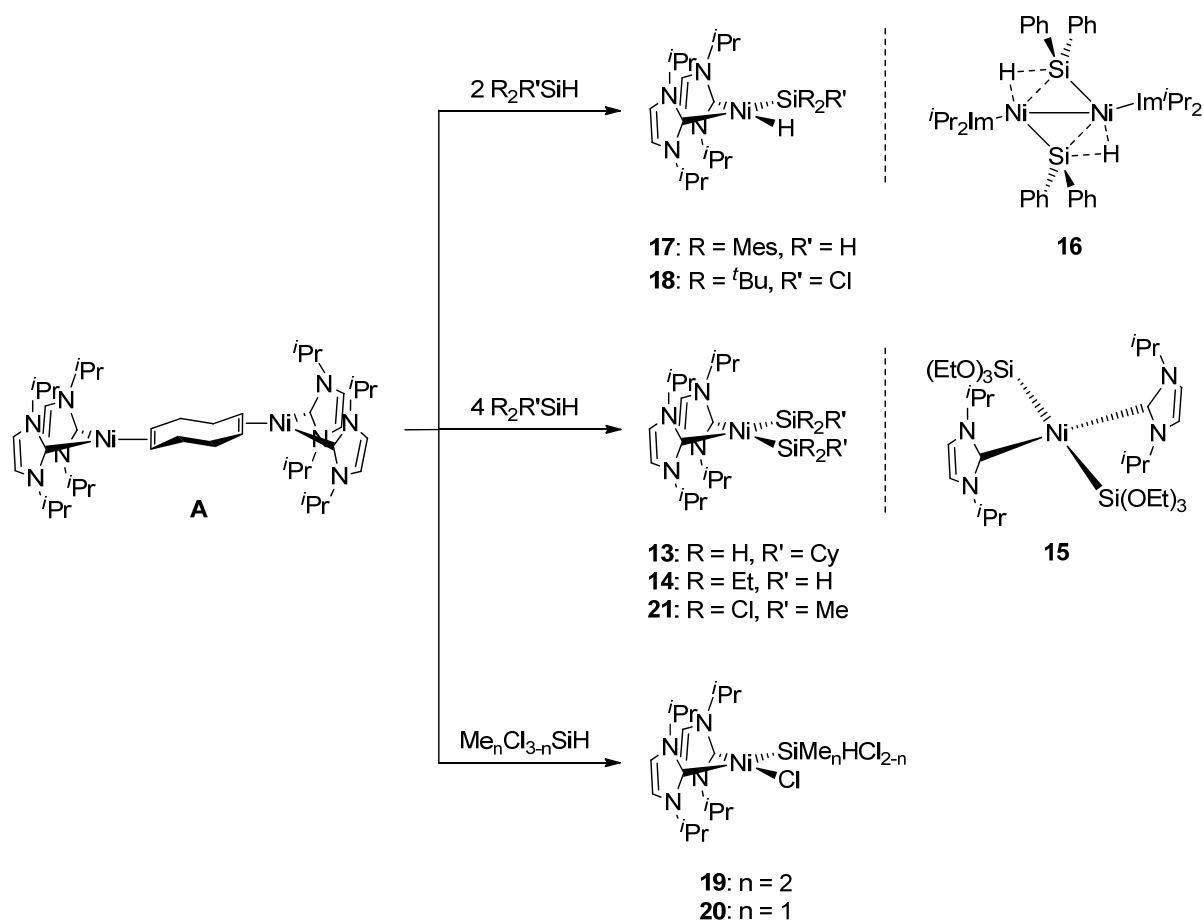
Exemplarisch für alle Isomerisierungsreaktionen konnte anhand der Umsetzung von $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** mit Cyclopropylphenylketon unter Bildung von Verbindung **7** gezeigt werden, dass durch eine vorgelagerte η^2 -(C=O)-Koordination der Substrate an das $\{\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})\}_2$ -Komplexfragment die Isomerisierung initiiert wird. Die Umlagerung von $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-(Ph)(cyclo-C}_3\text{H}_5)\text{C=O}\}]$ **6** zu $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-CH}_3\text{CH=CHC(O)Ph}\}]$ **7** folgt dabei, in Übereinstimmung mit einem intramolekularen Mechanismus, einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Auch in diesem Fall konnten aufgrund der hohen thermischen und photochemischen Stabilität der resultierenden η^2 -(C=C)-Komplexe die Isomerisierungen nicht für katalytische Folgereaktionen genutzt werden.

Da der Isomerisierungsprozess über die intermediäre Bildung von η^2 -(C=O)-Komplexen verläuft, wurde versucht, die beobachtete Reaktivität auf größere cyclische Carbonylverbindungen zu übertragen. Während bei der Reaktion von $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** mit Cyclobutanon eine Insertion des $\{\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})\}_2$ -Komplexfragments in die C-C-Bindung in α -Position zur Carbonylfunktion unter Bildung von $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\{\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{C(O)}\}]$ **10** beobachtet werden konnte, lassen sich in analogen Umsetzungen mit Cyclopentanon und Cyclohexanon unabhängig von den Reaktionsbedingungen ausschließlich die η^2 -(C=O)-Koordinationsprodukte $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-cyclo-C}_4\text{H}_8\text{C=O})]$ **11** und $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-cyclo-C}_5\text{H}_{10}\text{C=O})]$ **12** isolieren.

In weiteren Versuchen, die im Arbeitskreis bereits gut untersuchte C-C-Bindungsaktivierung von organischen Nitrilen in der katalytischen Carbocyanierung von Alkinen zu nutzen, war es nur in wenigen Fällen möglich die entsprechenden Carbocyanierungsprodukte nachzuweisen. Aufgrund der äußerst geringen Selektivität von $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** kommt es zur Bildung von Produktgemischen, die neben den Carbocyanierungsprodukten auch

carbocycylierte Diene und die Cyclotrimerisierungsprodukte der eingesetzten Alkine enthalten.

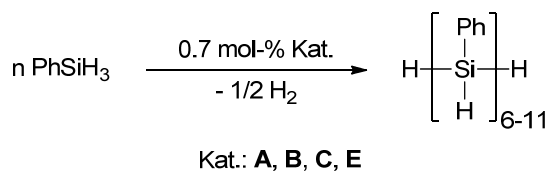
Neben diesen Arbeiten zur Aktivierung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen wurde die Reaktivität von Silizium-Wasserstoff-Verbindungen gegenüber $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** detailliert untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** mit Hydro- und Chlorsilanen in Abhängigkeit von der Stöchiometrie und den Substituenten des Silans zu Hydrido-Silyl- (**16-18**), Bis-Silyl- (**13-15**, **21**) und Chloro-Silyl-Komplexen (**19**, **20**) reagiert (vgl. Schema 80).



Schema 80: Überblick über die Reaktivität von $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** gegenüber Hydro- und Chlorsilanen.

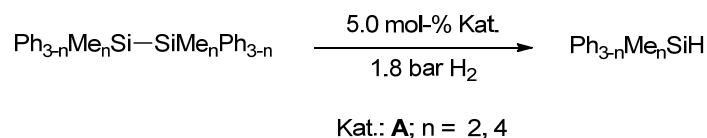
Diese Verbindungen weisen neben einem sehr interessanten dynamischen Verhalten in Lösung auch interessante strukturelle Eigenschaften auf. Durch multinukleare NMR-Experimente bei unterschiedlichen Temperaturen in Lösung und im Festkörper konnten

anhand von *cis*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(H)(SiMes₂H)] **17** und *cis*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(H)(Si^tBu₂Cl)] **18** exemplarisch für alle unsymmetrischen, *cis*-konfigurierten Komplexe des Typs *cis*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(X)(SiRR'R'')] (X = H, Cl) reversible Rotations- beziehungsweise Isomerisierungsprozesse nachgewiesen werden, welche die intermediäre Bildung von σ-(Si-H)-Komplexen beinhalten. Darüber hinaus konnte durch röntgenographische Untersuchungen gezeigt werden, dass sowohl die Si-H-Abstände in [(Ni(ⁱPr₂Im)(μ²-SiPh₂H))₂] **16** und *cis*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(H)(SiMes₂H)] **17** beziehungsweise die Si-Si-Abstände in *cis*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(SiCyH₂)₂] **13** und *cis*-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(SiEt₂H)₂] **14** in einem Bereich liegen, der charakteristisch für sekundäre Wechselwirkungen ist. Die Reaktivität von **A** gegenüber Hydrosilanen konnte darüber hinaus in der Dehydrokupplung von Phenylsilan genutzt werden. Neben der dinuklearen Verbindung [Ni₂(ⁱPr₂Im)₄(COD)] **A** wurden auch die, durch nur einen NHC-Liganden stabilisierten Nickel(0)-Komplexe [Ni(NHC){η²-H₂C=C(Ph)}₂] (NHC = ^tBu₂Im **B**, Dipp₂Im **C**, Dipp₂ImH₂ **D** und Mes₂Im **E**) als Katalysatoren getestet. Mit Ausnahme des Komplexes **D** lassen sich in allen Fällen Oligosilane mit bis zu 11 monomeren Wiederholungseinheiten isolieren (vgl. Schema 81). Die Aktivität der Katalysatoren ist dabei konkurrenzfähig mit anderen, in der aktuellen Literatur beschriebenen Nickelverbindungen.



Schema 81: Dehydrogenative Kupplung von Phenylsilan.

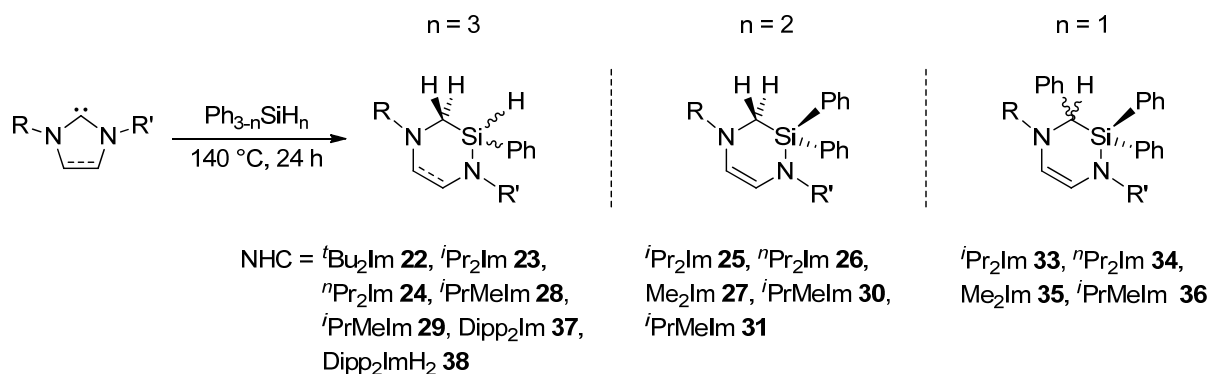
Auch die Rückreaktion, die Hydrogenolyse von Disilanen, konnte katalytisch durchgeführt werden. Hierbei hat sich herausgestellt, dass [Ni₂(ⁱPr₂Im)₄(COD)] **A** eine der wenigen bekannten Verbindungen ist, welche die Hydrogenolyse zu Monosilanen unter solch milden Reaktionsbedingungen (1.8 bar Wasserstoff, Raumtemperatur) zu katalysieren vermag (vgl. Schema 82).



Schema 82: Hydrogenolyse von Disilanen.

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde festgestellt, dass die Hydrido-Silyl-beziehungsweise Bis-Silyl-Komplexe labil bezüglich der Dissoziation eines der NHC-Liganden sind. So konnte ausgehend von $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** durch Umsetzung mit Diphenylsilan bei erhöhten Temperaturen die dimere Verbindung $[\{\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})(\mu^2\text{-SiPh}_2\text{H})\}_2]$ **16** isoliert und strukturell charakterisiert werden, in der die Nickelatome durch nur je einen NHC-Liganden stabilisiert werden. Deshalb wurde in einer separaten Studie die Reaktivität *N*-heterocyclischer Carbene gegenüber Hydrosilanen eingehend untersucht.

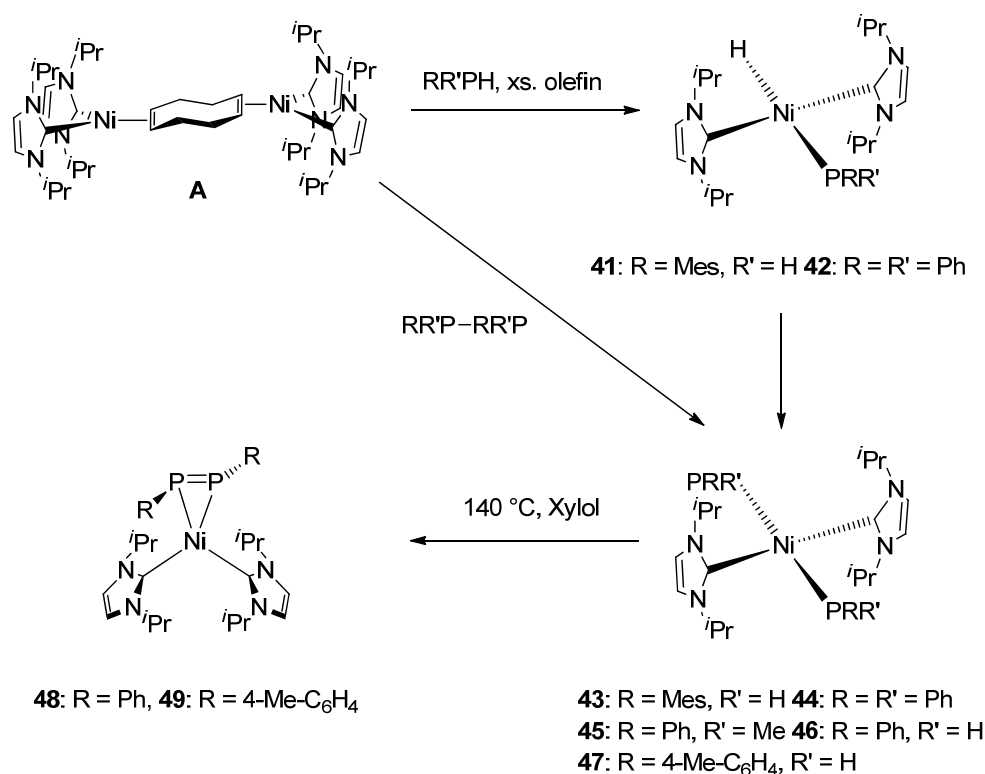
In diesem Zusammenhang wurden diverse Alkyl- und Aryl-substituierte NHCs mit Phenylsilanen des Typs $\text{Ph}_n\text{SiH}_{4-n}$ ($n = 1, 2, 3$) bei erhöhten Temperaturen zur Reaktion gebracht, wobei in allen Fällen Derivate des 3,4-Dehydro-2,5-diazasilinans isoliert werden konnten (**22-38**) (vgl. Schema 83). Die Bildung der sechsgliedrigen Heterocyklen erfolgt dabei formal durch einen zweifachen Wasserstofftransfer beziehungsweise durch den Transfer eines Wasserstoffatoms sowie eines Phenylsubstituenten vom Silan auf das NHC-Carben-Kohlenstoffatom sowie unter Insertion des verbleibenden Silylen-Fragmentes in eine der Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungen.



Schema 83: Überblick über die Reaktivität von *N*-heterocyclischen Carbenen gegenüber Phenylsilanen.

