

JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT  
WÜRZBURG



---

*Sterische und elektronische  
Stabilisierung niedervalenter  
Übergangsmetallverbindungen durch  
N-heterocyclische Carbene*

---

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

vorgelegt von  
**Florian Hering**  
aus München

Würzburg 2014



Eingereicht am:

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

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

der Dissertation.

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

des öffentlichen Promotionskolloquiums.

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums:



Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Juni 2010 bis Oktober 2014 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter Anleitung von Prof. Dr. Udo Radius durchgeführt.



*Meiner Familie gewidmet*





## INHALTSVERZEICHNIS

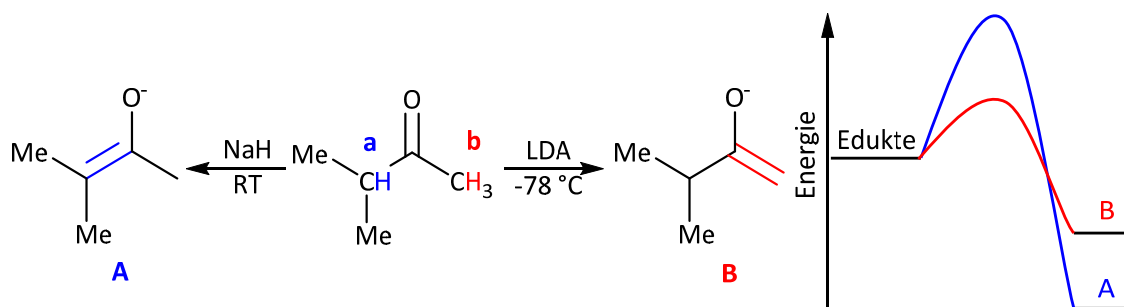
<b>1.</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
1.1.	Sperrige Liganden in der Metall- und Elementorganischen Chemie .....	1
1.2.	Modelle zur Quantifizierung sterischen Anspruchs .....	5
1.3.	Sterisch sehr anspruchsvolle NHC-Liganden .....	7
1.4.	Niedervalente Verbindungen des nullwertigen Platins .....	10
1.5.	Bindungssituation in NHC-stabilisierten Übergangsmetallkomplexen .....	12
<b>2.</b>	<b>Aufgabenstellung .....</b>	<b>15</b>
<b>3.</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>17</b>
3.1.	Pr* – ein flexibler sperriger Substituent .....	17
3.1.1	<i>Pr*-substituierte Amine, Diazabutadiene und N-heterocyclische Carbene ...</i>	<i>17</i>
3.1.2	<i>Pr*-substituierte Imidokomplexe d-elektronenarmer Übergangsmetalle .....</i>	<i>33</i>
3.1.3	<i>Pr*-stabilisierte Diazabutadienkomplexe .....</i>	<i>47</i>
3.1.4	<i>IPr*-stabilisierte Übergangsmetallkomplexe .....</i>	<i>67</i>
3.2.	Synthese und Charakterisierung der metallbasischen 14-Elektronenkomplexe [Pd(I <sup>i</sup> Pr) <sub>2</sub> ] und [Pt(I <sup>i</sup> Pr) <sub>2</sub> ] .....	75
3.3.	[Pt(I <sup>i</sup> Pr) <sub>2</sub> ] und [Pd(I <sup>i</sup> Pr) <sub>2</sub> ] in der Element–Element-Bindungsaktivierung .....	107
3.3.1	<i>Reaktivität gegenüber klassischen organischen und anorganischen Substraten .....</i>	<i>109</i>
3.3.2	<i>Si–H-Bindungsaktivierung an Organosilanen .....</i>	<i>145</i>
3.3.3	<i>P–H-Bindungsaktivierung an Phenylphosphanen .....</i>	<i>155</i>
3.3.4	<i>Reaktivität von Komplexen des Typs [M(I<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>] gegenüber fluorierten Aromaten .....</i>	<i>171</i>
<b>4.</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>195</b>
4.1.	Allgemeine Anmerkungen .....	195
4.2.	Darstellung der Ausgangsverbindungen .....	198
4.2.1	<i>Ligandsynthesen und Reagenzien .....</i>	<i>198</i>
4.2.2	<i>Übergangsmetallkomplexe .....</i>	<i>209</i>
4.3.	Experimente zu Pr*-substituierten Koordinationsverbindungen .....	212
4.3.1	<i>Darstellung Pr*-substituierter Imidoverbindungen .....</i>	<i>213</i>

4.3.2	<i>Darstellung Pr*DAB-stabilsierter Koordinationsverbindungen.....</i>	216
4.3.3	<i>Darstellung IPr*-stabilsierter Übergangsmetallkomplexe.....</i>	226
4.4.	Darstellung I'Pr-stabilsierter Verbindungen des Platins und Palladiums.....	228
4.5.	Reaktivitätsuntersuchungen an [Pt(I'Pr) <sub>2</sub> ] und [Pd(I'Pr) <sub>2</sub> ] .....	237
4.5.1	<i>Umsetzungen von [Pt(I'Pr)<sub>2</sub>] mit klassischen organischen und anorganischen Reagenzien .....</i>	237
4.5.2	<i>Untersuchungen zur Reaktivität von [Pt(I'Pr)<sub>2</sub>] gegenüber Hydrosilanen....</i>	247
4.5.3	<i>Untersuchungen zur Reaktivität von [Pt(I'Pr)<sub>2</sub>] und [Pd(I'Pr)<sub>2</sub>] gegenüber Hydrophosphanen .....</i>	252
4.5.4	<i>Untersuchungen zur Reaktivität von [Pt(I'Pr)<sub>2</sub>] und [Pd(I'Pr)<sub>2</sub>] gegenüber Fluoraromaten .....</i>	260
<b>5.</b>	<b>Kristallographischer Teil .....</b>	<b>266</b>
5.1.	Allgemeine Bemerkungen .....	266
5.2.	Einkristallstrukturanalysen.....	267
5.3.	Kristallographische Daten .....	269
<b>6.</b>	<b>Informationen zu den quantenmechanischen Berechnungen .....</b>	<b>305</b>
6.1.	Allgemeine Angaben .....	305
6.2.	Tabellarische Übersicht berechneter Energien.....	306
6.3.	Thermodynamische Abschätzungen .....	309
<b>7.</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>311</b>
<b>8.</b>	<b>Summary .....</b>	<b>319</b>
<b>9.</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>327</b>
9.1.	Abkürzungsverzeichnis.....	327
9.2.	Liste nummerierter Verbindungen .....	331
<b>10.</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>333</b>
<b>11.</b>	<b>Danksagung .....</b>	<b>363</b>

## 1. EINLEITUNG

### 1.1. Sperrige Liganden in der Metall- und Elementorganischen Chemie

Das Konzept der sterischen Hinderung ist in der organischen Chemie bereits seit über einem Jahrhundert weit verbreitet. Der Begriff wurde erstmals 1894 von Victor Meyer geprägt, welcher beobachtete, dass manche Reaktionen deutlich langsamer ablaufen, wenn sich das reaktive Zentrum in der Nähe raumfordernder Gruppen befindet.<sup>[1]</sup> Die sterische Abschirmung reaktiver Positionen kann beispielsweise genutzt werden, um thermodynamisch eigentlich benachteiligte Reaktionsprodukte zu erhalten. Eines der wohl bekanntesten Anwendungsbeispiele dieses Konzeptes ist die Deprotonierung der Kohlenstoffatome unsymmetrischer Ketone in  $\alpha$ -Position zur Carbonylfunktion. Wie in Schema 1.1 am Beispiel von Methyl-*iso*-propylketon gezeigt,<sup>[2]</sup> würde die Deprotonierung an Position **a** zur stabileren, da höher substituierten, C=C-Doppelbindung führen und somit zum thermodynamisch günstigeren Produkt **A**.



Schema 1.1: Regioselektive Deprotonierung von Methyl-*iso*-propylketon. Thermodynamische Reaktionskontrolle führt zum Enolat **A**, kinetische zu **B**.

Wird diese Reaktion allerdings mit sperrigen Basen wie LDA (Lithiumdi-*iso*-propylamid) durchgeführt, entsteht dagegen Produkt **B**. Dieses ist zwar aus thermodynamischer Sicht benachteiligt, der Angriff der Base geschieht aber an Position **b** deutlich schneller, da die Wasserstoffatome hier wesentlich weniger Abschirmung bieten als die Methylgruppen an Position **a**. Der Übergangszustand, welcher eine räumliche Nähe zwischen Proton und Base erfordert, ist in diesem Fall energetisch günstiger und Produkt **B** ist aus reaktionskinetischer Sicht bevorzugt. Die Produktverteilung kann also durch Wahl der

Base und der Temperatur gesteuert werden. Dies wird als „*product development control*“ bezeichnet.

Abseits der klassischen organischen Chemie findet das Konzept der sterischen Abschirmung eine leicht abgewandelte Anwendung. So sind sperrige Substituenten in der Metall- und Elementorganik meist der Schlüssel zur Darstellung thermodynamisch instabiler Verbindungen, wie Mehrfachbindungen zwischen Elementen außerhalb der zweiten Periode. Zu diesem Zweck wurden neben den konventionellen sperrigen Substituenten wie *tert*-Butyl, Mesityl, Trimethylsilyl, Adamantyl und Neopentyl zahlreiche sterisch noch wesentlich überfrachteterer Vertreter entwickelt von denen einige in Abb. 1.1 aufgeführt sind.

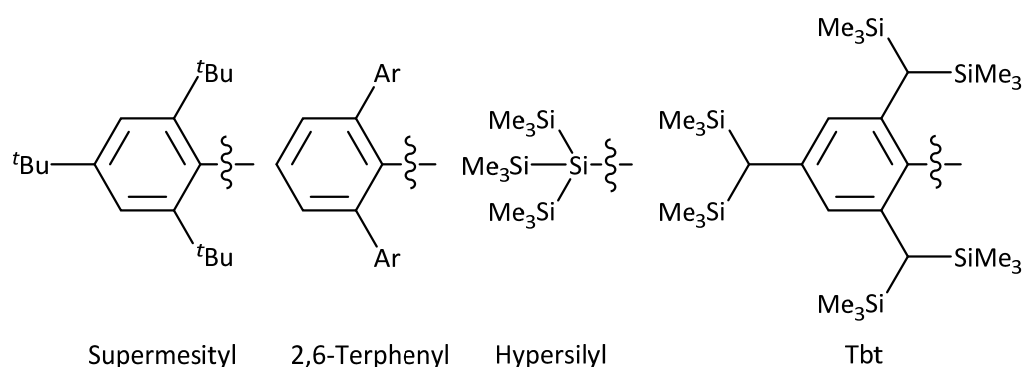


Abb. 1.1: Einige Beispiele sterisch stark überfrachteter Organosubstituenten. Von links nach rechts: Supermesityl, 2,6-Terphenyl, Hypersilyl<sup>[3]</sup> und Tbt (2,4,6-tris(bis(trimethylsilyl)methyl)phenyl).<sup>[4]</sup>

So gelang es Yoshifuji Anfang der 1980er Jahre durch den Einsatz des Supermesitylsubstituenten eine Phosphor–Phosphor-Doppelbindung zu stabilisieren (links in Abb. 1.2).<sup>[5]</sup> Die sperrigen organischen Reste unterdrücken dabei die thermodynamisch bevorzugte Oligomerisierung. Auch die Verbindung mit der bisher höchsten Bindungsordnung zwischen zwei Elementatomen ist durch sperrige Arylsubstituenten abgeschirmt. Power und Mitarbeiter konnten so im vergangenen Jahrzehnt eine Fünffachbindung zwischen zwei Chrom(I)-Zentren verwirklichen (rechts in Abb. 1.2).<sup>[6]</sup> Allerdings zeigten theoretische Studien, dass an dieser Bindung zwar fünf verschiedene Orbitalwechselwirkungen beteiligt sind, die Bindung aber eher als eine Vierfachbindung mit einer zusätzlichen antiferromagnetischen Kopplung zweier an den

Chromzentren lokalisierter Elektronen beschrieben werden kann. Dieses Bindungsmodell wurde zuvor bereits anhand des ligandenfreien hypothetischen Dimers  $\text{Cr}_2$  vorgestellt.<sup>[7]</sup>

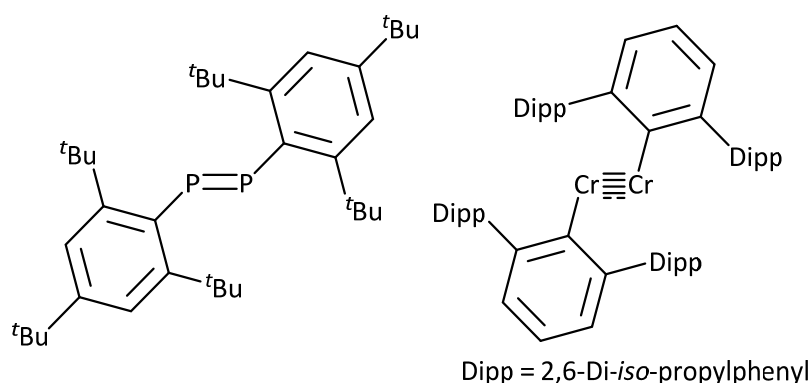


Abb. 1.2: Durch sperrige Substituenten stabilisierte Mehrfachbindungssysteme: Ein Diphosphen nach Yoshifuji (links),<sup>[5]</sup> und eine Chrom–Chrom-Fünffachbindung von Power (rechts).<sup>[6a]</sup>

In den bisher aufgeführten Beispielen ist der entsprechende sperrige Rest jeweils direkt an die zu stabilisierende Einheit gebunden. Gerade in der Chemie der Übergangsmetalle hat es sich jedoch bewährt stattdessen konventionelle Ligandentypen durch solche Substituenten sterisch zu überfrachten. So wurden diese bereits erfolgreich in zahlreiche Ligandentypen wie Phosphane,<sup>[8]</sup> Cyclopentadienyle,<sup>[9]</sup> Diazabutadiene,<sup>[10]</sup> Isocyanide,<sup>[11]</sup> oder  $N,N'$ -disubstituierte Amidinate<sup>[12]</sup> eingeführt. Einige dieser Liganden sind in Abb. 1.3 dargestellt.

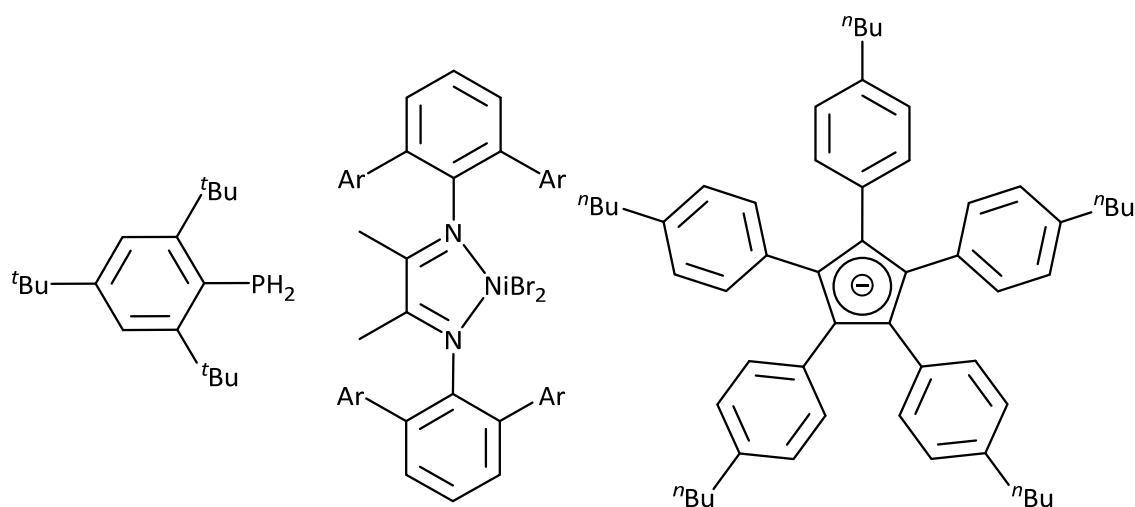


Abb. 1.3: Typische extrem sperrige Liganden: Supermesitylphosphan (links)<sup>[8a]</sup>,  $N,N'$ -Bis-ortho-terphenyldiazabutadiene (als Nickelkomplexe, Mitte)<sup>[10a]</sup> und  $\text{Cp}^{\text{BIG}}$  (rechts).<sup>[9a, 9b, 9e, 9f]</sup>

Nachdem sich bereits 1895 Nef die Isolierung eines freien Carbens zum Ziel gesetzt hat,<sup>[13]</sup> wuchs spätestens seit der Entdeckung an Übergangsmetallen stabilisierter *N*-heterocyclischer Carbene (NHCs) durch Wanzlick<sup>[14]</sup> und Öfele<sup>[15]</sup> im Jahre 1968 und den Folgearbeiten von Lappert<sup>[16]</sup> das allgemeine Interesse an dieser Substanzklasse. Die Isolierung eines freien NHCs in Substanz durch Arduengo<sup>[17]</sup> im Jahre 1991 und der erstmalige Einsatz eines NHCs als Ligand in der Übergangsmetallkatalyse durch Herrmann<sup>[18]</sup> rückten sie nochmals stärker in den Fokus der Forschung.<sup>[19]</sup> Nachdem *N*-heterocyclische Carbene jedoch lange Zeit lediglich als bestenfalls gleichwertiger Ersatz zu tertiären Phosphanen betrachtet wurden, gibt es mittlerweile deutliche Anhaltspunkte, dass Übergangsmetall-NHC-Katalysatoren ihre Phosphan-Pendants sowohl in ihrer Aktivität als auch in ihren Anwendungsmöglichkeiten übertreffen.<sup>[20]</sup> Das bekannteste Beispiel hierfür ist der Übergang der Grubbs-Katalysatoren zur Olefinmetathese<sup>[21]</sup> von der ersten<sup>[22]</sup> auf die zweite Generation<sup>[23]</sup> durch den Austausch eines Phosphan- durch einen NHC-Liganden. Die Arbeiten auf diesem Gebiet wurden 2005 mit dem Nobelpreis der Chemie<sup>[24]</sup> an Yves Chauvin,<sup>[25]</sup> Robert Grubbs<sup>[26]</sup> und Richard Schrock<sup>[27]</sup> honoriert. Der sterische Anspruch *N*-heterocyclischer Carbene lässt sich vor allem durch die Substituenten an den Atomen in  $\alpha$ -Position zum Carbenkohlenstoffatom beeinflussen. Obwohl das erste isolierte NHC 1,3-Diadamantylimidazolin-2-yliden (IAd) bereits sehr sperrige Reste beinhaltet, ist es bis heute nicht sonderlich weit verbreitet. In den darauf folgenden Jahren wurden zahlreiche weitere auf Imidazol basierende NHCs mit sperrigen (<sup>t</sup>Bu,<sup>[28]</sup> IMes<sup>[29]</sup>) aber auch mit sterisch wenig anspruchsvollen Substituenten (IMe,<sup>[29]</sup> <sup>i</sup>Pr<sup>[30]</sup>) erfolgreich dargestellt (Abb. 1.4). Als bis heute gängigstes sperriges NHC muss aber das von Nolan<sup>[31]</sup> und Arduengo<sup>[19a]</sup> unabhängig voneinander vorgestellte 1,3-Bis(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-imidazolin-2-yliden (IPr) angesehen werden. Dieses verbindet hohen sterischen Anspruch mit großer Stabilität und zeichnet sich zudem durch eine vergleichbar einfache Synthese und ausgezeichnete NMR-Sonden aus.

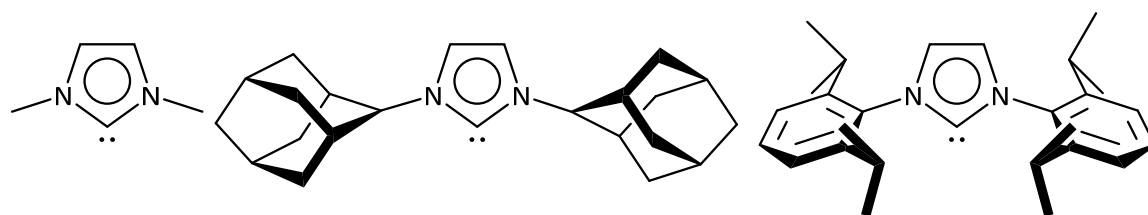
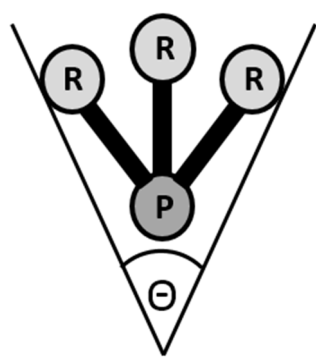


Abb. 1.4: Einige Imidazolin-2-ylidene. IMe (links), IAd (Mitte) und IPr (rechts).

## 1.2. Modelle zur Quantifizierung sterischen Anspruchs

Der erste Beweis für den Einfluss sterischer Effekte in organometallischen Reaktionen wurde 1966 von Basolo und Schuster-Woldan erbracht, die die Geschwindigkeit der Austauschreaktion eines Carbonylliganden in  $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$  und  $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})]$  durch phosphorbasierte Donormoleküle quantitativ untersuchten.<sup>[32]</sup> Sie fanden heraus, dass die Geschwindigkeitskonstante hier linear logarithmisch von der Basizität des jeweiligen Donors abhängt. Das sperrigste untersuchte Phosphan  $\text{PCy}_3$  war jedoch wesentlich weniger aktiv, als es aufgrund seiner Basizität zu erwarten gewesen wäre – eine Tatsache, die sie auf dessen sterischen Einfluss zurückführten.<sup>[33]</sup>

Das bis heute gängigste Modell zur Quantifizierung des sterischen Anspruchs von Liganden, speziell tertiärer Phosphane, in der Metallorganik wurde in den 1970er Jahren von Tolman entwickelt.<sup>[34]</sup> Demnach wird das jeweilige Phosphan nach dem Kegelwinkel  $\Theta$ , welchen dessen Substituenten aufspannen, klassifiziert (Abb. 1.5). Während dieser anfänglich noch durch simples Ausmessen möglichst wirklichkeitsgetreuer plastischer Modelle bestimmt wurde, dienen hierzu heutzutage hauptsächlich Daten aus Einkristallstrukturanalysen.<sup>[35]</sup>



Ligand	$\Theta$ [°]
$\text{PH}_3$	87
$\text{PMe}_3$	118
$\text{P}^i\text{Pr}_3$	160
$\text{P}^t\text{Bu}_3$	182
$\text{PPh}_3$	143
$\text{PMes}_3$	212
$\text{PCy}_3$	170
$\text{P(OPh)}_3$	128

Abb. 1.5: Schematische Darstellung des Kegelwinkels  $\Theta$  nach Tolman<sup>[34]</sup> und dessen Werte für einige tertiäre Phosphane.<sup>[36]</sup>

Dieses Modell besticht zwar durch seine Einfachheit, hat aber doch einige Schwächen. So gilt es streng nur für symmetrische tertiäre Phosphane, kann jedoch durch einige

Modifikationen auf unsymmetrische Phosphane, Amine, Cyclopentadienyle und andere kegelförmige Liganden erweitert werden. Zudem werden weder Konformationsänderungen noch Wechselwirkungen innerhalb der Ligandensphäre berücksichtigt. Für eine detailliertere Übersicht sei an dieser Stelle auf die Übersichtsartikel von Tolman selbst,<sup>[37]</sup> Brown<sup>[36]</sup> und Poë<sup>[33]</sup> verwiesen.

Für *N*-heterocyclische Carbene ist Tolmans Modell dagegen völlig ungeeignet, da diese eher durch eine Schirm- als eine Kegelstruktur beschrieben werden können. Aus diesem Grund wurde von Cavallo und Nolan ein wesentlich allgemeineres Modell zur Quantifizierung des sterischen Anspruchs von Liganden entwickelt.<sup>[38]</sup> Dieses führt die Größe des verdeckten Volumens („buried volume“, % $V_{Bur}$ ) ein, welche dem vom Liganden verdeckten Volumen einer Kugel mit einem bestimmten Radius um das Zentralatom entspricht. Der Charme dieses Modells besteht darin, dass es auf ein breites Spektrum ein- sowie mehrzähliger Liganden anwendbar ist und bei Festlegung des Kugelradius  $r$  und des Abstandes  $d$  des Liganden von der Kugelmitte dessen sterischer Anspruch mit nur einem einzigen leicht zu ermittelnden Parameter quantifiziert werden kann. Als Kugelradius hat sich  $r = 3.5 \text{ \AA}$  als Abstand  $d = 2.0 \text{ \AA}$  für *N*-heterocyclische Carbene als eine sinnvolle Wahl erwiesen.<sup>[19]</sup>

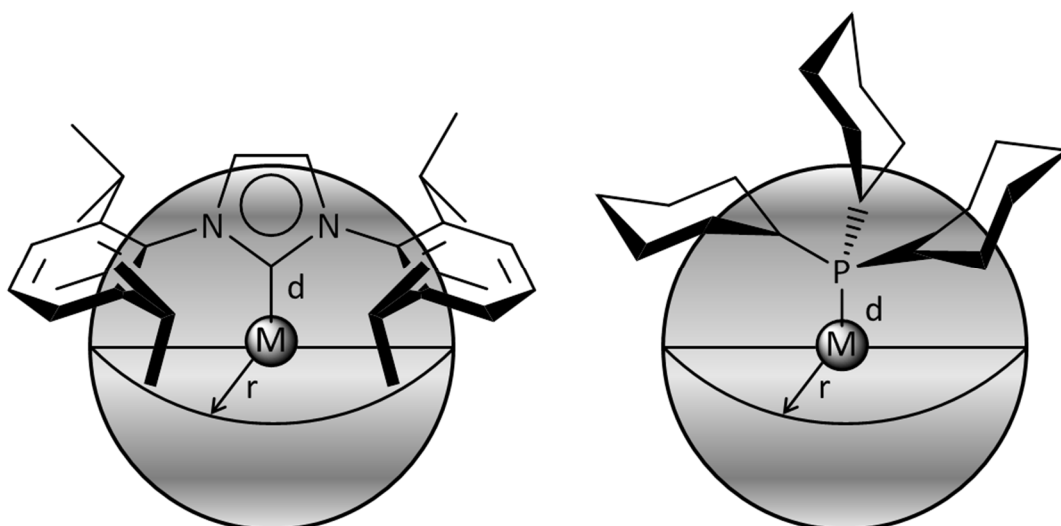


Abb. 1.6: Konzept des verdeckten Volumens (% $V_{Bur}$ ) anhand eines NHCs (IPr) und eines Phosphans (PCy<sub>3</sub>).

Nolan und Clavier haben in einer sehr umfangreichen Studie das verdeckte Volumen zahlreicher Carben- und Phosphanliganden in Verbindungen der Münzmetalle, speziell in



Gold(I)-Komplexen des Typs  $[\text{AuLCl}]$  ( $L = \text{Ligand}$ , Tabelle 1.1), berechnet und vergleichend aufgeführt.<sup>[39]</sup> Diese Komplexe sind für eine solche Untersuchung besonders geeignet, da sie eine sehr niedrige Koordinationszahl aufweisen und Verbindungen dieser Art mit einer enormen Vielzahl verschiedener Liganden der Literatur bekannt sind. Ferner konnten die Autoren zeigen, dass das jeweilige Gegenion (meist Chlorid) nur einen sehr geringen Einfluss auf das verdeckte Volumen hat.

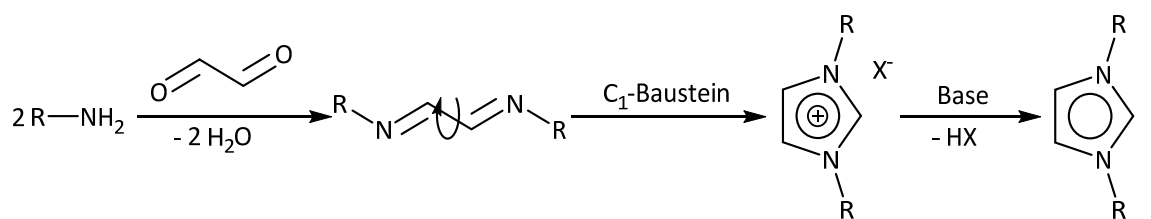
Ligand	$\%V_{\text{Bur}} [\%]$	Ligand	$\%V_{\text{Bur}} [\%]$
<i>IMe</i>	26.3	<i>PMe<sub>3</sub></i>	27.3
<i>i<sup>i</sup>Pr</i>	27.4	<i>P<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub></i>	39.1
<i>i<sup>t</sup>Bu<sup>a</sup></i>	36.0	<i>P<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub></i>	43.9
<i>IPr</i>	44.5	<i>PPh<sub>3</sub></i>	34.8
<i>SIPr</i>	47.0	<i>PMes<sub>3</sub></i>	50.5
<i>IMes</i>	36.5	<i>PCy<sub>3</sub></i>	38.8
<i>IAd</i>	39.8	<i>P(OPh)<sub>3</sub></i>	36.5

Tabelle 1.1:  $\%V_{\text{Bur}}$  für einige gängige NHCs und tertiäre Phosphane in Komplexen des Typs  $[\text{AuLCl}]$  ( $r = 3.5 \text{ \AA}$ ,  $d = 2.0 \text{ \AA}$ ) nach Nolan und Clavier (<sup>a</sup> in  $[\text{Au}(i^t\text{Bu})\text{Br}_3]$ ).<sup>[39]</sup>

### 1.3. Sterisch sehr anspruchsvolle NHC-Liganden

Während Substituenten im Rückgrat eines NHCs vor allem dessen elektronische Eigenschaften beeinflussen, ist der sterische Anspruch fast ausschließlich von den Substituenten in  $\alpha$ -Position zum Carbenkohlenstoffatom abhängig. Daher ist es naheliegend, an diesen Stellen einige der in Abschnitt 1.1 vorgestellten Substituenten auch in *N*-heterocyclische Carbene einzuführen. Die Synthese solcher Ligandsysteme zeigt sich jedoch im Gegensatz zu weniger sperrigen NHCs mitunter sehr problematisch.

In Schema 1.2 ist die typische Syntheseroute eines Imidazolin-2-yliden skizziert. Im ersten Schritt wird ein Amin, welches bereits den späteren  $\alpha$ -Substituenten trägt, in einer Kondensationsreaktion mit Glyoxal zum entsprechenden Diazabutadien, also einer  $\alpha$ -Diiminverbindung, umgesetzt. Darauf folgt eine Zyklisierung aus eben diesem und einem  $\text{C}_1$ -Baustein. Dazu wird meist Paraformaldehyd im wässrig sauren Medium verwendet. Das nun erhaltene Imidazoliumsalz kann abschließend zum Carben deprotoniert werden.

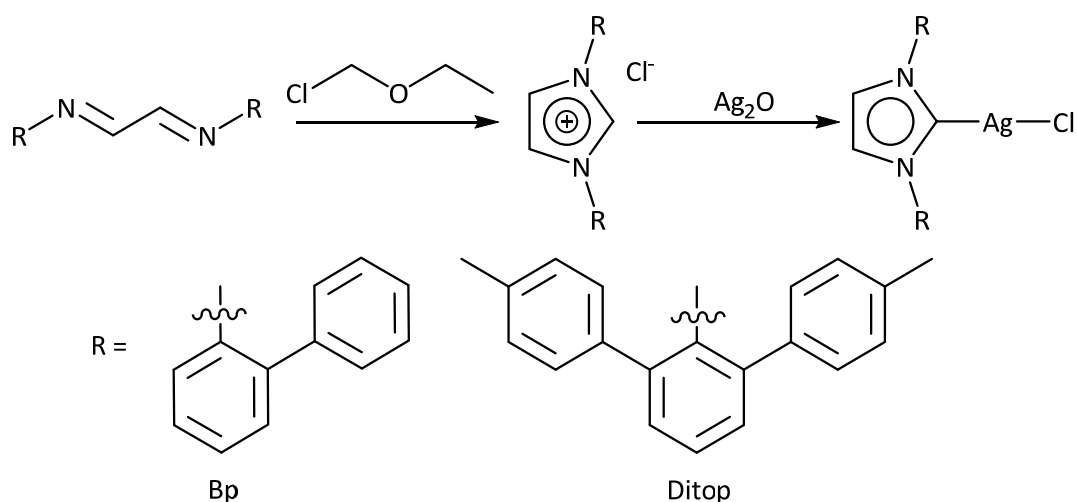


Schema 1.2: Skizzierte Syntheseroute eines Imidazolin-2-ylidens.

Mit wachsendem sterischen Anspruch wird neben der oft anspruchsvollen Synthese der entsprechenden Amine vor allem der Zyklisierungsschritt problematisch. Als Konkurrenzreaktion zu diesem tritt vor allem im wässrig sauren Medium die hydrolytische Spaltung der Imineinheiten auf, was genau der Rückreaktion des ersten Schrittes entspricht. Die Zyklisierungsreaktion läuft zwar an sich deutlich schneller ab, kann aber nur aus dem *cis*-Konformer des Diazabutadiens erfolgen und nicht aus dem stabileren *trans*-Konformer. Mit Zunahme des sterischen Anspruchs der organischen Reste wird diese Konformationsänderung, verdeutlicht durch den Pfeil in Schema 1.2, jedoch deutlich ungünstiger und somit die gesamte Zyklisierungsreaktion entscheidend verlangsamt.<sup>[40]</sup> Aus diesem Grund musste dieser Reaktionsschritt modifiziert werden, um entweder die Spaltung des Diazabutadiens zu unterdrücken oder die Konformationsänderung zu beschleunigen.

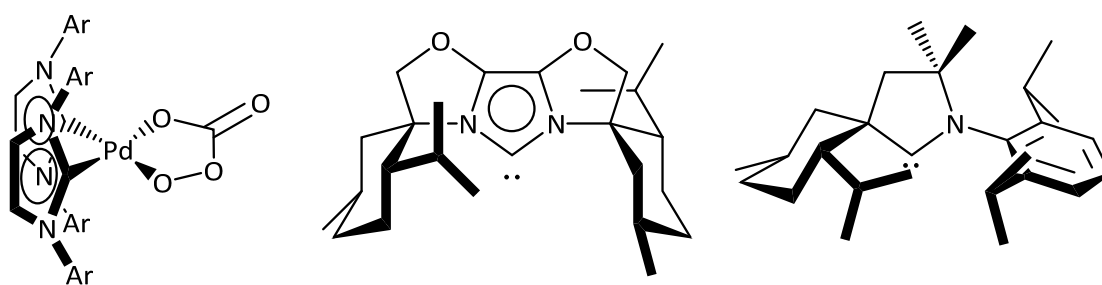
Mit ersterem Ansatz gelang es Cole *et al.* 2009 ein *ortho*-Biphenyl sowie ein Bis-*ortho*-terphenylsubstituiertes Imidazoliumsalz sowie die entsprechenden Komplexe des Typs [Ag(NHC)Cl] zugänglich zu machen (Schema 1.3).<sup>[41]</sup> Nach einer bereits von Arduengo vorgestellten Prozedur<sup>[19a]</sup> des Ringschlusses mittels Chlormethylethylether als C<sub>1</sub>-Baustein war es möglich die Diazabutadiene *N,N'*-Bis(2-phenylphenyl)diazabutadien (BpDAB) und *N,N'*-(2,6-Di(4-tolyl)phenyl)diazabutadien (DitopDAB) unter Bildung der Imidazoliumsalze IBp·HCl und IDitop·HCl zu zyklisieren. Die Isolierung der freien Carbene gelang ihnen jedoch genauso wenig wie der Ringschluss an dem sperrigsten Diazabutadien *N,N'*-(2,6-Bismesitylphenyl)diazabutadien (DmpDAB).

Neben Chlormethylethylether sind mittlerweile auch noch einige andere Methoden zur Zyklisierung sterisch überfrachteter Diazabutadiene erfolgreich angewandt worden, wie etherische Lösungen von Chlorwasserstoff und Paraformaldehyd,<sup>[42]</sup> Chlormethylpivalat und Silbertriflat<sup>[43]</sup> oder Trimethylorthoformiat.<sup>[19a]</sup> Ein allgemeines „Erfolgsrezept“ ist hier jedoch augenscheinlich nicht gegeben.