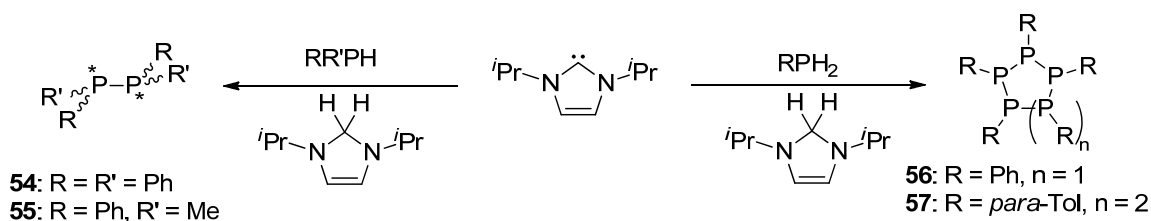
Exemplarisch für die Umsetzung von $\text{Dipp}_2\text{ImH}_2$ mit Phenylsilan war es möglich zu zeigen, dass der Ringerweiterung eine Insertion des NHCs in die Si-H-Bindung des Silans vorausgeht. Durch Deuterierungs-Experimente und kinetische Untersuchungen konnten Einblicke in den Reaktionsverlauf erhalten werden. Während die Gesamtreaktion in Übereinstimmung mit einer bimolekularen Reaktion durch ein Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung beschrieben werden kann, erfolgt die Ringerweiterung nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Diese Ergebnisse werden durch quantenchemische Rechnungen gestützt, nach denen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Insertion des NHCs in die Si-H-Bindung des Silans ist.

Im letzten Teil dieser Arbeit stand die Reaktivität von $[\text{Ni}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** gegenüber Phosphor-Wasserstoff- und Phosphor-Phosphor-Bindungen primärer und sekundärer Arylphosphane beziehungsweise Diphosphane im Vordergrund. In Abhängigkeit vom verwendeten Substrat sowie der Stöchiometrie lassen sich ausgehend von $[\text{Ni}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** Hydrido-Phosphido-Komplexe und Bis-Phosphido-Komplexe des Typs *trans*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})(\text{H})(\text{PRR}')]$ (**41**, **42**) beziehungsweise *trans*- $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})(\text{PRR}')_2]$ (**43-47**) isolieren, die sich teilweise unter Dehydrokupplung zu Komplexen mit $\eta^2\text{-(P=P)}$ -koordinierenden Diphosphen-Liganden des Typs $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-RP=PR})]$ (**48**, **49**) umsetzen lassen (vgl. Schema 84). Die hier beschriebene Kupplung primärer Phosphane in der Koordinationssphäre von Übergangsmetall-Komplexfragmenten unter Bildung der entsprechenden $\eta^2\text{-(P=P)}$ -Koordinationsprodukte stellt ein äußerst seltenes Beispiel für eine derartige Reaktivität dar. In Versuchen die beiden $\eta^2\text{-(P=P)}$ -Koordinationsprodukte zu derivatisieren, beziehungsweise die Diphosphen-Liganden synthetisch nutzbar zu machen, konnten mit Ausnahme der beiden Pentaphenyl-Borol-Addukte **50** und **51** nur undefinierte Zersetzungsprodukte isoliert werden. Allerdings war es möglich die stöchiometrische P-H-Bindungsaktivierung auf die katalytische Hydrophosphanierung von Alkinen und Isocyanaten sowie auf die Dehydrokupplung von Phenyl- und Mesitylphosphan zu übertragen.



Schema 84: Überblick über die Reaktivität von $[\text{Ni}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** gegenüber primären und sekundären Arylphosphanen und Diphosphanen.

Da auch im Laufe dieser Arbeiten in einigen Fällen die Dissoziation eines NHC-Liganden beobachtet worden war, wurde ebenso die Reaktivität *N*-heterocyclischer Carbene gegenüber primären und sekundären Arylphosphanen exemplarisch an dem NHC 1,3-Di-*iso*-propyl-imidazolin-2-yliden untersucht. Dabei wurde gezeigt, dass sich nach Umsetzungen von $\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im}$ mit sekundären Arylphosphanen die entsprechenden Diphosphane **54** und **55** isolieren lassen, wobei der Phosphankupplung eine intermediäre Addukt-Bildung zwischen NHC und Phosphan vorausgeht. Durch NMR-spektroskopische Experimente war es möglich einen zweifachen Wasserstofftransfer von den eingesetzten Phosphanen auf das NHC-Carbenkohlenstoffatom unter Bildung von 1,3-Di-*iso*-propyl-2-hydroimidazol nachzuweisen. Im Falle primärer Arylphosphane kann anstelle der Dimerisierung eine Zyklisierung der Phosphane zu den entsprechenden Penta- beziehungsweise Hexameren **56** und **57** beobachtet werden, wobei die Ringgröße der erhaltenen Produkte offenbar von der Art der Arylsubstituenten abhängt (vgl. Schema 85).



Schema 85: Überblick über die Reaktivität von 1,3-Di-*iso*-propyl-imidazolin-2-yliden gegenüber Arylphosphanen.

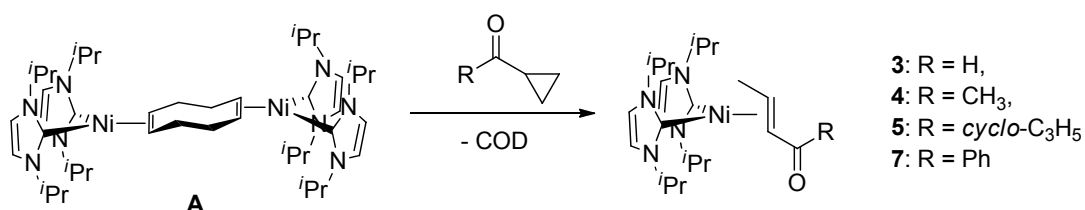
Entgegen der Beobachtungen von Arduengo *et al.*, die nach Umsetzungen von *N*-heterocyclischen Carbenen mit 1,2,3,4,5-Pentaphenylcyclopentaphosphan unter Aktivierung der P-P-Bindungen die entsprechenden NHC-Phosphiniden-Addukte isolieren konnten, scheint die Aktivierung von P-H-Bindungen mit $i\text{Pr}_2\text{Im}$ bevorzugt zu sein.

Die im Rahmen dieser Arbeit diskutierten Ergebnisse veranschaulichen das Potential des dinuklearen Nickel(0)-Komplexes $[\text{Ni}_2(i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** in der Element-Element-Bindungsaktivierung reaktionsträger Substrate. In diesem Zusammenhang konnte gezeigt werden, dass sich $[\text{Ni}_2(i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** hervorragend zur Aktivierung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Silizium-Wasserstoff- und Phosphor-Wasserstoff-Bindungen sowohl in stöchiometrischen als auch in katalytischen Reaktionen eignet. Darüber hinaus wurden in grundlegenden Experimenten die Reaktivität *N*-heterocyclischer Carbene gegenüber Silizium-Wasserstoff- und Phosphor-Wasserstoff-Bindungen untersucht, wobei in beiden Fällen die Aktivierung der Element-Wasserstoff-Bindung beobachtet wurde. Während NHCs mit Phenylsilanen unter Ringerweiterung des NCHs zu Derivaten des 3,4-Dehydro-2,5-diazasilinans reagieren, kommt es bei Umsetzungen mit Phosphanen zur Dimerisierung beziehungsweise Zyklisierung der eingesetzten Phosphane.

7 Summary

The present work is concerned with investigations of stoichiometric and catalytic element-element bond activation with NHC-stabilized nickel(0) complexes. Particular attention is paid to the activation of carbon-carbon, silicon-hydrogen and phosphorus-hydrogen bonds. Beyond that, detailed studies have been performed on the reactivity of *N*-heterocyclic carbenes towards silanes and phosphines.

In the first part of this thesis attempts to activate C-C bonds at $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** are described with the main focus on the ring-opening isomerization of cyclopropyl-substituted olefines and ketones. However, in stoichiometric reactions of $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** with (1-cyclopropylvinyl)benzene and (diphenylmethylene)cyclopropane only the corresponding η^2 -coordination products $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Ph})(\text{cyclo-C}_3\text{H}_5)\}]$ **1** and $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-cyclo-C}_2\text{H}_4\text{C}=\text{CPh}_2)]$ **2** could be isolated, which do not react with ring opening of the cyclopropyl moiety. Presumably due to the strong π -backbonding from the nickel atom into the π^* -orbital of the coordinated olefin, both compounds exhibit high thermal and photochemical stabilities, which prevent further transformations. In contrast to this $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** readily reacts with cyclopropyl-substituted carbonyl compounds such as cyclopropanecarboxaldehyde, cyclopropylmethylketone, dicyclopropylketone or cyclopropylphenylketone to provide complexes of the type $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-E-CH}_3\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{R}\}]$ (**3-5**, **7**). These complexes are the result of a formal ring-opening isomerization of the substrates with formation of η^2 -coordinating α,β -unsaturated carbonyl compounds (see Scheme 1).



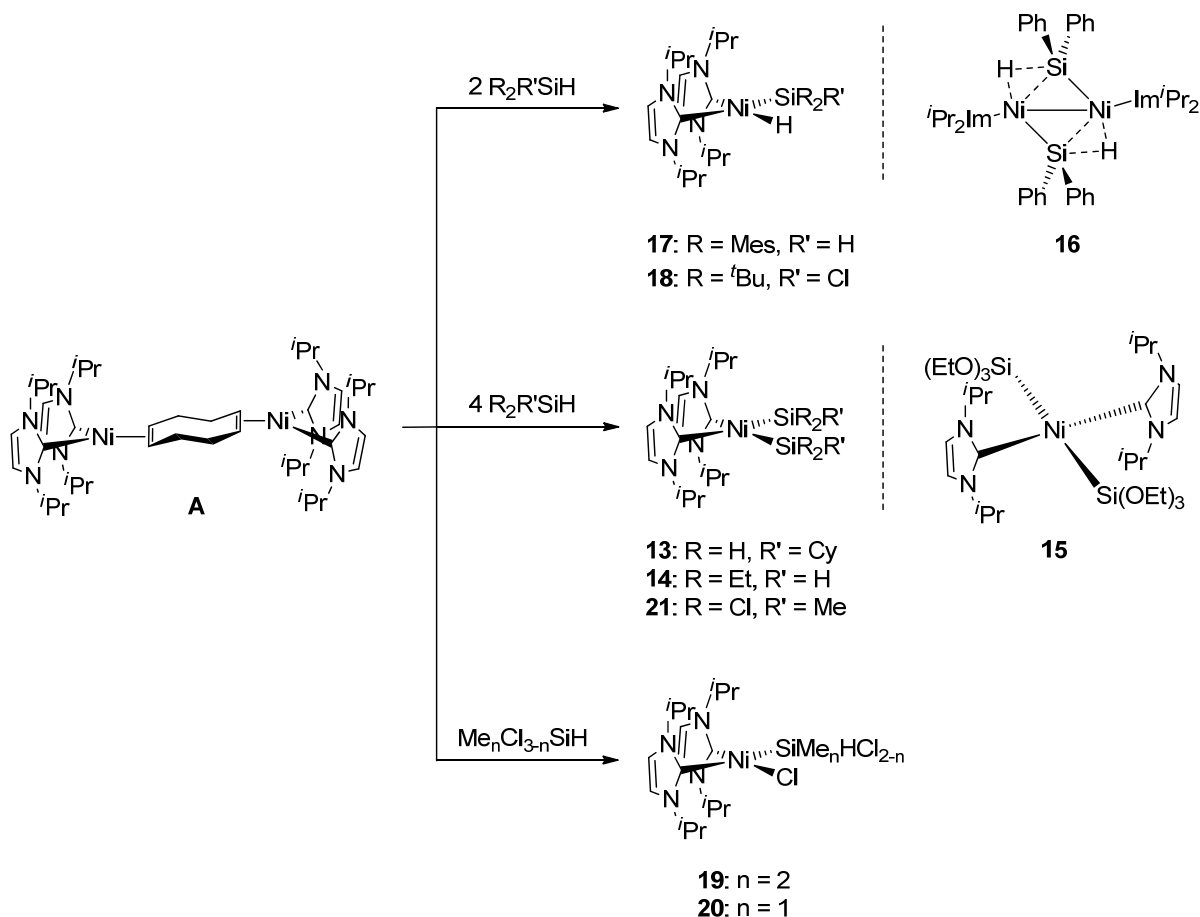
Scheme 1: Overview of the reactivity of $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** towards cyclopropyl-substituted carbonyl compounds.

As an illustrative example of the isomerization reactions performed, it was demonstrated that the rearrangement of cyclopropylphenylketone yielding compound **7** occurs by the initial η^2 -(C=O) coordination of the substrate to the $\{\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})\}_2$ complex fragment. In accordance with an intramolecular mechanism, the isomerization of $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-(Ph)(cyclo-C}_3\text{H}_5)\text{C}=\text{O}\}]$ **6** to $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\{\eta^2\text{-CH}_3\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{Ph}\}]$ **7** can be described by a first order rate law. Due to the high thermal and photochemical stability of the η^2 -(C=C) complexes the rearrangement reaction could not be used for further catalytic transformations.

Since the isomerization process proceeds by intermediate formation of η^2 -(C=O) complexes, attempts were made to transfer the observed reactivity to larger cyclic ketones. Whereas in the reaction of $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** with cyclobutanone the insertion of the $\{\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})\}_2$ complex fragment into the carbon-carbon bond in α -position to the carbonyl group with formation of $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\{\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{C}(\text{O})\}]$ **10** could be observed, analogous reactions with cyclopentanone and cyclohexanone exclusively led to the formation of the η^2 -(C=O) coordination products $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-cyclo-C}_4\text{H}_8\text{C}=\text{O})]$ **11** and $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-cyclo-C}_5\text{H}_{10}\text{C}=\text{O})]$ **12**.

In further attempts to utilize the well-established C-C bond activation of organic nitriles in the catalytic carbocyanation of alkynes, the corresponding carbocyanation products could only be detected in some cases. The poor selectivity of $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** led to complex mixtures containing the carbocyanation products, carbocyanated dienes and cyclotrimerisation products of the alkynes.

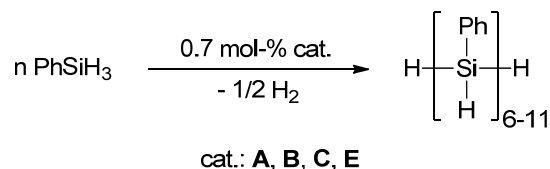
Besides the investigations on the activation of carbon-carbon bonds, detailed studies were performed on the reactivity of hydrosilanes towards $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A**. It was shown that $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** reacts with hydro- and chlorosilanes yielding hydrido-silyl (**16-18**), bis-silyl (**13-15**, **21**) and chloro-silyl (**19**, **20**) complexes (see Scheme 2) depending on the stoichiometry and the substituents of the used silanes.



Scheme 2: Overview of the reactivity of $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** towards hydro- and chlorosilanes.

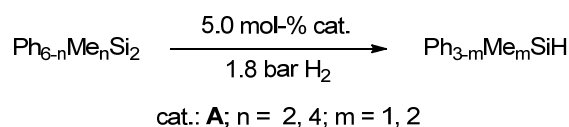
These compounds not only show very interesting dynamic behavior in solution, but also have unique structural properties in the solid state. By means of multinuclear NMR experiments at different temperatures, in solution as well as in the solid state, reversible rotation and isomerization processes could be demonstrated at *cis*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{H})(\text{SiMe}_2\text{H})]$ **17** and *cis*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{H})(\text{Si}^t\text{Bu}_2\text{Cl})]$ **18** as examples of all *cis*-configured complexes of the type *cis*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{X})(\text{SiRR}'\text{R}'')]$ (X = H, Cl). These rotation and isomerization processes involve the intermediate formation of σ -complexes. Furthermore it was shown by x-ray diffraction that both the Si-H distances in $[\{\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})(\mu^2\text{-SiPh}_2\text{H})\}_2]$ **16** and *cis*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{H})(\text{SiMe}_2\text{H})]$ **17**, as well as the Si-Si distances in *cis*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{SiCyH}_2)_2]$ **13** and *cis*- $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{SiEt}_2\text{H})_2]$ **14**, are within the characteristic range of secondary interactions. The reactivity of **A** towards hydrosilanes could further be used in the dehydrocoupling of phenylsilane. Besides the dinuclear complex **A**, the nickel(0) complexes stabilized by only one NHC ligand **B-E** were also tested as catalysts. In all cases (with the exception of **D**), oligosilanes with up to

11 monomeric units were isolated (see Scheme 3). The activity of these catalysts is thereby comparable to other nickel systems described in the current literature.