Schema 1.3: Synthese der Komplexe  $[\text{Ag}(\text{IBp})\text{Cl}]$  und  $[\text{Ag}(\text{IDitop})\text{Cl}]$  nach Cloe et al.<sup>[41]</sup>

Sind die äußeren Aryleinheiten in *meta*-Position an den zentralen Benzolringen der Terphenylsubstituenten angeordnet, ist das Carbenkohlenstoffatom zwar weiterhin nach außen gut abgeschirmt, der sterische Anspruch am Carben-Kohlenstoffatom aber durch die Abwesenheit von *ortho*-Substituenten wesentlich geringer als bei Bis-*ortho*-Terphenyl-substituierten NHCs oder beispielsweise IMes oder IPr. Dadurch entsteht eine gut nach außen abgeschirmte Tasche, in der reaktive Metallkomplexe stabilisiert werden können. So wurden von Kawashima die Disauerstoff-, Kohlenstoffdioxid- und Peroxocarbonataddukte an Palladium experimentell verwirklicht (links in Abb. 1.7).<sup>[44]</sup>



Ar = 3,5-Bis(2,6-di-*iso*-propyl)phenyl IBiox[(-)-menthyl]

CAAC

Abb. 1.7: Sterisch stark überfrachtete NHC-Liganden: Durch Bis-*meta*-terphenyl-NHCs stabilisierte Palladium-Peroxocarbonatkomplex<sup>[44]</sup>, IBiox[(-)-menthyl]<sup>[45]</sup> (% $V_{\text{Bur}}$  = 47.7) und ein CAAC<sup>[46]</sup> (% $V_{\text{Bur}}$  = 51.2,<sup>[39]</sup> jeweils in  $[\text{Au}(\text{NHC})\text{Cl}]$ .

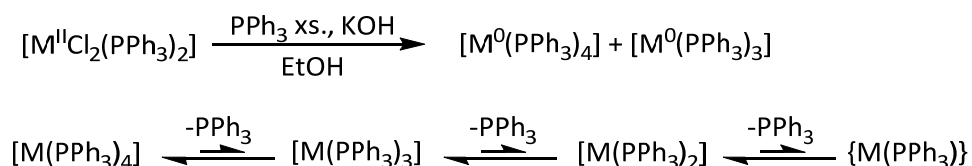
Einen anderen Ansatz wählte Glorius, indem er in dem NHC IBiox[(-)-menthyl] (Mitte in Abb. 1.7) etwas kleinere Organosubstituenten durch ein relativ rigides System in der Nähe des Carbenkohlenstoffatoms fixiert und so ein Wegdrehen dieser unterbindet. Auf diese

Weise entsteht ein hoher sterischer Anspruch am jeweiligen Molekülzentrum ( $\%V_{\text{Bur}} = 47.7$ , in  $[\text{Au}(\text{NHC})\text{Cl}]$ ).

Selbigem Prinzip folgen auch einige der Cyclischen-Alkyl-Amino-Carbene (CAACs) von Bertrand *et al.* (rechts in Abb. 1.7).<sup>[46-47]</sup> Zudem sind beide Liganden chiral und somit beispielsweise für die asymmetrische Katalyse interessant.

#### 1.4. Niedervalente Verbindungen des nullwertigen Platins

Die Isolierung phosphanstabilsierter Komplexe des nullwertigen Platins und Palladiums war Mitte des vergangenen Jahrhunderts Gegenstand intensiver Forschung, da solche Verbindungen einen guten Zugang zur Aktivierung zahlreicher Substrate unter oxidativer Addition an das Metallzentrum bieten. Daneben eignen sich diese Komplexe mit ihrem nullwertigen Metallatom in  $d^{10}$ -Konfiguration besser als Modell für ein Metallatom an der Oberfläche des Festkörpers in heterogenkatalytischen Prozessen, als die bis *dato* bekannten Metall(II)-Komplexe in  $d^8$ -Konfiguration.<sup>[48]</sup> Malatesta und Mitarbeitern gelang es in diesem Zeitraum verschiedene, durch Triphenylphosphan stabilisierte, Palladium(0)-<sup>[49]</sup> und Platin(0)-Komplexe<sup>[50]</sup> durch Reduktion von Verbindungen des Typs  $[\text{M}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$  mit Kaliumhydroxid in Ethanol in Gegenwart eines Überschusses an Phosphan darzustellen (Schema 1.4). Mittlerweile sind auch Eintopfsynthesen der erhaltenen Hauptprodukte  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ <sup>[51]</sup> beziehungsweise  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ <sup>[52]</sup> direkt aus Salzen des entsprechenden Metalls bekannt.

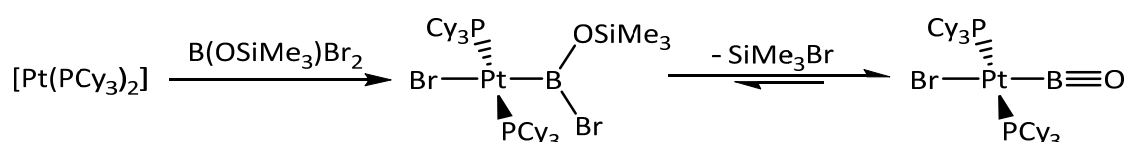


Schema 1.4: Synthese phosphanstabilsierter Komplexe des nullwertigen Platins und Palladiums nach Malatesta *et al.*<sup>[49-50]</sup> und Dissoziationsgleichgewichte von Komplexen des Typs  $[\text{M}(\text{PPh}_3)_n]$  ( $M = \text{Pd}, \text{Pt}; n = 1, 2, 3, 4$ ).

Während die tri- und tetrakoordinierten Spezies sich im Festkörper absolut inert zeigen, sind die 14-Valenzelektronenkomplexe  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]$ <sup>[53]</sup> und  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ <sup>[54]</sup> in Substanz nur wenige Stunden stabil und zersetzen sich in Lösung umgehend. Die Verbindung  $\{\text{Pt}(\text{PPh}_3)\}$

liegt als tetramerer Cluster vor, welcher auch in Lösung nicht in monomere Einheiten dissoziiert.<sup>[55]</sup>

Vor allem homoleptisch zweifach substituierte Komplexe sind für die organometallische Chemie von besonderem Interesse, da sie in zahlreichen katalytischen Prozessen als aktive Spezies auftreten.<sup>[2, 56]</sup> Den synthetischen Erfolg bringt hierbei das in Abschnitt 1.1 erläuterte Konzept der kinetischen Stabilisierung durch sterische Hinderung. Durch den Einsatz sperriger Phosphane sind einige auch in Lösung stabile Komplexe des Typs  $[\text{Pt}(\text{PR}_3)_2]$  (R = z.B. <sup>t</sup>Bu, <sup>i</sup>Pr, Cy) zugänglich.<sup>[57]</sup> Speziell mit  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  gelang es der Gruppe um Braunschweig zahlreiche neue Struktur motive in Koordinationsverbindungen zu isolieren und ansonsten instabile Baueinheiten, wie eine Bor–Sauerstoff-Dreifachbindung, in der Koordinationssphäre des Platins zu stabilisieren.<sup>[58]</sup>



Schema 1.5: Stabilisierung einer B–O-Dreifachbindung in einem Platinkomplex nach Braunschweig et al.<sup>[58h]</sup>

Ferner lassen sich die Phosphanliganden in  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  sukzessive durch Imidazolin-2-ylidene ersetzen.<sup>[59]</sup> Auf diesem Wege sind die heteroleptischen Komplexe  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)(\text{SIMes})]$  und  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)(\text{I}^t\text{Bu})]$ , sowie das Produkt einer doppelten Substitution  $[\text{Pt}(\text{SIMes})_2]$  zugänglich. Quantenmechanische Studien an diesen Verbindungsklassen und deren entsprechenden Lewisäureaddukten  $[\text{PtLL}'(\text{AlCl}_3)]$  (L, L' =  $\text{PMe}_3$ ,  $\text{IMe}$ ) belegen, dass beim Austausch von Phosphan- gegen NHC-Liganden die Stabilität dieser Addukte steigt. Die daraus abgeleitete Lewisbasizität kann als Maß für die Elektronendichte am Metallatom gelten und verdeutlicht die bereits angesprochene bessere Donorfähigkeit der NHCs gegenüber Phosphanliganden.

Neben  $[\text{Pt}(\text{SIMes})_2]$  sind der Literatur noch drei weitere homoleptisch zweifach NHC-substituierte Komplexe des nullwertigen Platins bekannt;  $[\text{Pt}(\text{IMes})_2]$ ,<sup>[60]</sup>  $[\text{Pt}(\text{IPr})_2]$ <sup>[61]</sup> und  $[\text{Pt}(\text{I}^t\text{Bu})_2]$ .<sup>[62]</sup> Während die ersten drei auf nasschemischem Wege synthetisiert wurden, ist letzterer durch Kokondensation elementaren Platins mit dem freien NHC  $\text{I}^t\text{Bu}$  zugänglich.

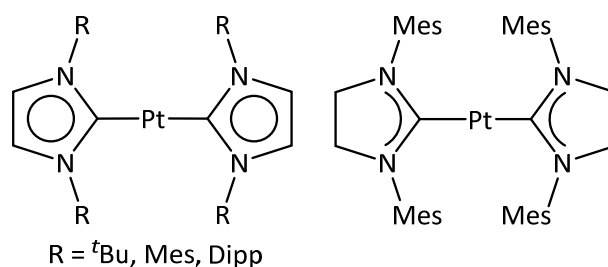


Abb. 1.8: Bisher bekannte Komplexe des Typs  $[Pt(NHC)_2]$ .<sup>[59-62]</sup>

## 1.5. Bindungssituation in NHC-stabilisierten Übergangsmetallkomplexen

Ursprünglich wurde angenommen, dass die Bindung eines NHCs an ein Übergangsmetall mit der elektronenreicher Trialkylphosphane vergleichbar ist, also aus einer starken  $\sigma$ -Donation mit vernachlässigbarer  $\pi$ -Rückbindung besteht.<sup>[19b, 19d, 63]</sup> Diese Schlussfolgerung resultierte im Wesentlichen aus der Prämisse, dass starke  $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen dem Carbenkohlenstoffatom und den Stickstoffatomen für die hohe kinetische Stabilität der Imidazolin-2-ylidene verantwortlich sind.<sup>[64]</sup> Die Bindung eines NHCs an ein Übergangsmetall ist in der Regel stärker als bei tertiären Phosphanen und kann durch drei Orbitalinteraktionen beschrieben werden, welche in Abb. 1.9 verdeutlicht sind.

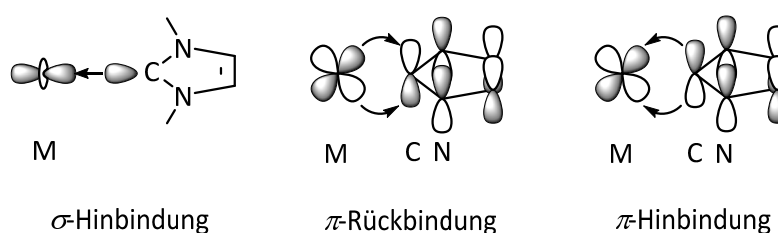


Abb. 1.9: Orbitalinteraktionen der Bindung eines Imidazolin-2-ylidens an ein Übergangsmetall:  $\sigma$ -Hinbindung (links),  $\pi$ -Rückbindung (Mitte) und  $\pi$ -Hinbindung (rechts).

Hiernach besteht die Bindung aus einer Wechselwirkung von  $\sigma$ -Symmetrie und zwei  $\pi$ -symmetrischen Interaktionen. In der  $\sigma$ -Hinbindung verlagert das doppelt besetzte  $sp^2$ -Hybridorbital des Singulettcarbens Elektronendichte in ein leeres metallzentriertes Orbital. Daneben existiert eine  $\pi$ -Rückbindung von einem  $d$ -Orbital des Metalls in das

leere  $p_z$ -Orbital am Carbenkohlenstoffatom (eigentlich  $\pi^*$ -Molekularorbital des Imidazolsystems) und eine, oft vernachlässigte, Donation vom besetzten  $\pi$ -Orbital des Imidazolringes zum Metall.

Die Gewichtung dieser Interaktionen war bereits Gegenstand zahlreicher theoretischer und experimenteller Untersuchungen.<sup>[19f, 65]</sup> Meyer und Mitarbeiter untersuchten die Situation in kationischen homoleptisch zweifach NHC-substituierten Komplexen der Münzmetalle (Abb. 1.10). Bei diesen elektronenreichen Metallzentren in  $d^{10}$ -Konfiguration beträgt der Anteil der  $\pi$ -Rückbindung ungefähr 20 bis 30 %.<sup>[65e, 65f]</sup>

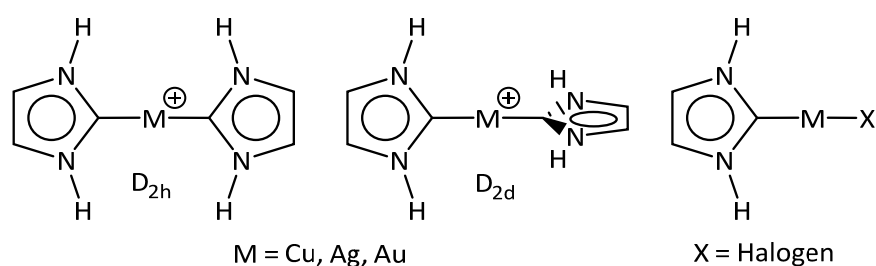


Abb. 1.10: Verbreitete Modellsysteme der Münzmetalle zur detaillierten Betrachtung der Bindung eines NHCs an ein Übergangsmetall.

In einer detaillierteren Studie an diesen Systemen bestätigten Frenking *et al.* zwar den Rückbindungsanteil von 20 %, gaben jedoch klassische elektrostatische Wechselwirkungen mit circa 65 % als Hauptkomponente der Bindung an.<sup>[65g]</sup> Zusätzlich muss bei diesen linearen Verbindungen zwischen  $D_{2d}$ - und  $D_{2h}$ -Symmetrie unterschieden werden. Als weiteres Modellsystem haben lineare Komplexe des Typs  $[M(\text{NHC})X]$  ( $M = \text{Cu, Ag, Au}$ ;  $X = \text{Halogen}$ ) Popularität erlangt (rechts in Abb. 1.10).<sup>[65i]</sup>

Zur genauen Ermittlung des  $\pi$ -Rückbindungsanteils müssen die berechneten  $\pi$ -Bindungsanteile genauer analysiert werden. Diese bestehen aus einer „in plane“- und einer „out of plane“-Wechselwirkung.

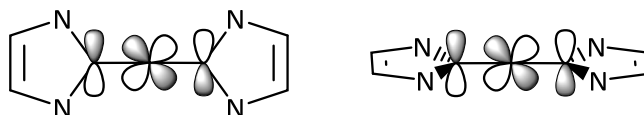


Abb. 1.11: „In plane“- (links) und „out of plane“-Wechselwirkungen (rechts) von  $\pi$ -Symmetrie in Komplexen  $d^{10}$ -konfigurierter Übergangsmetalle des Typs  $[M(\text{NHC})_2]$ .

Dabei ist nur der „out of plane“-Beitrag für die  $\pi$ -Rückbindung relevant. Eine genaue Separation ist jedoch nur in  $D_{2h}$ - nicht aber in  $D_{2d}$ -Symmetrie möglich.

Einen weiteren Beweis für die signifikante Beteiligung von  $\pi$ -Wechselwirkungen an der Bindung eines Imidazolin-2-ylidens an ein elektronenreiches Übergangsmetall erbrachten Radius und Bickelhaupt.<sup>[66]</sup> Sie untersuchten die Bindungsverhältnisse in homoleptisch NHC-substituierten Komplexen des nullwertigen Nickels und verglichen diese mit analogen Nickel-NHC-Carbonylkomplexen (Abb. 1.12). Bei dreifacher NHC-Substitution ( $[\text{Ni}(\text{IH})_3]$ ,  $D_{3h}$ ) ist zwar der Ni–NHC-Abstand erwarteterweise länger als in  $[\text{Ni}(\text{IH})_2]$  ( $D_{2h}$ ), der  $\pi$ -Anteil an der Bindung bleibt jedoch konstant. In der Punktgruppe  $D_{2d}$  zugehörigen Komplexen dieses Typs sind die  $\pi$ -Interaktionen hingegen dominanter. Bei sukzessiver Substitution von NHC- durch Carbonylliganden dagegen sinkt der  $\pi$ -Anteil ab und die Bindung wird aufgeweitet.

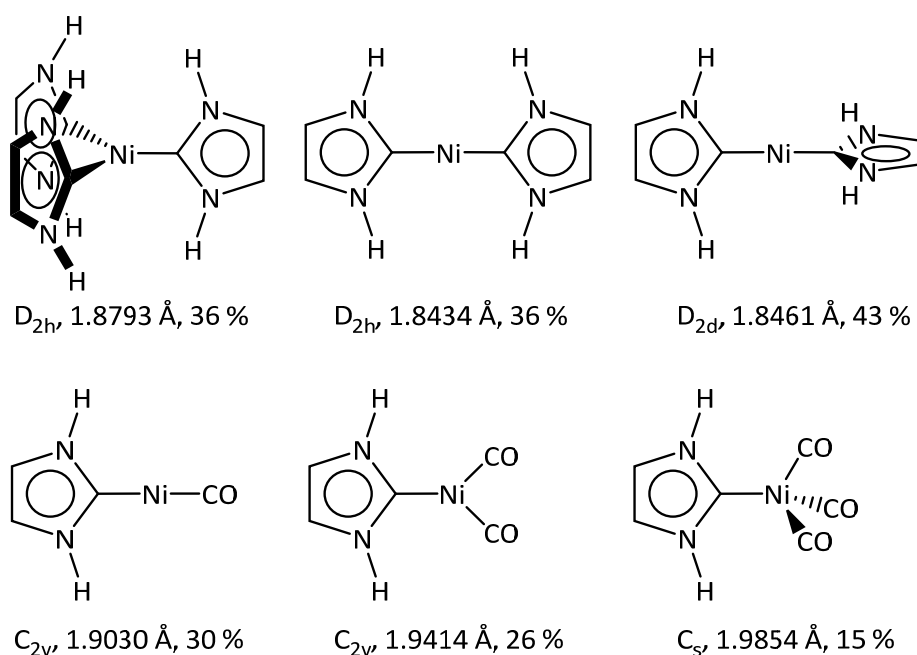


Abb. 1.12: Strukturen NHC- und carbonylstabilsierter Komplexe des nullwertigen Nickels, berechnet von Radius und Bickelhaupt. Angegeben sind die Punktgruppe, die Länge der Ni–NHC-Bindungen sowie der Anteil der  $\pi$ -Interaktionen an diesen Bindungen.<sup>[66]</sup>

Eine gute Zusammenfassung der Arbeiten zur Bindungssituation in NHC-stabilisierten Komplexen  $d^{10}$ -konfigurierter Übergangsmetalle bietet ein Übersichtsartikel von Radius und Bickelhaupt, aus welchem Teile dieses Abschnitts übernommen wurden.<sup>[67]</sup>



## 2. AUFGABENSTELLUNG

Der dinukleare Nickelkomplex  $[(\text{Ni}(\text{I}^i\text{Pr})_2)_2(\eta^2, \eta^2\text{-cod})]$  wurde in der eigenen Arbeitsgruppe in den vergangenen Jahren vielfach zur Bindungsaktivierung organischer und anorganischer Moleküle eingesetzt. Diese Reaktionen eröffneten den Zugang zu einem breiten Spektrum an stöchiometrischen Folgereaktionen und katalytischen Prozessen. Ziel vorliegender Arbeit war es die Basis der im Arbeitskreis eingesetzten Nickelverbindungen mit sterisch wenig anspruchsvollen Carbenliganden in mehrere Richtungen auszuweiten und weiterzuentwickeln. Hierzu sollten zum einen extrem sperrige *N*-heterocyclische Carbene als Liganden verwendet und zum anderen die schweren Homologen der Gruppe 10 Triade herangezogen werden.

Im Falle der Untersuchungen an Komplexen mit sterisch überfrachteten NHC-Liganden sollte der von Markó vorgestellte sperrige Substituent 2,6-Bis(diphenylmethyl)-4-methylphenyl ( $\text{Pr}^*$ ) als Ausgangspunkt dienen. Im Zuge der Synthese des *N*-heterocyclischen Carbens  $\text{IPr}^*$  sollten auch dessen Vorläuferverbindungen, das Amin  $\text{Pr}^*\text{NH}_2$  und das Diazabutadien  $\text{Pr}^*\text{DAB}$ , auf mögliche Anwendungen in der Koordinationschemie untersucht werden.

$[(\text{Ni}(\text{I}^i\text{Pr})_2)_2(\eta^2, \eta^2\text{-cod})]$  setzt bereitwillig das äußerst elektronenreiche Komplexfragment  $\{\text{Ni}(\text{I}^i\text{Pr})_2\}$  frei, welches eben angesprochene oxidative Additionsreaktionen eingeht. Im zweiten Teil dieser Arbeit sollte ein synthetischer Zugang zu analogen Verbindungen des Platins und Palladiums entwickelt werden, mit dem Ziel vergleichende Studien zur Reaktivität homolytisch zweifach  $\text{I}^i\text{Pr}$ -substituierter Komplexe der Gruppe 10 Metalle, Nickel, Palladium und Platin, durchführen zu können.



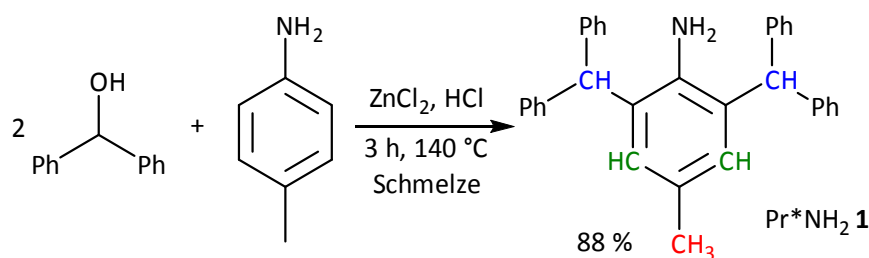
### 3. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

#### 3.1. Pr\* – ein flexibler sperriger Substituent

##### 3.1.1 Pr\*-substituierte Amine, Diazabutadiene und N-heterocyclische Carbene

Im Jahre 2010 stellten Markó und Mitarbeiter mit 1,3-Bis(2,6-Bis{diphenylmethyl}-4-methylphenyl)imidazolin-2-yliden (IPr\*) einen neuen Typ sterisch anspruchsvoller NHC-Liganden vor.<sup>[68]</sup> Das entsprechende Amin 2,6-Bis(diphenylmethyl)-4-methylphenylanilin (Pr\*NH<sub>2</sub>, vgl. Schema 3.1) ist der Literatur zwar bereits seit den 1970er Jahren bekannt,<sup>[69]</sup> hatte aber bis *dato* noch keinen Einzug in die metall- und elementorganische Chemie gefunden.

Die von Markó gewählte Bezeichnung Pr\* leitet sich von dem bereits vorgestellten NHC IPr ab, da Pr\* sich von 2,6-Di-*iso*-propylphenyl im Wesentlichen in der Substitution der Methyleinheiten durch Phenylgruppen unterscheidet. Pr\* bietet speziell gegenüber den Terphenylen sowohl in experimenteller als auch in analytischer Hinsicht einige Vorteile. Indes terphenylsubstituierte Aniline langwierige mehrstufige Synthesen erfordern,<sup>[70]</sup> ist Pr\*NH<sub>2</sub> **1** in einer einfachen einstufigen Synthese aus kostengünstigen Edukten zugänglich. Dazu werden Benzhydrol (Diphenylmethanol) und *para*-Toluidin (4-Methylanilin) mittels einer Kondensationsreaktion in der Schmelze der Edukte gekuppelt. Daneben wird in stöchiometrischer Menge konzentrierte Salzsäure und in halbstöchiometrischer Menge Zink(II)chlorid zugesetzt (Schema 3.1).<sup>[71]</sup> Während die Brønstedtsäure HCl die Aminfunktion protoniert und so eine Alkylierung am Stickstoffatom unterdrückt, dient das lewissaure ZnCl<sub>2</sub> der Erhöhung der Carbokationaktivität des Benzhydrols.



Schema 3.1: Synthese von Pr\*NH<sub>2</sub> **1** nach Howel.<sup>[71]</sup> Die verschiedenen NMR-spektroskopischen Sonden im Produkt sind farbig markiert.

Aus analytischer Sicht hebt sich dieser Substituent durch seine NMR-spektroskopischen Sonden hervor. So sind in Pr\* mit den Methineinheiten (blau in Schema 3.1) den *meta*-C–H-Einheiten (grün) des zentralen Aromaten sowie den Methylgruppen (rot) drei verschiedene Sonden enthalten.

Abb. 3.1 zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , wobei die Wasserstoffatome der Methylgruppe bei einer chemischen Verschiebung von 2.02 ppm als Singulett zu detektieren sind. Die Aminfunktion liefert ein durch Austauschprozesse verbreitertes Signal bei 3.33 ppm. Die Resonanzen der übrigen beiden NMR-Sonden, der Methinprotonen bei 5.45 ppm und der Wasserstoffatome in *meta*-Position am zentralen Aromaten bei 6.42 ppm treten jeweils als Singulett auf. Dabei ist zu bemerken, dass diese damit im Vergleich zu den Phenylgruppen bei 7.13 ppm (*meta*) und ca. 7.28 ppm (*ortho* und *para*) deutlich zu hohem Feld hin verschoben sind.

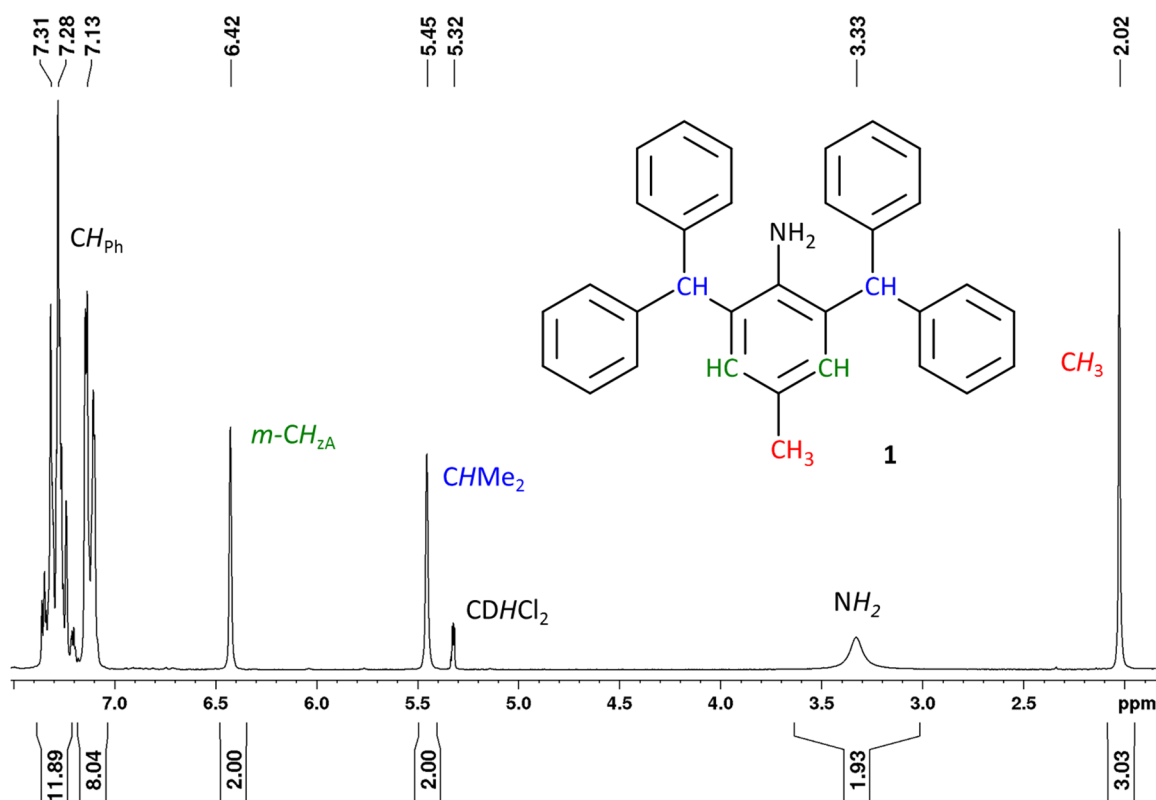


Abb. 3.1: Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Pr\*NH<sub>2</sub> **1** im Bereich von 1.95 bis 7.50 ppm in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  tritt die Methylgruppe bei 21.1 ppm und die Methineinheiten bei 52.2 ppm in Resonanz. Die acht Signale der Kohlenstoffatome der Aromaten liegen im Bereich zwischen 126.7 und 142.9 ppm.

Daraus wird deutlich, dass die Signale der angesprochenen NMR-Sonden sowohl im  $^1\text{H}$ - als auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum in deutlich voneinander verschiedenen Regionen des spektralen Bereiches auftreten. Die NMR-spektroskopische Identifikation möglicher Reaktionsprodukte wird dadurch erheblich erleichtert.

Der dritte Vorteil von  $\text{Pr}^*$  gegenüber vielen anderen sperrigen Substituenten liegt in dessen Flexibilität begründet. Die Kohlenstoffatome der Methineinheiten als Bindeglied zwischen den starren Arylringen sind  $sp^3$ -hybridisiert und ermöglichen somit zumindest theoretisch eine freie Drehbarkeit um deren Bindungsachsen. Folglich sollte es für  $\text{Pr}^*$ -substituierte Liganden leichter sein sich den räumlichen Gegebenheiten der zu stabilisierenden Molekülfragmente anzupassen als beispielsweise den rigiden Terphenylsystemen.

Mit dem Ziel die Chemie dieses Substituenten speziell in der Anwendung als organischer Rest in dem *N*-heterocyclischen Carben  $\text{IPr}^*$  eingehend zu untersuchen, sollte dessen Synthese optimiert und auf große Maßstäbe von circa einhundert Gramm angepasst werden. Dieser Prozess wird normalerweise als „upscaling“ bezeichnet. An sich eignet sich die von Markó angegebene Vorschrift auch für diese Maßstäbe, jedoch müssen dann die nun nicht mehr unerheblichen Mengen bei der Umsetzung entstehenden Wassers während des Reaktionsverlaufes kontinuierlich destillativ entfernt werden.

Da Verbindung **1** zu Beginn dieser Arbeit zugrunde liegender Experimente der Literatur zwar bereits bekannt, aber noch nicht strukturell untersucht worden war, wurde eine Kristallstrukturanalyse an Einkristallen durchgeführt, deren Ergebnis in Abb. 3.2 dargestellt ist. Die dafür benötigten Kristalle konnten durch langsames Abdiffundieren des Lösemittels aus einer Lösung der Verbindung in Dichlormethan erhalten werden.

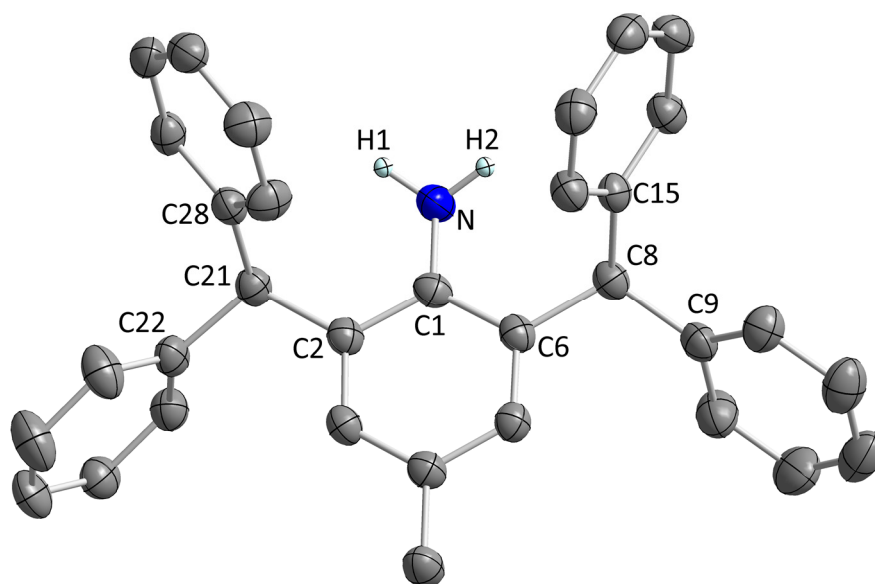
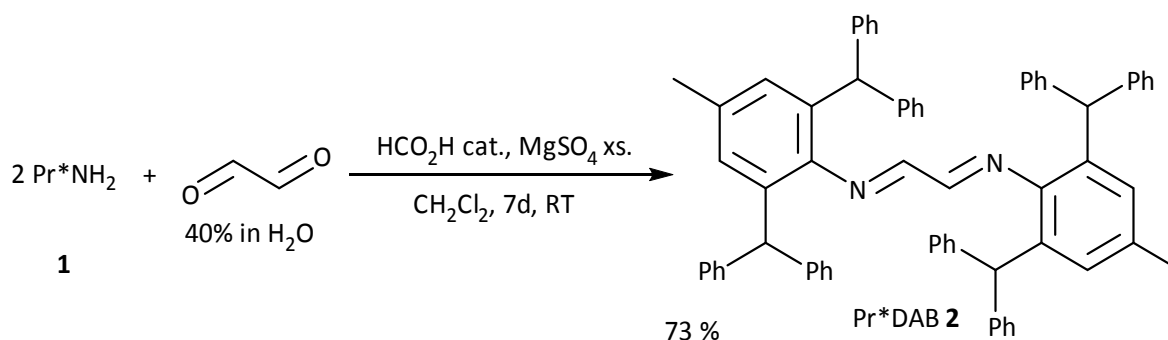


Abb. 3.2: Molekülstruktur von  $Pr^*NH_2$  **1** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome H1 und H2 wurden frei verfeinert. Andere Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: N–C1 1.4026(18), N–H1 0.8994(19), N–H2 0.8772(17); C15–C8–C9 112.09(11), C28–C21–C22 113.66(11), C15–C8–C6 111.46(11), C28–C21–C2 111.62(10).

Der Bindungsabstand zwischen dem Stickstoff- und dem *ipso*-Kohlenstoffatom beträgt 1.4026(18) Å. Die Winkel um die Methineinheiten weichen nur leicht von einer idealen tetraedrischen Anordnung ab. So sind die Winkel zwischen den Kohlenstoffatomen mit 111.46(11) (C15–C8–C6) bis 113.66(11)° (C28–C21–C22) leicht aufgeweitet und die Winkel zwischen den Kohlenstoffatomen und den Protonen dementsprechend leicht gestaucht.

Der nächste Schritt auf dem Weg zu dem angestrebten *N*-heterocyclischen Carben IPr\* ist die Bildung des Diazabutadiens *N,N'*-Bis-(2,6-bis{diphenylmethyl}-4-methylphenyl)-1,4-diazabuta-1,3-dien (Pr\*DAB) **2**. Dies ist durch Umsetzen des Anilins **1** mit Glyoxal in Gegenwart katalytischer Mengen Ameisensäure zugänglich. Da es sich auch hierbei wiederum um eine Kondensationsreaktion handelt, wird wasserfreies Magnesiumsulfat zugesetzt um das entstehende Reaktionswasser zu entfernen und das Gleichgewicht somit auf die Seite des Produktes **2** zu verlagern. Die Verbindung ist in vielen gängigen Lösemitteln, wie Ethern, aromatischen Kohlenwasserstoffen, Aceton und Alkoholen unerwartet schlecht löslich. Lediglich in Dichlormethan ist eine moderate Löslichkeit gegeben.



Schema 3.2: Synthese von Pr\*DAB 2 nach Markó et al.<sup>[68]</sup>

In den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von Pr\*DAB 2 treten alle Atome der Pr\*-Substituenten in den hierfür typischen Bereichen in Resonanz. Das Signal der C–H-Einheiten der Diiminkette überlagert im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum mit denen der Wasserstoffatome in *ortho*- und *para*-Stellung an den Phenylgruppen.

Da auch diese Verbindung zum oben genannten Zeitpunkt noch nicht strukturell untersucht worden war, wurde auch Verbindung 2 einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse unterzogen. Geeignete Kristalle lassen sich durch langsames Abdiffundieren des Lösemittels aus einer Lösung von Pr\*DAB in Dichlormethan bei Raumtemperatur gewinnen (Abb. 3.3).