Scheme 3: Dehydrogenative coupling of phenylsilane.

The reverse reaction, the catalytic hydrogenolysis of silicon-silicon bonds, has also been performed (see Scheme 4), showing $[\text{Ni}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** to be one of the few known compounds capable of catalysing the hydrogenolysis of disilanes under such mild conditions (1.8 bar hydrogen, room temperature).

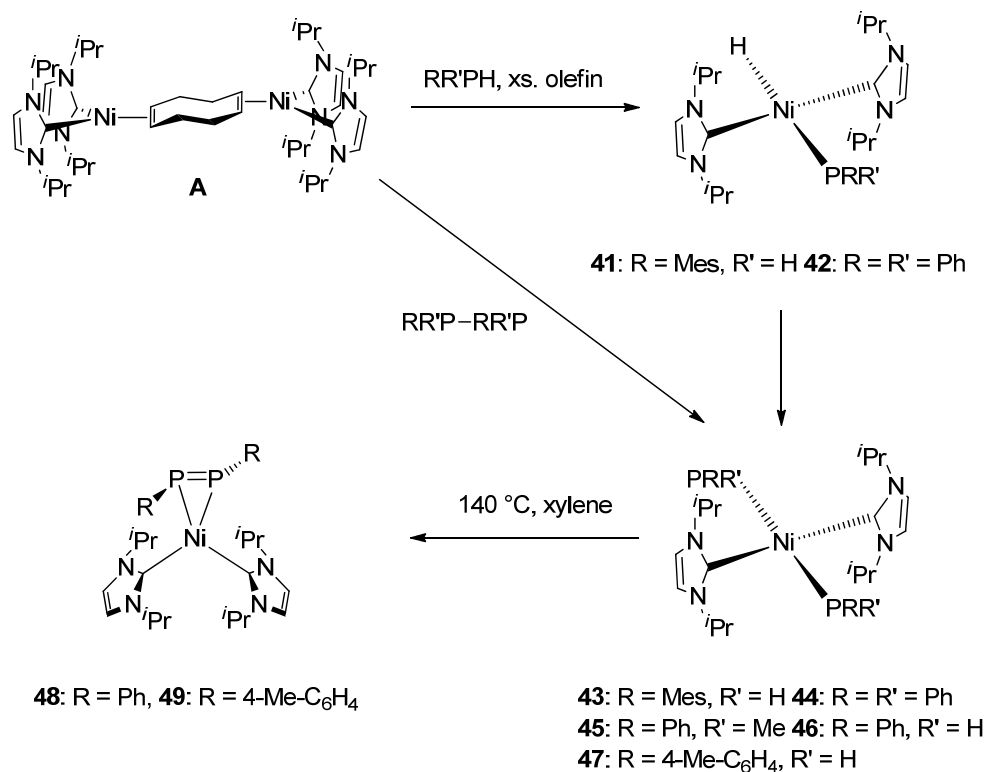


Scheme 4: Hydrogenolysis of disilanes.

During these investigations it was observed that the hydrido-silyl and the bis-silyl complexes are labile regarding the dissociation of one of the NHC ligands. By treating $[\text{Ni}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** with diphenylsilane at higher temperatures, the dinuclear compound $[\{\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{Im})(\mu^2\text{-SiPh}_2\text{H})\}_2]$ **16** was isolated and structurally characterized, in which both nickel atoms are stabilized by only one NHC ligand.

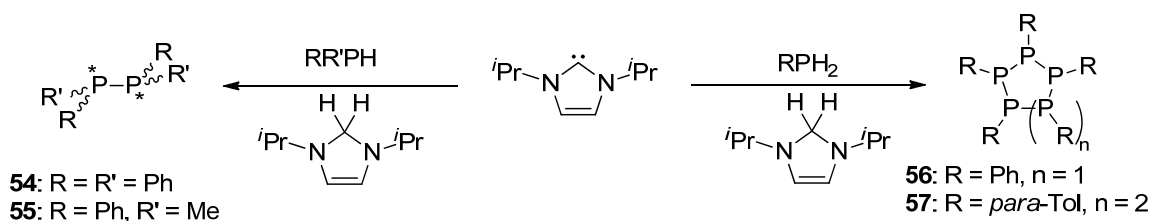
The reactivity of *N*-heterocyclic carbenes towards hydrosilanes was established in a separate study. Thereby, a variety of alkyl- and aryl-substituted NHCs were treated with phenylsilanes of the type $\text{Ph}_n\text{SiH}_{4-n}$ ($n = 1, 2, 3$) at elevated temperatures yielding derivatives of 3,4-dehydro-2,5-diazasilinanes (**22-38**) in all cases (see Scheme 5). The formation of the six-membered heterocycles formally arises from the two-fold proton transfer, or the transfer

bond activation could be used in the catalytic hydrophosphination of alkynes and isocyanates as well as in the dehydrocoupling of phenyl- and mesitylphosphine.



Scheme 6: Overview of the reactivity of $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** towards primary and secondary arylphosphines and diphosphines.

Throughout these investigations the dissociation of NHC ligands was again occasionally observed. Therefore the reactivity of *N*-heterocyclic carbenes towards primary and secondary phosphines was examined using the example of 1,3-di-*iso*-propyl-imidazoline-2-ylidene. It was demonstrated that reactions of iPr_2Im with secondary arylphosphines afford the corresponding diphosphines **54** and **55**, wherein the coupling is preceded by the formation of NHC-phosphine adducts. By NMR spectroscopy a two-fold proton transfer from the phosphine to the NHC carbene carbon atom with formation of 1,3-di-*iso*-propyl-2-hydroimidazole could be established. In analogous reactions with primary arylphosphines cyclization of the phosphines can be observed, yielding the cyclic penta- and hexamers **56** and **57**, respectively, instead of the corresponding diphosphines. The size of the isolated cycles seems to depend on the nature of the aryl substituents of the phosphine used (see Scheme 7).



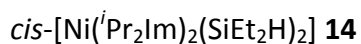
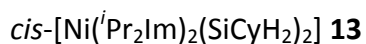
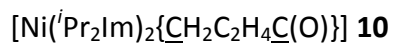
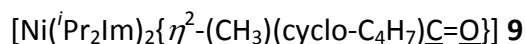
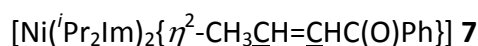
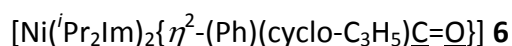
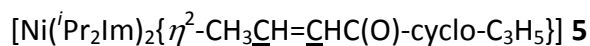
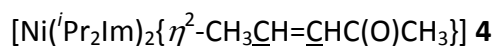
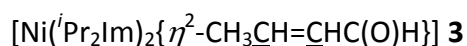
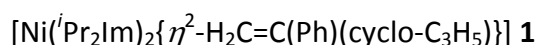
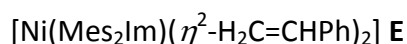
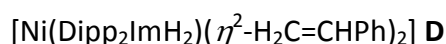
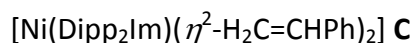
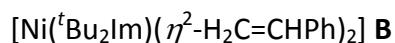
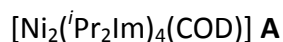
Scheme 7: Overview of the reactivity of 1,3-di-iso-propyl-imidazolin-2-ylidene towards arylphosphines.

Contrary to the observations made by Arduengo *et al.*, who isolated NHC-phosphinidene adducts by reacting 1,2,3,4,5-pentaphenylcyclopentaphosphine with *N*-heterocyclic carbenes, the activation of P-H bonds seems to be favored in the case of $i\text{Pr}_2\text{Im}$.

The results discussed in the context of this work illustrate the potential of $[\text{Ni}_2(i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** in the element-element bond activation of some inert substrates. It was shown that $[\text{Ni}_2(i\text{Pr}_2\text{Im})_4(\text{COD})]$ **A** is an excellent complex for the activation of carbon-carbon, silicon-hydrogen and phosphorus-hydrogen bonds in stoichiometric as well as catalytic reactions. Furthermore the reactivity of *N*-heterocyclic carbenes themselves towards silicon-hydrogen and phosphorus-hydrogen bonds was investigated in seminal experiments, whereby the activation of the element-hydrogen bonds was observed in both cases. Whereas NHCs react with phenylsilanes with ring expansion of the NHCs to yield derivatives of 3,4-dehydro-2,5-diazasilinanes, the corresponding reactions with phosphines led to dimerization or cyclization of the phosphines used.

8 Anhang

8.1 Liste der nummerierten Verbindungen



trans-[Ni(ⁱPr₂Im)₂{Si(OEt)₃}₂] **15**

[{Ni(ⁱPr₂Im)(μ²-SiPh₂H)}₂] **16**

cis-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(H)(SiMes₂H)] **17**

cis-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(H)(Si^tBu₂Cl)] **18**

cis-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(Cl)(SiMe₂H)] **19**

cis-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(Cl)(SiMeHCl)] **20**

cis-[Ni(ⁱPr₂Im)₂(SiMeCl₂)₂] **21**

1-Phenyl-2,5-di-*tert*-butyl-3,4-dehydro-2,5-diazasilinan **22**

1-Phenyl-2,5-di-*iso*-propyl-3,4-dehydro-2,5-diazasilinan **23**

1-Phenyl-2,5-di-*n*-propyl-3,4-dehydro-2,5-diazasilinan **24**

1,1-Diphenyl-2,5-di-*iso*-propyl-3,4-dehydro-2,5-diazasilinan **25**

1,1-Diphenyl-2,5-di-*n*-propyl-3,4-dehydro-2,5-diazasilinan **26**

1,1-Diphenyl-2,5-dimethyl-3,4-dehydro-2,5-diazasilinan **27**

1-Phenyl-2-methyl-5-*iso*-propyl-3,4-dehydro-2,5-diazasilinan **28**

1-Phenyl-2-*iso*-propyl-5-methyl-3,4-dehydro-2,5-diazasilinan **29**

1,1-Diphenyl-2-methyl-5-*iso*-propyl-3,4-dehydro-2,5-diazasilinan **30**

1,1-Diphenyl-2-*iso*-propyl-5-methyl-3,4-dehydro-2,5-diazasilinan **31**

1,1-Diphenyl-2,5-di-*iso*-propyl-3,4-dehydro-6,6-dideutero-2,5-diaza-silinan **32**

1,1,6-Triphenyl-2,5-di-*iso*-propyl-3,4-dehydro-2,5-diazasilinan **33**

1,1,6-Triphenyl-2,5-di-*n*-propyl-3,4-dehydro-2,5-diazasilinan **34**

1,1,6-Triphenyl-2,5-dimethyl-3,4-dehydro-2,5-diazasilinan **35**

1,1,6-Triphenyl-2-methyl-5-*iso*-propyl-3,4-dehydro-2,5-diazasilinan **36**

1-Phenyl-2,5-bis-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-3,4-dehydro-2,5-diazasilinan **37**

1-Phenyl-2,5-bis-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-2,5-diazasilinan **38**

2-Dichlordiphenylsilan-1,3-di-*iso*-propyl-imidazolin **39**

$[(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\text{SiPh}_2]\text{Cl}_2$ **40**

trans- $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{H})(\text{PMesH})]$ **41**

trans- $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{H})(\text{PPh}_2)]$ **42**

trans- $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{PMesH})_2]$ **43**

trans- $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{PPh}_2)_2]$ **44**

trans- $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{PPhMe})_2]$ **45**

trans- $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{PPhH})_2]$ **46**

trans- $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2\{\text{P}(4\text{-Me-C}_6\text{H}_4)\text{H}\}_2]$ **47**

$[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-PhP=PPh})]$ **48**

$[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-4-Me-C}_6\text{H}_4\text{P=P-4-Me-C}_6\text{H}_4)]$ **49**

$\{[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-PhP=PPh})]\cdot\{(\text{cyclo-BC}_4)\text{Ph}_5\}\}$ **50**

$\{[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\eta^2\text{-4-Me-C}_6\text{H}_4\text{P=P-4-Me-C}_6\text{H}_4)]\cdot\{(\text{cyclo-BC}_4)\text{Ph}_5\}\}$ **51**

trans- $[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{PH}_2)_2]$ **52**

$\{[\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]_2(\mu_2, \eta^{2:2}\text{-P}_2)\}$ **53**

Tetraphenyldiphosphan **54**

1,2-Diphenyl-1,2-dimethyldiphosphan **55**

1,2,3,4,5-Pentaphenylcyclopentaphosphan **56**

1,2,3,4,5,6-Hexa-*para*-tolylcyclohexaphosphan **57**

8.2 Abkürzungsverzeichnis

Verbindungen und Substituenten

Me	Methyl	-CH ₃
Et	Ethyl	-C ₂ H ₅
Bu	Butyl	-C ₃ H ₇
ⁱ Pr	<i>iso</i> -Propyl	-CH(CH ₃) ₂
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl	-C(CH ₃) ₃
Cy	Cyclohexyl	-C ₆ H ₁₁
Np	Neopentyl	-CH ₂ C(CH ₃) ₃
Bn	Benzyl	CH ₂ C ₆ H ₅
Ph	Phenyl	-C ₆ H ₅
Mes	Mesityl	-C ₉ H ₁₁
Mes*	2,4,6- <i>tert</i> -Butylmesityl	-2,4,6-(C(CH ₃)C ₆ H ₂)
Dipp	2,6-Di- <i>iso</i> -propylphenyl	-C ₁₂ H ₁₇
TBDMS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl	-Si(CH ₃) ₂ (C(CH ₃) ₃)
pin	Pinacol	-C ₆ H ₁₄ O ₂
THF	Tetrahydrofuran	C ₄ H ₈ O
DMSO	Dimethylsulfoxid	CH ₃ S(O)CH ₃
Kat	Katalysator	
R, R', R ¹ , R ²	Organischer Rest	
Ar	Organischer Arylrest	
M	Übergangsmetall	

Carben-Liganden

NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
<i>c</i> AAC	cyclisches Alkylamino-Carben
<i>a</i> AAC	acyclisches Alkylamino-Carben
<i>c</i> DAC	cyclisches Diamidocarben
R ₂ Im	1,3-Dialkyl-imidazolin-2-yliden
Me ₂ Im	1,3-Dimethyl-imidazolin-2-yliden
ⁿ Pr ₂ Im	1,3-Di- <i>n</i> -propyl-imidazolin-2-yliden

$i\text{Pr}_2\text{Im}$	1,3-Di- <i>iso</i> -propyl-imidazolin-2-yliden
$t\text{Bu}_2\text{Im}$	1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-imidazolin-2-yliden
$i\text{PrMeIm}$	1- <i>iso</i> -Propyl-3-methyl-imidazolin-2-yliden
$t\text{BuMeIm}$	1- <i>tert</i> -Butyl-3-methyl-imidazolin-2-yliden
Me_2ImMe_2	1,3,4,5-Tetramethyl-imidazolin-2-yliden
Ad_2Im	1,3-Diadamantyl-imidazolin-2-yliden
Dipp_2Im	1,3-Bis-(2,6-di- <i>iso</i> -propylphenyl)-imidazolin-2-yliden
Mes_2Im	1,3-Dimesityl-imidazolin-2-yliden
$\text{Dipp}_2\text{ImH}_2$	1,3-Bis-(2,6-di- <i>iso</i> -propylphenyl)-imidazolidin-2-yliden
Dipp^*_2Im	1,3-Bis(diphenylmethyl)-4-methylphenyl-imidazolin-2-yliden
$\text{TIMEN}^{t\text{-Bu}}$	Tris[2-(3- <i>tert</i> -butyl-imidazolin-2-yliden)ethyl]amin