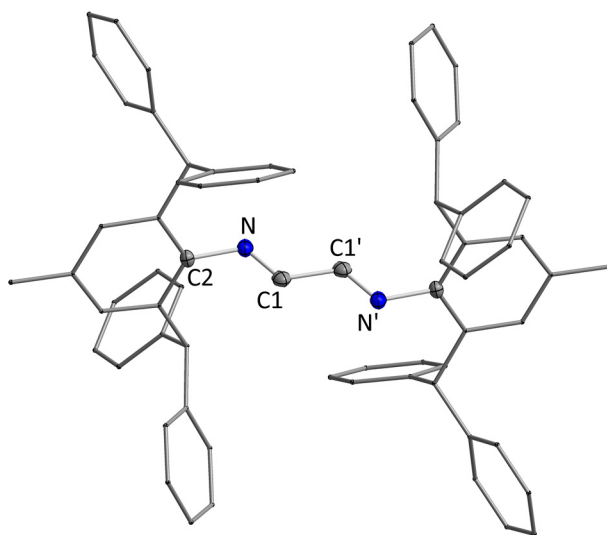


Abb. 3.3: Molekülstruktur von Pr\*DAB 2 im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: C1–C1' 1.4792(28), N–C1 1.2571(30), N–C2 1.4235(26); N–C1–C1' 119.757(205), C1–N–C2 117.863(187).

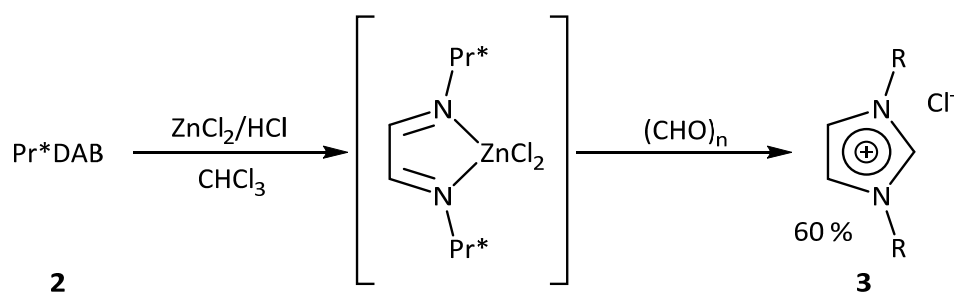
Der Abstand zwischen dem Kohlenstoffatom C1 und dem Stickstoffatom beträgt 1.2537(45) Å und liegt damit in einem typischen Bereich für Stickstoff–Kohlenstoff-Doppelbindungen.<sup>[72]</sup>

Die Bindungslänge zwischen den Kohlenstoffatomen der Diiminkette liegt mit 1.4628(49) Å zwischen C–C-Einfach- und C–C-Doppelbindungen, was eine Konjugation innerhalb der Diiminkette belegt. Deren Atome sind mit Winkeln von 119.23(3)° (C2–N–C1) und 120.80(4)° (C2'–C2–N) ideal trigonal-planar umgeben.

Als Grundlage für typische Bindungsabstände dient im weiteren Verlauf, wenn nicht anders angegeben, die Summe der von Pyykkö ermittelten selbstkonsistenten Kovalenzradien in Einfach-,<sup>[73]</sup> Doppel-<sup>[72]</sup> und Dreifachbindungen.<sup>[74]</sup>

Im Laufe der vorliegenden Arbeit wurden die Molekülstrukturen von Pr\*NH<sub>2</sub> **1** und Pr\*DAB **2** von Jones *et al.* publiziert.<sup>[75]</sup> Deren Ergebnisse decken sich mit den hier vorgestellten, eigenen, unabhängig durchgeführten Arbeiten.

Wie bereits in Abschnitt 1.3 angesprochen, ist die Zyklisierung des Diazabutadiens **2** die wohl anspruchsvollste Stufe der Synthese von IPr\*. Markó beschreibt die erfolglose Anwendung vieler gängiger Zyklisierungsmethoden und gibt als Grund die langsame Rotation um die C–C-Bindung der Diazabutadienkette an. Durch Zugabe der Lewisäure ZnCl<sub>2</sub> gelang es jedoch die *cis*-Konformation so stark zu stabilisieren, dass der Ringschluss schließlich möglich wurde (Schema 3.3).



Schema 3.3: Synthese des Imidazoliumsalzes IPr\*·HCl nach Markó.<sup>[68]</sup>

Die von Markó angegebene Ausbeute von 60 % konnte dagegen nicht bestätigt werden. Die nach dieser Vorschrift durchgeführten Umsetzungen ergaben vielmehr Ausbeuten von fünf bis 25 %. Durch den Austausch des Lösemittels Chloroform gegen Dichlormethan konnten die Ausbeuten leicht erhöht werden. Andere Modifikationen, wie die Verwendung von Aceton oder Tetrahydrofuran oder die Variation der Temperatur beziehungsweise der Reaktionszeit führten zu keinen Verbesserungen. Ferner gingen bei der Optimierung der Aufarbeitung



erzielte Erfolge in der Ausbeute an  $\text{IPr}^*\cdot\text{HCl}$  **3** stets mit Verlusten in dessen Reinheit einher. Da  $\text{Pr}^*\text{DAB}$  jedoch in größeren Mengen aus kostengünstigen Edukten zugänglich ist, sollte auch eine geringe Ausbeute dieses Schrittes für nachfolgende Untersuchungen tolerierbar sein. Die These der in Schema 3.3 gezeigten Vorkoordination des Zink(II)chlorids an die Stickstoffatome des Diazabutadiens wurde von Markó lediglich postuliert, experimentell aber nicht überprüft. Aus diesem Grund wurde im Zuge der Optimierung oben beschriebener Synthese  $\text{Pr}^*\text{DAB}$  mit Zinkchlorid umgesetzt und daraus der Komplex  $[\text{Zn}(\text{Pr}^*\text{DAB})\text{Cl}_2]$  **4** als orangefarbener Feststoff isoliert. Komplexe dieses Typs sind der Literatur schon seit langem bekannt<sup>[76]</sup> und werden im Abschnitt 3.1.3 noch genauer beschrieben.

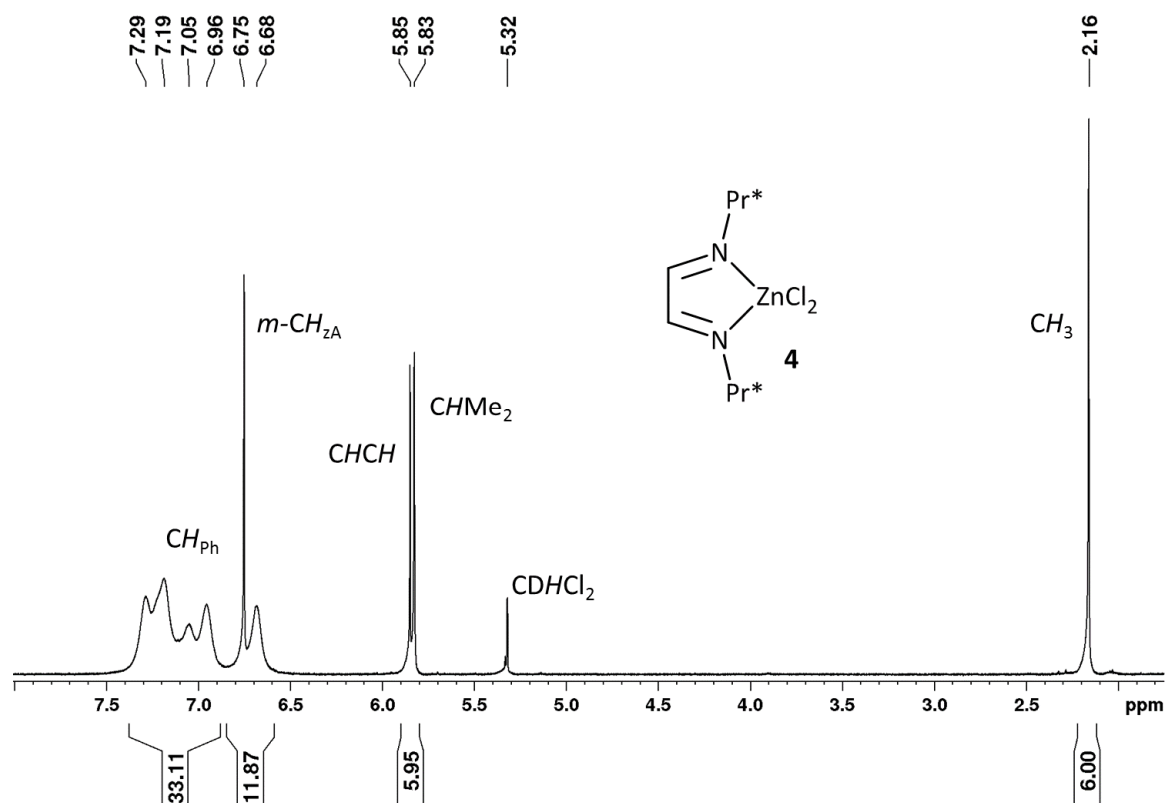


Abb. 3.4:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Zn}(\text{Pr}^*\text{DAB})\text{Cl}_2]$  **4** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung in Dichlormethan- $d_2$  sind die Resonanzen der aliphatischen Wasserstoffatome bei 2.16 (Methyl) und 5.83 ppm (Methin) erkennbar. Die an Aromaten gebundenen Protonen sind im Bereich von 6.60 bis 7.35 ppm zu detektieren. Wie in Abb. 3.4 zu erkennen ist, sind die Signale der Phenyleinheiten stark verbreitert, dagegen liefern die Protonen in *meta*-Stellung an den zentralen Aromaten ein scharfes Singulett. Dies deutet auf einen nicht vollständig aufgelösten moleküldynamischen Prozess in der Peripherie des Liganden hin, beispielsweise eine langsame Rotation. Selbige Verbreiterung ist auch in den

$^{13}\text{C}$ -NMR-Signalen erkennbar, welche allesamt in den erwarteten Bereichen der chemischen Verschiebung liegen.

Indes alle Resonanzen der Pr\*-Substituenten im Vergleich zum freien Liganden Pr\*DAB leicht zu hohem Feld hin verschoben auftreten, ist das Signal der Rückgratprotonen bei 5.85 ppm deutlich tieffeldverschoben (circa 7.20 ppm in Pr\*DAB).

Um die Struktur der Verbindung im Festkörper detailliert aufzuklären, wurde eine Kristallstrukturanalyse an Einkristallen durchgeführt, deren Ergebnis in Abb. 3.5 dargestellt ist.

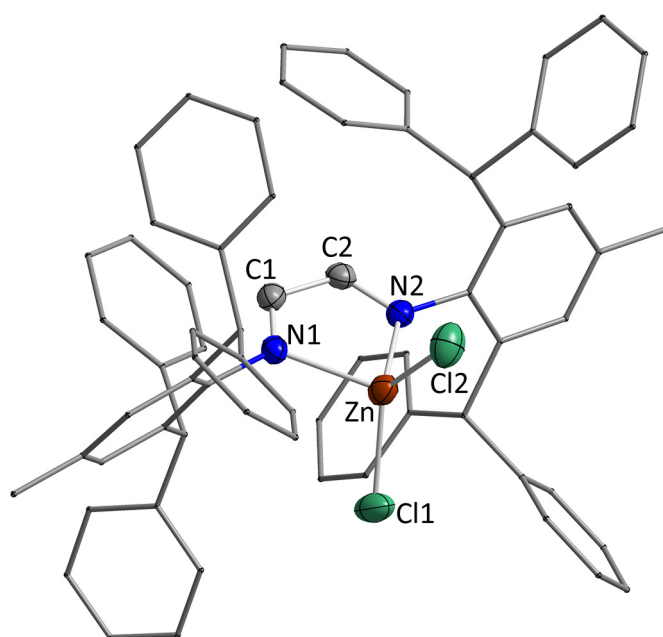


Abb. 3.5: Molekülstruktur von  $[\text{Zn}(\text{Pr}^*\text{DAB})\text{Cl}_2]$  **4** im Kristall (Schwungungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome und Lösemittelmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Zn–Cl1 2.1874(12), Zn–Cl2 2.1881(13), Zn–N1 2.1081(26), Zn–N2 2.1276(21), N1–C1 1.2765(35), N2–C2 1.2874(42), C1–C2 1.4895(37), (Ebene N1–N2–C1–C2)–Zn 0.1893 (142); N1–Zn–N2 79.33(7), Cl1–Zn–Cl2 124.94(5), (Ebene N1–N2–C1–C2)–(Ebene Zn–N1–N2) 6.67(12), (Ebene Zn–Cl1–Cl2)–(Ebene Zn–N1–N2) 78.95(6).

Das zentrale Zinkatom ist deutlich verzerrt tetraedrisch koordiniert. Der Winkel, welcher von den beiden Chloratomen und dem Zinkatom aufgespannt wird, ist mit  $124.94(5)^\circ$  im Vergleich zum idealen Tetraederwinkel von  $109.47^\circ$  deutlich aufgeweitet, während der Winkel N–C–N mit  $79.33(7)^\circ$  entsprechend gestaucht wird. Die Ebene durch die beiden Chloratome und das Zentralatom ist lediglich um  $78.95(56)^\circ$  zur Ebene des Metallzyklus verdreht und weicht damit über zehn Grad von einer idealen Anordnung ab. Betrachtet man die Bindungslängen

innerhalb dieses Zyklus, wird deutlich, dass es sich um ein intaktes Diiminsystem handelt, welches lediglich über die freien Elektronenpaare seiner Stickstoffatome an das Zinkatom koordiniert. So sprechen die Abstände innerhalb der Diazabutadienkette für das Vorliegen zweier C–N-Doppelbindungen (N1–C1 1.2762(35) Å und N2–C2 1.2874(12) Å) und einer C–C-Einfachbindung (C1–C2 1.4895(37) Å). Die Abstände der Stickstoffatome zum Zinkatom liegen mit 2.1081(26) für Zn–N1 beziehungsweise 2.1276(21) Å für Zn–N2 deutlich über der Summe der Kovalenzradien einer Zink-Stickstoff-Einfachbindung von 189 pm. Zudem ist der Metallzyklus nicht komplett planar, sondern das Zinkatom ist um 0.1893(142) Å zur Ebene des Diiminsystems versetzt. Der Winkel dieser Ebene zur Ebene durch das Zentralatom und die beiden Stickstoffatome beträgt folglich 6.67(115)°. Strukturell analoge Verbindungen ohne Substituenten im Rückgrat sind der Literatur zwar bekannt,<sup>[77]</sup> aber bisher noch nicht röntgenographisch untersucht worden. Da von Komplexen des Typs [Zn(DAB)X<sub>2</sub>] (X = Halogen) lediglich Strukturen mit einem rigiden, mit der Diimineinheit konjugierten System im Rückgrat existieren,<sup>[78]</sup> muss zum Vergleich der Komplex [Zn(<sup>t</sup>BuDAB)Me(OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)] von van Koten *et al.* herangezogen werden.<sup>[79]</sup> Hier zeichnen nahezu alle strukturellen Parameter das gleiche Bild wie in Verbindung **4**.

Zur Freisetzung eines NHCs aus einem Imidazoliumsalz muss dieses, wie in Schema 1.2 gezeigt, durch eine Brønstedbase deprotoniert werden. Für deren Wahl ist es entscheidend die pK<sub>S</sub>-Werte der Imidazoliumsalze zu kennen. Alder bezifferte diesen Wert in DMSO zu ungefähr 24.<sup>[80]</sup> Im vergangenen Jahrzehnt gab es zwar einige Untersuchungen zu diesem Thema, jedoch ist die verfügbare Datenmenge immer noch relativ gering. Die ermittelten pK<sub>S</sub>-Werte in DMSO reichen von 16.1 für IPh<sup>+</sup><sup>[81]</sup> bis 23.2 in <sup>t</sup>Bu<sup>+</sup>.<sup>[82]</sup> Eine kurze Aufstellung dieser Werte für verschiedene Imidazoliumionen ist in einem Übersichtsartikel von Glorius gegeben.<sup>[19]</sup> Daraus wird ersichtlich, dass Substituenten mit einem positiven induktiven Effekt, wie Alkyle, eher stabilisierend auf das Kation wirken, den pK<sub>S</sub>-Wert also erhöhen, während Substituenten mit einem –I-Effekt, wie Aryle, eben das Gegenteil bewirken. Aus diesem Grund sollte der pK<sub>S</sub>-Wert von IPr\*·HCl **3** eher am unteren Ende des angegebenen Bereiches einzuordnen sein. Zur Deprotonierung dürften also neben starken Carbanion- (<sup>n</sup>BuLi pK<sub>S</sub> ≈ 50) und Hydridbasen (NaH pK<sub>S</sub> ≈ 37) auch schwächere Amide wie KN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (pK<sub>S</sub> ≈ 26) oder sogar stärkere Alkoholate wie KO<sup>t</sup>Bu (pK<sub>S</sub> ≈ 19) geeignet sein.

Im Verlauf der dieser Arbeit zugrunde liegenden Experimente wurde die Deprotonierung von  $\text{IPr}^*\cdot\text{HCl}$  mit verschiedenen Basen wie  $\text{NaH}$ ,  $n\text{BuLi}$ ,  $\text{MeLi}$ ,  $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ ,  $\text{KO}^t\text{Bu}$  und  $\text{NaOMe}$  durchgeführt. Auch System aus Natriumhydrid mit fünf mol%  $\text{KO}^t\text{Bu}$  als Phasentransferkatalysator in THF, welches sich in der Synthese wenig sperriger NHCs, wie  $\text{IPr}$  oder  $\text{IME}$ , in der eigenen Arbeitsgruppe seit langem bewährte hat, kam hierbei zum Einsatz. Die besten Ergebnisse lieferte schließlich die Reaktionsführung mit  $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$  als Base in THF für vier Tage bei Raumtemperatur. Hierdurch konnte eine Ausbeute von nahezu 50 % erreicht werden.

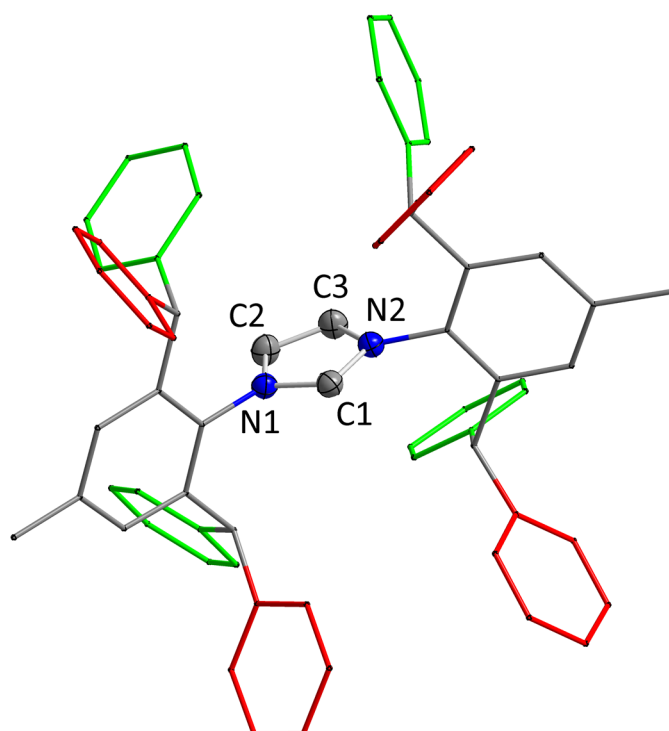


Abb. 3.6: Molekülstruktur von  $\text{IPr}^*$  **5** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome und Lösemittelmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: C1–N1 1.3666(20), C1–N2 1.3774(20), N1–C2 1.3858(19), N2–C3 1.3851(18), C2–C3 1.3451 (25); N1–C1–N2 101.15(13), (Ebene N1–C1–N2)–Ebene<sub>zA1</sub> 79.75(57), (Ebene N1–C1–N2)–Ebene<sub>zA2</sub> 89.023(65), Ebene<sub>zA1</sub>–Ebene<sub>zA1</sub> 37.169(53).

Zur strukturellen Analyse wurden Einkristalle der Verbindung röntgenographisch untersucht. Geeignete Kristalle konnten durch Überschichten einer Lösung von  $\text{IPr}^*$  **5** in Toluol mit  $n$ -Hexan gewonnen werden. Das Ergebnis dieser Messung ist in Abb. 3.6 dargestellt. Alle Bindungslängen innerhalb des Imidazolgerüsts liegen zwischen Einfach- und Doppelbindungen und bestätigen somit eine Delokalisation des  $\pi$ -Systems. Der Winkel am

Carbenkohlenstoffatom ist mit  $101.15(13)^\circ$  im Vergleich zu einer ideal pentagonalen Anordnung leicht gestaucht. Die in Lösung äquivalenten zentralen Arylringe der Substituenten haben im Festkörper eine leicht unterschiedliche Anordnung. Während einer dieser Ringe mit  $89.023(65)^\circ$  nahezu orthogonal zum Imidazolgerüst angeordnet ist, zeigt der Andere mit  $79.75(57)^\circ$  eine merklich geringere Abwinkelung. Der Bisswinkel beider Pr\*-Substituenten beträgt  $37.169(53)^\circ$ .

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum treten die Methylgruppen der Pr\*-Substituenten bei 1.85 ppm in Resonanz und deren Methineinheiten bei 6.02 ppm. Die Wasserstoffatome im Rückgrat des Imidazolgerüsts sind bei 5.77 ppm und alle an Aromaten gebundenen Protonen im Bereich zwischen 6.94 und 7.36 ppm zu detektieren.

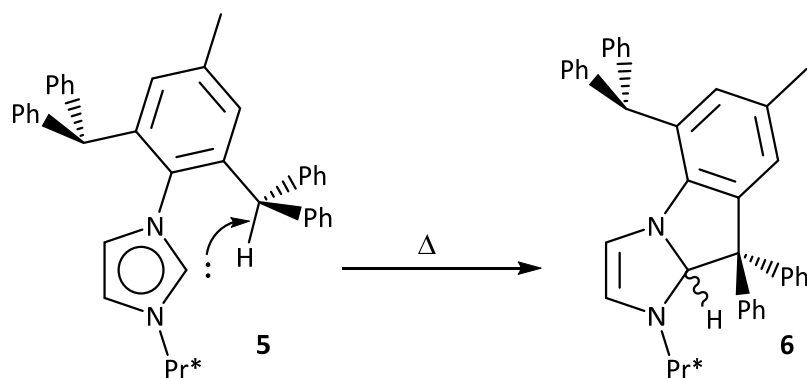
Das Signal des Carbenkohlenstoffatoms findet sich bei 220.2 ppm im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum und damit in einem hierfür typischen Bereich.<sup>[19]</sup>

Aus den spektroskopischen Daten geht hervor, dass sowohl die Rotation um die Achse durch Stickstoffatome und die Kohlenstoffatome in *ipso*-Position als auch um die von den Methineinheiten und den *ortho*-Kohlenstoffatomen der zentralen Aromaten gebildete Achse gehindert ist. Dies führt zu einer Aufspaltung der Signale der Phenylgruppen in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren, je nachdem zu welcher Seite des Imidazolgerüsts diese gerichtet sind. Die farbliche Markierung in Abb. 3.6 in rot und grün verdeutlicht die zwei Gruppen spektroskopisch unterschiedlicher Phényleinheiten.

Parallel zu dieser Arbeit wurde das freie NHC IPr\* **5** von Nolan und Mitarbeitern ebenfalls dargestellt<sup>[83]</sup> und später auch strukturell charakterisiert.<sup>[84]</sup>

Bei den Synthesen zu IPr\* konnte jeweils noch eine weitere Verbindung detektiert werden. Diese wurde NMR-spektroskopisch zum Produkt einer Insertion des Carbenkohlenstoffatoms in die C–H-Bindung einer Methineinheit identifiziert (Schema 3.4).

Dieses Zersetzungsprodukt von IPr\*, in der Folge IPr\*<sub>C–H-Akt</sub> **6** genannt, entsteht vor allem bei erhöhten Temperaturen, aber auch in geringem Umfang bereits bei Raumtemperatur. IPr\*<sub>C–H-Akt</sub> bildet sich auch beim Erhitzen von Lösungen des Carbens IPr\*, es sind hierfür also keine anderen Reagenzien nötig.



Schema 3.4: Intramolekulare C–H-Bindungsaktivierung an einer Methineinheit als Abbaureaktion von  $\text{IPr}^*$  zu  $\text{IPr}^*_{\text{C-H-Akt}}$  **6**.

Aus mechanistischer Sicht ist entweder eine konzertierte intramolekulare Reaktion, wie in Schema 3.4 dargestellt, oder eine vorgelagerte intra- oder intermolekulare Deprotonierung der aziden Methineinheit durch das Carbenkohlenstoffatom denkbar. Am ehemaligen Carbenkohlenstoffatom liegt in  $\text{IPr}^*_{\text{C-H-Akt}}$  ein Chiralitätszentrum vor. Da **6** jedoch aus der achiralen Vorstufe  $\text{IPr}^*$  gebildet wird, ist davon auszugehen, dass es als racemisches Gemisch der Isomere  $R\text{-IPr}^*_{\text{C-H-Akt}}$  und  $S\text{-IPr}^*_{\text{C-H-Akt}}$  entsteht. Die korrekte Benennung der Verbindung nach IUPAC („International Union of Pure and Applied Chemistry“) lautet 5-(Diphenylmethyl)-1-(2,6-bis{diphenylmethyl}-4-methylphenyl)-7-methyl-9,9-diphenyl-9,9a-dihydro-1H-imidazo[1,2- $\alpha$ ]indol.

Die  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie in  $\text{IPr}^*$  wird durch die Ausbildung des dreigliedrigen Heterozyklus vollständig aufgehoben, sodass  $\text{IPr}^*_{\text{C-H-Akt}}$  der Punktgruppe  $\text{C}_1$  zuzuordnen ist. In den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sind somit drei Resonanzen der verbleibenden Methineinheiten und zwei den Methylgruppen zugehörige Signale zu detektieren. Auch die einzelnen Atome der ehemaligen Rückgrateinheiten liefern nun eigenständige Signale mit einer  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante von 2.5 Hz. Das vormalige Carbenkohlenstoffatom wird in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei 99.5 ppm und das daran gebundene Proton bei 6.34 ppm detektiert. Das Kohlenstoffatom der aktivierten Methineinheit tritt bei 69.8 ppm in Resonanz. Tabelle 3.1 bietet eine Übersicht über die chemischen Verschiebungen relevanter Signale in  $\text{IPr}^*_{\text{C-H-Akt}}$  **6**.

$I\text{Pr}^*_{\text{C-H-Akt}} \mathbf{6}$	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$
$\text{CH}_3$	1.74, 1.81	21.1, 21.2
$\text{CHPh}_2$	5.92, 6.09, 6.57	50.0, 51.0, 52.4
$\text{CHCH}$	5.14, 5.98	119.8, 124.6
$\text{NCHN}$	6.34	99.5
$\text{CPh}_2$	–	69.8

Tabelle 3.1: Chemische Verschiebungen [ppm] relevanter Signale von  $I\text{Pr}^*_{\text{C-H-Akt}}$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

Alle Phenyleinheiten weisen jeweils paarweise diastereotopes Verhalten auf, sodass eine Zuordnung ihrer Signale aufgrund der Komplexität der resultierenden Spektren nicht mehr möglich war. Die Verknüpfung innerhalb des kondensierten Heterozyklus wurde durch zweidimensionale NMR-Experimente bestätigt. So tritt im  $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-Spektrum („*correlation spectroscopy*“) ein Kreuzsignal der Resonanzen der an die Atome des Dihydroimidazolsystems gebundenen Protonen auf. Durch ein  $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -HMBC-Experiment („*heteronuclear multiple bond correlation*“) konnte die  $^2J_{\text{CH}}$ -Kopplung zwischen den Atomen der Aktivierten Methineinheit und die  $^3J_{\text{CH}}$ -Kopplung deren Proton zu den ehemaligen Rückgratkohlenstoffatomen nachgewiesen werden (Abb. 3.7).

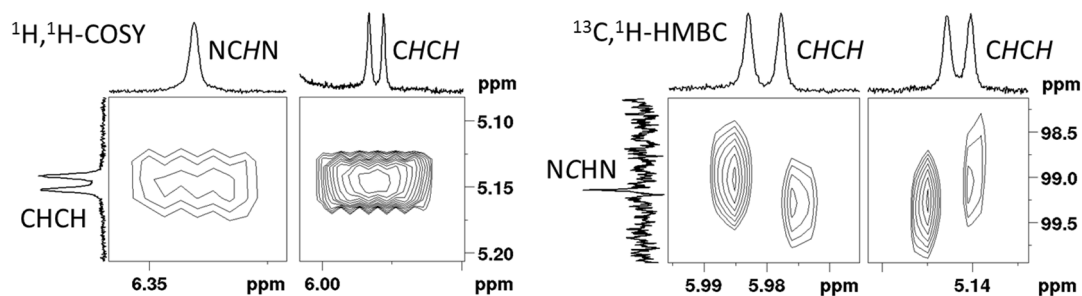


Abb. 3.7: Ausschnitte aus den  $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY- und  $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -HMBC-Spektren von  $I\text{Pr}^*_{\text{C-H-Akt}} \mathbf{6}$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Gezeigt sind die Kreuzsignale zwischen den Protonen am Rückgrat und dem ehemaligen Carbenkohlenstoffatom sowie dem daran gebundenen Wasserstoffatom.

Der energetische Verlauf dieser intramolekularen C–H-Bindungsaktivierungsreaktion wurde mittels theoretischer Methoden untersucht (def2-TZVPP/BP86, RIDFT). Dazu wurden die Strukturen von  $I\text{Pr}^*$  sowie  $I\text{Pr}^*_{\text{C-H-Akt}}$  optimiert und deren Energien verglichen.  $I\text{Pr}^*_{\text{C-H-Akt}}$  ist hiernach um lediglich  $15.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ungünstiger als das freie Carben. Beide in Abb. 3.8 gezeigten Strukturen sind Minima auf der Potentialhyperfläche.

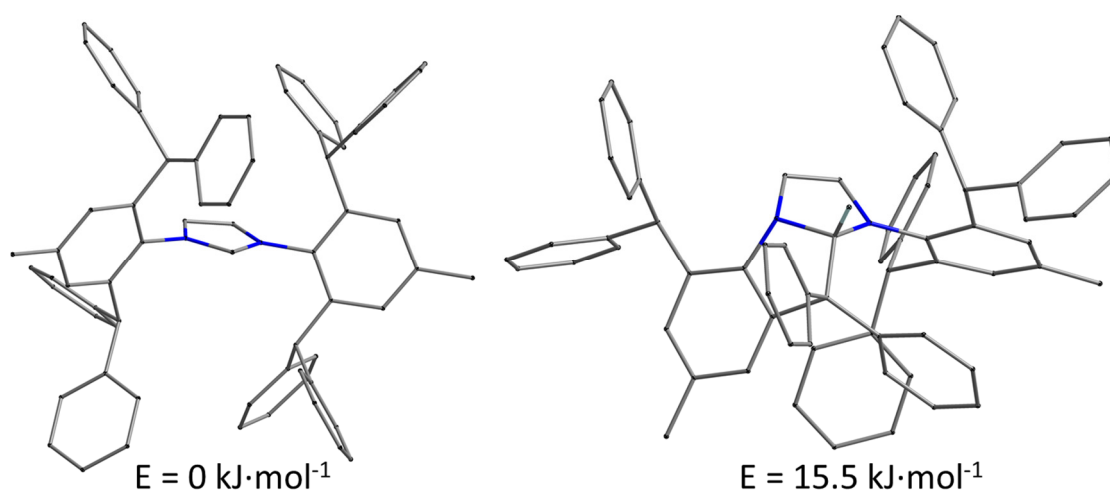


Abb. 3.8: Optimierte Strukturen von  $\text{IPr}^*$  und  $\text{IPr}^*_{\text{C-H-Akt}}$  mit relativen Energien (def2-SV(P)/BP86, RIDFT).

Die Synthesen aller Vorstufen zum extrem sperrigen *N*-heterocyclischen Carben wurden optimiert und auf größere Maßstäbe übertragen. So konnten die Vorläuferverbindungen  $\text{Pr}^*\text{NH}_2$  **1** und  $\text{Pr}^*\text{DAB}$  **2** in Ausbeuten von über hundert Gramm erhalten und zudem strukturell charakterisiert werden. Der von Markó postulierte Mechanismus der Zyklisierung zum Imidazoliumchlorid  $\text{IPr}^*\cdot\text{HCl}$  **3** über eine Vorkoordination des eingesetzten Zink(II)chlorids wurde durch die Charakterisierung des Diazabutadienkomplexes  $[\text{Zn}(\text{Pr}^*\text{DAB})\text{Cl}_2]$  **4** bestätigt. Zudem gelang es das Imidazoliumsalz erfolgreich zu deprotonieren und so das NHC  $\text{IPr}^*$  **5** freizusetzen, in Substanz zu isolieren und vollständig zu charakterisieren. Als Zersetzungsprodukt von  $\text{IPr}^*$  wurde  $\text{IPr}^*_{\text{C-H-Akt}}$  **6** nachgewiesen, welches durch Insertion des Carbenkohlenstoffatoms in die C–H-Bindung einer der Methineinheiten entsteht. Ein solcher Abbauprozess ist in der Chemie *N*-heterocyclischer Carbene bisher unbekannt.

Wie bereits die Darstellung von  $[\text{Zn}(\text{Pr}^*\text{DAB})\text{Cl}_2]$  **4** deutlich macht, ist neben dem *N*-heterocyclischen Carben auch das Diazabutadien  $\text{Pr}^*\text{DAB}$  in der Lage über die freien Elektronenpaare an dessen Stickstoffatomen Koordinationsverbindungen auszubilden. Auch in dem Anilinderivat  $\text{Pr}^*\text{NH}_2$  ist ein solches freies Elektronenpaar vorhanden, welches ebenfalls zur Koordination an Übergangsmetalle befähigt sein sollte (siehe Abb. 3.9). Deshalb sollte im Rahmen dieser Arbeit exemplarisch gezeigt werden, dass neben  $\text{IPr}^*$  auch  $\text{Pr}^*\text{DAB}$  und  $\text{Pr}^*\text{NH}_2$  einen Zugang zu Koordinationsverbindungen bieten.



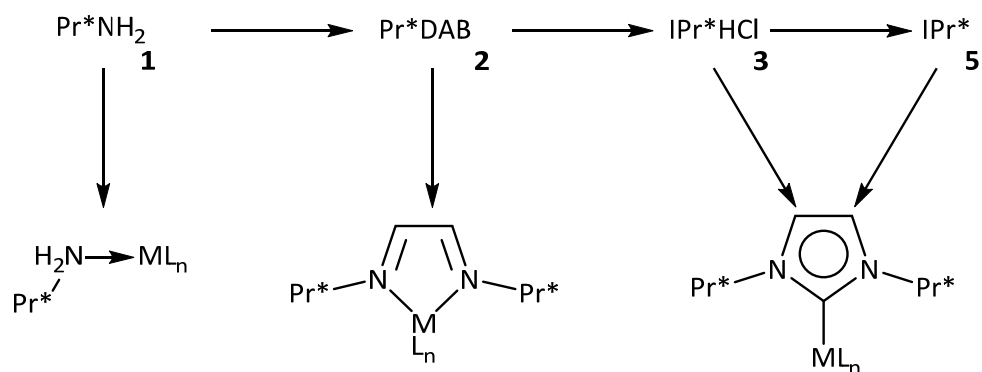


Abb. 3.9: Von den Synthesestufen zu IPr\* abgeleitete Koordinationsverbindungen.

Tatsächlich spielen auf Stickstoff basierende Liganden in der Übergangsmetall- und Hauptgruppenelementchemie seit einigen Jahrzehnten eine zentrale Rolle. Die Typen der dabei auftretenden Koordinationsformen sind durchaus vielfältig. So sind neben den klassischen monodentaten Neutralliganden wie Ammoniak oder Monoaminen<sup>[85]</sup> auch anionische Derivate wie Amide<sup>[86]</sup>, Imide<sup>[86-87]</sup> oder gar Nitride<sup>[88]</sup> sowie chelatisierende Vertreter beispielsweise Bipyridine<sup>[89]</sup> der Literatur bereits lange bekannt.