Phosphan-Liganden

PR_3	Trialkylphosphan
PMe_3	Trimethylphosphan
PEt_3	Triethylphosphan
$i\text{Pr}_3$	Tri- <i>iso</i> -propylphosphan
PBu_3	Tri- <i>n</i> -butylphosphan
PCy_3	Tricyclohexylphosphan
PPh_3	Triphenylphosphan
dRpe	1,2-Bis(dialkylphosphino)ethan
dippe	1,2-Bis(di- <i>iso</i> -proylphosphino)ethan
dtbpe	1,2-Bis(di- <i>tert</i> -butylphosphino)ethan
dcype	1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan

Sonstige Liganden

acac	Acetylacetonat	$\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$
bipy	2,2'-Bipyridin	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$
COD	<i>cis,cis</i> -1,5-Cyclooctadien	C_8H_{12}
CDT	<i>trans,trans,trans</i> -1,5,9-Cyclododecatrien	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}$
Cp	Cyclopentadienyl	C_5H_5
Cp^*	Pentamethylcyclopentadienyl	$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$

Ind	Indenyl	C ₉ H ₇
tmeda	Tetramethylethyldiamin	C ₆ H ₁₂ N ₂
dba	Dibenzylidenaceton	C ₁₇ H ₁₄ O

Analytik

NMR	“nuclear magnetic resonance”
IR	Infrarot
ATR	abgeschwächte Totalreflexion
GC	Gaschromatographie
MS	Massenspektrometrie
EI	Elektronenstoßionisation
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
VACP	“variable amplitude cross polarisation“
MAS	“magic angle spinning“
δ	chemische Verschiebung
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
q	Quartett
quint	Quintett
sext	Sextett
sept	Septett
m	Multiplett
br	breit
vt	virtuell
γ	Gerüstschwingung
δ	Deformationsschwingung
ip	Schwingung in der Ebene (“in plane”)
oop	Schwingung aus der Ebene (“out of plane”)

Sonstiges

HOMO	“highest occupied molecular orbital“
LUMO	“lowest unoccupied molecular orbital“
ASOAP	“asymmetric oxidative addition products“
SOAP	“symmetric oxidative addition products“
IHI	“interligand hypervalent interactions“
SISHA	“secondary interactions between silicon and hydrogen atoms“
LA	“Lewis acid“
LB	“Lewis base“
FLP	“frustrated Lewis pair“
xs.	“excess“
RT	Raumtemperatur

9 Publikationen

Ein Teil der vorliegenden Arbeit wurde bereits in Fachjournalen publiziert

Remanent Si-H Interactions in Late Transition Metal Silane Complexes

C. Hauf, J. E. Barquera-Lozada, P. Meixner, G. Eickerling, S. Altmannshofer, D. Stalke, T. Zell, D. Schmidt, U. Radius, W. Scherer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, 639, 1996-2004.

P₄ Activation at Ni⁰: Selective Formation of an NHC-Stabilized, Dinuclear Nickel Complex [Ni₂(iPr₂Im)₄(μ, η^{2:2}-P₂)]

B. Zarzycki, T. Zell, D. Schmidt, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2051-2058.

C-N Bond Cleavage and Ring Expansion of N-Heterocyclic Carbenes using Hydrosilanes

D. Schmidt, J. H. J. Berthel, S. Pietsch, U. Radius, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 9011-9015; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 8881-8885.

C-Br Activation of Aryl Bromides at [Ni⁰(NHC)₂]: Stoichiometric Reactions, Catalytic Application in Suzuki-Miyaura Cross-Coupling and Catalyst-Degradation

T. Zell, P. Fischer, D. Schmidt, U. Radius, *Organometallics* **2012**, 31, 5065-5073.

Neben diesen Publikationen wurden Auszüge der vorliegenden Arbeit in Form von Postern auf Fachtagungen präsentiert

Poster: „C-N Bond Cleavage and Ring Expansion of N-Heterocyclic Carbenes using Hydrosilanes“, ChemSyStM, Chemie-Symposium der Studierenden Mainfrankens, Würzburg, Deutschland, Dezember 2012.

Poster: „C-N Bond Cleavage and Ring Expansion of N-Heterocyclic Carbenes using Hydrosilanes“, Wöhlertagung, 16. Vortragstagung Anorganische Chemie, Göttingen, Deutschland, September 2012.

Poster: „C-N Bond Cleavage and Ring Expansion of N-Heterocyclic Carbenes using Hydrosilanes“, ICOMC, International Conference on Organometallic Chemistry, Lissabon, Portugal, September 2012.

Poster: „Key Steps on Carbon Carbon Bond Activation with a NHC-Stabilized Nickel(0)-Complex”, ChemSyStM, Chemie-Symposium der Studierenden Mainfrankens, Würzburg, Deutschland, Dezember 2010.

Aus der Zeit eines Forschungs-Praktikums in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Reinhold Tacke entstand folgender Beitrag

Novel Synthesis and Crystal Structure of rac- β -(Trimethylsilyl)alanine

S. Falgner, D. Schmidt, R. Bertermann, C. Burschka, R. Tacke, *Organometallics* **2009**, *28*, 2927-2930.

10 Danksagung

An dieser Stelle gilt mein Dank all den Personen, die mich während dieser Arbeit in fachlicher und privater Hinsicht unterstützt haben.

Mein besonderer Dank richtet sich an meinen Doktorvater Prof. Dr. Udo Radius, der es mir ermöglicht hat diese Arbeit unter seiner Betreuung durchführen zu können. Udo – Vielen Dank für deinen unermüdlichen Einsatz, die stetige Unterstützung und das große Vertrauen, dass du mir gegenüber aufgebracht hast. Deine immerwährende Diskussionsbereitschaft, deine zahlreichen Hilfestellungen und Anregungen sowie die außerordentlichen Freiheiten, die du mir bei der Bearbeitung dieser interessanten Themen gewährt hast, weiß ich sehr zu schätzen. Neben all dem Wissen, welches ich von dir erlernen durfte möchte ich dir für die freundschaftliche Zeit in den letzten drei Jahren danken.

Den Mitgliedern des Arbeitskreises Heidi, Toni - „RACK“, Flötzi, Matti, ULLLLLI, Huhn, Rumpel und Udo bin ich für eine einzigartige Arbeitsatmosphäre dankbar. Es hat unglaublich viel Spaß gemacht den Laboraltag und die vielen Abende im Anschluss mit euch zu verbringen. Unter keinen Umständen dürfen in diesem Zusammenhang die ehemaligen Mitarbeiter Dr. Oaschler, Max, crying Chris, Thomo, Peter und Bartosz die in meiner Zeit aktiv waren vergessen werden. Euch allen vielen Dank für diese prägende Zeit, die an dieser Stelle nicht enden soll. Darüber hinaus seien noch einige Stockkollegen erwähnt, die zur meist guten Laune im dritten Stockwerk ihren Beitrag leisten: Buttermichel, Marius, Chris, Arke, Drisch, Landmann, Jimbob und Maik.

Besonders hervorzuheben sind an dieser Stelle Heidi, Toni, Ertler, Michel, Marius, Max, Chris, Flötz, Thomo und Tanja, die sich nie zu schade waren neben chemischen Fragestellungen ebenso alltägliche Dinge (wie beispielsweise die Landung von Adlern) auf engstem Raum und auf sensationelle Art ausdiskutieren. Vielen Dank für eure Freundschaft, den Zusammenhalt und die unvergesslichen Abende die den Kopf wieder haben frei werden lassen.

Für das gewissenhafte Korrekturlesen dieser Arbeit möchte ich mich insbesondere bei Florian Hering, Daniel Ertler, Heidi Schneider, Michael Hailmann und Marius Schäfer bedanken. Vielen Dank für eure Mühe und ein abgeschlepptes Auto. Mein Dank gilt auch

Antonius Eichhorn, Ursula Paul und Dr. Rian Dewhurst für die kurzfristige Hilfe in den letzten Zügen.

Daniel und Max, ich möchte euch danken für die unzähligen Spaziergänge egal bei welchem Wetter, den endlosen Diskussionen, das gegenseitige Vertrauen und die herzlichen Ratschläge, einfach für die gesamte Zeit die wir miteinander verbringen konnten. Sie hätte nicht besser sein können.

Matti und dem wilden Hochadel Kunze danke ich für eine ebenso wilde und adelige Zeit. Ihr seid eine große Bereicherung.

Christoph Kerpen, Antonius Eichhorn, Sabrina Pietsch, Tobias Wehner, Felix Brause, Richard Ruhle, Andrea Deißenberger und Julian Bechold bin ich für die äußerst fruchtbare und unermüdliche Zusammenarbeit im Rahmen von Bachelor-, Master- und Vertiefungspraktika äußerst dankbar. Ihr habt einen großen Anteil am Gelingen dieser Arbeit. Danke auch für die mehr als nur unterhaltsame Zeit mit Stiebern, Holzvergasern und kanülierten Körperteilen.

Bei Dr. Krzysztof Radacki und Dr. Christian Burschka möchte ich mich für die Einführung in die wundersame Welt der Kristallographie und für deren permanente Hilfsbereitschaft bedanken. Dr. Rüdiger Bertermann und Marie-Luise Schäfer danke ich für das Messen unzähliger NMR-Proben, für die ständige Diskussionsbereitschaft und für sämtliche Hilfestellungen rund um die NMR-Spektroskopie. Für die immer schnelle und unkomplizierte Hilfe in Fragen Massenspektrometrie möchte ich Dr. Justin Wolf und Dr. Stephan Wagner danken. Frau Liselotte Michels und Frau Sabine Timmroth danke ich für die Durchführung von Elementaranalysen.

Scotty, vielen Dank für die mehr als nur unterhaltsame und äußerst lehrreiche Zeit im und um das Praktikum herum. Nur falls dir mal ein Assistent fehlen sollte...

Herrn Berthold Fertig möchte ich für vielen unterhaltsamen Gespräche und all die Glasgeräte danken die er in liebevollster Arbeit erschaffen oder repariert hat. Dem gesamten Werkstatt-Team Alois Ruf, Manfred Reinhart, Michael Ramold und Wolfgang Obert sowie den 4x4-Jungs danke ich für schnelle Hilfe bei fast allen technischen Problemen.

Von ganzem Herzen möchte ich meiner Familie danken, die mir diese Arbeit nicht nur ermöglicht, sondern mich auch auf all meinen Wegen bedingungslos unterstützt hat. Vielen Dank das ihr immer für mich da seid, für eure offene und ehrliche Art und für eure Geduld. Ihr seid einfach unglaublich. Danke, dass ihr so seid wie ihr seid.

Liebste Heidi, an dieser Stelle kann ich dir nicht genug für deine außerordentliche Unterstützung danken. Deine Ermutigungen und deine Fürsorge während der letzten Monate haben enorm zu meiner Beruhigung beigetragen. Danke für dein unermüdliches Verständnis, die vielen Ablenkungen und die wunderschönen Abende ohne die ich das alles nicht so hätte schaffen können. Was für ein unfassbares Glück das diese Parkbank auf unserem Heimweg stand.

11 Literaturverzeichnis

- [1] O. Roelen, Chemische Verwertungsgesellschaft mbH, DE 849548, **1938/1952**.
- [2] B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Rasch, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2219-2238; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 2144-2163.
- [3] W. A. Herrmann, B. Cornils, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1074-1095; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1048-1067.
- [4] B. Cornils, W. A. Herrmann, *J. Catal.* **2003**, *216*, 23-31.
- [5] W. Keim, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 251-260; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 235-244.
- [6] G. Wilke, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 189-211; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 185-206.
- [7] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, Deutschland, **2007**.
- [8] L. Mond, C. Langer, F. Quincke, *J. Chem. Soc., Trans.* **1890**, *57*, 749-753.
- [9] W. Crookes (Ed.), *The Chemical News and Journal of Industrial Science*, Science Center Library, London, England, **1898**.
- [10] W. C. Roberts-Austen, *Nature* **1898**, *59*, 63-64.
- [11] P. Sabatier, J.-B. Senderens, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1897**, *124*, 1358-1361.
- [12] P. Sabatier, J.-B. Senderens, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1897**, *124*, 616-618.
- [13] P. Sabatier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1939**, *6*, 1261-1268.
- [14] P. Sabatier, Nobelvortrag, 11. Dezember **1912**, *Nobel Lectures, Chemistry 1901-1921*, Elsevier, Amsterdam, Holland, **1966**.
- [15] H. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1615-1617.
- [16] E. K. Rideal, *J. Chem. Soc.* **1951**, 1640-1647.
- [17] H. B. Kagan, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7490-7497; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7376-7382.
- [18] W. Reppe, *Liebigs Ann. Chem.* **1953**, *582*, 1-37.
- [19] W. Reppe, H. Kröper, *Liebigs Ann. Chem.* **1953**, *582*, 38-71.
- [20] W. Reppe, H. Kröper, N. v. Kutepow, H. J. Pistor, *Liebigs Ann. Chem.* **1953**, *582*, 72-86.
- [21] W. Reppe, H. Kröper, H. J. Pistor, O. Weissbarth, *Liebigs Ann. Chem.* **1953**, *582*, 87-116.

- [22] W. Reppe, *Liebigs Ann. Chem.* **1953**, 582, 116-132.
- [23] W. Reppe, H. Vetter, *Liebigs Ann. Chem.* **1953**, 582, 133-161.
- [24] G. N. Schrauzer, *Adv. Organomet. Chem.* **1965**, 2, 1-48.
- [25] W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager, T. Toepel, *Liebigs Ann. Chem.* **1948**, 560, 1-92.
- [26] W. Reppe, O. Schlichting, H. Meister, *Liebigs Ann. Chem.* **1948**, 560, 93-104.
- [27] W. Reppe, W. Schweckendiek, *Liebigs Ann. Chem.* **1948**, 560, 104-116.
- [28] R. E. Colborn, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 6259-6261.
- [29] R. E. Colborn, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 5470-5477.
- [30] B. F. Straub, C. Gollub, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 3081-3090.
- [31] K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1952**, 64, 323-329.
- [32] K. Ziegler, H.-G. Gellert, K. Zosel, E. Holzkamp, J. Schneider, M. Söll, W.-R. Kroll, *Liebigs Ann. Chem.* **1960**, 629, 121-166.
- [33] K. Fischer, K. Jonas, P. Misbach, R. Stabba, G. Wilke, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 1001-1012; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1973**, 12, 943-953.
- [34] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 541-547.
- [35] G. Wilke, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5150-5159; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5000-5008.
- [36] G. Wilke, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 10-20; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, 2, 105-115.
- [37] B. Bogdanović, P. Heimbach, M. Kröner, G. Wilke, J. Brandt, *Liebigs Ann. Chem.* **1969**, 727, 143-160.
- [38] W. Brenner, P. Heimbach, H. Hey, E. W. Müller, G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.* **1969**, 727, 161-182.
- [39] P. Heimbach, G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.* **1969**, 727, 183-193.
- [40] W. Brenner, P. Heimbach, G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.* **1969**, 727, 194-207.
- [41] P. W. Jolly, I. Tkatchenko, G. Wilke, *Angew. Chem.* **1971**, 83, 329; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1971**, 10, 329-330.
- [42] D. J. Brauer, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 44, 397-402.
- [43] P. W. Jolly, G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel, Vol. 1*, Academic Press, New York, USA, **1974**.
- [44] P. W. Jolly, G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel, Vol. 2*, Academic Press, New York, USA, **1975**.