Selbst Distickstoff kann als Ligand an ein Übergangsmetall binden.<sup>[90]</sup> In Abb. 3.10 sind einige prominente Übergangsmetallkomplexe mit Stickstoffliganden dargestellt. Cisplatin<sup>®</sup> (*cis*-Diammindichloroplatin(II), **I**) ist das wohl bekannteste zytostatische Antitumormedikament,<sup>[91]</sup> während das Tris(bipyridin)ruthenium(II)-Dikation ( $\{Ru(bipy)\}_3^{2+}$ , **II**) als Fotoredoxkatalysator bekannt wurde.<sup>[92]</sup> Der durch einen Imidoliganden stabilisierte Molybdänkomplex **III** von Schrock ist in einem Atemzug mit den in Abschnitt 1.1 angesprochenen Grubbs-Katalysatoren zur Olefinmetathese zu nennen.<sup>[93]</sup> Schließlich zeigt Abb. 3.10 noch den ersten bekannten Komplex mit Distickstoff als Liganden ( $\{Ru(NH_3)_5(N_2)\}^{2+}$ , **IV**) von Allen und Senoff.<sup>[90a]</sup>

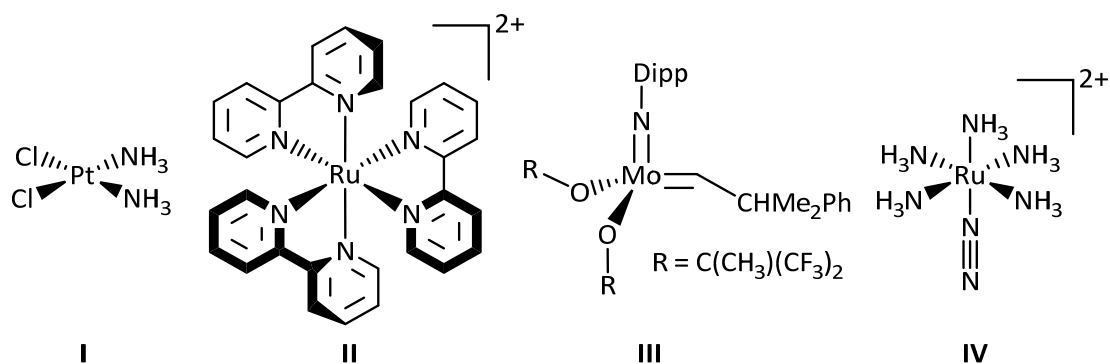


Abb. 3.10: Beispiele von Übergangsmetallkomplexen mit stickstoffbasierten Liganden: Cisplatin<sup>®</sup> **I**,  $\{Ru(bipy)\}_3^{2+}$  **II**, ein Schrock-Katalysator **III** und  $\{Ru(NH_3)_5(N_2)\}^{2+}$  **IV**.



### 3.1.2 *Pr<sup>\*</sup>-substituierte Imidokomplexe d-elektronenarmer Übergangsmetalle*

Aus den eben vorgestellten Beispielen stickstoffbasierter Liganden wird ersichtlich, dass sich ein großer Teil dieser von Monoaminen des Typs  $\text{NH}_n\text{R}_{3-n}$  ( $n = 1,2,3$ ) ableiten lässt. Es kann abhängig vom Substitutionsgrad des Stickstoffatoms zwischen Amino- ( $\text{R}_3\text{N}$ ), Amido- ( $\text{R}_2\text{N}^-$ ), Imido- ( $\text{RN}^{2-}$ ) und Nitridoliganden ( $\text{N}^{3-}$ ) unterschieden werden (siehe Abb. 3.11). Aminoliganden nehmen darunter eine Sonderstellung ein, da es sich hierbei um Neutralliganden handelt, welche ausschließlich über das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom an ein Übergangsmetall koordinieren können. Bei den anionischen Formen muss eine Beteiligung dessen an der Bindung jeweils im Einzelfall betrachtet werden. Alle folgenden Erläuterungen beziehen sich auf Organoimide als Liganden in der Übergangsmetallchemie. Für eine Übersicht über Imidoliganden in der Chemie der Hauptgruppenelemente sei an dieser Stelle an einen Artikel von Chivers verwiesen.<sup>[94]</sup>

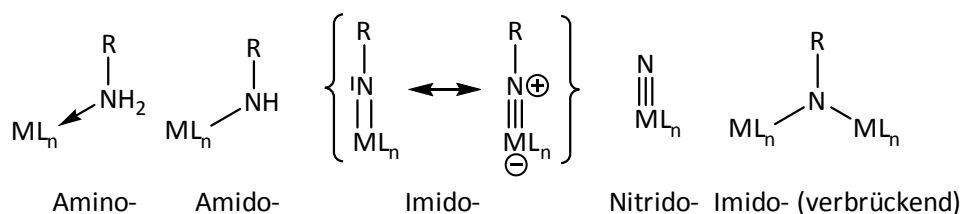


Abb. 3.12: Verschiedene Koordinationsformen aminbasierter Liganden.

Organoimidoliganden werden in der Valence-Bond-Theorie als dianionische Stickstoffliganden des Typs  $\text{RN}^{2-}$  beschrieben und sind somit isoelektronisch zu den Oxidoliganden ( $\text{O}^{2-}$ ).<sup>[95]</sup> Da sie normalerweise mit zwei Elektronenpaaren an ein Übergangsmetall koordinieren wird neben einer  $\sigma$ -Bindung auch eine  $\pi$ -Bindung ausgebildet.<sup>[88a]</sup> Wird daneben auch noch das verbleibende freie Elektronenpaar am Stickstoffatom zur Bindungsbildung herangezogen, kann der Imidoligand sogar als Sechselektronendonator betrachtet werden. So entsteht neben der konventionellen Doppelbindung noch eine Wechselwirkung dativer Natur. Ferner sind auch verbrückende Formen mit zwei Metall-Stickstoff-Einfachbindungen bekannt (Abb. 3.12).<sup>[96]</sup>

Abhängig vom Ausmaß der dativen Interaktion und vom sterischen Anspruch der organischen Reste liegt eine am Stickstoffatom lineare oder abgewinkelte Anordnung vor.<sup>[88a, 97]</sup>

Der Winkel am Stickstoffatom war früher die Bemessensgrundlage für den Grad des  $\pi$ -Bindungsanteils eines Imidoliganden.<sup>[88a]</sup> Dem liegt zugrunde, dass bei einer linearen Anordnung das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom einen hohen  $p$ -Charakter und somit eine ideale Ausrichtung sowie Symmetrie für die Überlappung mit einem  $d$ -Orbital des Metalls besitzt.

Eine lineare Anordnung sollte also vor allem in elektronenarmen Komplexen sowohl elektronisch als auch sterisch bevorzugt sein.<sup>[56]</sup> Tatsächlich ist bei den bisher publizierten Imidokomplexen ein starkes Übergewicht linearer Imidokomplexe zu verzeichnen,<sup>[97-98]</sup> wobei sterische Faktoren selbst in elektronenreichen Verbindungen wie dem in Abb. 3.13 gezeigten, formalen 19-Valenzelektronenkomplex (bei Betrachtung des Imidoliganden als Vierelektronendonator)  $[\text{VCp}^*_2(\text{NPh})]$  eine nahezu lineare Anordnung erzwingen können.<sup>[99]</sup> In Komplexen mit mehreren Imidoliganden oder elektronenreichen Metallen dagegen führt oft eine elektronische Überfrachtung des Zentralatoms zu einer Abwinkelung der Substituenten an den Stickstoffatomen (Abb. 3.13).<sup>[56, 97, 100]</sup>

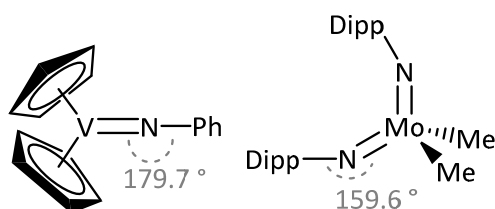
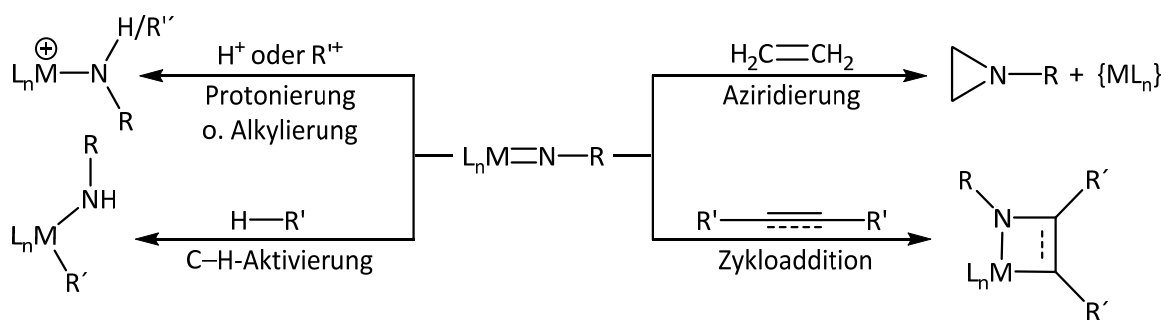


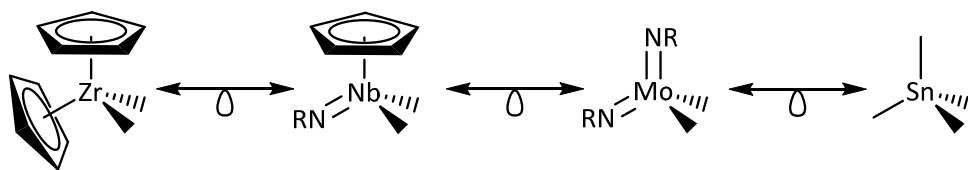
Abb. 3.13: Lineare<sup>[99]</sup> und gewinkelte<sup>[100]</sup> Anordnung von Organoimidoliganden in Übergangsmetallkomplexen.

Obwohl Imidoliganden oft lediglich als sogenannte „spectator ligands“ betrachtet werden, also nicht direkt an einer Reaktion beteiligt sind, kennt die Literatur auch ein Vielzahl an Prozessen bei denen die Imidoeinheit selbst umgesetzt wird. Schema 3.5 zeigt einige Beispiele für die Reaktion an Übergangsmetalle gebundener Organoimide in Protonierungs-,<sup>[98a, 101]</sup> Substitutions-,<sup>[98a]</sup> C–H-Bindungsaktivierungs-<sup>[102]</sup> und Aziridierungsreaktionen<sup>[103]</sup> sowie in Zykloadditionen.<sup>[104]</sup>



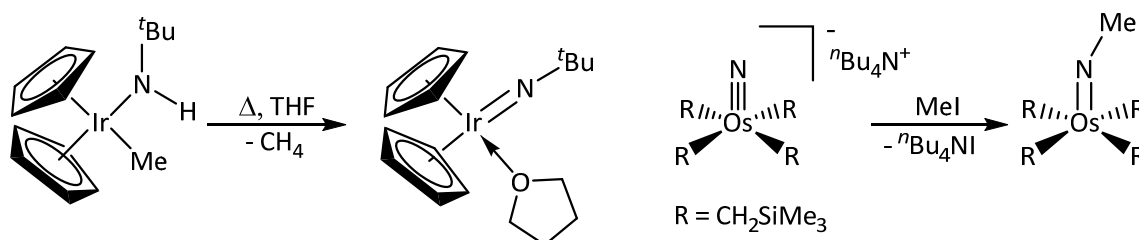
Schema 3.5: Beispiele für Reaktionen einer Imidofunktion an einem Übergangsmetall.

Der in Abb. 3.10 gezeigte Imido-Alkyldenkomplex von Schrock ist ein ausgezeichneter Katalysator in Olefinmetathesereaktionen, beispielsweise in der Ringöffnungs-Metathesepolymerisation (ROMP) von Norbornen.<sup>[93, 105]</sup> Es hat sich jedoch gezeigt, dass Bisimidokomplexe des Molybdäns auch andere Typen von Polymerisationsreaktionen effektiv katalysieren.<sup>[106]</sup> Dies lässt sich durch die Isolobalbeziehung solcher Komplexe zu Biscyclopentadienylkomplexen der Gruppe IV Elemente erklären (Schema 3.6).<sup>[107]</sup> Sowohl  $\text{Cp}^-$  als auch  $\text{RN}^{2-}$  werden als Sechselektronendonoren beschrieben und bilden jeweils eine  $\sigma$ - und zwei  $\pi$ -Bindungen aus.<sup>[87b, 108]</sup> Da hierzu Metallorbitale gleicher Symmetrie herangezogen werden, entsprechen sich folglich auch die Grenzorbitale der Fragmente  $\{\text{M}^{\text{IV}}\text{Cp}_2\}$  mit  $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$  und  $\{\text{M}'^{\text{VI}}(\text{RN})_2\}$  mit  $\text{M}' = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ . Erstere werden beispielsweise in Polymerisationsreaktionen des Ziegler-Natta-Typs erfolgreich eingesetzt.<sup>[109]</sup> Gibson und Mitarbeiter bestätigten diese Analogie sowohl auf experimentellem<sup>[110]</sup> als auch auf quantenmechanischem<sup>[111]</sup> Wege.



Schema 3.6: Isolobalbeziehungen zwischen Cyclopentadienyl- und Imidoliganden.

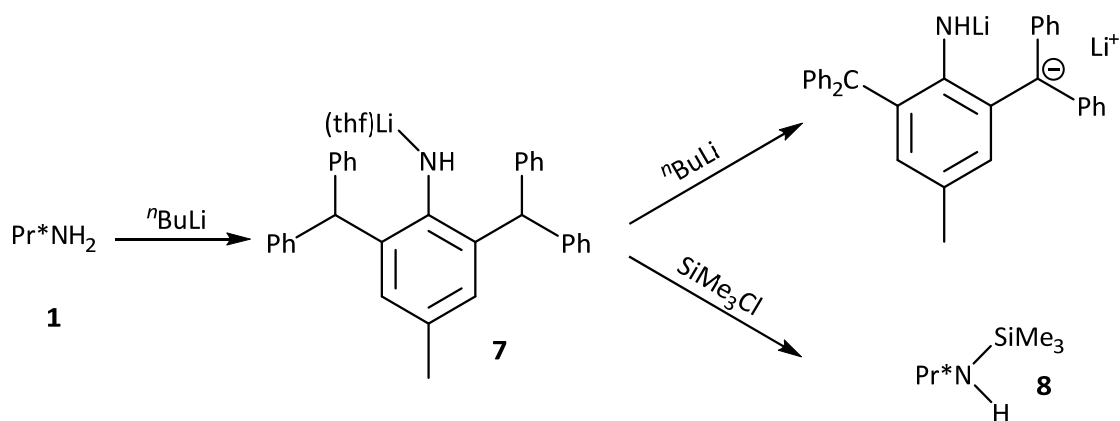
Der erste imidostabilisierte Komplex eines Übergangsmetall wurde im Jahre 1956 von Clifford und Kobayashi durch eine Kondensationsreaktion von Osmium(VIII)oxid mit *tert*-Butylamin synthetisiert.<sup>[112]</sup> Mittlerweile sind die Möglichkeiten zur Darstellung jedoch durchaus vielfältig. So sind solche Verbindungen beispielsweise über Gasextrusionen aus Isocyanaten<sup>[102a]</sup> ( $\text{CO}_2$ ) oder organischen Aziden<sup>[99, 113]</sup> ( $\text{N}_2$ ) durch  $\beta$ -Eliminierungen<sup>[99]</sup> oder Alkylierung von Nitridverbindungen<sup>[114]</sup> zugänglich (Schema 3.7).



Schema 3.7: Darstellung von Imidokomplexen mittels  $\beta$ -Eliminierung (links) und Alkylierung eines Osmium(VI)nitrids (rechts).

Die gängigste Methode zur Synthese solcher Komplexe ist jedoch die Umsetzung lithierter<sup>[115]</sup> oder silylierter<sup>[111, 116]</sup> Amine mit Metallhalogeniden oder Oxiden,<sup>[117]</sup> wodurch Lithiumsalze beziehungsweise Halogensilane eliminiert werden. Allerdings müssen bei diesen Synthesen oft zwei Äquivalente der Amine eingesetzt werden, was vor allem bei schwerer zugänglichen Aminen negativ zu Buche schlägt.

Auch  $\text{Pr}^*\text{NH}_2$  **1** lässt sich durch  $n$ -Butyllithium an der Aminfunktion deprotonieren (Schema 3.8). Das Lithiumamid  $\text{Pr}^*\text{NHLi}\cdot\text{THF}$  **7** fällt aus der Reaktionslösung in THF als farbloser Feststoff aus. Die Koordination eines THF-Moleküls an das Lithiumatom wurde durch Elementaranalyse ermittelt. Durch Zugabe eines weiteren Äquivalents Base färbt sich die Reaktionslösung tiefrot. Dies deutet auf die Deprotonierung einer Methineinheit hin. Durch drei benachbarte Benzolringe ähnelt die chemische Umgebung der Methineinheiten in  $\text{Pr}^*$  dem Triphenylmethan. In der Literatur wird für diese Verbindung ein  $\text{pK}_\text{S}$ -Wert von 33<sup>[118]</sup> und für das entsprechende Anion eine tiefrote Färbung<sup>[119]</sup> angegeben. Der  $\text{pK}_\text{S}$ -Wert von Anilin dagegen liegt bei 27,<sup>[120]</sup> sodass eine selektive Deprotonierung von  $\text{Pr}^*\text{NH}_2$  möglich ist. Die Zugabe von  $n$ -Butyllithium wird daher abgebrochen sobald eine bleibende Rotfärbung der Reaktionslösung eintritt. Im  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Pr}^*\text{NHLi}\cdot\text{THF}$  **7** tritt eine Resonanz bei 0.29 ppm auf. Das stickstoffgebundene Proton wird bei 5.19 ppm detektiert. Alle übrigen Signale liegen in den erwarteten Bereichen.

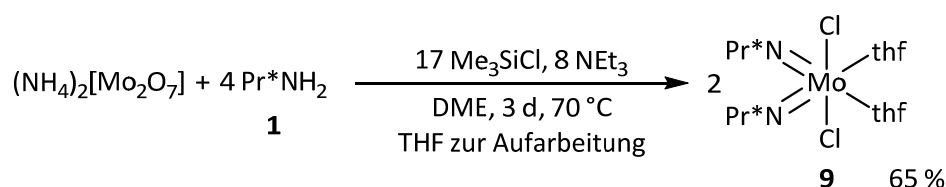


Schema 3.8: Deprotonierung der Aminfunktion in  $\text{Pr}^*\text{NH}_2$  **1** durch  ${}^n\text{BuLi}$  zu  $\text{Pr}^*\text{NHLi}(\text{thf})$ . Ein weiteres Äquivalent  ${}^n\text{BuLi}$  deprotoniert eine der Methineinheiten (oben), während die Zugabe von Trimethylchlorsilan zur Ausbildung des Silylamids  $\text{Pr}^*\text{NHSiMe}_3$  **8** führt.

$\text{Pr}^*\text{NHLi}(\text{thf})$  kann mit Trimethylchlorsilan zum Silylamid  $\text{Pr}^*\text{NHSiMe}_3$  **8** weiter umgesetzt werden (rechts unten in Schema 3.8). Dazu wird entweder das isolierte Lithiumamid eingesetzt oder die Reaktionsmischung zu **7** direkt mit  $\text{SiMe}_3\text{Cl}$  versetzt. Das Siliziumatom wird bei 3.8 ppm detektiert, das Wasserstoffatom der Amidfunktion bei 1.70 ppm. Eine Eintopfsynthese von  $\text{Pr}^*\text{NHSiMe}_3$  ausgehend von  $\text{Pr}^*\text{NH}$  wurde parallel auch von der Arbeitsgruppe um Jones vorgestellt.<sup>[121]</sup>

Versuche zur Darstellung von Imidoverbindungen aus  $\text{Pr}^*\text{NHLi}(\text{thf})$  **7** und  $\text{Pr}^*\text{NHSiMe}_3$  **8** durch Umsetzung mit zahlreichen Halogenverbindungen  $d$ -elektronenarmer Übergangsmetalle führten nicht zum Erfolg.

Schrock gelang es 1992 einige Komplexe des Typs  $[\text{MoCl}_2(\text{NR})_2]$  als Dimethoxyethanaddukte in einer Eintopfsynthese zugänglich zu machen.<sup>[122]</sup> Hierzu wurde eine Mischung aus dem entsprechenden Amin und Ammoniumdimolybdat  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_7]$  mit Trimethylchlorsilan und Triethylamin versetzt. Nach Erhitzen dieses Gemisches in DME für mehrere Tage konnten die entsprechenden imidostabilisierten Molybdänkomplexe erhalten werden. Triethylamin fungiert hier als Hilfsbase und  $\text{SiMe}_3\text{Cl}$  dient sowohl als Chloridlieferant als auch als Sauerstoffakzeptor. Ein Lösemittelmolekül sättigt die Koordinationssphäre ab. Eine denkbare intermediäre Bildung von Silylaminen wurde nicht nachgewiesen. In dieser Synthese kann, im Gegensatz zu vielen mehrstufigen Routen, mit äquimolaren Mengen an Amin gearbeitet werden was eine höhere Atomeffizienz zur Folge hat.



Schema 3.9: Eintopfsynthese zu  $[\text{Mo}(\text{NPr}^*)_2\text{Cl}_2(\text{thf})_2]$  **9** in Anlehnung an Schrock et al.<sup>[122]</sup>

Auf diesem Wege konnte auch der Komplex  $[\text{Mo}(\text{NPr}^*)_2\text{Cl}_2(\text{thf})_2]$  **9** dargestellt werden (Schema 3.9). Während die Reaktionsführung an sich analog angewandt werden konnte, verlangte die Aufarbeitung leichte Modifikationen. So ist der Komplex  $[\text{Mo}(\text{NPr}^*)_2\text{Cl}_2(\text{dme})]$  im Gegensatz zu den von Schrock beschriebenen Verbindungen nicht in DME löslich und daher nicht durch Filtration von den ebenfalls unlöslichen Ammoniumsalzen abzutrennen.

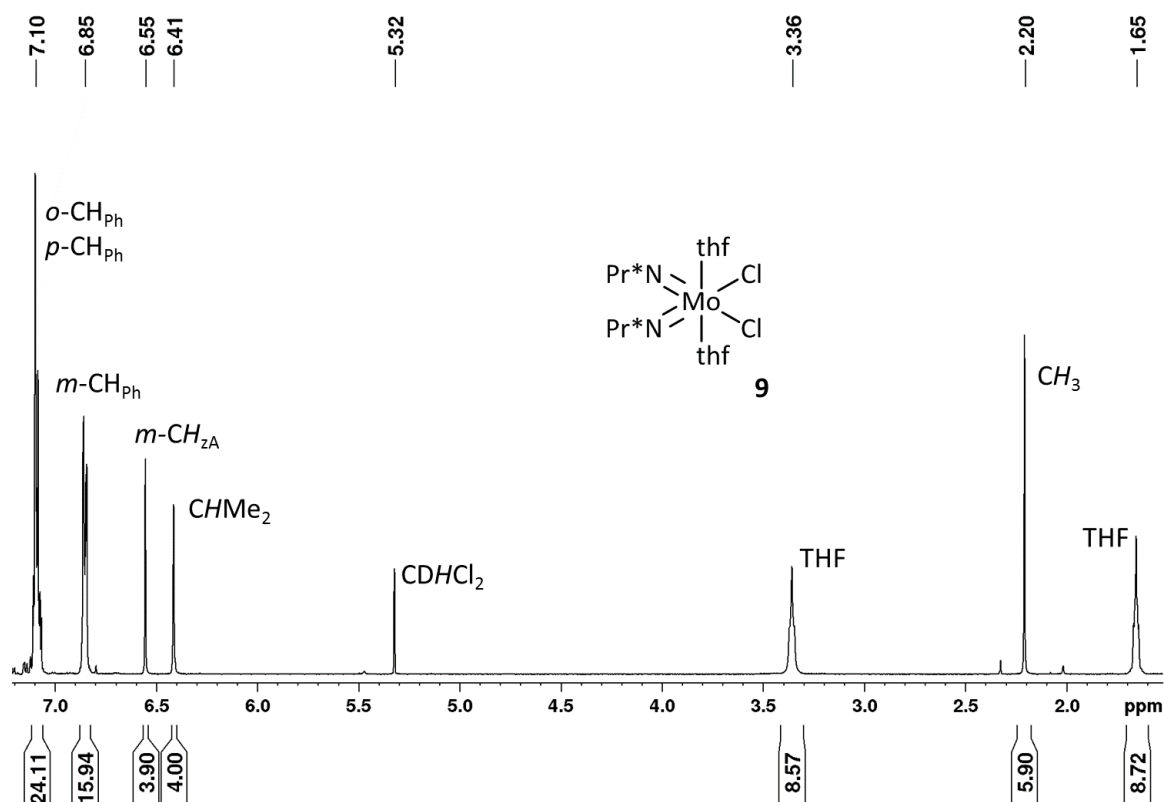


Abb. 3.14:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $[\text{Mo}(\text{NPr}^*)_2\text{Cl}_2(\text{thf})_2]$  **9** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

Die schon in der Diskussion zu Pr<sup>\*</sup>DAB erwähnte verminderte Löslichkeit der Pr<sup>\*</sup>-substituierten Verbindungen im Vergleich zu Analoga mit anderen organischen Resten bei vielen der in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen, ist vermutlich auf die hohe Anzahl an Phenyleinheiten in Pr<sup>\*</sup> zurückzuführen. Dieser Effekt tritt auch bei anderen Ligandtypen auf, so stellten sich beispielsweise auch Verbindungen mit Pentaphenylcyclopentadienyl als



Liganden als äußerst schwerlöslich heraus, was zur Entwicklung des in Abb. 1.3 dargestellten Cp<sup>BiG</sup>-Liganden führte.<sup>[9f]</sup> Daher wird die Lösung nach beendeter Reaktion erst abfiltriert und anschließend das Produkt aus dem Gemisch mit den Ammoniumsalzen herausgelöst. Hierbei ersetzt THF als besserer Donor das koordinierte DME-Molekül.

Im in Abb. 3.14 gezeigten <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum und im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum der Verbindung liegen alle Resonanzen in den erwarteten Bereichen. Die Signale der koordinierten THF-Moleküle treten mit 3.36 und 1.65 ppm im Vergleich zu freiem Tetrahydrofuran (3.69 und 1.82 ppm) deutlich zu hohem Feld hin verschoben auf. Die tiefrote Verbindung zeigt im UV-Vis-Spektrum ein Absorptionsmaximum bei 447 nm.

Zur endgültigen Strukturaufklärung wurden aus einer Lösung von [Mo(NPr\*)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>] **9** in *n*-Hexan gewonnene Einkristalle röntgenographisch untersucht. Die daraus erhaltene Molekülstruktur ist in Abb. 3.15 dargestellt.

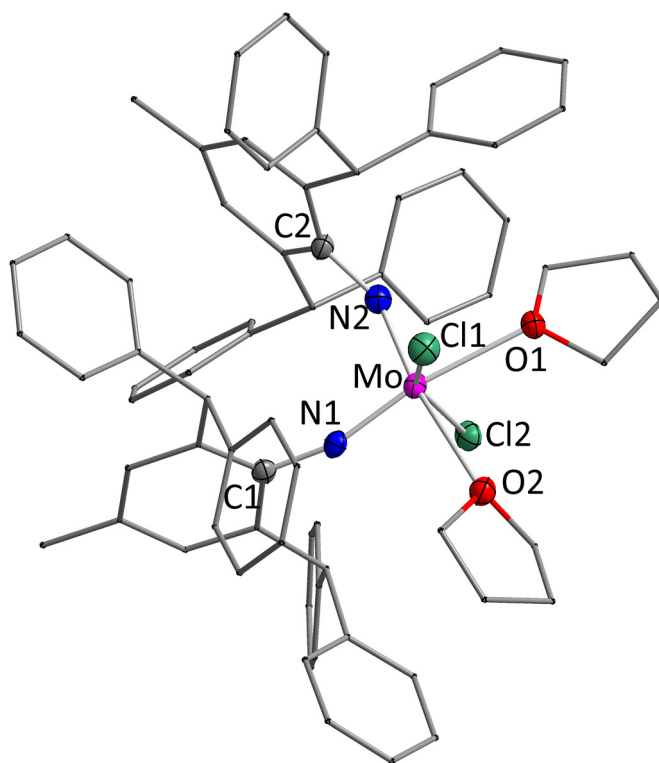


Abb. 3.15: Molekülstruktur von [Mo(NPr\*)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>] **9** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Mo–N1 1.7531(34), Mo–N2 1.7514(25), Mo–O1 2.3436(28), Mo–O2 2.4487(20), Mo–Cl1 2.3657(7), Mo–Cl2 2.3814(7); N1–Mo–N2 102.066(118), O1–Mo–O2 86.429(77), Cl1–Mo–Cl2 151.972(30), Mo–N1–Cl1 159.450(233), Mo–N2–C2 156.595(205).

Das Molybdänatom ist stark verzerrt oktaedrisch von zwei Chlorido-, zwei Imido- und zwei THF-Liganden koordiniert. Die Chloratome sind dabei deutlich in Richtung der THF-Moleküle geneigt, was den großen sterischen Anspruch der Pr\*-Substituenten widerspiegelt. Ihr Winkel zueinander beträgt lediglich  $151.972(30)^\circ$ . Bemerkenswert ist die *cis*-Anordnung der Imidoeinheiten, die ganz klar dem sterischen Druck des sperrigen Pr\*-Restes entgegensteht. Aus elektronischer Sicht sind jedoch zwei Metall-Element-Dreifachbindungen in *trans*-Stellung zueinander sehr ungünstig, da dann dieselben *d*-Orbitale für die  $\pi$ -Bindungen herangezogen werden. Tatsächlich liegen die Mo-N-Abstände mit  $1.7531(34) \text{ \AA}$  (Mo-N1) und  $1.7514(25) \text{ \AA}$  (Mo-N2) genau zwischen den Summen der Kovalenzradien einer Molybdän-Stickstoff-Doppel- ( $1.81 \text{ \AA}$ ) und Dreifachbindung ( $1.67 \text{ \AA}$ ). Die Knickwinkel der Imidoliganden ordnen sich mit  $159.450(233)^\circ$  für Mo-N1-C1 beziehungsweise  $156.595(205)^\circ$  für Mo-N2-C2 eher im unteren Bereich der in Bisimidosystemen des Molybdäns gefundenen Werte von  $150$ -  $180^\circ$  ein.<sup>[100, 123]</sup> Da bereits bei Betrachtung der Imidoliganden als Vierelektronendonoren Verbindung **9** ein Komplex mit zwanzig Valenzelektronen wäre, wird eine weitere Übertragung von Elektronendichte auf das Metall durch zusätzliche  $\pi$ -Bindungen unwahrscheinlich. Um dies zu bestätigen, wurden die Strukturen von  $[\text{Mo}(\text{NPr}^*)_2\text{Cl}_2(\text{thf})_2]$  **9** und dem Isomer mit *trans*-Anordnung der Imidofunktionen mittels quantenmechanischer Rechnungen optimiert. Hierbei ergibt sich eine Stabilisierung des *cis*-Isomers um  $126.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (def2-SV(P)/BP86, RIDFT). Ferner wird schwächere  $\pi$ -Wechselwirkung im *trans*-Isomer durch die um durchschnittlich  $83 \text{ pm}$  gestreckten Mo-N-Bindungen belegt (Abb. 3.16).

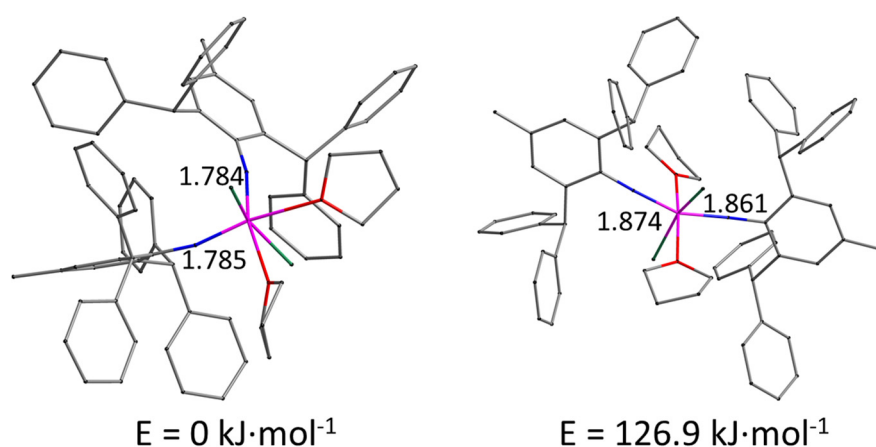
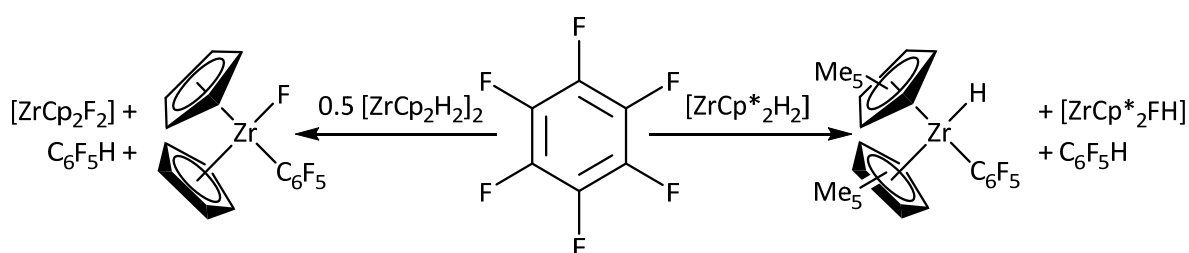


Abb. 3.16: Optimierte Strukturen von *cis*- $[\text{Mo}(\text{NPr}^*)_2\text{Cl}_2(\text{thf})_2]$  (links) und *trans*- $[\text{Mo}(\text{NPr}^*)_2\text{Cl}_2(\text{thf})_2]$  (rechts) mit relevanten Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und relativen Energien (def2-SV(P)/BP86, RIDFT).

Jones konnte im Jahre 1999 zeigen, dass sich mit dem dimeren Komplex  $[\text{ZrCp}_2\text{H}_2]_2$  eine der Kohlenstoff–Fluor-Bindungen von Hexafluorbenzol aktivieren lässt. Hierbei entstanden unter Abspaltung elementaren Wasserstoffs der Komplex  $[\text{ZrCp}_2(\text{C}_6\text{F}_5)\text{F}]$  sowie das Hydrodefluorierungsprodukt Pentafluorbenzol und die Difluorverbindung  $[\text{ZrCp}_2\text{F}_2]$  (linker Pfad in Schema 3.10).<sup>[124]</sup>

Änderungen an sowohl dem Fluoraromaten als auch der Ligandensphäre des Zirkoniumkomplexes verändern die Reaktivität jedoch deutlich. Die Reaktion mit Hexafluorbenzol läuft sehr schnell ab (65 °C, 1 min), mit Monofluorbenzol dagegen reagiert  $[\text{ZrCp}_2\text{H}_2]_2$  bei erhöhten Temperaturen nur sehr langsam (85 °C, 40 d) zu Benzol und  $[\text{ZrCp}_2\text{FH}]$ .<sup>[125]</sup> Während hier noch das C–F-Aktivierungsprodukt zu detektieren war, ist die Reaktion mit 1-Fluornaphthalin zwar bereits nach vier Tagen abgeschlossen, der Komplex  $[\text{ZrCp}_2(\text{C}_{10}\text{H}_7)\text{F}]$  war aber nicht nachweisbar.



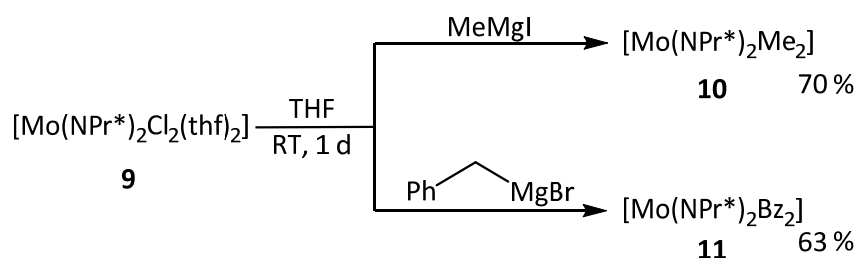
Schema 3.10: C–F-Bindungsaktivierung mittels cyclopentadienylsubstituierter Zirkoniumkomplexe nach Jones et al.<sup>[124-126]</sup>

Ferner führt die Variation der Liganden von Cp zu dem sterisch anspruchsvolleren Cp\* ebenfalls zu einer veränderten Produktverteilung.<sup>[126]</sup> So sind bei der Reaktion von  $[\text{ZrCp}^*_2\text{H}_2]$  mit zahlreichen perfluorierten Aromaten keine direkten C–F-Aktivierungsprodukte nachweisbar. Vielmehr fallen Gemische an den Dismutierungsprodukten  $[\text{ZrCp}^*_2\text{FH}]$  und  $[\text{ZrCp}^*_2(\text{Ar}^{\text{F}})\text{H}]$  und den entsprechenden einfach hydrodefluorierten Substraten in unterschiedlichen Verhältnissen an (rechter Pfad in Schema 3.10). Der naheliegende Gedanke, dass Komplexe des Typs  $[\text{ZrCp}^*_2(\text{Ar}^{\text{F}})\text{F}]$  aufgrund der veränderten sterischen und elektronischen Gegebenheiten des Cp\*-Liganden nicht stabil seien, konnte durch die Reaktion von  $[\text{ZrCp}^*_2(\text{C}_6\text{F}_5)\text{H}]$  mit Fluorwasserstoff zu  $[\text{ZrCp}^*_2(\text{C}_6\text{F}_5)\text{F}]$  widerlegt werden.

Aufgrund der im Vorangehenden beschriebenen Isolokalbeziehungen dieser Komplexe mit Bisimidokomplexen des Molybdäns sollte ergründet werden, ob der Dihydridokomplex  $[\text{Mo}(\text{NPr}^*)_2\text{H}_2]$  synthetisch zugänglich ist. Dazu wurde  $[\text{Mo}(\text{NPr}^*)_2\text{Cl}_2(\text{thf})_2]$  **9** mit zahlreichen

Hydrierungsreagenzien wie Natriumborhydrid, Lithiumaluminiumhydrid, Superhydrid<sup>®</sup> (Lithiumtriethylborhydrid) oder Reduktionsmitteln in Gegenwart elementaren Wasserstoffs umgesetzt. Dies führte jedoch stets zu Produktgemischen in denen oft freies Pr<sup>\*</sup>NH<sub>2</sub> als Folge der Abspaltung einer Imidoeinheit enthalten war. Metallhydride konnten dagegen in keinem Fall detektiert werden.

Infolgedessen wurde versucht Verbindung **9** zu alkylieren um eine anschließende Hydrierung durch Abspaltung stabiler unreaktiver Kohlenwasserstoffverbindungen zu begünstigen. Zudem sind Metall–Wasserstoff-Bindungen in Lösung gemeinhin stabiler als Metall–Kohlenstoff-Bindungen<sup>[2]</sup> was eine zusätzliche Triebkraft dieser Reaktionen darstellen sollte. Die Reaktion von [Mo(NPr<sup>\*</sup>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>] **9** mit Methylmagnesiumiodid beziehungsweise Benzylmagnesiumbromid liefert in guten Ausbeuten die entsprechenden Dialkylkomplexe [Mo(NPr<sup>\*</sup>)<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>] **10** und [Mo(NPr<sup>\*</sup>)<sub>2</sub>Bz<sub>2</sub>] **11**.



Schema 3.11: Umsetzung von **3** mit Methyl- und Benzyl-Grignardreagenz.

Die Protonen der metallgebundenen Methylgruppen in Verbindung **10** treten bei 0.85 ppm, die entsprechenden Kohlenstoffatome bei 40.6 ppm in Resonanz. Die NMR-spektroskopische Untersuchung von Verbindung **11** liefert für die Benzylsubstituenten ein Singulett bei 2.90 ppm, welches den Methyleneinheiten zuzuordnen ist. Das Signal der Wasserstoffatome in *ortho*-Stellung der zugehörigen Phenylgruppen ist mit 6.25 ppm außergewöhnlich weit zu hohem Feld hin verschoben.

Abb. 3.17 zeigt die Molekülstrukturen beider Verbindungen. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Überschichten von Lösungen der Verbindungen in Toluol mit *n*-Hexan bei Raumtemperatur erhalten werden. Auffällig ist, dass die Metallzentren in beiden Fällen tetraedrisch koordiniert sind und die Koordinationssphäre nicht durch Lösemittelmoleküle abgesättigt wird. Die von den Molybdänatomen und den Imidoeinheiten beziehungsweise den Alkylsubstituenten aufgespannten Ebenen stehen nahezu orthogonal

zueinander. Die Mo–N-Bindungslängen sind auch hier wieder zwischen einer Doppel- und einer Dreifachbindung einzuordnen. Während die Knickwinkel an den Stickstoffatomen in  $[\text{Mo}(\text{NPr}^*)_2\text{Me}_2]$  **10** wie schon bei Verbindung **9** wieder im Bereich zwischen  $155$  und  $160^\circ$  liegen, sind diese in  $[\text{Mo}(\text{NPr}^*)_2\text{Bz}_2]$  **11** im Vergleich dazu mit  $169.378(139)^\circ$  für Mo–N1–C5 und  $161.241(135)^\circ$  für Mo–N2–C6 deutlich gestreckt.

Gibson *et al.* stellten vor einigen Jahren eine analoge Reaktion vor.<sup>[100]</sup> So konnte der Komplex  $[\text{Mo}(\text{NDipp})_2\text{Me}_2]$  durch Umsetzung von  $[\text{Mo}(\text{NDipp})_2\text{Cl}_2(\text{thf})_2]$  mit einem Methylgrignardreagenz erhalten werden. Die strukturellen Parameter in dieser Verbindung sind annähernd deckungsgleich mit den in  $[\text{Mo}(\text{NPr}^*)_2\text{Me}_2]$  gefundenen, sodass der Einfluss des sterisch enorm anspruchsvollen Pr\*-Substituenten auf die Koordinationssphäre am Molekülzentrum als eher gering angesehen werden muss.

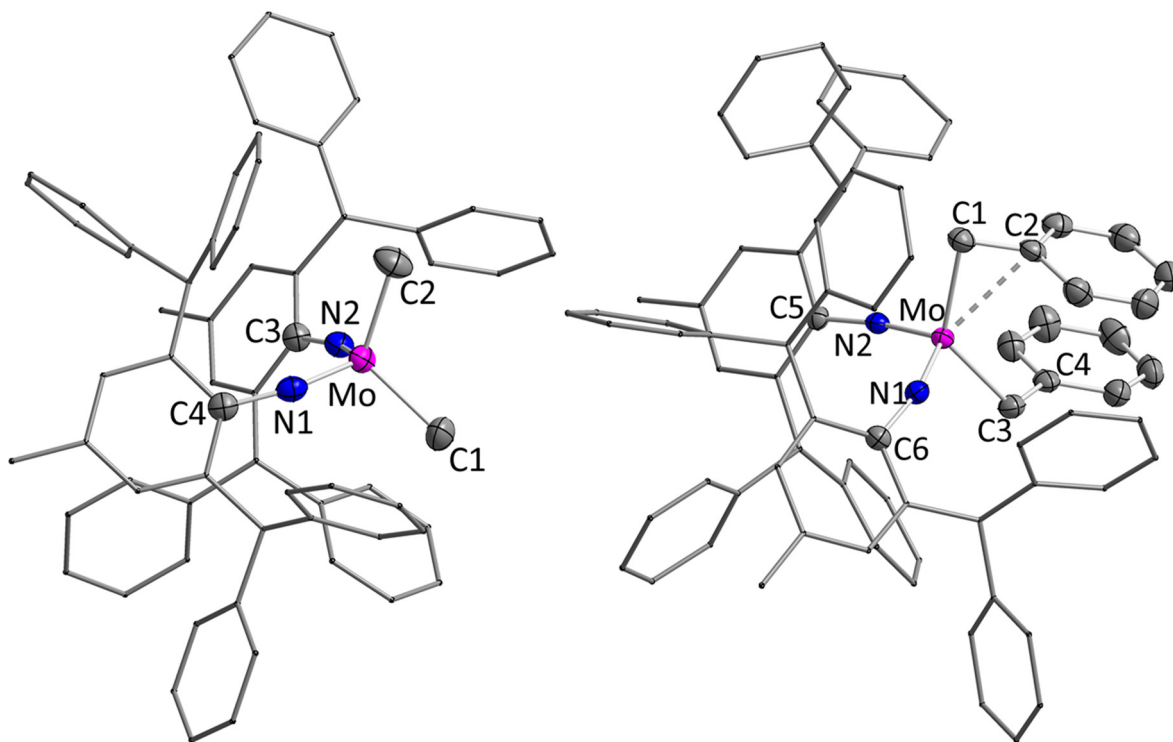
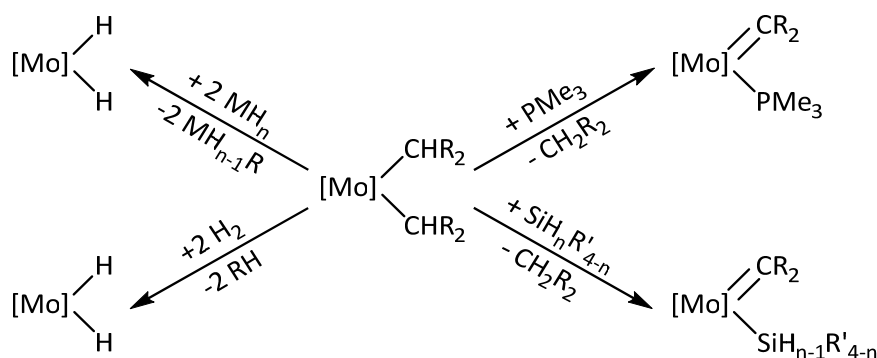


Abb. 3.17: Molekülstrukturen von  $[\text{Mo}(\text{NPr}^*)_2\text{Me}_2]$  **10** (links) und  $[\text{Mo}(\text{NPr}^*)_2\text{Bz}_2]$  **11** (rechts) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für **10**: Mo–N1 1.7457(17), Mo–N2 1.7556(19) Mo–C1 2.0997(26), Mo–C2 2.1049(24); N1–Mo–N2 111.351(77), C1–Mo–C2 114.236(99), Mo–N1–C3 155.664(152), Mo–N2–C4 158.054(152), (Ebene Mo–N1–N2)–(Ebene Mo–C1–C2) 89.596(84); für **11**: Mo–N1 1.7490(16), Mo–N2 1.7506(15), Mo–C1 1.4567(32), Mo–C2 2.4833(20), Mo–C3 2.1861(20), Mo–C4 3.1974(20), Zentroid<sub>Bz1</sub>–Zentroid<sub>Bz2</sub> 4.0723(3); N1–Mo–N2 113.514(73), C1–Mo–C3 131.180(78), Mo–N1–C5 169.378(139), Mo–N2–C6 161.241(135), Mo–C1–C2 84.772(123), Mo–C3–C4 120.040(135), Ebene<sub>Bz1</sub>–Ebene<sub>Bz2</sub> 6.363(66), (Ebene Mo–N1–N2)–(Ebene Mo–C1–C3) 89.254(69).

In der Struktur von  $[\text{Mo}(\text{NPr}^*)_2\text{Bz}_2]$  **11** in Abb. 3.17 ist zu erkennen, dass die Benzolringe der Benzylsubstituenten nahezu komplanar ausgerichtet sind und lediglich einen Winkel von  $6.363(66)^\circ$  ausbilden. Der Abstand der Zentroide dieser Ringe beträgt  $4.0723(3) \text{ \AA}$ , der kürzeste Abstand zwischen zwei Kohlenstoffatomen hingegen nur  $3.3282(31) \text{ \AA}$ . Dies liegt damit im Bereich der für  $\pi$ -stacking-Effekte typischen Distanzen.<sup>[127]</sup>

Folglich unterscheiden sich die Winkel an den Methylenheiten dieser Substituenten drastisch voneinander. So ist der Winkel  $\text{Mo}-\text{C}3-\text{C}4$  mit  $120.040(135)^\circ$  merklich gestreckt und der Winkel  $\text{Mo}-\text{C}1-\text{C}2$  mit  $84.772(123)^\circ$  sehr stark gestaucht. Diese Struktur-anomalie ist der Literatur jedoch bereits bekannt. In dem von Clegg *et al.*<sup>[96a]</sup> vorgestellten Komplex  $[\text{Mo}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Bz}_2]$  liegt dieser Winkel mit  $85.91(7)^\circ$  in einer vergleichbaren Größenordnung. Clegg postuliert aufgrund dieses Befundes und des mit  $2.4673(16) \text{ \AA}$  sehr kurzen Abstands zwischen dem Molybdänatom und dem *ipso*-Kohlenstoffatom eine  $\eta^2$ -Koordination der C-C-Bindung an das Metall. In Verbindung **11** beträgt dieser Abstand  $2.4833(2) \text{ \AA}$  ( $\text{C}2-\text{Mo}$ ), ist also fast identisch zu  $[\text{Mo}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Bz}_2]$ . Auch von Schrock wurde dieses Strukturmerkmal bereits an einem ähnlichen System beobachtet.<sup>[96a]</sup>

Sowohl bei Verwendung von  $[\text{Mo}(\text{NPr}^*)_2\text{Me}_2]$  **10** als auch  $[\text{Mo}(\text{NPr}^*)_2\text{Bz}_2]$  **11** war es nicht möglich die Alkylsubstituenten durch Hydridoliganden zu ersetzen. Die Reaktionen mit Hydridreagenzien wie  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$  oder  $\text{LiEt}_3\text{H}$  führten wiederum zur Freisetzung des Anilins  $\text{Pr}^*\text{NH}_2$ . Darüber hinaus scheint auch gegenüber elementarem Wasserstoff die Reaktion an der Imidofunktion unter Abspaltung des Amins einem Angriff an der  $\text{Mo}-\text{C}$ -Bindung unter Freisetzung von Methan beziehungsweise Toluol bevorzugt zu sein (linke Hälfte in Schema 3.12). Fraglich ist, in welchem Substitutionsmuster das Molybdänatom nach beendeter Reaktion vorliegt. Untersuchungen dies spektroskopisch oder durch Kristallisation eines der Abbauprodukte zu klären, blieben bisher erfolglos.

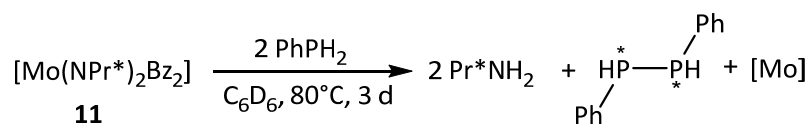


Schema 3.12: Mögliche Reaktionskanäle der Bisimidodialkylkomplexe **10** und **11**.

Ein anderer möglicher Reaktionskanal solcher Verbindungen ist die Bildung von Alkylidenkomplexen (rechte Hälfte in Schema 3.12). Die Reaktion mit dem  $\sigma$ -Donor Trimethylphosphan wurde bereits mehrfach in der Literatur beschrieben und führte stets zur Adduktbildung.<sup>[128]</sup> Durch den hohen sterischen Druck der Pr\*-Substituenten wäre es möglich, dass in diesen System ein temporär gebildeter Addukt-Komplex, speziell bei höheren Temperaturen, in einer  $\alpha$ -C-H-Eliminierung irreversibel Methan beziehungsweise Toluol abspalten könnte um sterische Spannung abzubauen. Dies würde zu phosphanstabilisierten Alkylidenkomplexen führen. Beide Verbindungen zeigten sich allerdings gegenüber  $\text{PMe}_3$  auch beim Erhitzen inert. Es konnte weder ein Alkylidenkomplex, noch eine Adduktbildung beobachtet werden.

Ein anderer denkbarer Weg zur Bildung von Alkylidenkomplexen ist die Aktivierung der Element-Wasserstoffbindung niederer Silane und Phosphane. Dies wäre entweder über eine Insertion des Metallatoms in eine solche Bindung mit anschließender  $\beta$ -E-H-Eliminierung oder durch eine direkte  $\alpha$ -Aktivierung über eine Art [2+2]-Zykloaddition denkbar. Bei der Umsetzung von  $[\text{Mo}(\text{NPr}^*)_2\text{Me}_2]$  **10** und  $[\text{Mo}(\text{NPr}^*)_2\text{Bz}_2]$  **11** mit Triphenylsilan wurde bei einer Temperatur von 70 °C nach drei Tagen freies  $\text{Pr}^*\text{NH}_2$  in Spuren detektiert. Wird die Temperatur auf 140 °C (in Xylol) erhöht, ist bereits nach zwölf Stunden der komplette Abbau des jeweiligen Eduktkomplexes vollzogen. Das sterisch weniger gehinderte und wasserstoffreichere Phenylsilan zersetzt beide Komplexe bereits bei Raumtemperatur. Die Tatsache, dass auch die Imidofunktion zur Aktivierung von Element-Wasserstoff-Bindungen befähigt ist zeigt bereits Schema 3.5.

Gegenüber dem primären Phosphan  $\text{PhPH}_2$  ist die Aktivität beider Komplexe deutlich geringer. Während  $[\text{Mo}(\text{NPr}^*)_2\text{Me}_2]$  auch bei erhöhter Temperatur (80 °C) nicht mit diesem reagiert, kann bei  $[\text{Mo}(\text{NPr}^*)_2\text{Bz}_2]$  neben der erneuten Freisetzung von  $\text{Pr}^*\text{NH}_2$  weiterhin das dehydrogenative Kupplungsprodukt des Phenylphosphans, 1,2-Diphenyldiphosphan NMR-spektroskopisch detektiert werden. Diese chirale Verbindung liefert im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zwei Signale bei chemischen Verschiebungen von -66.7 ppm und -70.1 ppm die der *meso*-Verbindung und einem racemischen Gemisch aus *R,R*- und *S,S*-Enantiomer zuzuordnen sind.



Schema 3.13: Reaktion von  $[\text{Mo}(\text{NPr}^*)_2\text{Bz}_2]$  **11** mit Phenylphosphan.

Erste Versuche diese Kupplung durch Zugabe eines Olefins als Wasserstoffakzeptor katalytisch zu nutzen, blieben erfolglos.

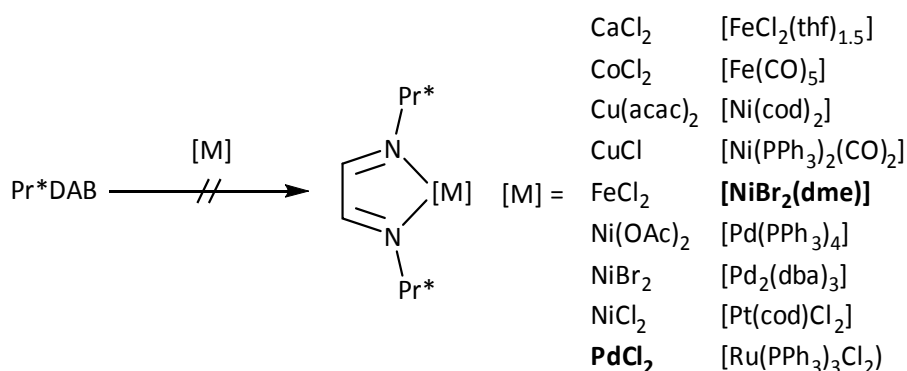
Als Vorstufen zu Imidokomplexen konnten das Lithiumamid  $\text{Pr}^*\text{NHLi}\cdot\text{THF}$  **7** und das Silylamid  $\text{Pr}^*\text{NHSiMe}_3$  **8** erfolgreich dargestellt werden, jedoch waren weder aus dem Ausgangsstoff  $\text{Pr}^*\text{NH}_2$  **1** noch aus den beiden Amidverbindungen Imidokomplexe durch Umsetzung mit Halogenverbindungen *d*-elektronenarmer Übergangsmetalle zugänglich. Dagegen konnte in einer Eintopfsynthese die Koordination  $\text{Pr}^*$ -substituierter Imide an ein Molybdänzentrum erreicht werden. Die Chloratome des daraus erhaltenen Komplexes  $[\text{Mo}(\text{NPr}^*)_2\text{Cl}_2(\text{thf})_2]$  **9** ließen sich mit Methyl- beziehungsweise Benzylgrignardreagenz zu den entsprechenden Imido-Alkylverbindungen  $[\text{Mo}(\text{NPr}^*)_2\text{Me}_2]$  **10** und  $[\text{Mo}(\text{NPr}^*)_2\text{Bz}_2]$  **11** substituieren. Versuche aus den Komplexen **9** - **11** Dihydrido- und Alkylidenverbindungen darzustellen, oder sie in der Aktivierung von Kohlenstoff-Fluorbindungen einzusetzen, schlugen fehl. Alle überprüften Hydridübertragungsreagenzien, wie auch Hydrosilane und Phosphane, führten stets zum Abbau der Imidofunktionen und somit zur Zersetzung der Komplexe. Aus der Umsetzung von  $[\text{Mo}(\text{NPr}^*)_2\text{Bz}_2]$  mit Phenylphosphan wurde weiterhin das dehydrogenative Kupplungsprodukt des Phosphans, 1,2-Diphenyldiphosphan erhalten.



### 3.1.3 Pr\*-stabilisierte Diazabutadienkomplexe

Die bisher angesprochenen Katalysatoren zur Polymerisation von Olefinen der Ziegler-Natta-Schrock- und Grubbs-Typen beziehen sich allesamt auf *d*-elektronenarme oder mittlere Übergangsmetalle.<sup>[21-22, 93, 105-106, 109, 129]</sup> In der Chemie *d*-elektronenreicher Übergangsmetalle erweckten hierfür speziell durch Diiminoliganden substituierte Komplexe das Interesse vieler Arbeitsgruppen.<sup>[130]</sup> Die Stabilisierung metallorganischer Komplexe durch solche Liganden ist schon seit langem gut untersucht.<sup>[79, 131]</sup> Dabei muss das entsprechende Diazabutadien nicht einmal vorher isoliert werden, sondern Komplexe des Typs [Ni(DAB)X<sub>2</sub>] (X = Halogen) können beispielsweise direkt *in situ* aus einem Anilin, einer  $\alpha$ -Dicarbonylverbindung und dem Metallhalogenid gebildet werden.<sup>[132]</sup> Dies ist vor allem für Katalysezwecke interessant, da so eine zuweilen aufwändige Präparation des Katalysators entfällt.

Wird das Diazabutadien isoliert, lassen sich solche Komplexe durch Reaktion mit Metallhalogeniden<sup>[133]</sup> auch in Gegenwart von Reduktionsmitteln<sup>[134]</sup> oder durch Austausch anderer Neutralliganden<sup>[135]</sup> darstellen. Aus diesem Grund wurde analog zu der bereits vorgestellten Reaktion mit Zink(II)chlorid zu [Zn(Pr\*DAB)Cl<sub>2</sub>] **4** Pr\*DAB **2** mit einer Vielzahl an Halogenverbindungen *d*-elektronenreicher Übergangsmetalle oder deren Etheraddukte, wie beispielsweise NiCl<sub>2</sub>, NiBr<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub>, CuCl, FeCl<sub>2</sub> ( $\cdot$ 1.5 THF) umgesetzt (Schema 3.14). In den meisten Fällen konnte zwar durch Farbumschläge Reaktionen beobachtet werden, jedoch gelang keine eindeutige Charakterisierung der Produkte. Zudem verliefen die Umsetzungen meist nicht selektiv, sodass NMR-spektroskopisch in vielen Fällen noch freies Diazabutadien Pr\*DAB zu detektieren war. Der Grund hierfür dürfte neben dessen schlechter Löslichkeit in der schon angesprochenen ungünstigen *cis*-Konformation der Diiminkette zu suchen sein.



Schema 3.14: Übersicht der Umsetzungen von Pr\*DAB mit diversen Metallkomplexen. Umsetzungen, aus welchen Produkte charakterisiert werden konnten sind **fett** hervorgehoben.

Auch die Substitution von Phosphan- ( $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ ,  $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$ ), Carbonyl- ( $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ ,  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ ) oder Olefinliganden ( $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ ,  $[\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ ) fand nicht statt oder führte zu nicht näher zu identifizierenden Produktgemischen.

Lediglich aus den Umsetzungen mit Palladium(II)chlorid sowie dem DME-Addukt des Nickel(II)bromids wurden die Diazabutadienkomplexe  $[\text{Pd}(\text{Pr}^*\text{DAB})\text{Cl}_2]$  **12** und  $[\text{Ni}(\text{Pr}^*\text{DAB})\text{Br}_2]$  **13** isoliert. Während **12** das erwartete spektroskopische Verhalten zeigt, handelt es sich bei dem Nickelkomplex um eine paramagnetische Verbindung. Die Erklärung dieser Anomalie liefern die in Abb. 3.18 gezeigten Ergebnisse der Einkristallstrukturanalysen.

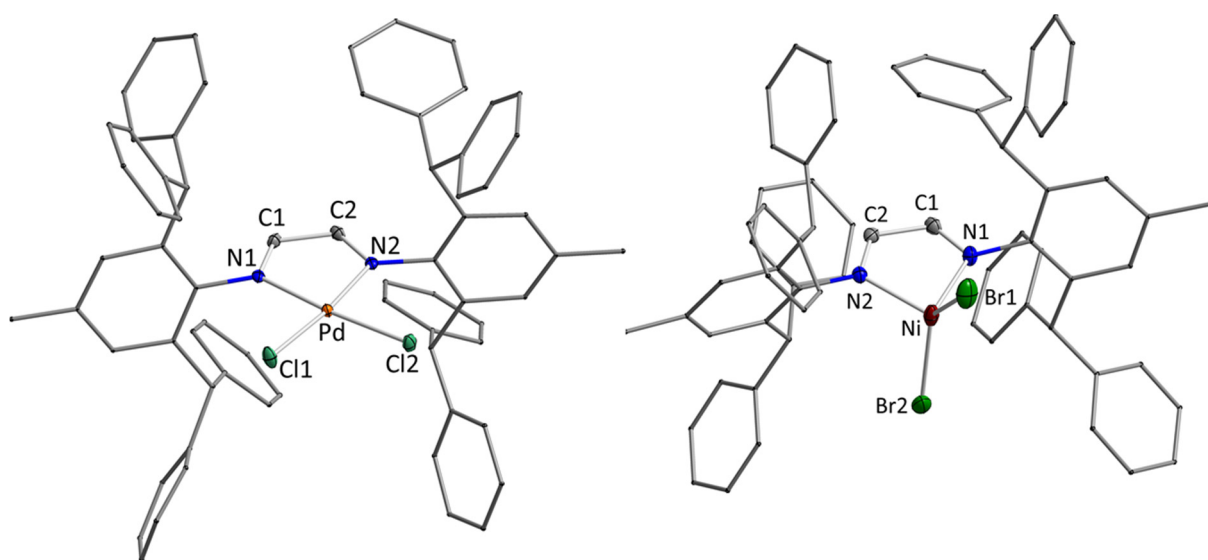


Abb. 3.18: Molekülstrukturen von  $[\text{Pd}(\text{Pr}^*\text{DAB})\text{Cl}_2]$  **12** (links) und  $[\text{Ni}(\text{Pr}^*\text{DAB})\text{Br}_2]$  **13** (rechts) im Kristall (Schwungungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome und Lösemittelmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für **12**: Pd–Cl1 2.2611(12), Pd–Cl2 2.2689(8), Pd–N1 2.0355(28), Pd–N2 2.0268(32), C1–C2 1.4612(51), (Ebene N1–N2–C1–C2)–Pd 0.0919(5); Cl1–Pd–Cl2 90.809(35), N1–Pd–N2 79.943(129), (Ebene N1–N2–C1–C2)–(Ebene Pd–N1–N2) 5.440(139), (Ebene Pd–Cl1–Cl2)–(Ebene Pd–N1–N2) 2.102(57); für **13**: Ni–Br1 2.3423(6), Ni–Br2 2.3278(4), Ni–N1 2.0121(23), Ni–N2 2.0133(19), C1–C2 1.4715(37), (Ebene N1–N2–C1–C2)–Ni 0.1325(122); Br1–Ni–Br2 130.702(20), N1–Ni–N2 81.752(87), (Ebene N1–N2–C1–C2)–(Ebene Ni–N1–N2) 5.001(132), (Ebene Ni–Br1–Br2)–(Ebene Ni–N1–N2) 79.226(53).

Beide Verbindungen weisen einen annähernd planaren Metallazyklus auf. Die C–C-Abstände in dessen Rückgrat liegen mit 1.4612(51) Å in  $[\text{Pd}(\text{Pr}^*\text{DAB})\text{Cl}_2]$  **12** beziehungsweise 1.4715(37) Å in  $[\text{Ni}(\text{Pr}^*\text{DAB})\text{Br}_2]$  im Bereich einer Einfachbindung. Das Diazabutadien kann also wie schon bei Verbindung **4** als über die freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen koordinierender, bidentater Neutralligand beschrieben werden. Während jedoch im

Palladiumkomplex **12** die beiden Halogenatome ebenfalls in der Ringebene liegen, stehen sie in  $[\text{Ni}(\text{Pr}^*\text{DAB})\text{Br}_2]$  **13** mit einem Winkel von  $79.226(53)^\circ$  nahezu orthogonal zu dieser. Bei  $d^8$ -Komplexen führt eine quadratisch-planare Anordnung wie in **12** zu diamagnetischen Verbindungen, dagegen beinhaltet ein tetraedrisches Koordinationsmuster zwei ungepaarte Elektronen wodurch die stark verbreiterten Signale in den NMR-Spektren von **13** zu erklären sind. Ein Vergleich mit den literaturbekannten strukturell charakterisierten Komplexen  $[\text{Pd}(\text{DippDAB})\text{Cl}_2]$ ,<sup>[136]</sup>  $[\text{Pd}(\text{CyDAB})\text{Br}_2]$ ,<sup>[137]</sup>  $[\text{Ni}(\text{MesDABMe})\text{Cl}_2]$ <sup>[138]</sup> und  $[\text{Ni}(\text{tBuDAB})\text{Br}_2]$ <sup>[139]</sup> (MesDABMe = *N,N'*-Dimesityl-2,3-dimethyl-1,4-diazabuta-1,3-dien) zeigt, dass in den Nickelkomplexen das Metallatom tetraedrisch und in den Palladiumkomplexen quadratisch-planar umgeben ist. Das jeweilige Koordinationspolyeder ist also von der Natur des Zentralatoms, nicht aber von den Halogenatomen oder dem Substitutionsmuster des Diazabutadiens abhängig.

Das Nickelatom ist verzerrt tetraedrisch von zwei Bromido- und einem Pr\*DAB-Liganden koordiniert. Die Ebene durch das Nickelatom und die beiden Bromidoliganden steht nahezu orthogonal zu der Ebene durch das Zentralatom und die beiden Stickstoffatome. Der Metallazyklus ist nicht komplett planar, so ragt das Nickelatom um  $0.1325(122) \text{ \AA}$  aus der Ebene der Diiminkette heraus. Der Abstand zwischen den Kohlenstoffatomen im Rückgrat des Metallazyklus entspricht mit  $1.4715(37) \text{ \AA}$  einer C–C-Einfachbindung. Das Diazabutadien kann also wie schon bei Verbindung **4** als über die freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen koordinierender, bidentater Neutralligand beschrieben werden. Dies steht in Analogie zu den bisher strukturell aufgeklärten Verbindungen des Typs  $[\text{Ni}(\text{DAB})\text{Br}_2]$ . Vor kurzem konnten Long und Mitarbeiter zeigen, dass sich Pr\*-substituierte Komplexe des Nickels wie viele verwandte Verbindungen gut zur Polymerisation von Ethylen eignen und zudem eine hohe thermische Stabilität aufweisen.<sup>[140]</sup>

Verbindung **13** ist ebenfalls in dieser Publikation enthalten, wurde aber im Gegensatz zur analogen Verbindung mit Methylgruppen an den Rückgratkohlenstoffatomen nicht strukturell untersucht. Die angegebene Synthese steht in klarem Widerspruch zu den in dieser Arbeit getätigten Beobachtungen. So ist es nicht möglich  $[\text{Ni}(\text{Pr}^*\text{DAB})\text{Br}_2]$  durch Umsetzung von Pr\*DAB mit  $[\text{NiBr}_2(\text{dme})]$  in Dichlormethan und bloßes Filtrieren sauber zu erhalten. Ferner gelang es de Bruin und Mitarbeitern einen konzeptionell ähnlichen Palladiumkomplex mit Pr\*DAB als Liganden zu synthetisieren und in der Polymerisation eines Carbenoides einzusetzen.<sup>[130c]</sup>

Ein weiterer Komplex mit Pr\*DAB als Liganden konnte durch die Umsetzung des freien Diazabutadiens mit Silber(I)tetrafluoroborat zugänglich gemacht werden. Bei Durchführung der Reaktion in Dichlormethan bei Raumtemperatur entsteht in sehr guten Ausbeuten  $[\text{Ag}(\text{Pr}^*\text{DAB})]\text{BF}_4$  **14** als orangefarbener Feststoff. Durch Übersichten einer Lösung der Verbindung in Dichlormethan mit *n*-Hexan konnten bei Raumtemperatur Einkristalle erhalten werden, welche röntgenographisch untersucht wurden.

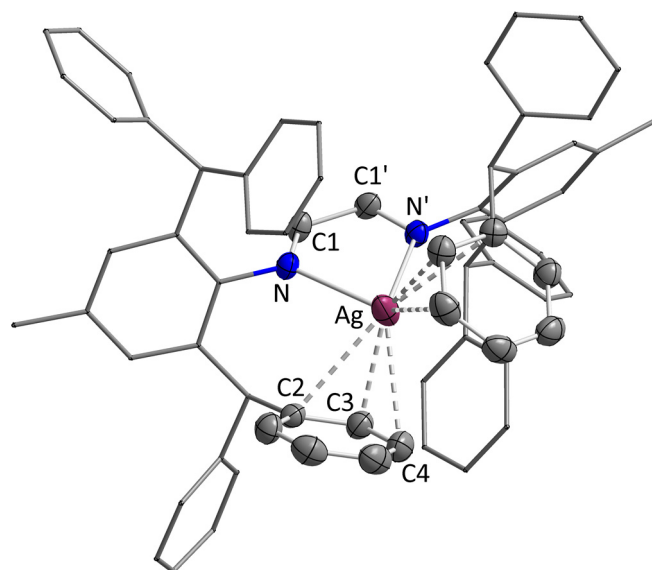


Abb. 3.19: Molekülstruktur von  $[\text{Ag}(\text{Pr}^*\text{DAB})]\text{BF}_4$  **14** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome, Lösemittelmoleküle und das Anion wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Ag–N 2.395(2), Ag–C2 2.8832(31), Ag–C3 2.4672(33), Ag–C4 2.8238(32), Ag–(Zentroid C2–C3) 2.5906(6), Ag–(Zentroid C2–C3) 2.5600(4), C1–C1' 1.4807(38); N–Ag–N 71.868(67).

Es handelt sich um eine ionische Verbindung deren  $C_2$ -symmetrisches Kation aus einem Silberatom besteht, welches ausschließlich durch einen Pr\*DAB-Liganden stabilisiert wird. Zusätzlich zu den Stickstoffdonoren müssen jedoch noch zwei  $\eta^3$ -Koordinationen der Phenylgruppen diskutiert werden. Der Abstand des Silberatoms zur Mitte der Bindung zwischen C2 und C3 beträgt lediglich 2.5906(6) Å, zur C3–C4 2.5906(6) Å. Die Abstände innerhalb des Metallazyklus sprechen auch hier wieder klar für einen neutralen Diazabutadienliganden.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Ag}(\text{Pr}^*\text{DAB})]\text{BF}_4$  **14** ist in der außerordentlich tieffeldverschobenen Resonanz der Rückgratprotonen bei 8.23 ppm die Kopplung zum zentralen Silberatom aufgelöst. Silber besteht aus den zwei stabilen Isotopen  $^{107}\text{Ag}$  und  $^{109}\text{Ag}$ , welche jeweils einen

Kernspin  $I = \frac{1}{2}$  aufweisen und in annähernd äquimolarem Verhältnis vorliegen. Dennoch erscheint eben beschriebenes Signal nur als Dublett mit einer Kopplungskonstanten von  ${}^3J_{\text{AgH}} = 7.0$  Hz. Im  ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind alle Signale der Kohlenstoffatome der Aromaten leicht verbreitert, was auf einen nicht vollständig aufgelösten moleküldynamischen Prozess hindeutet. Unterstützt wird diese These durch die fehlende Aufspaltung der Phenylresonanzen, wie sie für IPr\* **5** beschrieben wurde und auch bei  $[\text{Ag}(\text{Pr}^*\text{DAB})]\text{BF}_4$  zu erwarten wäre.

Experimente, Verbindung **14** als Transmetallierungsreagenz zur Darstellung des Nickelkomplexes **13** einzusetzen, brachten keinen Erfolg.

Ferner ist es mit dem Diazabutadien Pr\*DAB **2** möglich den tetrameren Komplex  $[\text{RuCp}^*\text{Cl}]_4$  in monomere Einheiten zu spalten. Hierdurch wird der Komplex  $[\text{Ru}(\text{Pr}^*\text{DAB})\text{Cp}^*\text{Cl}]$  **15** in guten Ausbeuten erhalten. Einkristalle der violetten Verbindung konnten aus einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung in THF bei  $-30$  °C gewonnen werden. Das Ergebnis der daraus angefertigten Einkristallstrukturanalyse zeigt Abb. 3.20.