- [45] Y. Tamaru (Ed.), *Modern Organonickel Chemistry*, WILEY-VCH Weinheim, Deutschland, **2005**.
- [46] H. W. Wanzlick, H. J. Schönherr, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 154; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 141-142.
- [47] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P42-P43.
- [48] D. J. Cardin, B. Cetinkaya, M. F. Lappert, *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 545-574.
- [49] B. Cetinkaya, P. Dixneuf, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 206.
- [50] B. Cetinkaya, P. Dixneuf, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1827-1833.
- [51] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.
- [52] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39-92.
- [53] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166-3216; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122-3172.
- [54] T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7094-7107; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6940-6952.
- [55] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2602-2605; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2371-2374.
- [56] R. H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5451-5457.
- [57] T. Weskamp, V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 12-22.
- [58] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *144*, 1342-1363; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290-1309.
- [59] H. Jacobsen, A. Correa, A. Poater, C. Costabile, L. Cavallo, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 687-703.
- [60] L. Cavallo, A. Correa, C. Costabile, H. Jacobsen, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5407-5413.
- [61] J. A. Mata, M. Poyatos, E. Peris, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 841-859.
- [62] S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612-3676.
- [63] B. Cornils, W. A. Herrmann (Ed.), *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Wiley-VHC, Weinheim, Germany, **2002**.
- [64] A. J. Arduengo, S. F. Gamper, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4391-4394.
- [65] S. Caddick, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, A. K. de K. Lewis, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5948-5951; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5824-5827.

- [66] V. P. W. Böhm, C. W. K. Gstöttmayr, T. Weskamp, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3500-3503; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2287-3389.
- [67] M. J. Iglesias, J. F. Blandez, M. R. Fructos, A. Prieto, E. Álvarez, T. R. Belderrain, M. C. Nicasio, *Organometallics* **2012**, *31*, 6312-6316.
- [68] C. Berini, O. H. Winkelmann, J. Otten, D. A. Vicic, O. Navarro, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 6857-6860.
- [69] N. D. Clement, K. J. Cavell, L.-I. Ooi, *Organometallics* **2006**, *25*, 4155-4165.
- [70] T. Schaub, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5024-5030.
- [71] T. Schaub, M. Backes, U. Radius, *Organometallics* **2006**, *25*, 4196-4206.
- [72] X. Hu, I. Castro-Rodriguez, K. Meyer, *Chem. Commun.* **2004**, 2164-2165.
- [73] N. J. Findlay, S. R. Park, F. Schoenebeck, E. Cahard, S.-Z. Zhou, L. E. A. Berlouis, M. D. Spicer, T. Tuttle, J. A. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15462-15464.
- [74] P. Fischer, T. Linder, U. Radius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 1491-1496.
- [75] K. Matsubara, S. Miyazaki, Y. Koga, Y. Nibu, T. Hashimura, T. Matsumoto, *Organometallics* **2008**, *27*, 6020-6024.
- [76] J. Wu, J. W. Faller, N. Hazari, T. J. Schmeier, *Organometallics* **2012**, *31*, 806-809.
- [77] J. Wu, N. Hazari, C. D. Incarvito, *Organometallics* **2011**, *30*, 3142-3150.
- [78] C. A. Laskowski, A. J. M. Miller, G. L. Hillhouse, T. R. Cundari, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *133*, 771-773.
- [79] C. H. Lee, D. S. Laitar, P. Müller, J. P. Sadighi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13802-13803.
- [80] P. L. Arnold, F. G. N. Cloke, T. Geldbach, P. B. Hitchcock, *Organometallics* **1999**, *18*, 3228-3233.
- [81] A. A. Danopoulos, D. Pugh, *Dalton Trans.* **2008**, 30-31.
- [82] Internationale Rohstoffbörse, Marktpreise August **2013**.
- [83] F.-S. Han, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5270-5298.
- [84] V. B. Phapale, D. J. Cardenas, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1598-1607.
- [85] B. M. Rosen, K. W. Quasdorf, D. A. Wilson, N. Zhang, A.-M. Resmerita, N. K. Garg, V. Percec, *Chem. Rev.* **2010**, *111*, 1346-1416.
- [86] J. Yamaguchi, K. Muto, K. Itami, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 19-30.
- [87] R. Jana, T. P. Pathak, M. S. Sigman, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1417-1492.
- [88] M. Kumada, *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 669-679.

- [89] Z. Xi, B. Liu, W. Chen, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 3954-3957.
- [90] S. Gu, W. Chen, *Organometallics* **2009**, *28*, 909-914.
- [91] T. Hatakeyama, S. Hashimoto, K. Ishizuka, M. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11949-11963.
- [92] C. Lohre, T. Dröge, C. Wang, F. Glorius, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6052-6055.
- [93] K. Matsubara, K. Ueno, Y. Shibata, *Organometallics* **2006**, *25*, 3422-3427.
- [94] H. V. Huynh, R. Jothibas, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 1926-1931.
- [95] J. Wolf, A. Labande, J.-C. Daran, R. Poli, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 433-443.
- [96] Y. Zhou, Z. Xi, W. Chen, D. Wang, *Organometallics* **2008**, *27*, 5911-5920.
- [97] J. Guo, L. Lv, X. Wang, C. Cao, G. Pang, Y. Shi, *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, *31*, 74-78.
- [98] K. Zhang, M. Conda-Sheridan, S. R. Cooke, J. Louie, *Organometallics* **2011**, *30*, 2546-2552.
- [99] V. P. W. Böhm, T. Weskamp, C. W. K. Gstöttmayr, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1672-1674; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1602-1604.
- [100] H. Amii, K. Uneyama, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2119-2183.
- [101] K. Inamoto, J. Kuroda, T. Sakamoto, K. Hiroya, *Synthesis* **2007**, 2853-2861.
- [102] W.-J. Guo, Z.-X. Wang, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 1054-1061.
- [103] M. J. Page, W. Y. Lu, R. C. Poulten, E. Carter, A. G. Algarra, B. M. Kariuki, S. A. Macgregor, M. F. Mahon, K. J. Cavell, D. M. Murphy, M. K. Whittlesey, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 2158-2167.
- [104] J. Liu, M. J. Robins, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1149-1151.
- [105] T. Schaub, M. Backes, U. Radius, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15964-15965.
- [106] T. Schaub, P. Fischer, A. Steffen, T. Braun, U. Radius, A. Mix, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9304-9317.
- [107] T. Schaub, M. Backes, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2680-2690.
- [108] T. Schaub, P. Fischer, T. Meins, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 3122-3126.
- [109] P. Fischer, K. Götz, A. Eichhorn, U. Radius, *Organometallics* **2012**, *31*, 1374-1383.
- [110] K. Inamoto, J. Kuroda, T. Danjo, T. Sakamoto, *Synlett* **2005**, 1624-1626.
- [111] K. Inamoto, J.-i. Kuroda, K. Hiroya, Y. Noda, M. Watanabe, T. Sakamoto, *Organometallics* **2006**, *25*, 3095-3098.
- [112] Z. Xi, Y. Zhou, W. Chen, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 8497-8501.
- [113] H. V. Huynh, L. R. Wong, P. S. Ng, *Organometallics* **2008**, *27*, 2231-2237.

- [114] K. Fuji, S. Tamba, K. Shono, A. Sugie, A. Mori, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12208-12211.
- [115] C.-C. Tsai, W.-C. Shih, C.-H. Fang, C.-Y. Li, T.-G. Ong, G. P. A. Yap, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11887-11889.
- [116] R. Tamura, Y. Yamada, Y. Nakao, T. Hiyama, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5777-5780; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5679-5682.
- [117] R. A. Kelly, N. M. Scott, S. Díez-González, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2005**, *24*, 3442-3447.
- [118] K. Matsubara, K. Ueno, Y. Koga, K. Hara, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 5069-5076.
- [119] T. Shimasaki, M. Tobisu, N. Chatani, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2991-2994; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2929-2932.
- [120] M. Tobisu, A. Yasutome, K. Yamakawa, T. Shimasaki, N. Chatani, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 5157-5161.
- [121] T. Mesganaw, A. L. Silberstein, S. D. Ramgren, N. F. F. Nathel, X. Hong, P. Liu, N. K. Garg, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1766-1771.
- [122] S. D. Ramgren, A. L. Silberstein, Y. Yang, N. K. Garg, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2219-2221; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2171-2173.
- [123] B. Gradel, E. Brenner, R. Schneider, Y. Fort, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 5689-5692.
- [124] C. Desmarests, R. Schneider, Y. Fort, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3029-3036.
- [125] J. Louie, J. E. Gibby, M. V. Farnworth, T. N. Tekavec, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15188-15189.
- [126] T. N. Tekavec, A. M. Arif, J. Louie, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7431-7437.
- [127] H. A. Duong, M. J. Cross, J. Louie, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11438-11439.
- [128] M. M. McCormick, H. A. Duong, G. Zuo, J. Louie, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5030-5031.
- [129] T. N. Tekavec, G. Zuo, K. Simon, J. Louie, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5834-5836.
- [130] R. M. Stolley, M. T. Maczka, J. Louie, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 3815-3824.
- [131] R. M. Stolley, H. A. Duong, D. R. Thomas, J. Louie, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15154-15162.
- [132] T. N. Tekavec, J. Louie, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 2641-2648.
- [133] M. R. Harris, L. E. Hanna, M. A. Greene, C. E. Moore, E. R. Jarvo, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 3303-3306.

- [134] K. Ogata, Y. Atsumi, D. Shimada, S.-I. Fukuzawa, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6018-6021; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5896-5899.
- [135] B. Rybtchinski, D. Milstein, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 918-932; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 870-883.
- [136] S. D. Pike, A. L. Thompson, A. G. Algarra, D. C. Apperley, S. A. Macgregor, A. S. Weller, *Science* **2012**, *337*, 1648-1651.
- [137] J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Nature* **2002**, *417*, 507-514.
- [138] K. M. Waltz, J. F. Hartwig, *Science* **1997**, *277*, 211-213.
- [139] J. M. Murphy, J. D. Lawrence, K. Kawamura, C. Incarvito, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13684-13685.
- [140] J. F. Hartwig, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1992-2002.
- [141] J. F. Hartwig, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *45*, 864-873.
- [142] M. C. Haibach, S. Kundu, M. Brookhart, A. S. Goldman, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 947-958.
- [143] R. Ahuja, B. Punji, M. Findlater, C. Supplee, W. Schinski, M. Brookhart, A. S. Goldman, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 167-171.
- [144] R. A. Periana, D. J. Taube, S. Gamble, H. Taube, T. Satoh, H. Fujii, *Science* **1998**, *280*, 560-564.
- [145] M. Lersch, M. Tilset, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2471-2526.
- [146] G. T. de Jong, F. M. Bickelhaupt, *Chem. Phys. Chem.* **2007**, *8*, 1170-1181.
- [147] S. J. Blanksby, G. B. Ellison, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 255-263.
- [148] Y.-R. Luo, *Handbook of bond dissociation energies in organic compounds*, Boca Raton, Florida, USA, **2003**.
- [149] P. E. M. Siegbahn, M. R. A. Blomberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10548-10556.
- [150] J. A. M. Simoes, J. L. Beauchamp, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 629-688.
- [151] K. Ruhland, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 2683-2706.
- [152] A. Obenhuber, K. Ruhland, *Organometallics* **2011**, *30*, 4039-4051.
- [153] N. Chatani, Y. Ie, F. Kakiuchi, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8645-8646.
- [154] J. W. Suggs, C. H. Jun, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3054-3056.
- [155] C.-H. Jun, H. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 880-881.
- [156] T. Schaub, C. Döring, U. Radius, *Dalton Trans.* **2007**, 1993-2002.

- [157] N. M. Brunkan, D. M. Brestensky, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3627-3641.
- [158] Y. Nakao, Y. Hirata, M. Tanaka, T. Hiyama, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 391-393; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 385-387.
- [159] B. Rybtchinski, S. Oevers, M. Montag, A. Vigalok, H. Rozenberg, J. M. L. Martin, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9064-9077.
- [160] M. Gozin, A. Welsman, Y. Ben-David, D. Milstein, *Nature* **1993**, *364*, 699-701.
- [161] R. M. Gauvin, H. Rozenberg, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David, D. Milstein, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1382-1393.
- [162] B. Rybtchinski, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4528-4529.
- [163] P. Eilbracht, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 1429-1435.
- [164] M. A. Halcrow, F. Urbanos, B. Chaudret, *Organometallics* **1993**, *12*, 955-957.
- [165] P. Eilbracht, P. Dahler, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 542-554.
- [166] M. Albrecht, M. M. Lindner, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8733-8744.
- [167] R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 245-269.
- [168] C.-H. Jun, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 610-618.
- [169] K. C. Bishop III, *Chem. Rev.* **1976**, *76*, 461-486.
- [170] P. W. Jennings, L. L. Johnson, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2241-2290.
- [171] M. Rubin, M. Rubina, V. Gevorgyan, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3117-3179.
- [172] C. F. H. Tipper, *J. Chem. Soc.* **1955**, 2045-2046.
- [173] D. M. Adams, J. Chatt, R. G. Guy, N. Sheppard, *Proc. Chem. Soc.* **1960**, 179-180.
- [174] D. M. Adams, J. Chatt, R. G. Guy, N. Sheppard, *J. Chem. Soc.* **1961**, 738-742.
- [175] M. Lenarda, R. Ros, M. Graziani, U. Belluco, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *46*, C29-C30.
- [176] J. Rajaram, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 829-838.
- [177] Y. Sumida, H. Yorimitsu, K. Oshima, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4677-4679.
- [178] R. K. Bowman, J. S. Johnson, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 573-576.
- [179] G. Zuo, J. Louie, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2327-2329; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2277-2279.
- [180] X. Hong, P. Liu, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1456-1462.
- [181] R. Yamasaki, M. Ohashi, K. Maeda, T. Kitamura, M. Nakagawa, K. Kato, T. Fujita, R. Kamura, K. Kinoshita, H. Masu, I. Azumaya, S. Ogoshi, S. Saito, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 3415-3425.

- [182] S. Saito, M. Masuda, S. Komagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10540-10541.
- [183] I. Nakamura, Y. Yamamoto, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 111-129.
- [184] M. Suginome, T. Matsuda, T. Yoshimoto, Y. Ito, *Organometallics* **2002**, *21*, 1537-1539.
- [185] J. J. Eisch, A. M. Piotrowski, K. I. Han, C. Krüger, Y. H. Tsay, *Organometallics* **1985**, *4*, 224-231.
- [186] M. Baranac-Stojanović, M. Stojanović, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 1504-1507.
- [187] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1-S19.
- [188] L. Pauling, L. O. Brockway, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 1223-1236.
- [189] M. Ohashi, T. Taniguchi, S. Ogoshi, *Organometallics* **2010**, *29*, 2386-2389.
- [190] G. Zuo, J. Louie, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5798-5799.
- [191] S. C. Wang, D. M. Troast, M. Conda-Sheridan, G. Zuo, D. LaGarde, J. Louie, D. J. Tantillo, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 7822-7833.
- [192] T. Schaub, U. Radius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 2168-2172.
- [193] T. T. Tsou, J. C. Huffman, J. K. Kochi, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2311-2317.
- [194] A. Flores-Gaspar, P. Pinedo-González, M. G. Crestani, M. Muñoz-Hernández, D. Morales-Morales, B. A. Warsop, W. D. Jones, J. J. García, *J. Mol. Catal. A.* **2009**, *309*, 1-11.
- [195] D. J. Mindiola, R. Waterman, D. M. Jenkins, G. L. Hillhouse, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *345*, 299-308.
- [196] T. Tamaki, M. Nagata, M. Ohashi, S. Ogoshi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10083-10091.
- [197] T. Tamaki, M. Ohashi, S. Ogoshi, *Angew. Chem.* **2011**, *50*, 12273-12276; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12067-12070.
- [198] L. Liu, J. Montgomery, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5348-5349.
- [199] S. Ogoshi, M. Nagata, H. Kurosawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5350-5351.
- [200] K. Ruhland, E. Herdtweck, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 398-404.
- [201] M. R. Anstey, C. M. Yung, J. Du, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 776-777.
- [202] T. Schaub, *Neuartige Nickel-Carbenkomplexe und deren Anwendung in Element-Element-Aktivierungsreaktionen*, Dissertation Universität Karlsruhe (TH), Culliver Verlag, Göttingen, Deutschland, **2007**.
- [203] M. Murakami, H. Amii, Y. Ito, *Nature* **1994**, *370*, 540-541.
- [204] M. Murakami, H. Amii, K. Shigeto, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8285-8290.

- [205] M. Murakami, S. Ashida, T. Matsuda, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 7540-7546.
- [206] M. Murakami, S. Ashida, T. Matsuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6932-6933.
- [207] M. A. Huffman, L. S. Liebeskind, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2771-2772.
- [208] K. Y. T. Ho, C. Aïssa, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 3486-3489.
- [209] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnike, *Schwingungsspektroskopie: Eine Einführung*, 2. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Deutschland, **1988**.
- [210] Z. Rappoport (Ed.), *CRC Handbook of Tables for Organic Compound Identification*, 3. Aufl., Boca Raton, Florida, USA, **2000**.
- [211] P. B. E. Pretsch, C. Affolter, M. Badertscher, *Spektroskopische Daten zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen*, 5. Aufl., Springer, Berlin/Heidelberg, Deutschland, **2010**.
- [212] G. Sokrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies, Tables and Charts*, 3. Aufl., Wiley-VCH, New York, USA, **2001**.
- [213] T. Zell, *NHC-stabilisierte Nickel-Komplexe in der stöchiometrischen und katalytischen Element-Element-Bindungsaktivierung*, Dissertation Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2011**.
- [214] A. B. Flynn, W. W. Ogilvie, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4698-4745.
- [215] R. Beckert, E. Fanghänel, W. D. Habicher, P. Metz, D. Pavel, K. Schwetlick, *Organikum*, 22. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, Deutschland, **2004**.
- [216] S. J. Connon, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1944-1968; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1900-1923.
- [217] A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3140-3172; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3012-3043.
- [218] C. Pariya, K. N. Jayaprakash, A. Sarkar, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *168*, 1-48.
- [219] R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4740-4782; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4592-4633.
- [220] G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, *Chem. Rev.* **2009**, *110*, 1746-1787.
- [221] C. Anaya de Parrodi, P. J. Walsh, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4773-4776; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4679-4682.
- [222] I. Beletskaya, A. Pelter, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 4957-5026.
- [223] M. Beller, J. Seayad, A. Tillack, H. Jiao, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3448-3479; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3368-3398.

- [224] J. R. Johnson, G. D. Cuny, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1877-1878; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1760-1761.
- [225] J. F. Knifton, *J. Mol. Catal.* **1977**, *2*, 293-299.
- [226] B. Marciniec (Ed.), *Hydrosilylation - A Comprehensive Review on Recent Advances*, Springer, Houten, Niederlande, **2009**.
- [227] B. Marciniec (Ed.), *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*, Pergamon Press Oxford, England, **1992**.
- [228] Á. Molnár, A. Sárkány, M. Varga, *J. Mol. Catal. A.* **2001**, *173*, 185-221.
- [229] F. Pohlki, S. Doye, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 104-114.
- [230] Y. Hirata, T. Yukawa, N. Kashiwara, Y. Nakao, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10964-10973.
- [231] Y. Hirata, T. Inui, Y. Nakao, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6624-6631.
- [232] C. Nájera, J. M. Sansano, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2488-2492; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2452-2456.
- [233] Y. Nakao, T. Hiyama, *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80*, 1097-1107.
- [234] Y. Nakao, S. Oda, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13904-13905.
- [235] Y. Nakao, A. Yada, S. Ebata, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2428-2429.
- [236] M. P. Watson, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12594-12595.
- [237] A. Yada, T. Yukawa, Y. Nakao, T. Hiyama, *Chem. Commun.* **2009**, 3931-3933.
- [238] J. J. Garcia, W. D. Jones, *Organometallics* **2000**, *19*, 5544-5545.
- [239] J. J. Garcia, N. M. Brunkan, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9547-9555.
- [240] J. J. García, A. Arévalo, N. M. Brunkan, W. D. Jones, *Organometallics* **2004**, *23*, 3997-4002.
- [241] T. A. Ateşin, T. Li, S. Lachaize, W. W. Brennessel, J. J. García, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7562-7569.
- [242] B. D. Swartz, N. M. Reinartz, W. W. Brennessel, J. J. García, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8548-8554.
- [243] T. Li, J. J. García, W. W. Brennessel, W. D. Jones, *Organometallics* **2010**, *29*, 2430-2445.
- [244] K. Starowieyski, S. Pasykiewicz, M. Boleslawski, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *10*, 393-400.

- [245] C. A. Tolman, W. C. Seidel, J. D. Druliner, P. J. Domaille, *Organometallics* **1984**, *3*, 33-38.
- [246] S. Saito, Y. Yamamoto, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2901-2916.
- [247] P. R. Chopade, J. Louie, *Adv. Synth. Cat.* **2006**, *348*, 2307-2327.
- [248] Y.-Y. Lin, S.-C. Tsai, S. J. Yu, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 4920-4928.
- [249] D. Troegel, J. Stohrer, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1440-1459.
- [250] U. Deschler, P. Kleinschmit, P. Panster, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 237-253; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 236-252.
- [251] D. Seyferth, *Organometallics* **2001**, *20*, 4978-4992.
- [252] Z. Rappoport, Y. Apeloig (Ed.), *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 1*, John Wiley & Sons, Chichester, UK, **1989**.
- [253] Z. Rappoport, Y. Apeloig (Ed.), *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 2*, John Wiley & Sons, Chichester, UK, **1998**.
- [254] Z. Rappoport, Y. Apeloig (Ed.), *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 3*, John Wiley & Sons, Chichester UK, **2001**.
- [255] J. Y. Corey, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 863-1071.
- [256] B. Marciniec, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2374-2390.
- [257] A. K. Roy, *Adv. Organomet. Chem.* **2008**, *55*, 1-59.
- [258] J. A. Reichl, D. H. Berry, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, *43*, 197-265.
- [259] U. Schubert, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *30*, 151-187.
- [260] H. Ogino, H. Tobita, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, *42*, 223-290.
- [261] D. V. Gutsulyak, A. van der Est, G. I. Nikonov, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1420-1423; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1384-1387.
- [262] Z. Rappoport, Y. Apeloig (Ed.), *Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 2* Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **1998**.
- [263] R. Grubbs (Ed.), *Handbook of Metathesis*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2003**.
- [264] S. P. Nolan (Ed.), *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, Deutschland, **2006**.
- [265] R. D. Miller, J. Michl, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1359-1410.
- [266] J. Y. Corey, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, *51*, 1-52.
- [267] R. Waterman, P. G. Hayes, T. D. Tilley, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 712-719.

- [268] W. Scherer, P. Meixner, J. E. Barquera-Lozada, C. Hauf, A. Obenhuber, A. Brück, D. J. Wolstenholme, K. Ruhland, D. Leusser, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 6208-6212; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6092-6096.
- [269] C. Hauf, J. Barquera, P. Meixner, G. Eickerling, S. Altmannshofer, D. Stalke, T. Zell, D. Schmidt, U. Radius, W. Scherer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 1996-2004.
- [270] V. M. Iluc, G. L. Hillhouse, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 7577-7582.
- [271] G. I. Nikonov, *Adv. Organomet. Chem.* **2005**, *53*, 217-309.
- [272] W. Scherer, G. Eickerling, M. Tafipolsky, G. S. McGrady, P. Sirsch, N. P. Chatterton, *Chem. Commun.* **2006**, 2986-2988.
- [273] S. Sauerbrey, P. K. Majhi, J. Daniels, G. Schnakenburg, G. M. Brändle, K. Scherer, R. Streubel, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 793-799.
- [274] A. D. Sadow, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9462-9475.
- [275] S. Lachaize, S. Sabo-Etienne, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2115-2127.
- [276] J. Y. Corey, J. Braddock-Wilking, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 175-292.
- [277] Z. Lin, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 239-245.
- [278] R. H. Crabtree, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 828-845; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 789-805.
- [279] R. Beck, S. A. Johnson, *Organometallics* **2012**, *31*, 3599-3609.
- [280] M. Tanabe, R. Yumoto, K. Osakada, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2125-2127.
- [281] R. West, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *300*, 327-346.
- [282] R. D. Miller, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1773-1780; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 1733-1740.
- [283] B.-H. Kim, M.-S. Cho, H.-G. Woo, *Synlett* **2004**, 761-772.
- [284] H. A. Fogarty, D. L. Casher, R. Imhaf, T. Schepers, D. W. Rooklin, J. Michl, *Pure Appl. Chem.* **2003**, *75*, 999-102.
- [285] R. Richter, G. Roewer, U. Böhme, K. Busch, F. Babonneau, H. P. Martin, E. Müller, *Appl. Organometal. Chem.* **1997**, *11*, 71-106.
- [286] S. Kyushin, H. Matsumoto, *Adv. Organomet. Chem.* **2003**, *49*, 133-166.
- [287] J. B. Lambert, J. L. Pflug, H. Wu, X. Liu, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *685*, 113-121.
- [288] H. Matsumoto, S. Kyushin, M. Unno, R. Tanaka, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *611*, 52-63.
- [289] B.-H. Kim, H.-G. Woo, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, *52*, 143-174.

- [290] A. Feigl, A. Bockholt, J. Weis, B. Rieger, *Adv. Polym. Sci.* **2011**, *235*, 1-31.
- [291] F. S. Kipping, J. E. Sands, *J. Chem. Soc.* **1921**, *119*, 830-847.
- [292] F. S. Kipping, *J. Chem. Soc.* **1924**, *125*, 2291-2297.
- [293] R. H. Cragg, R. G. Jones, A. C. Swain, S. J. Webb, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1147-1148.
- [294] M. Kumada, K. Tamao, *Adv. Organomet. Chem.* **1968**, *6*, 19-117.
- [295] C. Aitken, J. F. Harrod, E. Samuel, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *279*, C11-C13.
- [296] C. T. Aitken, J. F. Harrod, E. Samuel, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4059-4066.
- [297] C. Aitken, J. F. Harrod, E. Samuel, *Can. J. Chem.* **1986**, *64*, 1677-1679.
- [298] T. Imori, T. D. Tilley, *Polyhedron* **1994**, *13*, 2231-2243.
- [299] E. E. Smith, G. Du, P. E. Fanwick, M. M. Abu-Omar, *Organometallics* **2010**, *29*, 6527-6533.
- [300] I. Ojima, S.-I. Inaba, T. Kogure, Y. Nagai, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *55*, C7-C8.
- [301] A. E. Wetherby, N. T. Mucha, R. Waterman, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1404-1407.
- [302] S. Deeken, S. Proch, E. Casini, H. F. Braun, C. Mechtler, C. Marschner, G. Motz, R. Kempe, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1871-1879.
- [303] M. Itazaki, K. Ueda, H. Nakazawa, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3363-3366; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3313-3316.
- [304] L. Rosenberg, D. N. Kobus, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *685*, 107-112.
- [305] L. Rosenberg, C. W. Davis, J. Yao, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5120-5121.
- [306] C. M. Forsyth, S. P. Nolan, T. J. Marks, *Organometallics* **1991**, *10*, 2543-2545.
- [307] P. Boudjouk, A. B. Rajkumar, W. L. Parker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 245-246.
- [308] M. D. Spencer, Q. D. Shelby, G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1860-1861.
- [309] B. J. Grimmond, J. Y. Corey, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *330*, 89-94.
- [310] F. Lunzer, C. Marschner, *Materials* **2010**, *3*, 1125-1137.
- [311] J. Garcia, D. J. M. Meyer, D. Guillaneux, J. J. E. Moreau, M. Wong Chi Man, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2427-2433.
- [312] Y. Obora, M. Tanaka, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *595*, 1-11.
- [313] Q. Wang, J. Y. Corey, *Can. J. Chem.* **2000**, *78*, 1434-1440.
- [314] V. K. Dioumaev, J. F. Harrod, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *521*, 133-143.
- [315] F. Gauvin, J. F. Harrod, H. G. Woo, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, *42*, 363-405.

- [316] R. Waterman, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5629-5641.
- [317] H. G. Woo, J. F. Walzer, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7047-7055.
- [318] T. D. Tilley, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 22-29.
- [319] K. Yamamoto, H. Okinoshima, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *23*, C7-C8.
- [320] L. S. Chang, J. Y. Corey, *Organometallics* **1989**, *8*, 1885-1893.
- [321] M. F. Lappert, R. K. Maskell, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *264*, 217-228.
- [322] K. A. Brown-Wensley, *Organometallics* **1987**, *6*, 1590-1591.
- [323] M. Tanaka, T.-A. Kobayashi, T. Hayashi, T. Sakakura, *Appl. Organomet. Chem.* **1988**, *2*, 91-92.
- [324] J. Wang, Y. Gurevich, M. Botoshansky, M. S. Eisen, *Organometallics* **2008**, *27*, 4494-4504.
- [325] D. Zargarian, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *233-234*, 157-176.
- [326] F.-G. Fontaine, T. Kadkhodazadeh, D. Zargarian, *Chem. Commun.* **1998**, 1253-1254.
- [327] L. F. Groux, D. Zargarian, *Organometallics* **2001**, *20*, 3811-3817.
- [328] F.-G. Fontaine, D. Zargarian, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8786-8794.
- [329] F.-G. Fontaine, D. Zargarian, *Organometallics* **2002**, *21*, 401-408.
- [330] Y. Chen, D. Zargarian, *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 280-287.
- [331] Dow Corning Co., *US Pat.* **1972**, 3639105.
- [332] Dow Corning Co., *US Pat.* **1995**, 5430168.
- [333] Union Carbide Co., *US Pat.* **1978**, 4079071.
- [334] A. Roscher, A. Bockholt, T. Braun, *Dalton Trans.* **2009**, 1378-1382.
- [335] J. Voigt, M. A. Chilleck, T. Braun, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 4052-4058.
- [336] T. Zell, T. Schaub, K. Radacki, U. Radius, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1852-1854.
- [337] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 186-197.
- [338] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770-12779.
- [339] P. Pyykkö, S. Riedel, M. Patzschke, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3511-3520.
- [340] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441-451.
- [341] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5806-5812.
- [342] N. Wiberg, H. Schuster, A. Simon, K. Peters, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 100-101; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 79-80.
- [343] H. W. Lerner, S. Scholz, M. Bolte, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1638-1642.