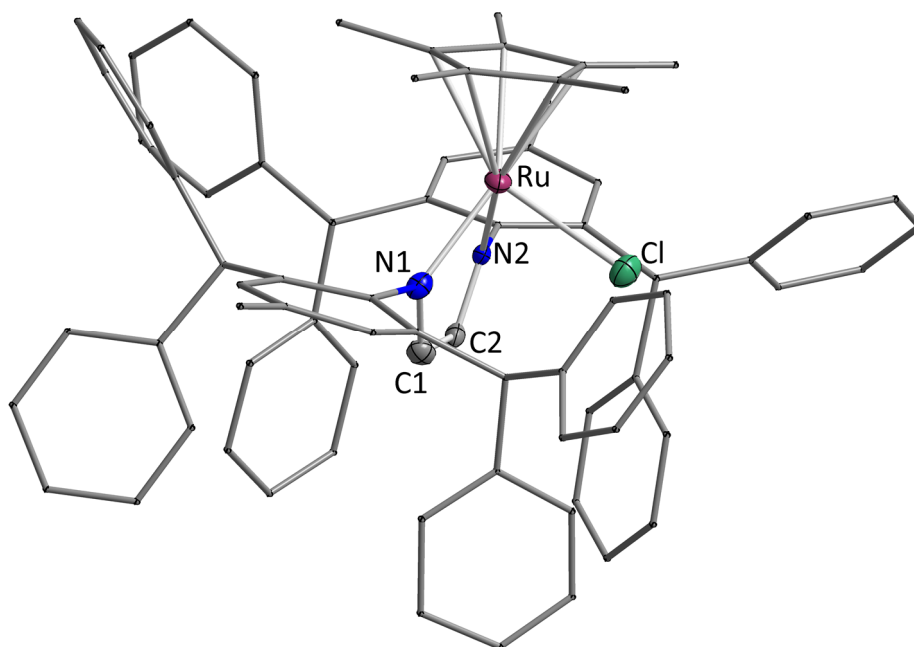


Abb. 3.20: Molekülstruktur von  $[\text{Ru}(\text{Pr}^*\text{DAB})\text{Cp}^*\text{Cl}]$  **15** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome und Lösemittelmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Ru–Cl 2.4098(10), Ru–N1 2.0606(25), Ru–N2 2.0717(28), Ru–Zentroid $_{\text{Cp}^*}$  1.8435(3), N1–C1 1.3188(43), N2–C2 1.3077(43), C1–C2 1.4014(49), (Ebene N1–N2–C1–C2)–Ru 0.5125(374); N1–Ru–N2 75.975(99), Cl–Ru–Zentroid $_{\text{Cp}^*}$  115.770(25), (Ebene Ru–N1–N2)–(Ebene N1–N2–C1–C2) 18.343(141), (Ebene Ru–Cl–Zentroid $_{\text{Cp}^*}$ )–(Ebene Ru–N1–N2) 89.069(85).

Das Rutheniumatom ist verzerrt tetraedrisch von einem Pr\*DAB-, einem Pentamethylcyclopentadienyl- und einem Chloridoliganden umgeben. Das Zentralatom ist dabei jedoch mit 0.5125(374) Å deutlicher als bei allen bisher diskutierten Verbindungen aus der Ebene der Diimineinheit herausgerückt. Daraus ergibt sich ein Knickwinkel von 18.343(141)°. Betrachtet man die Abstände innerhalb der Diazabutadienkette, so liegen diese mit N1–C1 1.3188(43) Å, N2–C2 1.3077(43) Å und C1–C2 1.4014(49) Å allesamt zwischen den für Einfach- (N–C = 1.46 Å und C–C = 1.54 Å) und Doppelbindungen (N–C = 1.27 Å und C–C = 1.34 Å) erwarteten Werten. Auch die Bindungen der Stickstoffatome zum Metallatom sind im Vergleich zu den Verbindungen **4**, **12**, **13** und **14** deutlich kürzer. So sind sie nur um ungefähr 10 pm größer als die Summe der Kovalenzradien, unterdessen sich diese Aufweitung bei eben erwähnten Komplexen im Bereich von 20 bis 30 pm bewegt.

Aus diesen Gründen kann hier nicht mehr von einer intakten, elektrisch neutralen Diimineinheit in der Ligandensphäre gesprochen werden, sondern es tritt bereits eine Mischung mit anderen Koordinationsmodi auf. Die verschiedenen Bindungsmodelle für solche Liganden werden im weiteren Verlauf noch genauer erläutert.

NMR-spektroskopisch schlägt sich die niedrige Symmetrie der Verbindung (Punktgruppe  $C_s$ ) in einer starken Aufspaltung der Signale nieder. Es existiert nun nur noch eine Spiegelebene, welche orthogonal zum Metallzyklus steht und durch das Rutheniumatom verläuft. Die Spiegelebene durch die Diiminkette fällt hier weg. Diese Ebene separiert das Molekül in zwei spektroskopisch inäquivalente Halbräume von denen jeder exakt die Hälfte jedes Pr\*-Substituenten enthält. Zusätzlich tritt auch in [Ru(Pr\*DAB)Cp\*Cl] **15** die bereits für IPr\* angesprochene und in Abb. 3.6 graphisch verdeutlichte Aufspaltung der Phenylresonanzen auf.

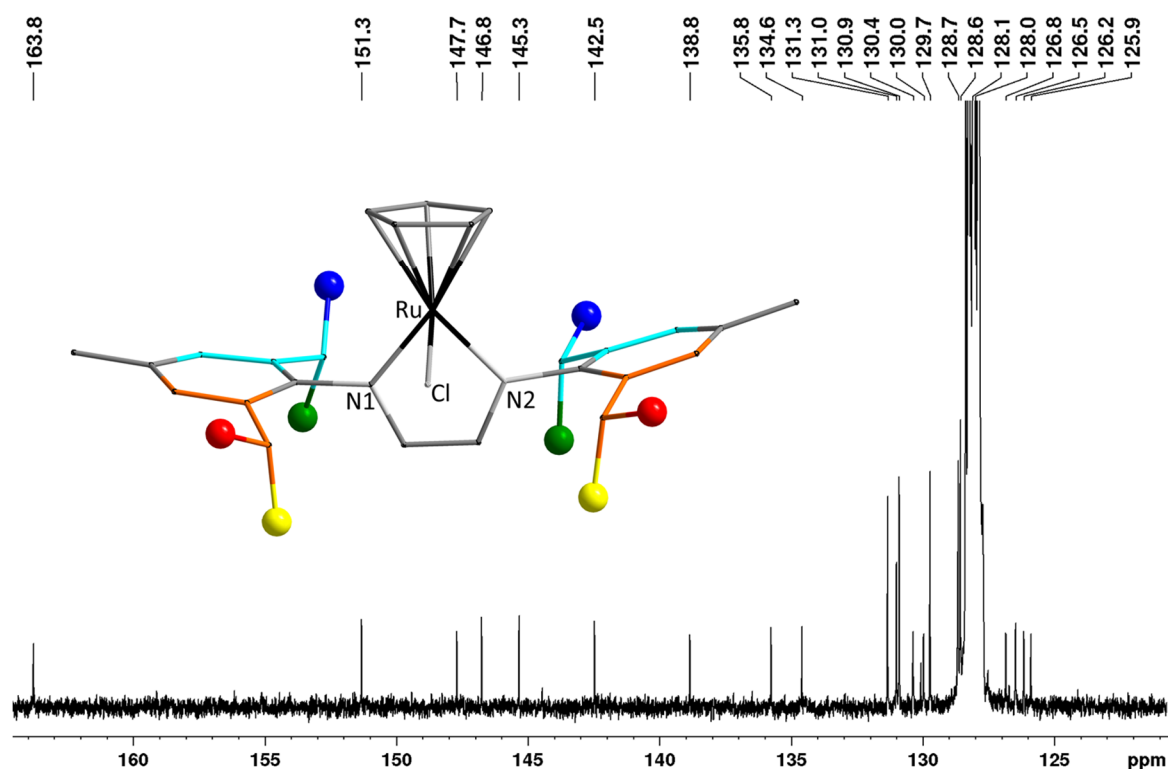


Abb. 3.21: Ausschnitt aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Ru}(\text{Pr}^*\text{DAB})\text{Cp}^*\text{Cl}]$  **15** mit insgesamt 22 Resonanzen der Kohlenstoffatome der Aromaten. Die spektroskopisch inäquivalenten Untereinheiten der  $\text{Pr}^*$ -Substituenten sind farblich hervorgehoben.

Abb. 3.21 zeigt einen Ausschnitt aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung und ein vereinfachtes Modell der Molekülstruktur von Verbindung **15**, welches die verschiedenen spektroskopisch inäquivalenten Einheiten illustriert. Die insgesamt vier Paare von Phenylgruppen sind in rot, gelb, blau und grün eingefärbt, die verschiedenen Hälften der  $\text{Pr}^*$ -Reste in deren Mischfarben orange und türkis. Grau belassene Atome liegen auf der Ebene der Diazabutadieneinheit und liefern jeweils nur ein Signal.

Im Widerspruch zu ihrer relativen geradlinigen Bildungsreaktion sind Lösungen von  $[\text{Ru}(\text{Pr}^*\text{DAB})\text{Cp}^*\text{Cl}]$  **15** in Benzol nicht stabil, sondern zersetzen sich innerhalb einiger Tage unter Freisetzung des Liganden  $\text{Pr}^*\text{DAB}$ . Abb. 3.22 verdeutlicht diesen Prozess durch Auftragung der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren derselben Probe zu verschiedenen Zeitpunkten.

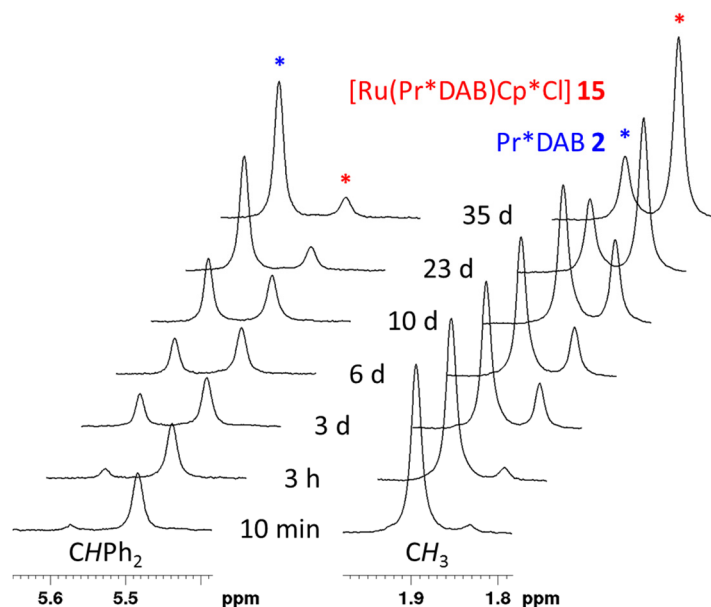


Abb. 3.22: Ausschnitte aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Zersetzung von  $[\text{Ru}(\text{Pr}^*\text{DAB})\text{Cp}^*\text{Cl}]$  **15** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  zu verschiedenen Zeitpunkten.

In allen bisher vorgestellten Diazabutadienverbindungen  $d$ -elektronenreicher Übergangsmetalle kann der Ligand als intakte Diimineinheit, welche zwei dative Bindungen über die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome ausbildet, beschrieben werden. Es handelt sich also um einen Neutralliganden. Speziell in der Chemie  $d$ -elektronenarmer Übergangsmetalle sind der Literatur jedoch noch einige andere Koordinationsformen bekannt.<sup>[141]</sup> Das Diazabutadien liegt hier meist in seiner zweifach reduzierten Form, also als Endiamid vor. Dies führt zur Ausbildung zweier Bindungen von  $\sigma$ -Symmetrie.<sup>[142]</sup>

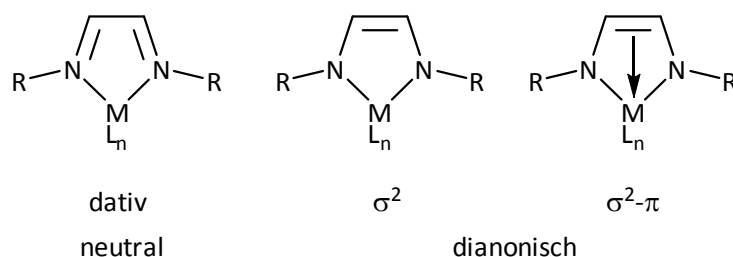
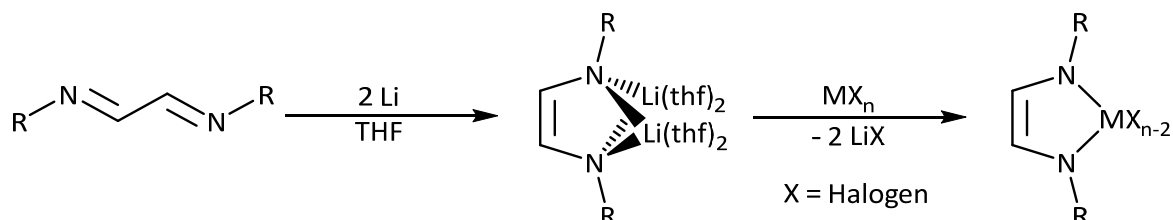


Abb. 3.23: Häufigste Koordinationsmodi der Diazabutadiene.

Oft ist dann zusätzlich noch eine Koordination des  $\pi$ -Systems im Rückgrat des Metallzyklus zu beobachten, was zu einer  $\sigma^2$ - $\pi$ -Bindungssituation führt.<sup>[143]</sup> Die zusätzliche  $\pi$ -Bindung äußert sich in vielen Fällen unter anderem in einer starken Abwinkelung des Metallzyklus.<sup>[144]</sup> Ferner sind auch monoanionische<sup>[145]</sup> oder verbrückende<sup>[141, 146]</sup> Formen bekannt.



Zur Darstellung der Komplexe *d*-elektronenarmer Übergangsmetalle wird das Diazabutadien meist *in situ* mit Alkalimetallen zum Endiamid reduziert und anschließend in einer Salzeliminierungsreaktion mit einem Metallhalogenid umgesetzt. Diese Strategie ähnelt der in Abschnitt 3.1.2 vorgestellten Synthese von Imidoverbindungen aus Lithium- oder Silylamiden.



Schema 3.15: Reduktion eines Diazabutadiens und anschließende Umsetzung mit einem Metallhalogenid.<sup>[96b, 143g, 143h]</sup>

Alkalimetalle haben sich jedoch für die Reduktion von Pr\*DAB **2** als ungeeignet erwiesen, da hier die Metallierung nicht an der Diimineinheit stattfindet. Stattdessen wird, wie schon in Schema 3.8 anhand des Amins Pr\*NH<sub>2</sub> **1** gezeigt, der Pr\*-Substituent an den aziden Methineinheiten deprotoniert, was zu einer Rotfärbung der Reaktionslösungen führt. Aufgrund der statistischen Verteilung ein- und mehrfach deprotonierter Spezies entstehen so nicht mehr trennbare Produktgemische. Auch Versuche diese Positionen durch Umsetzen der metallierten Spezies mit Methyljodid oder Trimethylchlorsilan zu schützen, resultierten wiederum in nicht näher zu analysierenden Produktgemischen.

Daher wurde mit Magnesiumanthracen [Mg(ant)(thf)<sub>3</sub>] ein Reduktionsmittel verwendet, welches weniger basisch ist und zugleich ein lewisazides Metallatom enthält. Der resultierende orangefarbene Komplex [Mg(Pr\*DAB)(thf)<sub>2</sub>] **16** kristallisiert aus der Reaktionsmischung in THF bei -30 °C aus. Im Gegensatz zu der oben beschriebenen Reduktion mit Alkalimetallen *in situ* erwies es sich für nachfolgende Untersuchungen als hilfreich Verbindung **16** stets zuerst in Substanz zu isolieren und anschließend mit den entsprechenden Substraten umzusetzen.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum treten die Protonen innerhalb des Metallzyklus bei 5.62 ppm in Resonanz. Die Verbindung ist in allen getesteten Lösemitteln außer THF nahezu unlöslich oder zersetzt sich in diesen. Da in THF-*d*<sub>8</sub> jedoch ein schneller Austausch der koordinierten Lösemittelmoleküle stattfindet, ist eine NMR-spektroskopische Auswertung deren Resonanzen nicht möglich. Die Integration der Signale freien Tetrahydrofurans bestätigt jedoch die Koordination zweier Lösemittelmoleküle.

$[\text{Mg}(\text{Pr}^*\text{DAB})(\text{thf})_2]$  **16** ist äußerst oxidations- und hydrolyseempfindlich. Während die Oxidation durch Luftsauerstoff lediglich wieder das Edukt  $\text{Pr}^*\text{DAB}$  freisetzt, entsteht bei der Hydrolyse eine farblose Verbindung, die nur einen Signalsatz einer  $\text{Pr}^*$ -Einheit aufweist. Eine genaue Untersuchung dieser Komponente fand im Rahmen dieser Arbeit nicht statt.

Aus einer Lösung von **16** in Benzol bei Raumtemperatur konnten zur Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle gewonnen werden. Das Ergebnis dieser Untersuchung zeigt Abb. 3.24.

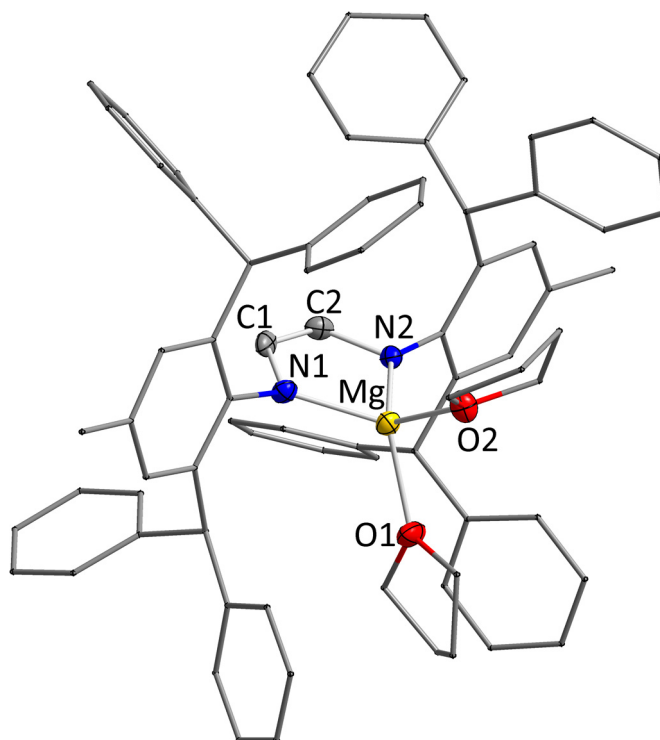


Abb. 3.24: Molekülstruktur von  $[\text{Mg}(\text{Pr}^*\text{DAB})(\text{thf})_2]$  **16** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome und Lösemittelmoleküle sowie das zweite Molekül von **16** wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]:  $\text{Mg}-\text{N1}$  1.9662(38), 1.9769(37),  $\text{Mg}-\text{N2}$  1.9866(40), 1.9862(38),  $\text{Mg}-\text{O1}$  1.9980(34), 2.0084(30),  $\text{Mg}-\text{O2}$  2.0315(39), 2.0162(37),  $\text{N1}-\text{C1}$  1.3933(54), 1.4047(55),  $\text{N2}-\text{C2}$  1.4113(58), 1.3972(58),  $\text{C1}-\text{C2}$  1.3570(71), 1.3645(71), (Ebene  $\text{N1}-\text{N2}-\text{C1}-\text{C2}$ )- $\text{Mg}$  0.0915(38), 0.0928(40);  $\text{O1}-\text{Mg}-\text{O2}$  92.065(149), 89.945(147),  $\text{N1}-\text{Mg}-\text{N2}$  88.998(164), 88.848(166), (Ebene  $\text{Mg}-\text{O1}-\text{O2}$ )-(Ebene  $\text{Mg}-\text{N1}-\text{N2}$ ) 87.744(134), 81.421(137), (Ebene  $\text{Mg}-\text{N1}-\text{N2}$ )-(Ebene  $\text{N1}-\text{N2}-\text{C1}-\text{C2}$ ) 3.721(184), 1.395(196).

Die Kristallstruktur enthält zwei Moleküle  $[\text{Mg}(\text{Pr}^*\text{DAB})(\text{thf})_2]$  **16** in der asymmetrischen Einheit. Aufgrund der mangelhaften Gütefaktoren muss sie als vorläufige Struktur betrachtet werden, weshalb auf eine genaue Diskussion der angegebenen Bindungslängen und Winkel verzichtet wird. Es wird jedoch ersichtlich, dass ein nahezu planarer Metallapentazyklus vorliegt und das Magnesiumatom tetraedrisch umgeben ist. Der Abstand der Kohlestoffatome

in diesem liegt im Bereich einer C–C-Doppelbindung, weshalb bei dem Pr\*DAB-Liganden von einem Endiamid, statt von einem Diazabutadien gesprochen werden muss.

Der Literatur sind bereits vereinzelte Beispiele für Diazabutadienkomplexe des nullwertigen Magnesiums bekannt, jedoch stets mit Alkylsubstituenten an den Kohlenstoffatomen des Metallazyklus.<sup>[147]</sup> Die Abstände und Winkel dieser Verbindungen sind mit [Mg(Pr\*DAB)(thf)<sub>2</sub>] **16** vergleichbar.

In ersten Experimenten wurde [Mg(Pr\*DAB)(thf)<sub>2</sub>] **16** mit einer Reihe von Chloroverbindungen *d*-elektronenarmer und mittlerer Übergangsmetalle des Typs MCl<sub>n</sub> (M = V(III), Ti(IV), Zr(IV), Nb(V), Ta(V), Mo(V), W(VI) und Fe(II)) zur Reaktion gebracht. Hierbei war in allen Umsetzungen ein Farbumschlag zu beobachten, jedoch zeigten die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der daraus isolierten Feststoffe stets ein Gemisch mehrerer Verbindungen. Eine in allen Fällen wiederkehrende Komponente dieser Gemische konnte als freies Pr\*DAB identifiziert werden. Auch der Einsatz von Etheraddukten der Metallchloride, Oxochloriden oder cyclopentadienylstabilisierten Vertretern brachte keine anderen Erkenntnisse.

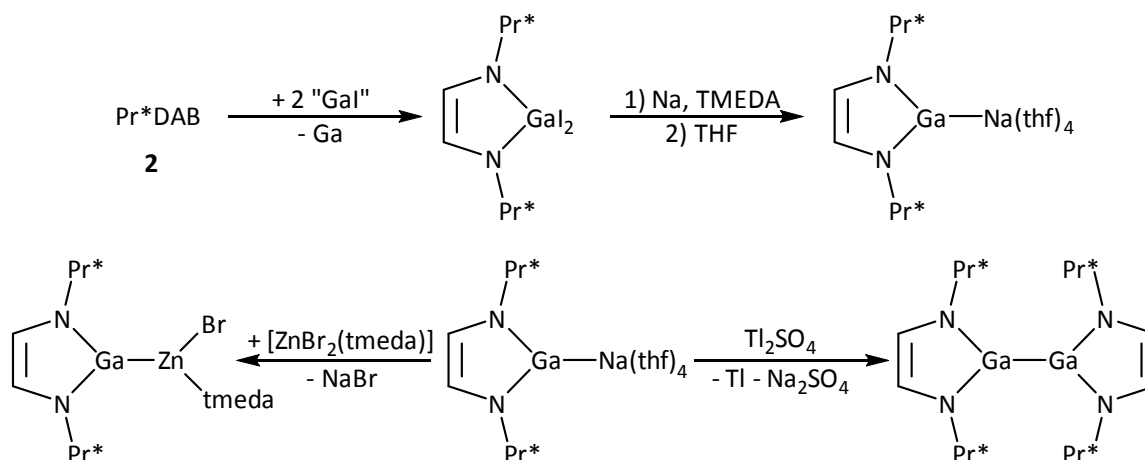
Dies lässt den Schluss zu, dass [Mg(Pr\*DAB)(thf)<sub>2</sub>] in diesen Reaktionen zumindest teilweise nicht als Ligand, sondern nur als Reduktionsmittel reagiert. Versuche diese Gemische aufzutrennen oder eine metallhaltige Komponente zu kristallisieren, schlugen fehl.

Nachdem die Experimente mit Übergangsmetallhalogeniden keine zufriedenstellenden Ergebnisse lieferten, wurde der Fokus auf die reduktionsstabileren Hauptgruppenverbindungen der Gruppen 14 und 15 erweitert.

Wie vorangehend bereits erläutert, spielen Diazabutadiene eine zentrale Rolle als Zwischenstufen zur Synthese *N*-heterocyclischer Carbene. Daher ist es naheliegend dieses Konzept auch auf die schweren Homologen der Gruppen 13 und 14 zu übertragen. Auf diesem Wege wurden in den letzten Jahren bereits einige carbenanaloge Verbindungen des Galliums,<sup>[75, 148]</sup> Indiums,<sup>[148c, 148d]</sup> Germaniums<sup>[148b, 148d]</sup> und Siliziums<sup>[148d, 149]</sup> erfolgreich dargestellt.

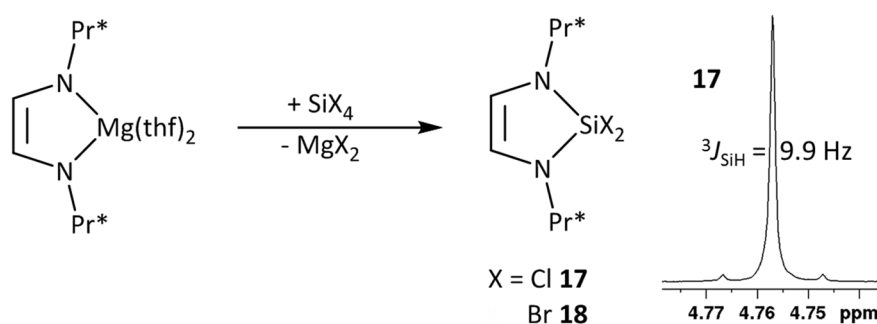
In Anlehnung an die verschiedenen Methoden zur Darstellung von NHCs<sup>[19i]</sup> werden auch hier oft Diazabutadiene zu den entsprechenden mono- oder dihalogensubstituierten Heterozyklen umgesetzt welche anschließend reduziert (Dihalogenidverbindungen) oder deprotoniert (Hyrido-Halogenidverbindungen) werden. Jones und Mitarbeiter zeigten 2012, dass auf

diesem Wege aus Pr\*DAB durch Alkalimetalle stabilisierte Gallylene zugänglich sind. Diese können im Anschluss entweder an Übergangsmetalle koordiniert oder dimerisiert werden.<sup>[75]</sup>



Schema 3.16: Darstellung eines natriumstabilisierten Gallylens, dessen Dimerisierung und Koordination an ein Übergangsmetall nach Jones et al.<sup>[75]</sup>

Bei Zugabe von Tetrachlorsilan zu einer orangefarbenen Lösung von [Mg(Pr\*DAB)(thf)<sub>2</sub>] **16** in Tetrahydrofuran entfärbt sich diese nach kurzer Zeit. Wird anschließend 1,4-Dioxan zugegeben, tritt nach einigen Stunden eine Trübung durch ausfallendes komplexiertes Magnesium(II)chlorid ein. Nach Aufarbeitung wird [Si(Pr\*DAB)Cl<sub>2</sub>] **17** als farbloser Feststoff erhalten. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ist bei der Resonanz der Wasserstoffatome des Silaimidazolsystems bei 4.76 ppm die <sup>3</sup>J<sub>SiH</sub>-Kopplung mit einer Konstanten von 9.9 Hz aufgelöst. Das <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei -39.7 ppm.



Schema 3.17: Umsetzung von [Mg(Pr\*DAB)(thf)<sub>2</sub>] **16** mit Tetrahalogensilanen zu [Si(Pr\*DAB)Cl<sub>2</sub>] **17** und [Si(Pr\*DAB)Br<sub>2</sub>] **18**. Rechts abgebildet ist die Resonanz der Protonen an den Kohlenstoffatomen des Silazyklus in **17** mit <sup>29</sup>Si-Satelliten.

Mit Tetrabromsilan reagiert **16** zwar etwas langsamer, dennoch kann analog auch die Verbindung [Si(Pr\*DAB)Br<sub>2</sub>] **18** isoliert werden. Während das Signal der Protonen des

Heterozyklus und auch die  $^3J_{\text{SiH}}$ -Kopplungskonstante kaum von den Verhältnissen in Verbindung **17** abweichen, wird das Siliziumatom (-62.5 ppm) deutlich zu hohem Feld hin verschoben detektiert. Beide angesprochenen Kopplungen wurden durch  $^{29}\text{Si},^1\text{H}$ -COSY-Experimente bestätigt. Erste Versuche diese Verbindungen zum Silylen zu reduzieren, brachten keinen Erfolg. Die Verbindungen **17** und **18** sind gegenüber den angewendeten Reduktionsmitteln entweder inert oder zersetzen sich.

Durch Übersichten einer Lösung von  $[\text{Si}(\text{Pr}^*\text{DAB})\text{Cl}_2]$  **17** in Toluol mit *n*-Hexan konnten bei Raumtemperatur farblose Kristalle erhalten werden. Das Ergebnis der daraus angefertigten Einkristallstrukturanalyse zeigt Abb. 3.25 (links).

Das Siliziumatom ist verzerrt tetraedrisch koordiniert. Der Winkel zwischen den Stickstoffatomen und dem Siliziumatom ( $93.769(95)^\circ$ ) ist im Vergleich zum idealen Tetraederwinkel merklich gestaucht, während der Winkel, welchen das Siliziumatom und die beiden Chloratome aufspannen ( $134.818(157)^\circ$ ), gestreckt ist. Die Analyse der Bindungslängen innerhalb des nahezu planaren Heterozyklus ergibt eine C–C-Doppelbindung und zwei leicht verkürzte N–C-Einfachbindungen. Auch die Abstände zwischen dem Siliziumatom und den Stickstoffatomen liegen mit Si–N1  $1.7267(28)$  Å und Si–N2  $1.7144(29)$  Å zwischen der Summe der Kovalenzradien in einer Si–N-Einfach- ( $1.86$  Å) und Doppelbindung ( $1.68$  Å). Damit unterscheidet sich der Silaimidazolring deutlich von den in den Übergangsmetallkomplexen **12** -**15** vorliegenden Verhältnissen, steht aber im Einklang mit  $[\text{Mg}(\text{Pr}^*\text{DAB})(\text{thf})_2]$  **16**. Falls  $[\text{Si}(\text{Pr}^*\text{DAB})\text{Cl}_2]$  **17** als Koordinationsverbindung behandelt wird, muss Pr\**DAB* also auch hier wieder als Endiamidoligand betrachtet werden.

Da das angestrebte Silylen aus **17** und **18** reduktiv nicht zugänglich war, wurde  $[\text{Mg}(\text{Pr}^*\text{DAB})(\text{thf})_2]$  **16** mit Trichlorsilan zur Reaktion gebracht. Bei Zugabe des Silans entfärbt sich die Lösung umgehend. Nach zu den anderen Silaimidazolen analoger Aufarbeitung wird  $[\text{Si}(\text{Pr}^*\text{DAB})\text{ClH}]$  **19** als farbloser Feststoff erhalten. Verbindungen dieser Art können wie von Roesky<sup>[149c]</sup> und Tacke<sup>[149d]</sup> gezeigt mit Basen zu Silylenen deprotoniert werden.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **19** sind neben den Si–H-Kopplungen auch die Kopplung zwischen dem silizium- und den kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatomen des Heterozyklus mit  $^4J_{\text{HH}} = 1.0$  Hz aufgelöst. Das Siliziumatom tritt bei 33.3 ppm in Resonanz. Durch die gänzlich heteroleptische Substitution am Siliziumatom ist  $[\text{Si}(\text{Pr}^*\text{DAB})\text{ClH}]$  der Punktgruppe  $C_s$  zuzuordnen, was auch hier zu der bereits für  $[\text{Ru}(\text{Pr}^*\text{DAB})\text{Cp}^*\text{Cl}]$  **15** erläuterten NMR-

spektroskopischen Signalaufspaltung mit inäquivalenten Phenylringen führt (vergleiche Abb. 3.21). Aus einer Lösung von **19** in Benzol konnten bei 6 °C zur Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden (Abb. 3.25).

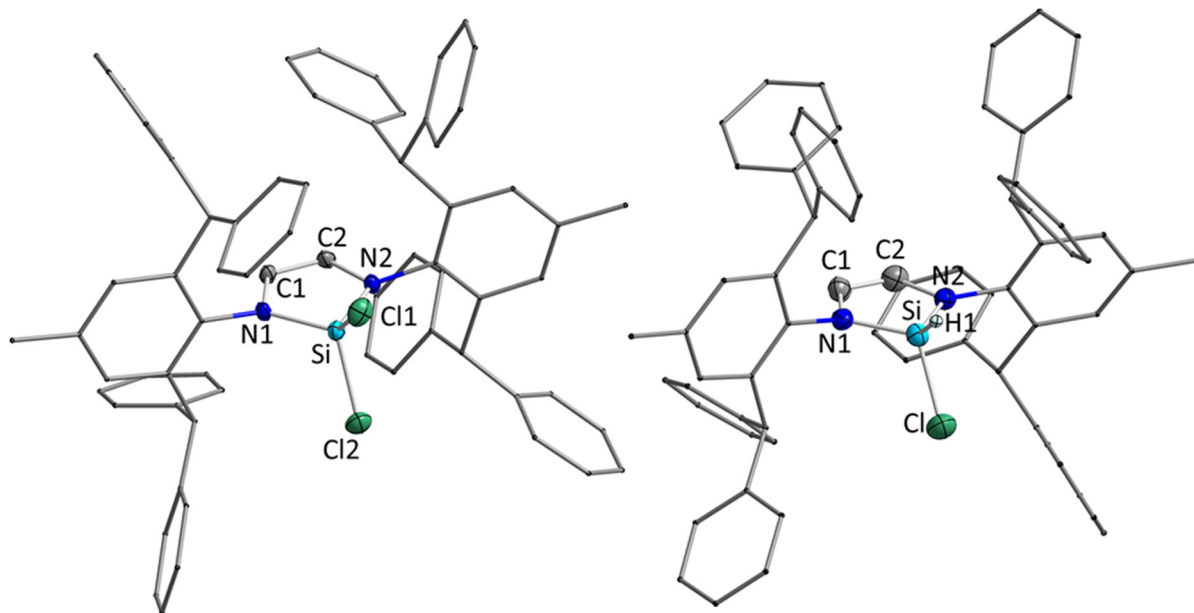
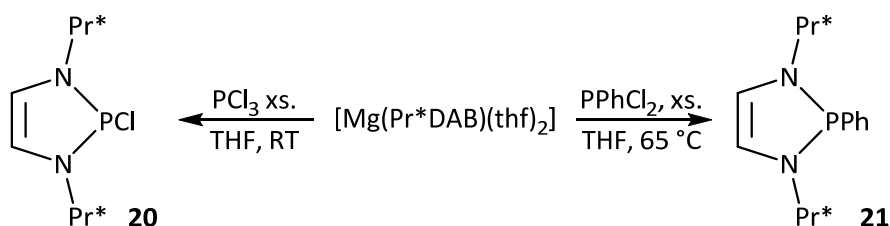


Abb. 3.25: Molekülstrukturen von  $[Si(Pr^*DAB)Cl_2]$  **17** (links) und  $[Si(Pr^*DAB)ClH]$  **19** (rechts) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Das siliziumgebundene Wasserstoffatom in **19** wurde frei verfeinert. Übrige Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für **17**: Si–Cl1 2.0093(12), Si–Cl2 2.0649(12), Si–N1 1.7126(21), Si–N2 1.7273(22), N1–C1 1.4217(29), N2–C2 1.4154(29), C1–C2 1.3435(34), (Ebene N1–N2–C1–C2)–Si 0.1303(8); Cl1–Si–H2 134.818(157), N1–Si–N2 93.769(95), (Ebene N1–N2–C1–C2)–Ebene(Si–N1–N2) 6.364(107), Ebene (Si–N1–N2)–Ebene(Si–Cl1–Cl2) 89.494(83); für **19**: Si–Cl 2.0601(14), Si–N1 1.7267(28), Si–N2 1.7144(29), Si–H1 1.5153(643), N1–C1 1.4113(43), N2–C2 1.4110(42), C1–C2 1.3405(47), (Ebene N1–N2–C1–C2)–Si 0.0679(58); Cl–Si–H1 94.658(247), N1–Si–N2 92.828(134), (Ebene N1–N2–C1–C2)–Ebene(Si–N1–N2) 3.283(201), Ebene (Si–N1–N2)–Ebene(Si–Cl–H1) 84.670(1239).

Alle strukturellen Parameter von  $[Si(Pr^*DAB)ClH]$  **19** entsprechen im Wesentlichen den Verhältnissen in Verbindung **17**. Auch hier liegt  $Pr^*DAB$  wieder als Endiamidoligand vor. Aufgrund des geringeren sterischen Anspruchs des siliziumgebundenen Wasserstoffatoms im Vergleich zum Chloratom, ist der Winkel zwischen den exozyklischen Substituenten des Siliziumatoms mit  $94.658(247)^\circ$  deutlich kleiner als in **17**. Der Abstand des frei verfeinerten Wasserstoffatoms zum Siliziumatom beträgt  $1.5153(643)$  Å. Alle strukturellen und spektroskopischen Daten stehen im Einklang mit Werten analoger Verbindungen des Typs  $[Si(RDAB)ClH]$ .<sup>[150]</sup>

Erste Versuche  $[\text{Si}(\text{Pr}^*\text{DAB})\text{ClH}]$  **19** durch Basen, wie KHMDS, NaH oder auch dem NHC  $\text{I}^t\text{Bu}$  zu deprotonieren und so ein Silylen freizusetzen brachten keinen Erfolg.

Mit den Chlorphosphanen Phosphor(III)chlorid und Dichlorphenylphosphan reagiert  $[\text{Mg}(\text{Pr}^*\text{DAB})(\text{thf})_2]$  **16** unter Ausbildung der Phosphaimidazolverbindungen  $[\text{P}(\text{Pr}^*\text{DAB})\text{Cl}]$  **20** und  $[\text{P}(\text{Pr}^*\text{DAB})\text{Ph}]$  **21** zugänglich, wobei für die Synthese von **21** leicht erhöhte Reaktionstemperaturen vonnöten sind (Schema 3.18).



Schema 3.18: Synthese der Phosphaimidazole  $[\text{P}(\text{Pr}^*\text{DAB})\text{Cl}]$  **20** und  $[\text{P}(\text{Pr}^*\text{DAB})\text{Ph}]$  **21**.

Während bei Verbindung **21** die endozyklische  $^3J_{\text{PH}}$ -Kopplung noch aufgelöst ist, wird bei **20** lediglich ein verbreitertes Signal für die Wasserstoffatome des Heterozyklus detektiert. In den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren treten die Verbindungen bei 145.5 (**20**) und 106.7 ppm (**21**) in Resonanz. Diese decken sich somit mit den für die strukturell ähnlichen Verbindungen  $[\text{P}(^t\text{BuDAB})\text{Cl}]$  (149.2 ppm),  $[\text{P}(\text{MesDAB})\text{Cl}]$  (141.5 ppm)<sup>[151]</sup> und  $[\text{P}(\text{MesDAB})(\eta^1\text{-Cp})]$  (99.7 ppm)<sup>[152]</sup> angegebenen Werten.

Das Übersichten einer Lösung von  $[\text{P}(\text{Pr}^*\text{DAB})\text{Ph}]$  **21** in 1,4-Dioxan und Toluol mit *n*-Pentan ergab orangefarbene Kristalle, welche eine Einkristallstrukturanalyse unterzogen wurden. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abb. 3.26 dargestellt. Die Struktur weist mangelnde Gütefaktoren auf. Es wurden jedoch mehrfach Einkristalle ausreichender Größe und Qualität von  $[\text{P}(\text{Pr}^*\text{DAB})\text{Ph}]$  **21** vermessen, sodass die stets mangelnde Qualität der Datensätze ein intrinsisches Problem der Verbindung zu sein scheint. Ähnliche Probleme traten auch bei anderen  $\text{Pr}^*\text{DAB}$ -substituierten Hauptgruppenelementverbindungen auf.

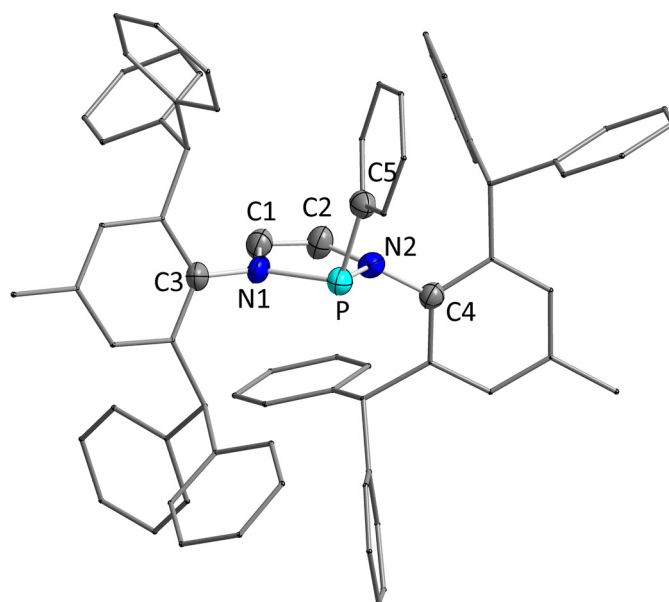


Abb. 3.26: Molekülstruktur von  $[P(\text{Pr}^*\text{DAB})\text{Ph}]$  **21** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: P–N1 1.7272(31), P–N2 1.7150(34), P–C5 1.8531(39), N1–C1 1.3981(41), N2–C2 1.4139(48), C1–C2 1.3293(54), N1–C3 1.4530(47), N2–C4 1.4506(45); N1–P–N2 91.072(155), (Ebene P–N1–N2)–(Ebene N1–N2–C1–C2) 8.732(158), (Ebene P–N1–N2)–(Achse P–C5) 68.541(144), (Ebene P–N1–N2)–(Ebene C–C5–C) 82.809(388), (Ebene N1–N2–C1–C2)–(Achse N1–C3) 0.157(221), (Ebene N1–N2–C1–C2)–(Achse N2–C4) 24.574(209).

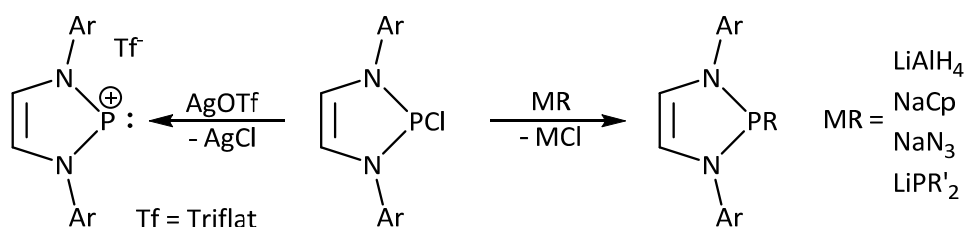
Die Analyse der Bindungslängen innerhalb der Phosphaimidazoleinheit spricht wie schon bei den ähnlichen Silaverbindungen **17** und **19** für ein Endiamidosystem, der Abstand C1–C2 liegt mit 1.3293(54) Å im Bereich einer C–C-Doppelbindung. Der endozyklische Winkel am Phosphoratom beträgt annähernd 90° und dessen Phenylsubstituent ist um 91.072(155)° aus der Ebene P–N1–N2 herausgedreht. Dieser steht jedoch nicht exakt orthogonal zu dem Imidazolring, sondern der Schnittwinkel der Ebenen beträgt 82.809(388)°. Auffällig ist, dass einer der Pr\*-Substituenten merklich abknickt und die Achse N2–C4 somit mit der Ebene der Endiamidoeinheit einen Winkel von 24.574(209) ausbildet, während die Achse N1–C3 in dieser Ebene liegt. Als Grund hierfür ist vermutlich der sterische Druck des Phenylsubstituenten am Phosphoratom anzuführen.  $[P(\text{Pr}^*\text{DAB})\text{Ph}]$  **21** ist die einzige Verbindung bei der diese Anomalie beobachtet wird.

$[P(\text{Pr}^*\text{DAB})\text{Cl}]$  **20** stellt eine Vorstufe zur Synthese *N*-heterocyclischer Phosphoniumionen (NHPs) dar. Die Chemie der NHPs wurde bereits von einigen Arbeitsgruppen genauer untersucht.<sup>[8d, 148b, 151, 153]</sup> Diese zu den *N*-heterocyclischen Carbenen isovalenten



Verbindungen waren bereits lange vor der Isolierung des ersten NHC durch Arduengo in Substanz zugänglich.<sup>[154]</sup> Quantenchemische Studien haben jedoch gezeigt, dass NHPs im Gegensatz zu ihren Kohlenstoffanaloga eher elektrophile Eigenschaften aufweisen.<sup>[155]</sup>

Diese Phosphoniumsalze werden üblicherweise ausgehend von chlorierten Vorstufen, wie  $[P(\text{Pr}^*\text{DAB})\text{Cl}]$  **20**, durch Zugabe eines schwach koordinierenden Anions dargestellt. Dies zeigt, dass das Chloratom an solchen Verbindungen relativ leicht zu abstrahieren ist und somit auch relativ bereitwillig zu substituieren sein sollte. Tatsächlich sind der Literatur zahlreiche Substitutionsreaktionen an *N*-heterocyclischen Chlorphosphanen (NHP-Cl) durch beispielsweise Pseudohalogenide,<sup>[156]</sup> Phosphide<sup>[157]</sup> oder auch carbanionische Verbindungen<sup>[152]</sup> bekannt.



Schema 3.19: Reaktivität *N*-heterocyclischer Chlorphosphate (NHP-Cl).

Besonders hervorzuheben ist aber die Reaktion gegenüber Hydridreagenzien.<sup>[158]</sup> Gudat konnte zur Jahrtausendwende zeigen, dass die phosphorgebundenen Wasserstoffatome der resultierenden Verbindungen des Typs  $[P(\text{RDAB})\text{H}]$  ( $\text{R} = \text{Mes}, \text{}^t\text{Bu}$ ) eher hydridische Eigenschaften haben. Diese Umpolung wurde durch eine Hyperkonjugation des  $\pi$ -Systems des Heterozyklus in das antibindende  $\sigma^*$ -Orbital der P–H-Bindung erklärt.

Als Nebenprodukte der Reaktionen von  $[\text{Mg}(\text{Pr}^*\text{DAB})(\text{thf})_2]$  **16** mit Chlorsilanen und Chlorphosphanen konnten durch Einkristallstrukturanalysen offenkettige Verbindungen nachgewiesen werden. Abb. 3.27 zeigt Molekülstrukturen von  $[(\text{Pr}^*\text{DAB})(\text{SiCl}_3)_2]$  **17a** und  $[(\text{Pr}^*\text{DAB})(\text{PCl}_2)_2]$  **20a**.

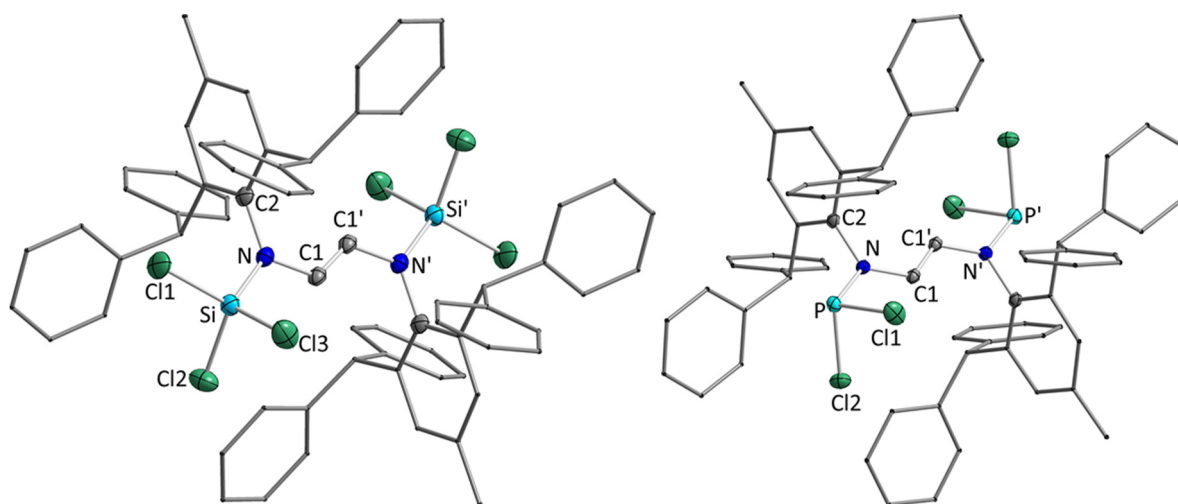


Abb. 3.27: Molekülstrukturen von  $[(Pr^*DAB)(SiCl_3)_2]$  **17a** (links) und  $[(Pr^*DAB)(PCl_2)_2]$  **20a** (rechts) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome und Lösemittelmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für **17a**: N–C1 1.4314(51), N–Si 1.7068(26), N–C2 1.4513(50), C1–C1' 1.3204(40), Si–Cl1 2.0047(16), Si–Cl2 2.0218(14), Si–Cl3 2.0256(19); N–C1–C1' 125.399(331), Si–N–C1 119.297(220), C1–N–C2 117.737(280), Si–N–C2 122.965(253); für **20a**: N–C1 1.4161(18), N–P 1.6798(15), N–C2 1.4563(21), C1–C1' 1.3299(26), P–Cl1 2.0649(6), P–Cl2 2.0850(7); N–C1–C1' 123.787(156), P–N–C1 126.438(116), C1–N–C2 118.698(122), P–N–C2 114.831(105).

Beide Verbindungen weisen als zentrale Einheit eine kettenförmige Anordnung zweier Kohlenstoff-, Stickstoff- und Silizium- beziehungsweise Phosphoratome. Der Abstand der beiden Kohlenstoffatome C1 und C1' entspricht mit 1.3204(40) Å einer C–C-Doppelbindung. Dementsprechend ist bei N–C1 mit 1.4314(51) Å von einer leicht verkürzten Einfachbindung zu sprechen. Die Atome der zentralen Kette sind in beiden Verbindungen nahezu komplanar angeordnet und die Stickstoffatome somit trigonal-planar umgeben. Die Silizium–Stickstoff- beziehungsweise Phosphor–Stickstoff-Abstände, siedeln sich zwischen Einfach- und Doppelbindungen an.

In der Literatur existieren bereits einige Verbindungen dieses Typs. Während im Falle des Phosphors nur das strukturanaloge  $[(DippDAB)(PCl_2)]$ <sup>[148b]</sup> publiziert und strukturell charakterisiert wurde, sind entsprechende Siliziumverbindungen mehrfach beobachtet worden.<sup>[148b, 149b, 150c, 159]</sup> Diese entstehen meist bei missglückten Synthesen zu Silaimidazol-derivaten ausgehend von dimetallierten Diazabutadienen. Im Gegensatz zu den in dieser Arbeit beschriebenen Reaktionen treten sie oft als einzige Produkte auf. Die strukturellen Parameter unterscheiden sich kaum von  $[(Pr^*DAB)(SiCl_3)_2]$  **17a** und  $[(Pr^*DAB)(PCl_2)_2]$  **20a**.

Analog zur Darstellung von  $[\text{Zn}(\text{Pr}^*\text{DAB})\text{Cl}_2]$ , **4** sind durch Umsetzung von  $\text{Pr}^*\text{DAB}$  **2** mit Verbindungen mittlerer und *d*-elektronenreicher Übergangsmetalle, die Diazabutadienkomplexe  $[\text{Pd}(\text{Pr}^*\text{DAB})\text{Cl}_2]$  **12**,  $[\text{Ni}(\text{Pr}^*\text{DAB})\text{Br}_2]$  **13**,  $[\text{Ag}(\text{Pr}^*\text{DAB})]\text{BF}_4$  **14** und  $[\text{Ru}(\text{Pr}^*\text{DAB})\text{Cp}^*\text{Cl}]$  **15** zugänglich. Bei **4**, **12**, **13** und **14** liegt  $\text{Pr}^*\text{DAB}$  als koordiniertes Diazabutadien, also als Neutralligand vor, während die Diimineinheit im Rutheniumkomplex **15** bereits als eine Zwischenform eines Diazabutadiens und eines dianionischen Endiamids zu beschreiben ist. Letzteres weist eine kurze C–C-Bindung bei verlängerten C–N-Abständen auf und wird oft bei Komplexen *d*-elektronenarmer Übergangsmetalle gefunden.

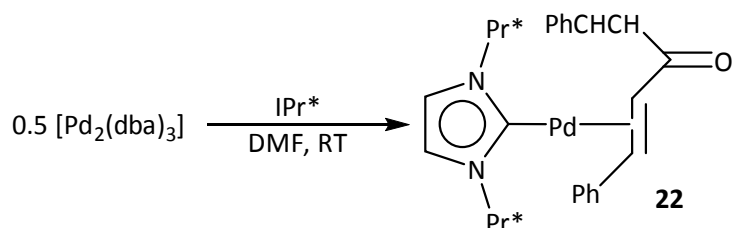
Nach anfänglichen erfolglosen Versuchen mit Alkalimetallen gelang es  $\text{Pr}^*\text{DAB}$  mit Magnesiumanthracen zu reduzieren und den Komplex  $[\text{Mg}(\text{Pr}^*\text{DAB})(\text{thf})_2]$  **16** zu charakterisieren. Dieser überträgt  $\text{Pr}^*\text{DAB}$  auf Chlorsilane und Chlorphosphane unter Ausbildung von Sila- (**17** - **19**) beziehungsweise Phosphaimidazolen (**20** und **21**). Erste Untersuchungen zur Darstellung *N*-heterocyclischer Silylene (NHSis) und Phosphoniumionen (NHPs) blieben im Rahmen dieser Arbeit erfolglos. Als Gründe hierfür sind die hohe Stabilität der *trans*-Konformation des Diazabutadiens  $\text{Pr}^*\text{DAB}$  sowie die Azidität der Methineinheiten in den  $\text{Pr}^*$ -Substituenten anzuführen. Neben den zyklischen Verbindungen gelang es durch Einkristallstrukturanalysen auch die offenkettigen Vertreter  $[(\text{Pr}^*\text{DAB})(\text{SiCl}_3)_2]$  **17a** und  $[(\text{Pr}^*\text{DAB})(\text{PCl}_2)_2]$  **20a** als Nebenprodukte der Reaktionen zu **17** beziehungsweise **20** nachzuweisen.



### 3.1.4 *IPr*\*-stabilisierte Übergangsmetallkomplexe

Wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben ist auch das freie *N*-heterocyclische Carben *IPr*\* synthetisch zugänglich. Daher galt es seine Eigenschaften in Koordinationsverbindungen genauer zu beleuchten. Spezielles Interesse lag hierbei auf der Darstellung niedervalenter Übergangsmetallverbindungen, welche durch weniger sperrige Liganden nicht stabilisiert werden können. In der eigenen Arbeitsgruppe liegt seit längerem der Fokus auf der Chemie der Gruppe 10 Metalle.<sup>[66, 160]</sup> Daher wurde *IPr*\* zuerst mit Bis( $\eta^4$ -1,5-cyclooctadien)nickel(0) ( $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ ) und Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium(0) ( $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ ) umgesetzt. Beide Komplexe zeichnen sich durch nullwertige Metallzentren und leicht zu substituierende Olefinliganden aus, was sie zu gängigen Ausgangsverbindungen in der Chemie nullwertiger Gruppe 10 Metalle macht. In beiden Fällen werden bei Reaktionsführung in THF Produktgemische erhalten.

Lee und Mitarbeitern gelang es den Palladium-(0)-Komplex  $[\text{Pd}(\text{IPr})_2]$  aus  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$  darzustellen indem sie mit Dimethylformamid (DMF) ein sowohl in der Chemie nullwertiger Metalle als auch der *N*-heterocyclischer Carbene sehr ungewöhnliches Lösemittel wählten.<sup>[161]</sup> Während die Reaktion von  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$  mit *IPr*\* auch hier lediglich Produktgemische lieferte, konnte mit  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$  die Koordination eines *IPr*\*-Liganden an ein Palladiumatom herbeigeführt werden. Die erhaltene Verbindung **22** zeigt in reiner Form grüne bis türkisfarbene Färbung, erscheint jedoch je nach Art und Menge der im Feststoff enthaltenen Lösemittelmoleküle blauviolett. Diese Färbung ist auch bei Lösungen der Verbindung in THF oder DMF zu beobachten.



Schema 3.20: Umsetzung von  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$  mit *IPr*\* in DMF zu  $[\text{Pd}(\text{IPr})(\text{dba})]$  **22**.

NMR-spektroskopisch ist zwar lediglich ein Signalsatz eines *IPr*\*-Liganden zu beobachten, jedoch sind speziell die Signale im aromatischen Bereich teilweise stark verbreitert, sodass keine vollständige Auswertung erfolgen konnte. Da auch die Resonanzen koordinierten Dibenzylidenacetons üblicherweise in diesem Bereich auftreten, kann auch eine Koordination

eines dba-Moleküls durch die NMR-Spektren weder ausgeschlossen noch bestätigt werden. Aufgrund der Tatsache, dass bereits  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$  selbst eine mehrkernige Struktur aufweist,<sup>[162]</sup> sind auch solche Konfigurationen denkbar.

Aus einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung der Verbindung in Toluol konnten bei  $-30\text{ °C}$  zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abb. 3.28 dargestellt und bestimmt die Struktur von Verbindung **22** zu  $[\text{Pd}(\text{IPr}^*)(\text{dba})]$ , einem 14-Valenzelektronen Komplex. Es koordiniert somit unabhängig von der eingesetzten Stöchiometrie lediglich ein Carbenligand an das Palladiumatom.

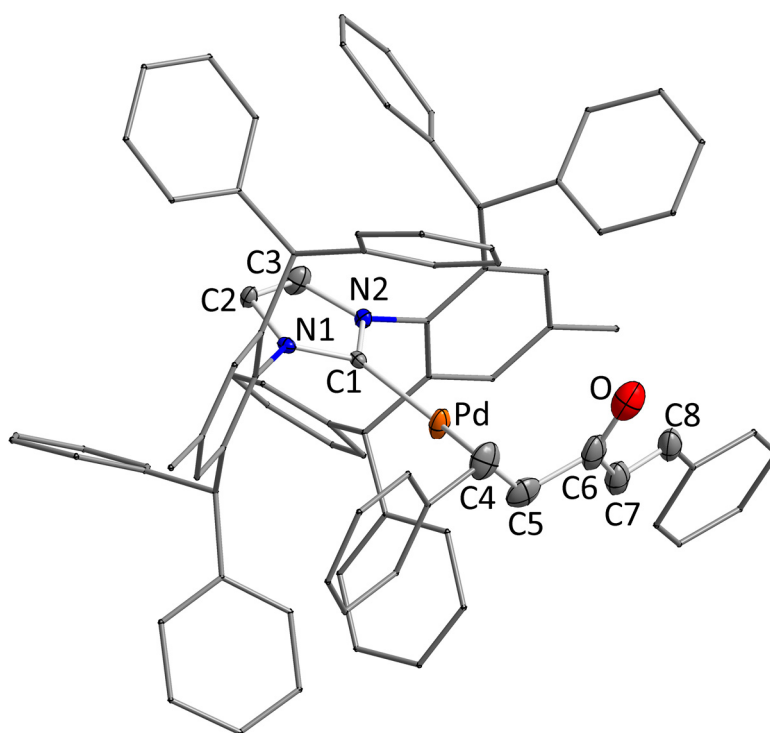


Abb. 3.28: Molekülstruktur von  $[\text{Pd}(\text{IPr}^*)(\text{dba})]$  **22** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 30 % Wahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome und Lösemittelmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{Å}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]: Pd–C1 2.0535(41), Pd–C4 2.0893(64), Pd–C5 2.1042(61), Pd–(Zentroid C4–C5) 1.9854(6), C2–C3 1.3418(51), C4–C5 1.3482(97), C7–C8 1.3244(67); C1–Pd–C4 176.468(193), C1–Pd–C5 145.849(192), C4–Pd–C5 37.504(222), C1–Pd–(Zentroid C4–C5) 164.512(111); (Ebene N1–C1–N2)–(Achse C4–C5) 56.587(358).

Die Winkelsumme der Ligandatome um das Palladiumzentrum beträgt  $359.812^\circ$ . Die Achse durch die koordinierte Olefineinheit (C4–C5) ist um  $56.587(358)$  zur Ebene des Imidazolgerüsts verdreht.

Während beim NHC-Liganden alle Bindungslängen und Winkel in den erwarteten Bereichen liegen, weist der DBA-Ligand eine etwas ungewöhnlichere koordinative Umgebung auf. Er liegt

hier in einer *s-trans-trans*-Konformation vor, was im Einklang mit den in  $[\text{Pd}(\text{dppe})(\text{dba})]$ <sup>[163]</sup> (DPPE = 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan) und  $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{dba})]$ <sup>[164]</sup> (BIPY = 2,2'-Bipyridin) auftretenden Verhältnissen steht. Im Edukt  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$  sowie in der dazu strukturell verwandten Verbindung  $[\text{Pd}(\text{dba})_3]$  werden hingegen die *s-cis-cis*-Konformation und die Mischform *s-cis-trans* gefunden (Abb. 3.29).

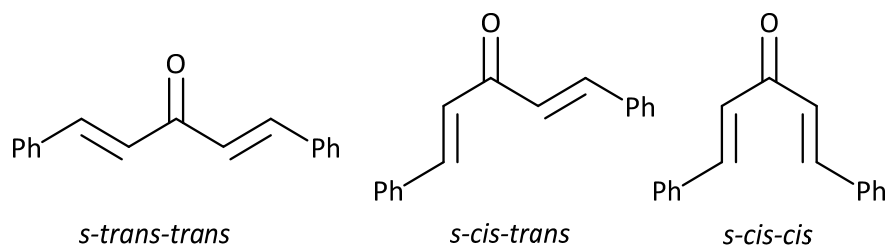


Abb. 3.29: Konformere des Dibenzylidenacetone-Liganden: *s-trans-trans* (in **22**), *s-cis-trans* (in  $[\text{Pd}(\text{dba})_3]$  und  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ ) und *s-cis-cis* (in  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ ).

Die in Verbindung **22** präsente asymmetrische Koordination des Palladiumatoms an die Olefineinheit wird auch für  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ ,  $[\text{Pd}(\text{dba})_3]$  und  $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{dba})]$  beschrieben. Es ist daher davon auszugehen, dass das elektronenreiche Palladiumzentrum eine höhere Affinität zum elektrophilen  $\beta$ -Kohlenstoffatom des Michaelisystems hat als zu der nukleophilen  $\alpha$ -Position (links in Abb. 3.30). Überraschenderweise ist die Bindung C4–C5 mit 1.3482(97) Å im Vergleich zur nicht koordinierten Olefineinheit (1.3244(67) Å) nur sehr leicht verlängert. Dies widerspricht dem Dewar-Chatt-Duncanson-Modell<sup>[165]</sup> der  $\eta^2$ -Koordination einer Doppelbindung an ein Übergangsmetall. Hiernach werden durch die Hinbindung vom  $\pi$ -Orbital des Olefins in ein leeres Orbital des Metalls bindende Zustände entvölkert und durch eine Rückbindung von einem besetzten Metallorbital in das  $\pi^*$ -Orbital antibindende Zustände populiert. Dies führt zu einer Erniedrigung der Bindungsordnung und somit zu einer Aufweitung der Bindung. Außer für  $[\text{Pd}(\text{IPr}^*)(\text{dba})]$  **22** hat dieses Modell für alle bisher aufgeführten Beispiele Gültigkeit. Dieser Effekt manifestiert sich üblicherweise auch spektroskopisch in einer Hochfeldverschiebung der Signale der koordinierenden Olefineinheit im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum. Auch das ist bei Verbindung **22** nicht zu beobachten.

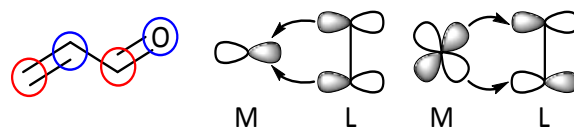


Abb. 3.30: Nukleophile (blau) und elektrophile Positionen (rot) in einem Michaelsystem (links) und Dewar-Chatt-Duncansen-Modell<sup>[165]</sup> einer  $\eta^2$ -Koordination eines Olefins an ein Metall mit  $\sigma$ -Hinbindung (Mitte) und  $\pi^*$ -Rückbindung (rechts).

Ferner ist  $[\text{Pd}(\text{IPr}^*)(\text{dba})]$  im Kristall zwar  $C_1$ -symmetrisch, scheint aber in Lösung  $C_s$ - oder  $C_2$ -Symmetrie zu besitzen, da sonst eine höhere Aufspaltung der NMR-Resonanzen des IPr\*-Liganden zu erwarten wäre (siehe Abschnitt 3.1.3). Dies könnte entweder eine Koordination über die Carbonylfunktion, eine schnelle Rotation des DBA-Liganden oder einen dynamischer Austauschprozess der Olefineinheiten am Metall in Lösung zur Ursache haben. Um dies genauer zu betrachten, wurde die Struktur der Modellverbindung  $[\text{Pd}(\text{IME})(\text{dba})]$  mittels quantenmechanischer Methoden auf der Grundlage der Dichtefunktionaltheorie (def2-TZVPP/BP86, RIDFT) optimiert. Dabei wurde sowohl die Koordination des Palladiumatoms an eine der C–C-Doppelbindungen, wie sie in Verbindung **22** zu finden ist (links in Abb. 3.31), als auch an die Carbonylfunktion betrachtet (rechts in Abb. 3.31).

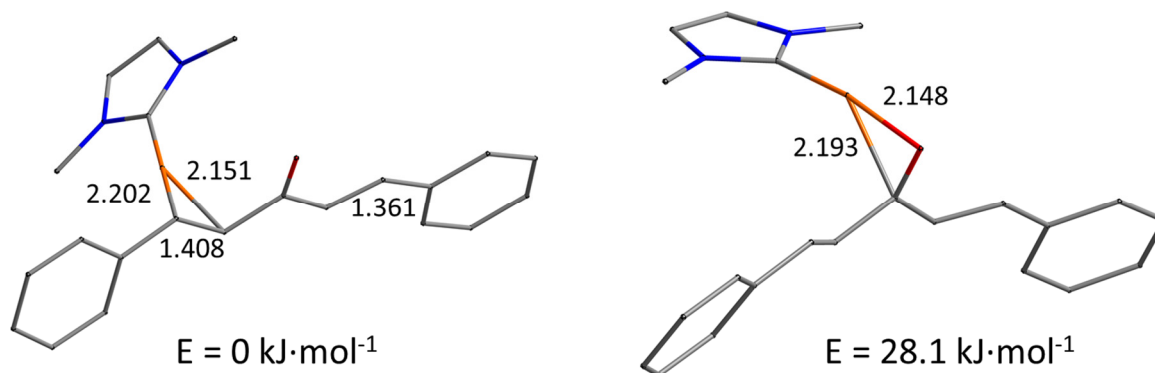


Abb. 3.31: Optimierte Strukturen von  $[\text{Pd}(\text{IME})(\text{dba})]$  unter Koordination des Metalls an eine C–C-Doppelbindung (links) beziehungsweise die Carbonylfunktion (rechts) mit relevanten Bindungslängen [Å] und Energien (def2-TZVPP/BP86, RIDFT).

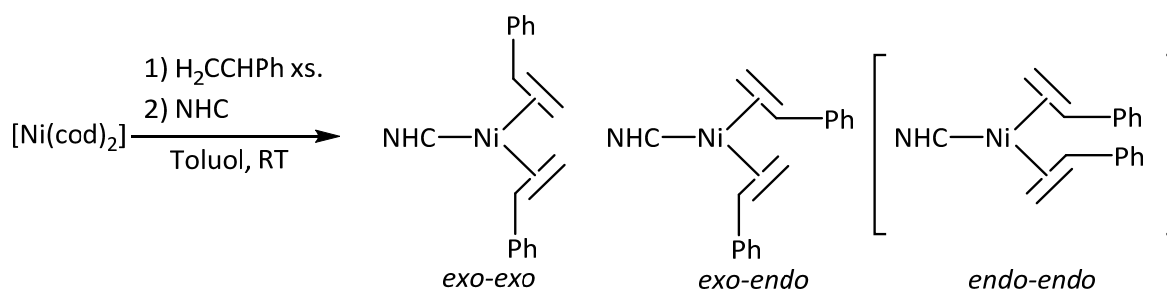
Die in  $[\text{Pd}(\text{IPr}^*)(\text{dba})]$  **22** beobachtete Anomalie des Abstandes innerhalb der koordinierten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung wird durch die optimierte Struktur der Modellverbindung nicht eindeutig bestätigt. So die Differenz der Bindungslängen der C–C-Doppelbindungen in  $[\text{Pd}(\text{IME})(\text{dba})]$  mit 0.047 Å deutlich größer als in Verbindung **22** (0.024 Å) und beide Bindungen sind merklich aufgeweitet. Ferner ergibt sich, dass beide Komplexe



Minima auf der Energiehyperfläche sind, aber die Koordination des {Pd(IMe)}-Fragmentes an die Carbonylfunktion um  $28.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ungünstiger ist als an die Olefineinheit.

Komplexe der Typen [PdL(dba)] (L = monodentater Ligand) sowie [Pd(NHC)<sub>n</sub>(dba)] wurden bisher noch nicht strukturell untersucht. Zwar sind in der Literatur ein Komplex des Typs [Pd(NHC)(dba)]<sup>[166]</sup> und der Komplex [Pd(IMe)<sub>2</sub>(dba)]<sup>[167]</sup> bekannt, genaue Angaben zu deren Strukturen und Koordinationsmodi liegen jedoch nicht vor.

In der Reaktion mit [Ni(cod)<sub>2</sub>] führte eine im eigenen Arbeitskreis entwickelte<sup>[168]</sup> und parallel dazu auch von Nicasio<sup>[169]</sup> vorgestellte Methode zum Erfolg. Danach wird eine Suspension von [Ni(cod)<sub>2</sub>] erst mit einem Überschuss an Styrol versetzt und dann das entsprechende Carben zugegeben. Hierbei entstehen Komplexe des Typs [Ni(NHC)( $\eta^2$ -H<sub>2</sub>CCHPh)<sub>2</sub>] (Schema 3.21).



Schema 3.21: Darstellung NHC-stabilsierter Nickelkomplexe des Typs [Ni(NHC)( $\eta^2$ -H<sub>2</sub>CCHPh)<sub>2</sub>] mit den drei möglichen Isomeren.

Abhängig von der Stellung der Phenylgruppen der Styrolliganden sind drei Isomere denkbar: *exo-exo*, *exo-endo* und *endo-endo*. Während die *endo-endo*-Anordnung bisher noch nicht beobachtet wurde, fällt der Komplex [Ni(<sup>t</sup>Bu)( $\eta^2$ -H<sub>2</sub>CCHPh)<sub>2</sub>] als ungefähr äquimolares Gemisch der anderen beiden Isomere an. Im Gegensatz zu den eben vorgestellten Erkenntnissen für [Pd(IPr\*)(dba)] **22** koordinieren auch bei Verwendung des sperrigeren NHCs IPr\* zwei Styrolliganden an das Nickelatom. Es entsteht der 16-Valenzelektronenkomplex [Ni(IPr\*)( $\eta^2$ -H<sub>2</sub>CCHPh)<sub>2</sub>] **23**, dessen Molekülstruktur in Abb. 3.32 gezeigt ist.