- [344] S. L. Hinchley, H. E. Robertson, A. Parkin, D. W. H. Rankin, G. Tekautz, K. Hassler, *Dalton Trans.* **2004**, 759-766.
- [345] M. Weidenbruch, B. Flintjer, K. Kramer, K. Peters, H. G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *340*, 13-18.
- [346] P. P. Gaspar, A. M. Beatty, T. Chen, T. Haile, D. Lei, W. R. Winchester, J. Braddock-Wilking, N. P. Rath, W. T. Klooster, T. F. Koetzle, S. A. Mason, A. Albinati, *Organometallics* **1999**, *18*, 3921-3932.
- [347] S. G. Baxter, D. A. Dougherty, J. F. Blount, K. Mislow, J. P. Hummel, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7795-7799.
- [348] H. Hashimoto, Y. Sekiguchi, T. Iwamoto, C. Kabuto, M. Kira, *Organometallics* **2002**, *21*, 454-456.
- [349] H. Hashimoto, Y. Sekiguchi, Y. Sekiguchi, T. Iwamoto, C. Kabuto, M. Kira, *Can. J. Chem.* **2003**, *81*, 1241-1245.
- [350] R. Fischer, M. Zirngast, M. Flock, J. Baumgartner, C. Marschner, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 70-71.
- [351] M. J. Fink, M. J. Michalczyk, K. J. Haller, J. Michl, R. West, *Organometallics* **1984**, *3*, 793-800.
- [352] N. Tokitoh, H. Suzuki, R. Okazaki, K. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10428-10429.
- [353] I. Bejan, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5885-5888; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5783-5783.
- [354] H. Arii, M. Takahashi, A. Noda, M. Nanjo, K. Mochida, *Organometallics* **2008**, *27*, 1929-1935.
- [355] F. Ozawa, J. Kamite, *Organometallics* **1998**, *17*, 5630-5639.
- [356] Y. Pan, J. T. Mague, M. J. Fink, *Organometallics* **1992**, *11*, 3495-3497.
- [357] M. Tanabe, A. Mawatari, K. Osakada, *Organometallics* **2007**, *26*, 2937-2940.
- [358] Y. Tsuji, K. Nishiyama, S.-I. Hori, M. Ebihara, T. Kawamura, *Organometallics* **1998**, *17*, 507-512.
- [359] T. K. Woo, G. Pioda, U. Rothlisberger, A. Togni, *Organometallics* **2000**, *19*, 2144-2152.
- [360] J. Zhu, Z. Lin, T. B. Marder, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9384-9390.
- [361] E. A. V. Ebsworth, V. M. Marganian, F. J. S. Reed, R. O. Gould, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1167-1170.

- [362] S.-B. Choe, J. J. Schneider, K. J. Klabunde, L. J. Radonovich, T. A. Ballantine, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *376*, 419-439.
- [363] M. M. Brezinski, J. J. Schneider, L. J. Radonovich, K. J. Klabunde, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2414-2419.
- [364] Y.-J. Kim, J.-I. Park, S.-C. Lee, K. Osakada, M. Tanabe, J.-C. Choi, T. Koizumi, T. Yamamoto, *Organometallics* **1999**, *18*, 1349-1352.
- [365] F. Ozawa, T. Hikida, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2844-2849.
- [366] F. Ozawa, T. Hikida, *Organometallics* **1996**, *15*, 4501-4508.
- [367] F. Ozawa, T. Hikida, K. Hasebe, T. Mori, *Organometallics* **1998**, *17*, 1018-1024.
- [368] M. Tanabe, T. Yamada, K. Osakada, *Organometallics* **2003**, *22*, 2190-2192.
- [369] M. Tanabe, D. Ito, K. Osakada, *Organometallics* **2008**, *27*, 2258-2267.
- [370] I. Bach, R. Goddard, C. Kopske, K. Seevogel, K.-R. Pörschke, *Organometallics* **1998**, *18*, 10-20.
- [371] L. R. Byers, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 680-692.
- [372] Y. Chen, C. Sui-Seng, D. Zargarian, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7899-7903; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7721-7725.
- [373] R. Diercks, L. Stamp, J. Kopf, H. tom Dieck, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 891-895; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 893-894.
- [374] R. A. Jones, N. C. Norman, M. H. Seeberger, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Organometallics* **1983**, *2*, 1629-1634.
- [375] G. Alcaraz, S. Sabo-Etienne, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2395-2409.
- [376] R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2381-2394.
- [377] S. R. Dubberley, S. K. Ignatov, N. H. Rees, A. G. Razuvaev, P. Mountford, G. I. Nikonov, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *125*, 642-643.
- [378] J. J. Schneider, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1132-1139; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1068-1075.
- [379] G. I. Nikonov, *Organometallics* **2003**, *22*, 1597-1598.
- [380] D. L. Lichtenberger, A. Rai-Chaudhuri, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3583-3591.
- [381] D. L. Lichtenberger, A. Rai-Chaudhuri, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2492-2497.
- [382] Y. Ruiz-Morales, G. Schreckenbach, T. Ziegler, *Organometallics* **1996**, *15*, 3920-3923.
- [383] P. Hrobárik, V. Hrobáriková, F. Meier, M. Repiský, S. Komorovský, M. Kaupp, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 5654-5659.

- [384] J. E. Bentham, S. Cradock, E. A. V. Ebsworth, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 587-593.
- [385] C. Eaborn, A. Pidcock, B. R. Steele, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 767-776.
- [386] A. A. Zlota, F. Frolow, D. Milstein, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1826-1827.
- [387] H. Yamashita, M. Tanaka, M. Goto, *Organometallics* **1997**, *16*, 4696-4704.
- [388] G. Berthon-Gelloz, B. de Bruin, B. Tinant, I. E. Markó, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3207-3210; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6161-3164.
- [389] C. Martín, F. Molina, E. Álvarez, T. R. Belderrain, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 14885-14895.
- [390] E. Hengge, G. Miklau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *508*, 33-42.
- [391] M. Tanabe, A. Takahashi, T. Fukuta, K. Osakada, *Organometallics* **2013**, *32*, 1037-1043.
- [392] P. T. K. Lee, M. K. Skjel, L. Rosenberg, *Organometallics* **2013**, *32*, 1575-1578.
- [393] H. Yamashita, T.-A. Kobayashi, T. Hayashi, M. Tanaka, *Chem. Lett.* **1990**, *19*, 1447-1450.
- [394] H. K. Sharma, K. H. Pannell, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1351-1374.
- [395] U. Schubert, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 435-437; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 419-421.
- [396] W. Kirmse, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8980-8983; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8798-8801.
- [397] M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8992-9032; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8810-8849.
- [398] J. Vignolle, X. Cattoën, D. Bourissou, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3333-3384.
- [399] A. J. Arduengo, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913-921.
- [400] U. Radius, F. M. Bickelhaupt, *Organometallics* **2008**, *27*, 3410-3414.
- [401] U. Radius, F. M. Bickelhaupt, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 678-686.
- [402] D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606-5655.
- [403] A. Grossmann, D. Enders, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 320-332; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 314-325.
- [404] V. Nair, R. S. Menon, A. T. Biju, C. R. Sinu, R. R. Paul, A. Jose, V. Sreekumar, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5336-5346.
- [405] A. T. Biju, N. Kuhl, F. Glorius, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 1182-1195.
- [406] X. Bugaut, F. Glorius, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3511-3522.

- [407] M. Fevre, J. Pinaud, Y. Gnanou, J. Vignolle, D. Taton, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2142-2172.
- [408] T. Yamaguchi, A. Sekiguchi, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14061-14063.
- [409] Y. Wang, Y. Xie, M. Y. Abraham, R. J. Gilliard, P. Wei, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *Organometallics* **2010**, *29*, 4778-4780.
- [410] M. Y. Abraham, Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 432-435.
- [411] B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3168-3169.
- [412] O. Back, G. Kuchenbeiser, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5638-5641; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5530-5533.
- [413] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, Y. Xie, C. S. Wannere, R. B. King, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3298-3299.
- [414] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412-12413.
- [415] J. D. Masuda, W. W. Schoeller, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7182-7185; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7052-7055.
- [416] J. D. Masuda, W. W. Schoeller, B. Donnadieu, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14180-14181.
- [417] C. D. Martin, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3020-3030.
- [418] R. S. Ghadwal, R. Azhakar, H. W. Roesky, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 444-456.
- [419] R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 85-88.
- [420] A. C. Filippou, O. Chernov, K. W. Stumpf, G. Schnakenburg, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3368-3372; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3296-3300.
- [421] R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5793-5796; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5683-5686.
- [422] A. C. Filippou, O. Chernov, G. Schnakenburg, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5797-5800; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5687-5690.
- [423] G. D. Frey, J. D. Masuda, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9634-9637; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9444-9447.
- [424] D. Martin, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 389-399.

- [425] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadiou, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, *316*, 439-441.
- [426] D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 50-81; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46-76.
- [427] D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8526-8533.
- [428] P. A. Chase, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7543-7547; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7433-7437.
- [429] Y. Li, K. C. Mondal, H. W. Roesky, H. Zhu, P. Stollberg, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, D. M. Andrada, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12422-12428.
- [430] Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14970-14971.
- [431] Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *Science* **2008**, *321*, 1069-1071.
- [432] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420-1422.
- [433] Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7562-7563.
- [434] Y. Xiong, S. Yao, R. Müller, M. Kaupp, M. Driess, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 577-580.
- [435] S. Yao, Y. Xiong, M. Driess, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1281-1288.
- [436] T. W. Hudnall, J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4288-4290.
- [437] S. Kronig, E. Theuergarten, D. Holschumacher, T. Bannenberg, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7344-7359.
- [438] D. Holschumacher, C. Taouss, T. Bannenberg, C. G. Hrib, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Dalton Trans.* **2009**, 6927-6929.
- [439] D. Holschumacher, T. Bannenberg, C. G. Hrib, P. G. Jones, M. Tamm, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7538-7542; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7428-7432.
- [440] N. Bramanathan, E. Mas-Marzá, F. E. Fernández, C. E. Ellul, M. F. Mahon, M. K. Whittlesey, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2213-2219.
- [441] M. Würtemberger, T. Ott, C. Döring, T. Schaub, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 405-415.
- [442] R. Wolf, M. Plois, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4419-4422.
- [443] Y. Ohki, T. Hatanaka, K. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17174-17186.

- [444] J. A. Cabeza, I. del Rio, D. Miguel, M. G. Sanchez-Vega, *Chem. Commun.* **2005**, 3956-3958.
- [445] L. Xiang, J. Xiao, L. Deng, *Organometallics* **2011**, *30*, 2018-2025.
- [446] Y.-C. Hu, C.-C. Tsai, W.-C. Shih, G. P. A. Yap, T.-G. Ong, *Organometallics* **2010**, *29*, 516-518.
- [447] L. J. L. Haller, M. J. Page, S. Erhardt, S. A. Macgregor, M. F. Mahon, M. A. Naser, A. Velez, M. K. Whittlesey, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 18408-18416.
- [448] S. Burling, M. F. Mahon, R. E. Powell, M. K. Whittlesey, J. M. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13702-13703.
- [449] B. R. Galan, M. Pitak, M. Gembicky, J. B. Keister, S. T. Diver, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6822-6832.
- [450] B. R. Galan, M. Gembicky, P. M. Dominiak, J. B. Keister, S. T. Diver, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15702-15703.
- [451] A. Flores-Figueroa, T. Pape, K.-O. Feldmann, F. E. Hahn, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 324-326.
- [452] O. Kaufhold, A. Stasch, T. Pape, A. Hepp, P. G. Edwards, P. D. Newman, F. E. Hahn, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *131*, 306-317.
- [453] F. E. Hahn, V. Langenhahn, T. Lugger, T. Pape, D. Le Van, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3825-3829; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3759-3763.
- [454] D. Schmidt, J. H. J. Berthel, S. Pietsch, U. Radius, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9011-9015; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8881-8885.
- [455] M. Arrowsmith, M. S. Hill, G. Kociok-Kohn, D. J. MacDougall, M. F. Mahon, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2140-2142; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2098-2100.
- [456] S. M. I. Al-Rafia, R. McDonald, M. J. Ferguson, E. Rivard, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 13810-13820.
- [457] N. W. Mitzel, M. Hofmann, K. Angermaier, A. Schier, P. v. R. Schleyer, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4840-4845.
- [458] N. W. Mitzel, P. Bissinger, J. Riede, K. H. Dreihaeupl, H. Schmidbaur, *Organometallics* **1993**, *12*, 413-416.
- [459] K. W. Hellmann, L. H. Gade, O. Gevert, P. Steinert, J. W. Lauher, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4069-4078.

- [460] M. R. Mason, S. S. Phulpagar, M. S. Mashuta, J. F. Richardson, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3931-3933.
- [461] K. J. Iversen, D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 11035-11038.
- [462] N. Kuhn, T. Kratz, D. Bläser, R. Boese, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 245-250.
- [463] O. Hollóczki, L. Nyulászi, *Organometallics* **2009**, *28*, 4159-4164.
- [464] H. Cui, Y. Shao, X. Li, L. Kong, C. Cui, *Organometallics* **2009**, *28*, 5191-5195.
- [465] T. E. Müller, K. C. Hultsch, M. Yus, F. Foubelo, M. Tada, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3795-3892.
- [466] J. L. Klinkenberg, J. F. Hartwig, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 88-98; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 86-95.
- [467] M. Nobis, B. Drießen-Hölscher, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4105-4108; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3983-3985.
- [468] R. Severin, S. Doye, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1407-1420.
- [469] J. Hannedouche, E. Schulz, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 4972-4985.
- [470] K. K. Hii, *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 341-349.
- [471] Z. Huang, J. Zhou, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11458-11460.
- [472] K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1179-1191.
- [473] H. Braunschweig, M. Colling, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 1-51.
- [474] G. C. Fu, *Transition Metal-Catalyzed Hydroboration of Olefins*, Wiley-VCH, **2008**.
- [475] H. Braunschweig, P. Brenner, R. D. Dewhurst, F. Guethlein, J. O. C. Jimenez-Halla, K. Radacki, J. Wolf, L. Zöllner, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 8605-8609.
- [476] H. Braunschweig, C. Claes, F. Guethlein, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *706-707*, 144-145.
- [477] M. A. Huertos, A. S. Weller, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1881-1888.
- [478] T. J. Clark, K. Lee, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8634-8648.
- [479] J. F. Harrod, Y. Mu, E. Samuel, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1239-1245.
- [480] M. Kamitani, M. Itazaki, C. Tamiya, H. Nakazawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11932-11935.
- [481] L.-B. Han, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13698-13699.
- [482] I. V. Kourkine, S. V. Maslennikov, R. Ditchfield, D. S. Glueck, G. P. A. Yap, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6708-6716.

- [483] E. M. Pelczar, E. A. Nytko, M. A. Zhuravel, J. M. Smith, D. S. Glueck, R. Sommer, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, *Polyhedron* **2002**, *21*, 2409-2419.
- [484] M. Driess, J. Aust, K. Merz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2961-2964.
- [485] R. Waterman, *Dalton Trans.* **2009**, 18-26.
- [486] E. A. V. Ebsworth, R. O. Gould, R. A. Mayo, M. Walkinshaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 2831-2838.
- [487] P. G. Pringle, M. B. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1701-1702.
- [488] S. Greenberg, D. W. Stephan, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1482-1489.
- [489] S. Xin, H. G. Woo, J. F. Harrod, E. Samuel, A.-M. Lebuis, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5307-5313.
- [490] M. P. Shaver, M. D. Fryzuk, *Organometallics* **2005**, *24*, 1419-1427.
- [491] Y. Ohki, H. Suzuki, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3250-3252; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3120-3122.
- [492] M. Itazaki, Y. Nishihara, K. Osakada, *Organometallics* **2004**, *23*, 1610-1621.
- [493] C. A. Jaska, A. J. Lough, I. Manners, *Dalton Trans.* **2005**, 326-331.
- [494] A. Kondoh, H. Yorimitsu, K. Oshima, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4099-4104.
- [495] T. L. Breen, D. W. Stephan, *Organometallics* **1996**, *15*, 4509-4514.
- [496] N. Etkin, A. J. Hoskin, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11420-11424.
- [497] J. D. Masuda, A. J. Hoskin, T. W. Graham, C. Beddie, M. C. Fermin, N. Etkin, D. W. Stephan, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8696-8707.
- [498] J. Ho, D. W. Stephan, *Organometallics* **1991**, *10*, 3001-3003.
- [499] Z. Hou, T. L. Breen, D. W. Stephan, *Organometallics* **1993**, *12*, 3158-3167.
- [500] J. Ho, R. Rousseau, D. W. Stephan, *Organometallics* **1994**, *13*, 1918-1926.
- [501] Z. Hou, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10088-10089.
- [502] J. Ho, T. L. Breen, A. Ozarowski, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 865-870.
- [503] M. C. Fermin, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12645-12646.
- [504] D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 322-338; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 314-329.
- [505] R. Waterman, *Organometallics* **2007**, *26*, 2492-2494.
- [506] R. Waterman, *Curr. Org. Chem.* **2008**, *12*, 1322-1339.
- [507] S. N. MacMillan, J. M. Tanski, R. Waterman, *Chem. Commun.* **2007**, 4172-4174.
- [508] M. B. Ghebreab, D. K. Newsham, R. Waterman, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 7683-7685.

- [509] A. J. Roering, S. E. Leshinski, S. M. Chan, T. Shalumova, S. N. MacMillan, J. M. Tanski, R. Waterman, *Organometallics* **2010**, *29*, 2557-2565.
- [510] R. Waterman, *Curr. Org. Chem.* **2012**, *10*, 1313-1331.
- [511] A. J. Roering, L. T. Elrod, J. K. Pagano, S. L. Guillot, S. M. Chan, J. M. Tanski, R. Waterman, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 1159-1167.
- [512] M. B. Ghebreab, T. Shalumova, J. M. Tanski, R. Waterman, *Polyhedron* **2010**, *29*, 42-45.
- [513] A. J. Roering, S. N. MacMillan, J. M. Tanski, R. Waterman, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6855-6857.
- [514] V. P. W. Böhm, M. Brookhart, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4832-4834; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4694-4696.
- [515] I. V. Kourkine, M. D. Sargent, D. S. Glueck, *Organometallics* **1998**, *17*, 125-127.
- [516] D. K. Wicht, I. V. Kourkine, B. M. Lew, J. M. Nthenge, D. S. Glueck, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5039-5040.
- [517] R. Melenkivitz, D. J. Mindiola, G. L. Hillhouse, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3846-3847.
- [518] V. M. Iluc, G. L. Hillhouse, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15148-15150.
- [519] H. Schäfer, D. Binder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *546*, 55-78.
- [520] H. Schäfer, D. Binder, B. Deppisch, G. Mattern, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *546*, 79-98.
- [521] O. Schmitz-DuMont, G. Uecker, W. Schaal, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *370*, 67-79.
- [522] K. Issleib, H.-O. Fröhlich, E. Wenschuh, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 2742-2746.
- [523] R. A. Jones, A. L. Stuart, J. L. Atwood, W. E. Hunter, R. D. Rogers, *Organometallics* **1982**, *1*, 1721-1723.
- [524] R. A. Jones, A. L. Stuart, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Organometallics* **1983**, *2*, 874-878.
- [525] H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **1979**, *34 b*, 1358-1361.
- [526] R. Giannandrea, P. Mastroilli, C. Francesco Nobile, U. Englert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1355-1358.
- [527] D. Fenske, J. Magull, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *594*, 29-35.
- [528] D. Fenske, R. Basoglu, J. Hachgenei, F. Rogel, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 160-162; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 160-162.

- [529] D. Fenske, J. Hachgenei, F. Rogel, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 959-960; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 982-983.
- [530] G. Frenking, K. Wichmann, N. Fröhlich, C. Loschen, M. Lein, J. Frunzke, V. M. Rayón, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *238–239*, 55-82.
- [531] A. Krapp, F. M. Bickelhaupt, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 9196-9216.
- [532] J. Langer, H. Görls, G. Gillies, D. Walther, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2719-2726.
- [533] M. Krieger, R. O. Gould, K. Harms, A. Greiner, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 747-754.
- [534] M. B. Hursthouse, K. J. Izod, M. Motevalli, P. Thornton, *Polyhedron* **1994**, *13*, 151-153.
- [535] J. Chatt, P. B. Hitchcock, A. Pidcock, C. P. Warrens, K. R. Dixon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2237-2244.
- [536] S. Gomez-Ruiz, E. Hey-Hawkins, *Dalton Trans.* **2007**, 5678-5683.
- [537] Y. Amatatsu, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 8824-8828.
- [538] J. Chatt, P. B. Hitchcock, A. Pidcock, C. P. Warrens, K. R. Dixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 932-933.
- [539] P. S. Elmes, M. L. Scudder, B. O. West, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *122*, 281-288.
- [540] B. Deppisch, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *490*, 129-135.
- [541] H. Schäfer, D. Binder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *560*, 65-79.
- [542] H. Schäfer, D. Binder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *557*, 45-58.
- [543] D. Fenske, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 600-602; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 635-637.
- [544] H. Schäfer, D. Binder, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 523-525; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 522-524.
- [545] S. Kurz, E. Hey-Hawkins, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 203-207.
- [546] S. Gómez-Ruiz, S. Zahn, B. Kirchner, W. Böhlmann, E. Hey-Hawkins, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8980-8985.
- [547] A. M. Caminade, J. P. Majoral, R. Mathieu, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 575-612.
- [548] A. H. Cowley, J. E. Kilduff, J. G. Lasch, N. C. Norman, M. Pakulski, F. Ando, T. C. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7751-7752.
- [549] J. Borm, L. Zsolnai, G. Huttner, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 1018-1018; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, *22*, 977-978.

- [550] H. Lang, O. Orama, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *291*, 293-309.
- [551] G. Huttner, J. Borm, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *304*, 309-321.
- [552] R. A. Barlett, H. V. R. Dias, K. M. Flynn, H. Hope, B. D. Murray, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5693-5698.
- [553] R. A. Barlett, H. V. R. Dias, K. M. Flynn, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5699-5703.
- [554] R. A. Bartlett, H. V. R. Dias, P. P. Power, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *362*, 87-94.
- [555] M. Yoshifuji, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1109-1111.
- [556] M. Yoshifuji, T. Hashida, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Horiuchi, T. Higuchi, K. Ito, S. Nagase, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 230-231; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 211-212.
- [557] L. Weber, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1839-1906.
- [558] A. H. Cowley, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 386-392.
- [559] T. Baumgartner, R. Réau, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4681-4727.
- [560] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4587-4589.
- [561] C. N. Smit, T. A. van der Knaap, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 2031-2034.
- [562] M. Yoshifuji, K. Shibayama, N. Inamoto, T. Matsushita, K. Nishimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2495-2497.
- [563] C. Couret, J. Escudie, H. Ranaivonjatovo, J. Satgé, *Organometallics* **1986**, *5*, 113-117.
- [564] A. H. Cowley, A. Decken, N. C. Norman, C. Krüger, F. Lutz, H. Jacobsen, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3389-3390.
- [565] S. Shah, T. Concolino, A. L. Rheingold, J. D. Protasiewicz, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3860-3867.
- [566] R. C. Smith, T. Ren, J. D. Protasiewicz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2779-2783.
- [567] R. C. Smith, E. Urnezis, K.-C. Lam, A. L. Rheingold, J. D. Protasiewicz, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5296-5299.
- [568] T. Sasamori, N. Takeda, N. Tokitoh, *J. Phys. Org. Chem.* **2003**, *16*, 450-462.
- [569] B. Buster, A. A. Diaz, T. Graham, R. Khan, M. A. Khan, D. R. Powell, R. J. Wehmschulte, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 3465-3474.

- [570] H. Braunschweig, I. Fernández, G. Frenking, T. Kupfer, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1977-1980; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1951-1954.
- [571] J. Köhler, S. Lindenmeier, I. Fischer, H. Braunschweig, T. Kupfer, D. Gamon, C.-W. Chiu, *J. Raman Spectrosc.* **2010**, *41*, 636-641.
- [572] C.-W. So, D. Watanabe, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, *Organometallics* **2008**, *27*, 3496-3501.
- [573] M. Yoshifuji, K. Shibayama, T. Hashida, K. Toyota, T. Niitsu, I. Matsuda, T. Sato, N. Inamoto, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *311*, C63-C67.
- [574] N. A. Piro, J. S. Figueroa, J. T. McKellar, C. C. Cummins, *Science* **2006**, *313*, 1276-1279.
- [575] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, A. Damme, K. Ferkinghoff, K. Kraft, K. Radacki, J. Wahler, *Organometallics* **2011**, *30*, 3210-3216.
- [576] B. Zarzycki, T. Zell, D. Schmidt, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2051-2058.
- [577] F. R. Hartley (Ed.), *The Chemistry of Organophosphorous Compounds, Vol. 1*, John Wiley & Sons, Chichester, UK, **1990**.
- [578] D. Marcel, R. Engel (Ed.), *Handbook of Organophosphorous Chemistry*, New York, USA, **1992**.
- [579] D. W. Allen, J. C. Tebby (Ed.), *Organophosphorus Chemistry, Vol. 35*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, USA, **2006**.
- [580] D. H. Valentine Jr., J. H. Hillhouse, *Synthesis* **2003**, 317-334.
- [581] J. L. Methot, W. R. Roush, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1035-1050.
- [582] N. K. Gusarova, S. N. Arbuzova, B. A. Trofimov, *Pure Appl. Chem.* **2012**, *84*, 439-459.
- [583] P.-C. Nam, M. T. Nguyen, A. K. Chandra, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 11362-11368.
- [584] D. Mimeau, O. Delacroix, A.-C. Gaumont, *Chem. Commun.* **2003**, 2928-2929.
- [585] B. Join, J.-F. Lohier, O. Delacroix, A.-C. Gaumont, *Synthesis* **2008**, *19*, 3121-3125.
- [586] M. C. Hoff, P. Hill, *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 356-359.
- [587] A. Perrier, V. Comte, C. Moïse, P. Richard, P. Le Gendre, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 1562-1568.
- [588] F. Alonso, I. P. Beletskaya, M. Yus, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3079-3160.
- [589] M. Tanaka, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *232*, 25-54.
- [590] D. S. Glueck, *Dalton Trans.* **2008**, 5276-5286.
- [591] D. S. Glueck, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7108-7117.

- [592] L. Routaboul, F. Toulgoat, J. Gatignol, J.-F. Lohier, B. Norah, O. Delacroix, C. Alayrac, M. Taillefer, A.-C. Gaumont, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 8760-8764.
- [593] A. C. Behrle, J. A. R. Schmidt, *Organometallics* **2012**, *32*, 1141-1149.
- [594] Y.-R. Chen, W.-L. Duan, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 5824-5826.
- [595] Y. Huang, R. J. Chew, Y. Li, S. A. Pullarkat, P.-H. Leung, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 5862-5865.
- [596] T. M. A. Al-Shboul, H. Görls, M. Westerhausen, *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 1419-1421.
- [597] A. D. Sadow, A. Togni, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17012-17024.
- [598] F. Jerome, F. Monnier, H. Lawicka, S. Derien, P. H. Dixneuf, *Chem. Commun.* **2003**, 696-697.
- [599] A. Leyva-Pérez, J. A. Vidal-Moya, J. R. Cabrero-Antonino, S. S. Al-Deyab, S. I. Al-Resayes, A. Corma, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 362-367.
- [600] M. A. Kazankova, I. V. Efimova, A. N. Kochetkov, V. V. Afanas'ev, I. P. Beletskaya, P. H. Dixneuf, *Synlett* **2001**, *4*, 497-500.
- [601] M. O. Shulyupin, M. A. Kazankova, I. P. Beletskaya, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 761-763.
- [602] L. Maier, G. M. Kosolapoff, *Organic Phosphorus Compounds, Vol. 1*, Wiley-Interscience, New York, USA, **1972**.
- [603] M. Hayashi, Y. Matsuura, Y. Watanabe, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 9248-9251.
- [604] K. Takaki, G. Koshiji, K. Komeyama, M. Takeda, T. Shishido, A. Kitani, K. Takehira, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 6554-6565.
- [605] H. Hu, C. Cui, *Organometallics* **2012**, *31*, 1208-1211.
- [606] T. Miyaji, Z. Xi, M. Ogasawara, K. Nakajima, T. Takahashi, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 8737-8740.
- [607] S. Kurz, H. Oesen, J. Sieler, E. Hey-Hawkins, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **1996**, *117*, 189-196.
- [608] J. M. Lynam, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 843-845; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 831-833.
- [609] P. P. Power, *Nature* **2010**, *463*, 171-177.
- [610] E. Lee, D. V. Yandulov, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 4095-4103.
- [611] A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, J. C. Calabrese, *Chem. Lett.* **1997**, 143-144.
- [612] A. J. Arduengo, J. C. Calabrese, A. H. Cowley, H. V. R. Dias, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, B. Riegel, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2151-2158.

- [613] O. Back, M. Henry-Ellinger, C. D. Martin, D. Martin, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3011-3015; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2939-2943.
- [614] J. J. Daly, *J. Chem. Soc.* **1964**, 6147-6166.
- [615] J. J. Daly, *J. Chem. Soc.* **1965**, 4789-4799.
- [616] S. Gómez-Ruiz, R. Frank, B. Gallego, S. Zahn, B. Kirchner, E. Hey-Hawkins, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 739-747.
- [617] A. S. Ionkin, W. J. Marshall, *Heteroat. Chem.* **2002**, *13*, 662-666.
- [618] R. Schmutzler, L. Heuer, D. Schomburg, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **1993**, *83*, 149-156.
- [619] C. L. L. Chai, W. L. F. Armaregon, *Purification of Laboratory Chemicals*, 6. Aufl., Butterworth Heinemann, Oxford, England, **2009**.
- [620] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. C. d. Menezes, R. Goodfellow, P. Ggranger, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 1795-1818.
- [621] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512-7515.
- [622] 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.
- [623] R. K. Harris, *Can. J. Chem.* **1964**, 2275-2281.
- [624] R. K. Harris, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 701-702.
- [625] T. Schaub, U. Radius, A. Brucks, M. P. Choules, M. T. Olsen, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Synth.* **2011**, *35*, 78-83.
- [626] A. A. Gridnev, I. M. Mihaltseva, *Synth. Commun.* **1994**, *24*, 1547-1555.
- [627] L. Jafarpour, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *606*, 49-54.
- [628] X. Bantreil, S. P. Nolan, *Nat. Protocols* **2011**, *6*, 69-77.
- [629] A. J. Arduengo, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523-14534.
- [630] J. W. Wielandt, D. Ruckerbauer, T. Zell, U. Radius, *Inorg. Synth.* **2010**, *35*, 120-125.
- [631] R. A. Schunn, S. D. Ittel, M. A. Cushing, R. Baker, R. J. Gilbert, D. P. Madden, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 94-98.
- [632] J. A. Stafford, J. E. McMurry, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 2531-2534.
- [633] J. L. Speier, R. E. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 6395-6396.
- [634] J. P. Banovetz, H. Suzuki, R. M. Waymouth, *Organometallics* **1993**, *12*, 4700-4703.
- [635] H. Gilman, D. H. Miles, *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 326-328.

- [636] G. M. Sheldrick, ShelXTL-97, Program for Solution of Crystal Structures, Universität Göttingen, Göttingen, Deutschland, **1997**.
- [637] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112-122.
- [638] P. Debye, *Ann. Phys.* **1914**, *43*, 49-95.
- [639] I. Waller, *Ann. Phys.* **1927**, *83*, 153-183.