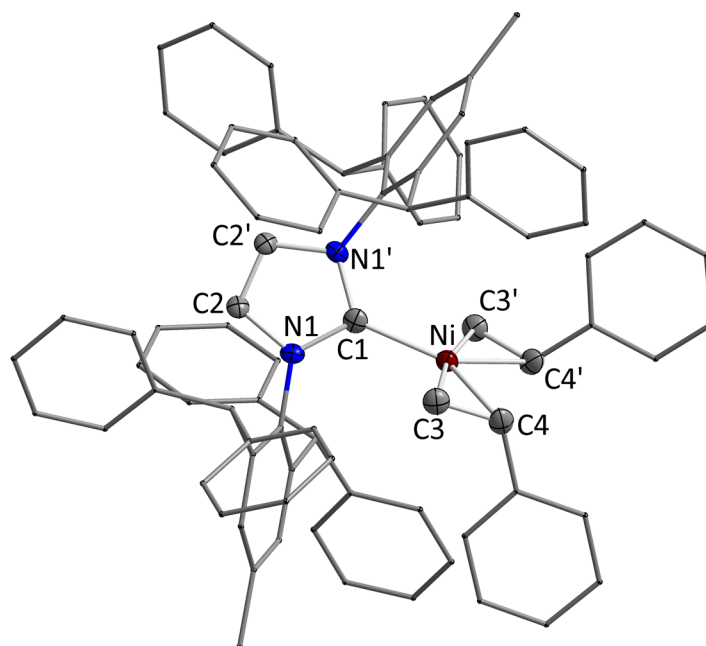


Abb. 3.32: Molekülstruktur von  $[\text{Ni}(\text{IPr}^*)(\eta^2\text{-H}_2\text{CCHPh})_2]$  **23** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome und Lösemittelmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Ni–C1 1.9443(68), Ni–C3 2.0014(42), Ni–C4 2.0509(43), Ni–(Zentroid C3–C4) 1.8986(19), C3–C4 1.4159(59); C1–Ni–(Zentroid C3–C4) 115.877(78), –(Zentroid C3–C4)–(Zentroid C3'–C4') 128.246(64) (Ebene N1–Ni–N1')–(Ebene C3–Ni–C3') 61.654(135).

Das Molekül beinhaltet eine zweizählige Drehachse entlang der Ni–C1-Bindung und ist somit  $C_2$ -symmetrisch. Aus diesem Grund beträgt die Winkelsumme der Liganden um das Nickelatom herum exakt  $360^\circ$ , welches somit ideal pseudo-trigonal-planar koordiniert ist. Im Gegensatz zu Verbindung **22** liegen hier die Bindungslängen der Olefineinheiten in den Styrolliganden mit  $1.4159(59)$  Å zwischen einer C–C-Einfach- und Doppelbindung. Auch alle anderen Bindungslängen befinden sich in den erwarteten Bereichen. Das Imidazolgerüst ist deutlich zur von den Olefineinheiten und dem Nickelatom aufgespannten Ebene hingedreht. Der Schnittwinkel dieser Ebenen beträgt lediglich  $61.654(135)^\circ$ . Auch in dem strukturell sehr ähnlichen Komplex  $[\text{Ni}(\text{IPr})(\eta^2\text{-H}_2\text{CCHPh})_2]$ , welcher ebenfalls als *exo-exo*-Isomer vorliegt, ist diese starke Verkippung mit einem Winkel von  $57.743(81)^\circ$  zu beobachten, während im *exo-endo* Isomer des Komplexes  $[\text{Ni}(\text{I}^t\text{Bu})(\eta^2\text{-H}_2\text{CCHPh})_2]$  beide Ebenen nahezu orthogonal zueinander angeordnet sind.<sup>[168]</sup>

Auch in Lösung wird keine Isomerisierung von  $[\text{Ni}(\text{IPr}^*)(\eta^2\text{-H}_2\text{CCHPh})_2]$  **23** beobachtet. So ergeben sich ähnlich komplexe NMR-Spektren, wie bereits für  $[\text{Ru}(\text{Pr}^*\text{DAB})\text{Cp}^*\text{Cl}]$  **15** detailliert beschrieben (siehe Abschnitt 3.1.3). Das Carbenkohlenstoffatom wird im  $^{13}\text{C}$ -NMR-

Spektrum bei 202.6 ppm detektiert, die Kohlenstoffatome der koordinierten Olefineinheiten bei 51.4 (CH<sub>2</sub>) und 72.8 ppm (CH).

Das sterisch sehr anspruchsvolle flexible *N*-heterocyclische Carben IPr\* weckte seit seiner Vorstellung 2010 durch Markó<sup>[68]</sup> parallel zu den dieser Arbeit zugrunde liegenden Experimenten das Interesse einiger anderer Arbeitsgruppen. So entstanden in dieser Zeit zahlreiche Publikationen über IPr\*-stabilisierte Übergangsmetallkomplexe mittlerer sowie vor allem *d*-elektronenreicher Übergangsmetalle und deren Anwendung in der Homogenkatalyse.<sup>[83-84, 113, 140, 170]</sup>

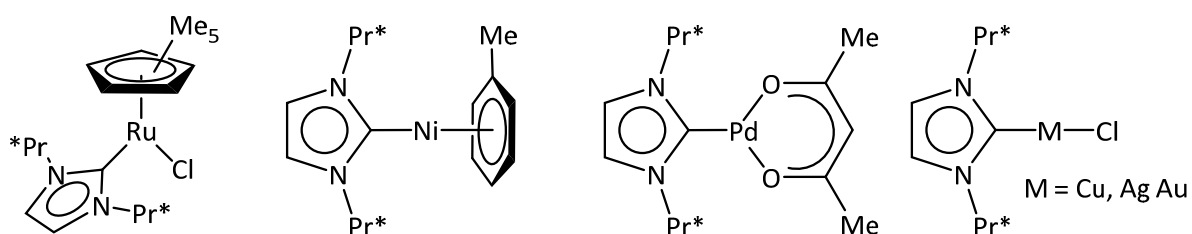


Abb. 3.33: IPr\*-stabilisierte Komplexe des Rutheniums,<sup>[84]</sup> Nickels,<sup>[113]</sup> Palladiums<sup>[170c]</sup> sowie der Münzmetalle.<sup>[68, 83]</sup>

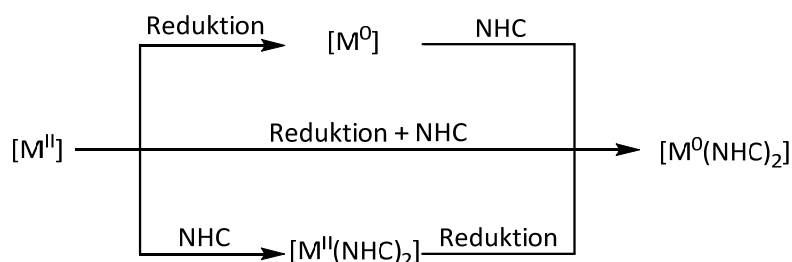
Abb. 3.33 zeigt vier ausgewählte Beispiele dieser Verbindungen. Der links abgebildete Rutheniumkomplex wurde im Rahmen dieser Arbeit aus der Reaktion von [(RuCp\*Cl)<sub>4</sub>] mit IPr\* ebenfalls dargestellt und strukturell charakterisiert. Da diese Verbindung dabei jedoch lediglich als Nebenprodukt anfällt, wurde sie hier nicht integriert.

Mit Hilfe des sterisch anspruchsvollen NHCs IPr\* wurden zwei niedervalente Verbindungen der Gruppe 10 Metalle stabilisiert. So ist [Pd(IPr\*)(dba)] durch Umsetzung von [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>] mit dem freien Liganden IPr\* in Dimethylformamid zugänglich. Die Präferenz des Palladiumatoms für die Koordination an eine C=C-Doppelbindung des DBA-Liganden gegenüber dessen Carbonylfunktion wurde durch theoretische Untersuchungen am Modellsystem [Pd(Ime)(dba)] bestätigt. Mit [Ni(IPr\*)(η<sup>2</sup>-H<sub>2</sub>CCHPh)<sub>2</sub>] **23** wurde ausgehend von [Ni(cod)<sub>2</sub>] durch vorherigen Ligandenaustausch durch Styrol ein IPr\*-substituierter Olefinkomplex des nullwertigen Nickels dargestellt, welcher auf direktem Wege nicht zugänglich ist.



### 3.2. Synthese und Charakterisierung der metallbasischen 14-Elektronenkomplexe $[\text{Pd}(\text{I}^i\text{Pr})_2]$ und $[\text{Pt}(\text{I}^i\text{Pr})_2]$

Wie Kapitel 1.4 zeigt, sind der Literatur bisher nur wenige homoleptisch zweifach NHC-stabilisierte Komplexe des Typs  $[\text{M}(\text{NHC})_2]$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ) bekannt. Alle hierbei verwendeten *N*-heterocyclischen Carbene (IMes, IPr,  $\text{I}^t\text{Bu}$  und SIMes) zeichnen sich durch sterisch anspruchsvolle Substituenten an den Stickstoffatomen aus. Um zu überprüfen ob sich auch das sterisch wesentlich weniger sperrige Carben  $\text{I}^i\text{Pr}$  zur Stabilisierung einer solchen Verbindung befähigt ist oder ob in Analogie zu der für die Phosphanliganden beschriebenen Situation eine Spezies mit höheren Koordinationszahlen auftritt, sollte in dieser Arbeit eine Syntheseroute zu  $[\text{Pt}(\text{I}^i\text{Pr})_2]$  entwickelt werden. Wie aus Tabelle 1.1 ersichtlich wird, liegt der sterische Anspruch von  $\text{I}^i\text{Pr}$  deutlich unter dem der arylsubstituierten Vertreter IMes und IPr. Im Vergleich zu  $\text{I}^t\text{Bu}$  mag  $\text{I}^i\text{Pr}$  zwar auf den ersten Blick eine durchaus ähnliche Struktur aufweisen, jedoch können sich im Gegensatz zu den entsprechenden Phosphanen die Methylgruppen in  $\text{I}^i\text{Pr}$  nach außen in den „freien Raum“ orientieren, sodass lediglich die Protonen der Methineinheiten der *iso*-Propylgruppen dem Metallatom zugewandt sind. Einem *tert*-Butylrest ist dies nicht möglich, weshalb 1,3-Di-*iso*-propylimidazolin-2-yliden in Bezug auf die Sterik eher mit IMe als mit dem wesentlich sperrigeren  $\text{I}^t\text{Bu}$  zu vergleichen ist. Als Ausgangsstoffe zur Darstellung von Komplexen der Metalle der Gruppe 10 in der Oxidationsstufe null dienen in der Literatur fast ausschließlich die entsprechenden Metall(II)-Halogenide.<sup>[171]</sup> Diese können hierbei entweder in reiner Form ( $\text{MCl}_2$ ,  $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ ), als Metallatkomplex (z. B.  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ ) oder durch Hilfsliganden wie Olefine beziehungsweise tertiäre Phosphane stabilisiert vorliegen. Um daraus die angestrebten homoleptisch zweifach carbensubstituierten Metall(0)-Komplexe zugänglich zu machen, muss zum einen das zentrale Übergangsmetallatom reduziert und zum anderen die NHC-Liganden eingeführt werden. Dies ist auf den in Schema 3.22 gezeigten Syntheserouten möglich.

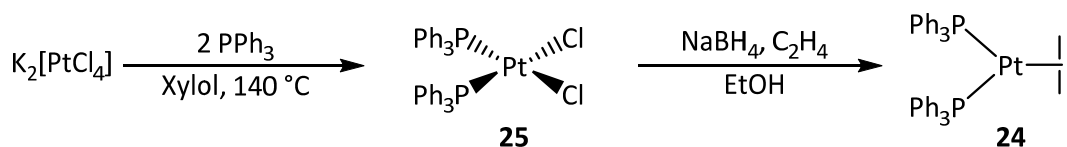


Schema 3.22: Übersicht über mögliche Synthesestrategien zu Komplexen des Typs  $[M(NHC)_2]$  ( $M = Ni, Pd, Pt$ ).

Der „direkte“ Weg, also die Reduktion einer Platin(II)-Vorstufe in Anwesenheit des NHCs  $i^iPr$ , führte nicht zum Erfolg (Mitte in Schema 3.22). So führte die Reduktion mit Natriumborhydrid stets zur Bildung des Carben-Boran Addukts  $i^iPr \cdot BH_3$ ,<sup>[172]</sup> während metallische Reduktionsmittel wie Natriumnaphthalid, Kaliumgraphit oder elementare Alkalimetalle stets Produktgemische lieferten. Daher wurde der Fokus auf die zweistufigen Syntheserouten gelegt, welche sich lediglich in der Reihenfolge der benötigten Schritte unterscheiden. Der in der Organometallchemie gängigere Weg beinhaltet zuerst die Darstellung eines geeigneten nullwertigen Vorläuferkomplexes, in welchen dann durch Ligandenaustausch die Carbensubstituenten eingeführt werden. Alternativ kann auch zuerst das Metall(II)halogenid durch zwei Carbenliganden stabilisiert und die dadurch erhaltenen Bis-NHC-Dihalogenidokomplexe in einem zweiten Schritt reduziert werden.

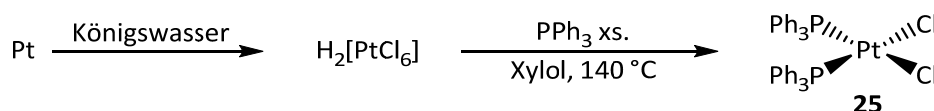
Als geeignetste Ausgangsverbindung des nullwertigen Platins hat sich in den Untersuchungen der Komplex  $[Pt(PPh_3)_2(\eta^2-C_2H_4)]$  **24** herausgestellt. Dieser zeichnet sich durch eine höhere Reaktivität in Ligandenaustauschreaktionen als andere stabile Pt(0)-Komplexe aus, hat aber eine deutlich geringere Zerfallsneigung unter Bildung elementaren Metalls als beispielsweise  $[Pt(cod)_2]$ .

Synthesen zu  $[Pt(PPh_3)_2(\eta^2-C_2H_4)]$  sind in den vergangenen Jahrzehnten bereits mehrfach publiziert worden,<sup>[173]</sup> die besten Ergebnisse verspricht hierbei eine 1981 von Nagel *et al.* vorgeschlagene Route.<sup>[174]</sup> Hierbei wird zuerst aus Kaliumtetrachloroplatinat(II) mit Triphenylphosphan der quadratisch-planare Komplex  $[Pt(PPh_3)_2Cl_2]$  **25** dargestellt (Schema 3.23). Obwohl auch die entsprechende *trans*-Verbindung der Literatur durchaus bekannt ist,<sup>[175]</sup> fällt dieser hier ausschließlich in *cis*-Konfiguration<sup>[176]</sup> an.



Schema 3.23: Synthese von  $[Pt(PPh_3)_2(\eta^2-C_2H_4)]$  **24** nach Nagel et al.<sup>[174]</sup>

$K_2[PtCl_4]$  ist die mit Abstand populärste Ausgangsverbindung in der Koordinationschemie des Platins. Da im eigenen Arbeitskreis jedoch größere Mengen an Hexachloroplatinsäure ( $H_2[PtCl_6]$ ) aber kein  $K_2[PtCl_4]$  vorrätig waren, wurde eine Synthese zu **25** ausgehend von  $H_2[PtCl_6]$  entwickelt. Hierzu wurde eine Suspension dieser Verbindung in Xylol mit einem deutlichen Überschuss an  $PPh_3$  versetzt und auf  $140\text{ °C}$  erhitzt. Nach Aufarbeitung lässt sich  $[Pt(PPh_3)_2Cl_2]$  **25** in sehr guten Ausbeuten isolieren, wiederum ausschließlich als *cis*-Isomer. Triphenylphosphan dient hierbei einerseits als Ligand andererseits bewirkt es die Reduktion des Platins von der Oxidationsstufe **+IV** auf **+II**. Da Hexachloroplatinsäure einfach durch Lösen elementaren Platins in Königswasser entsteht, kann dies als Ausgangspunkt für diese Synthese betrachtet werden (Schema 3.24). Eine ähnliche Vorgehensweise ist in der Literatur bereits bei der Synthese des zu **25** analogen Komplexes  $[Pt(cod)Cl_2]$  aus  $H_2[PtCl_6]$  und 1,5-Cyclooctadien angewandt worden.<sup>[177]</sup>

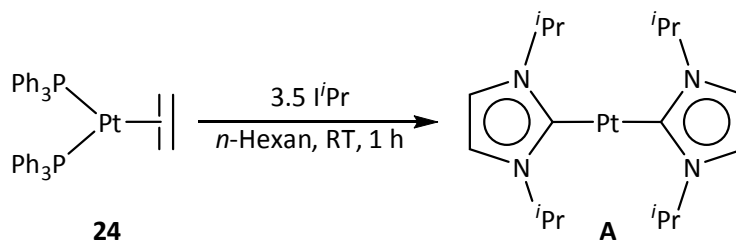


Schema 3.24: Darstellung von *cis*- $[Pt(PPh_3)_2Cl_2]$  **25** über  $H_2[PtCl_6]$ .

Der Dichlorokomplex **25** lässt sich anschließend unter Ethylenatmosphäre mit Natriumborhydrid zu  $[Pt(PPh_3)_2(\eta^2-C_2H_4)]$  **24** reduzieren. Hierbei ist sowohl bei der Zugabe des  $NaBH_4$  als auch bei der Überführung in den Autoklaven ein kontinuierlicher Überdruck an Ethylengas essentiell um das durch die Reduktion gebildete instabile Intermediat  $\{Pt(PPh_3)_2\}$  abzufangen.

Aus dem Ethylenkomplex **24** ist in einer optimierten Synthese schließlich das Zielmolekül  $[Pt(i^iPr)_2]$  **A** in guten Ausbeuten zugänglich (72 %). Hierbei ist sowohl die Wahl des Lösemittels als auch der Ausschluss von Schliff fett, der Überschuss an *i*Pr sowie die kurze Reaktionszeit für ein Gelingen der Synthese ausschlaggebend, da sonst in nicht unerheblichen Maße verschiedene Nebenprodukte gebildet werden. Das Lösemittel *n*-Hexan bewirkt, dass das

Produkt nach seiner Bildung aus der Reaktionslösung ausfällt und somit nur noch eingeschränkt für Nebenreaktionen zur Verfügung steht.



Schema 3.25: Optimierte Synthese von  $[\text{Pt}(i\text{Pr})_2]$  **A** aus  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **24**.

Der Komplex  $[\text{Pt}(i\text{Pr})_2]$  **A** wurde sowohl NMR-spektroskopisch als auch durch Massenspektrometrie charakterisiert. Die Reinheit der Verbindung konnte durch Elementaranalyse bestätigt werden.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in  $\text{C}_6\text{D}_6$  zeigt einen Signalsatz der  $i\text{Pr}$ -Substituenten. Die Methylgruppen der *iso*-Propyleinheiten liefern ein Dublett bei 1.33 ppm, die zugehörigen Methineinheiten ein Septett bei 6.26 ppm. Die Protonen am Rückgrat des zentralen Imidazolringes der NHC-Liganden sind als Singulett bei 6.40 ppm zu detektieren.

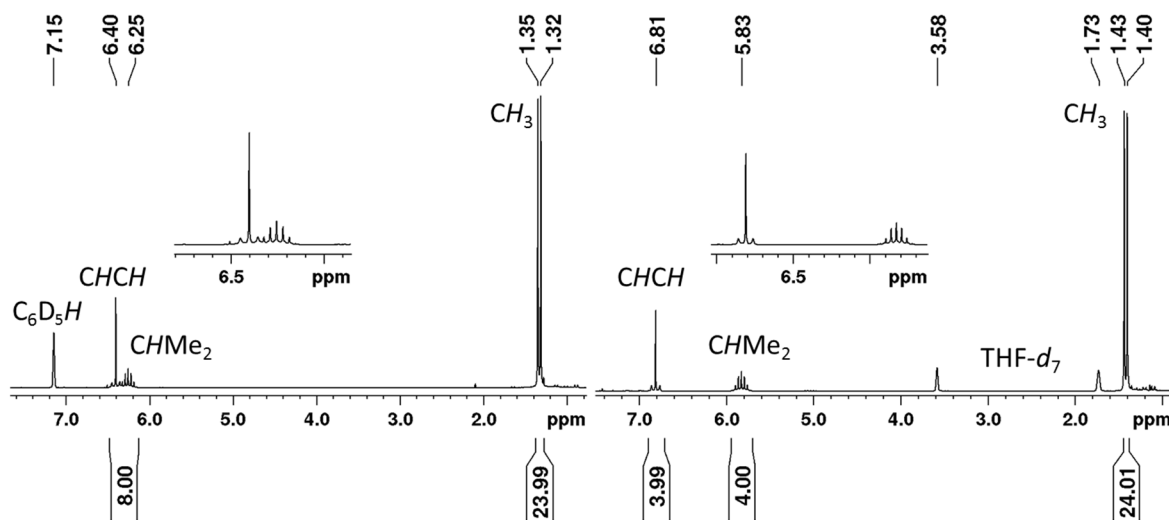


Abb. 3.34:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Pt}(i\text{Pr})_2]$  **A** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (links) und  $\text{THF-d}_8$  (rechts).

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind die entsprechenden Signale bei 23.1 (Methyl), 52.2 (Methin), 113.7 (Rückgrat) und 197.7 ppm (Carbenkohlenstoffatom) zu finden. In den Resonanzen der Methinkohlenstoffatome sowie der Protonen und Kohlenstoffatome des Rückgrates konnten  $^{195}\text{Pt}$ -Kopplungen aufgelöst werden. Abb. 3.34 zeigt die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **A** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (links)



und THF- $d_8$  (rechts). Darin ist eine starke Lösemittelabhängigkeit auf die chemischen Verschiebungen zu erkennen. Eine Koordination eines oder mehrerer THF-Moleküle an das Platinatom konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Im  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Spektrum in  $\text{C}_6\text{D}_6$  wird eine scharfe Resonanz bei -5942 ppm detektiert.

Einkristalle von  $[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2]$  wurden bereits mehrmals röntgenographisch untersucht. Die Ergebnisse dieser Analysen bestätigen die Zusammensetzung der Verbindung und zeigen eine  $\text{D}_{2h}$ -Symmetrie, also eine lineare Koordination zweier Carbenliganden bei komplanarer Anordnung deren Imidazolringe. Aufgrund mangelnder Qualität der Datensätze gelang eine endgültige Verfeinerung jedoch nicht.

Bei oben beschriebener Synthese zu  $[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2]$  **A** konnte stets ein Nebenprodukt beobachtet werden. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum dieser Verbindung in  $\text{C}_6\text{D}_6$  zeigt zwei Signalsätze der Carbenliganden im Verhältnis von zwei zu eins, wobei die Resonanz der Methylgruppen des intensiveren Signalsatzes nochmals in zwei Dubletts aufspaltet. Somit ergeben sich insgesamt drei Dubletts gleichen Integrals. In beiden Signalen der Rückgratprotonen ist eine  $^{195}\text{Pt}$ -Kopplung aufgelöst, wobei das weniger intensive mit 8.24 ppm außergewöhnlich zu tiefem Feld hin verschoben ist.

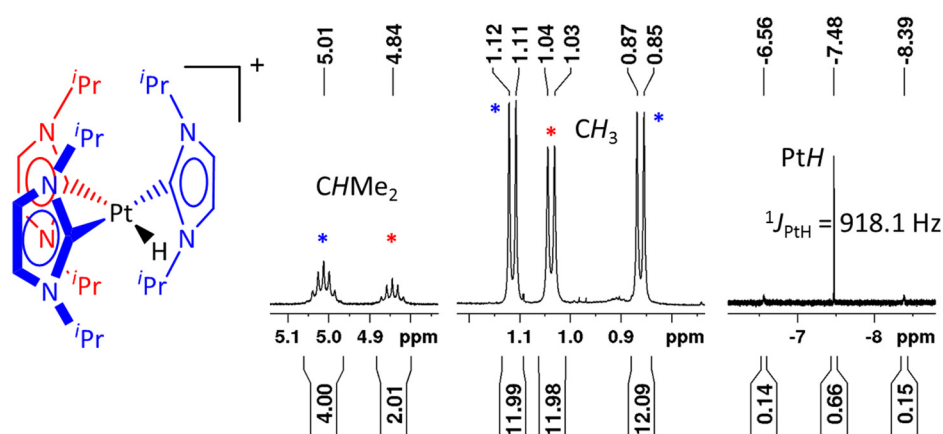


Abb. 3.35: Ausschnitte aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Kations  $[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_3\text{H}]^+$ . Gezeigt sind die Resonanzen der *iso*-Propylfunktionen und des Hydridoliganden. Die Signale der NHC-Liganden in *cis*-Stellung zu letzterem sind **blau**, die *trans*-angeordnete *i*<sup>i</sup>Pr-Einheit **rot** markiert.

Ein solches Aufspaltungsmuster ist typisch für eine T-förmige Anordnung dreier *i*<sup>i</sup>Pr-Liganden mit gehinderter Rotation der *iso*-Propyleinheiten um die C–N-Achsen. Eine genauere Analyse

der NMR-spektroskopischen Eigenschaften *i*Pr-stabilsierter quadratisch-planarer Komplexe wird in Abschnitt 3.3 durchgeführt. Daneben ist noch ein Signal eines Hydridoliganden bei -7.48 ppm mit einer <sup>195</sup>Platinkopplung von  $^1J_{\text{PtH}} = 918.1$  Hz zu detektieren.

Da es sich bei einem elektrisch neutralen Komplex mit drei Carben- und einem Hydridoliganden um eine paramagnetische d<sup>9</sup>-Verbindung des einwertigen Platins handeln würde, ist eher von einer ionischen Struktur  $[\text{Pt}(\textit{i}\text{Pr})_3\text{H}]^+\text{A}^-$  **26** (A = Anion) auszugehen. Das quadratisch-planare Kation  $[\text{Pt}(\textit{i}\text{Pr})_3\text{H}]^+$  ist NMR-spektroskopisch leicht nachzuweisen. Die beiden zueinander *trans*-angeordneten NHC-Liganden zeigen einen gemeinsamen Signalsatz, wobei aufgrund der gehinderten Rotation der *iso*-Propylsubstituenten um die C–N-Achsen deren Methylgruppen in zwei Resonanzen aufspalten (blau in Abb. 3.35). Der dazu *cis*-ständige *i*Pr-Ligand dagegen liefert einen nicht weiter aufgespaltenen Signalsatz (rot in Abb. 3.35).

Das Kation  $[\text{Pt}(\textit{i}\text{Pr})_3\text{H}]^+$  zeigt sich für eine Hydridoverbindung außerordentlich stabil. So verhält es sich gegenüber Luftfeuchtigkeit oder nicht absolutierten Lösemitteln für einige Zeit inert. Auch in halogenierten Lösemitteln erfolgt der Austausch des Hydrid- durch einen Halogenidoliganden nur sehr langsam. Bei der Kristallisation des Komplexes aus Dichlormethan wurde eine Einkristallstrukturanalyse einer Verbindung erhalten, in welcher dieser Austausch erst zu circa zwanzig Prozent vollzogen war. Das Anion dagegen war bereits vollständig durch Chlorid ersetzt. Die genaue Zusammensetzung des ursprünglichen Anions in  $[\text{Pt}(\textit{i}\text{Pr})_3\text{H}]^+\text{A}^-$  **26** gestaltete sich problematisch, da die Verbindung in inerten Lösemitteln, wie Ethern oder Kohlenwasserstoffen nur schlecht löslich ist. In reaktiveren Lösemitteln wird dieses Anion meist jedoch quantitativ ersetzt.

Hinweise auf die Zusammensetzung des Anions in  $[\text{Pt}(\textit{i}\text{Pr})_3\text{H}]^+\text{A}^-$  bietet das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. Hier werden stets zwei Resonanzen bei 0.59 und 0.63 ppm detektiert, welche im Verhältnis eins zu zwei auftreten und <sup>29</sup>Siliziumkopplungen zeigen. Dies deutet auf eine methylsubstituiertes Silan oder Siloxan hin.

Aus einer gesättigten Lösung der Verbindung in THF konnten Einkristalle der Verbindung erhalten werden. Die in Abb. 3.36 gezeigte Molekülstruktur muss jedoch aufgrund nicht ausreichender Qualität des Datensatzes als vorläufiges Ergebnis betrachtet werden. Das gezeigte Anion ((SiMe<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>OH)<sup>-</sup> deckt sich jedoch mit den spektroskopischen Erkenntnissen.

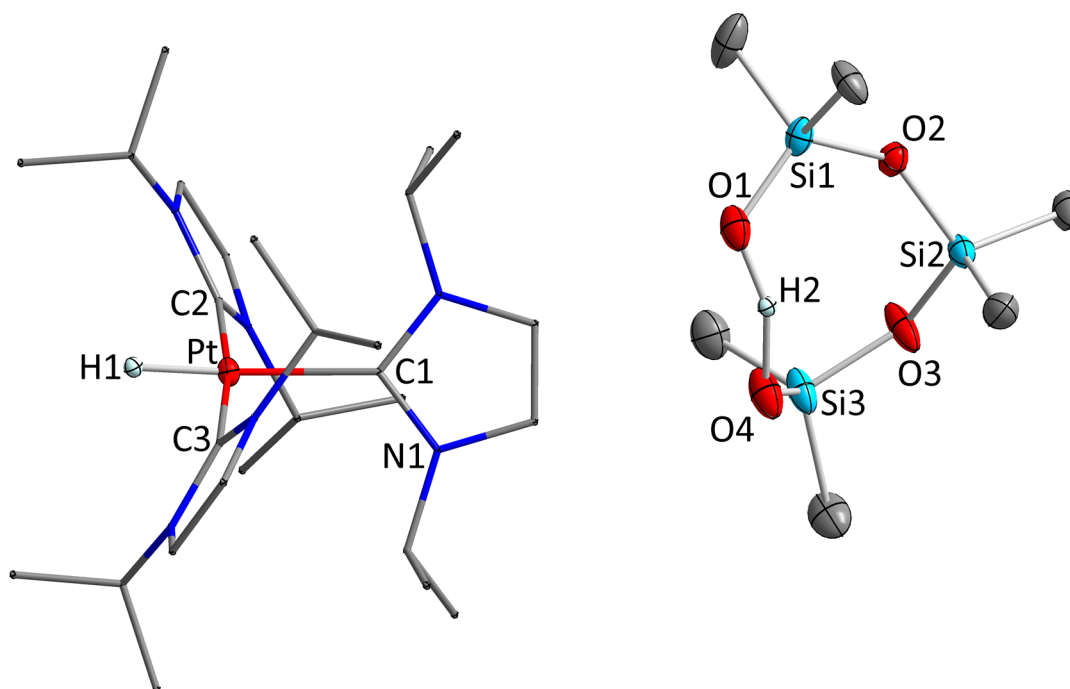


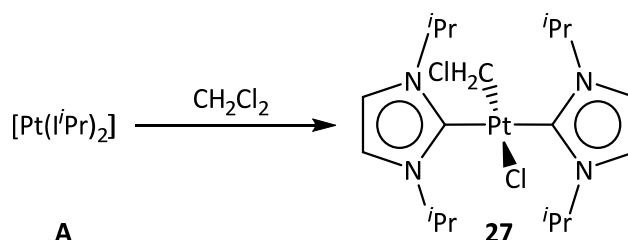
Abb. 3.36: Molekülstruktur von  $[Pt(l'Pr)_3H]((SiMe_2)_3OH)$  **26** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Das sauerstoffgebundene Wasserstoffatom H2 wurde frei verfeinert, das platingebundene Wasserstoffatom H1 wurde durch Einschränkungen fixiert. Andere Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Pt–C1 2.080(7), Pt–C2 2.033(7), Pt–C3 2.014(7), Si1–O1 1.574(6), Si1–O2 1.658(5), Si3–O3 1.651(6), Si3–O4 1.618(6), O1–H2 1.21(16), O4–H2 1.34(17); C1–Pt–C2 92.056(277), C1–Pt–C3 95.504(292), C2–Pt–C3 172.423(303).

Im Kation  $[Pt(l'Pr)_3H]^+$  ist das Platinatom leicht verzerrt quadratisch-planar von drei  $l'Pr$ - und einem Hydridoliganden umgeben. Die Position des Wasserstoffatoms H1 war aufgrund der hohen Elektronendichte um das Platinatom bei der Verfeinerung nicht stabil, weshalb sie manuell fixiert wurde. Die Diskussion von Bindungsabständen und Winkeln ist dieses Atom betreffend daher hinfällig.

Das Anion weist eine methylierte dreigliedrige Siloxankette auf, die von einer Oxy- und einer Hydroxyfunktion abgeschlossen wird. Das Wasserstoffatom H2 wurde bei der Verfeinerung zwar nachgewiesen, wenngleich mit einer sehr geringen Elektronendichte, sodass aus kristallographischer Sicht weder dessen Existenz noch dessen Position gesichert ist. Auch spektroskopisch wurde dieses Atom nie beobachtet. Es muss jedoch vorhanden sein, da ansonsten zum einen die Elektroneutralität von  $[Pt(l'Pr)_3H]((SiMe_2)_3OH)$  **26** nicht gewährleistet wäre und zum anderen die zyklische Anordnung der Siloxankette nicht zu erklären wäre. Innerhalb dieser Kette sind die Bindungen der Siliziumatome Si1 und Si3 zu den terminalen Sauerstoffatomen O1 und O3 kürzer als zu den verbrückenden O2 und O3.

Als voraussichtliche Quelle dieses Anions ist das verwendete Schliiffett zu nennen, da solche Fette hauptsächlich aus methylsubstituierten Siloxanen bestehen. Verbindung **26** wurde jedoch auch bei Umsetzungen von  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **24** mit *i*Pr unter eigentlich fettfreien Bedingungen beobachtet. Zudem scheinen sowohl erhöhte als auch niedrige Reaktionstemperaturen und lange Reaktionszeiten die Bildung von  $[\text{Pt}(\text{iPr})_3\text{H}][(\text{SiMe}_2)_3\text{OH}]$  zu begünstigen. Der genaue Ablauf dieser Nebenreaktion konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden, sie findet jedoch nur in Gegenwart überschüssigen *i*Pr statt. Wird eine Lösung der reinen Verbindung  $[\text{Pt}(\text{iPr})_2]$  **A** mit Schliiffett versetzt, tritt keine Reaktion ein. Wie bereits angesprochen, liefert die Reaktionsführung in *n*-Hexan mit einem Überschuss an NHC bei Raumtemperatur und kurzen Reaktionszeiten unter fettfreien Bedingungen die besten Ausbeuten an  $[\text{Pt}(\text{iPr})_2]$ . Die Umsetzung von **24** mit lediglich zwei Äquivalenten des Carbens führt dagegen nicht zu Bildung von **A**.

Da  $[\text{Pt}(\text{iPr})_2]$  **A** nur in Kohlenwasserstoffen und etherischen Lösemitteln stabil ist,  $[\text{Pt}(\text{iPr})_3\text{H}]^+\text{A}^-$  **26** sich jedoch in diesen nur schlecht löst, ist die NMR-spektroskopische Quantifizierung der bei in Schema 3.25 gezeigter Synthese erhaltenen Gemische problematisch. Mit Dichlormethan jedoch reagiert  $[\text{Pt}(\text{iPr})_2]$  umgehend quantitativ unter Insertion in eine der Kohlenstoff–Chlor-Bindungen zu *trans*- $[\text{Pt}(\text{iPr})_2(\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}]$  **27** (Schema 3.26), während sich  $[\text{Pt}(\text{iPr})_3\text{H}][(\text{SiMe}_2)_3\text{OH}]$  über einen gewissen Zeitraum inert verhält. Erst nach mehreren Stunden erfolgt der Austausch des Anions und im weiteren Verlauf auch des Hydridoliganden durch ein Chloridion. Somit kann aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des erhaltenen Gemisches durch Integration der Resonanzen von Verbindung **26** gegen *trans*- $[\text{Pt}(\text{iPr})_2(\text{CD}_2\text{Cl})\text{Cl}]$  dessen Zusammensetzung ermittelt werden.



Schema 3.26: C–Cl-Bindungsaktivierung an Dichlormethan durch  $[\text{Pt}(\text{iPr})_2]$  zu *trans*- $[\text{Pt}(\text{iPr})_2(\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}]$  **27**.

In der Resonanz der Protonen der platingebundenen Methyleneinheit bei 4.27 ppm ist die  $^{195}\text{Pt}$ -Kopplung mit  $^2J_{\text{PtH}} = 59.1$  Hz aufgelöst. Die restlichen Signale belegen eine *trans*-Konfiguration der NHC-Liganden, welche auch durch das Ergebnis einer Einkristallstrukturanalyse bestätigt wird. Die aus einer gesättigten Lösung der Verbindung in Benzol erhaltenen Kristalle wiesen jedoch eine nicht aufzulösende Fehlordnung des Chlorido- und des Dichlormethylsubstituenten auf, weshalb auf eine Abbildung und Diskussion der Struktur im Festkörper verzichtet wird.

Als Alternative zu  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **24** können auch andere Olefinkomplexe wie  $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$  eingesetzt werden, jedoch ist hier die Synthese der Vorläuferverbindung umständlicher und verlustreicher und die Bildung von  $[\text{Pt}(\textit{i}^i\text{Pr})_3\text{H}][(\text{SiMe}_2)_3\text{OH}]$  **26** kann ebenfalls nicht vollständig unterdrückt werden. Andere phosphan-stabilisierte Pt(0)-Komplexe wie  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ ,  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$  und  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$  reagieren mit *i*Pr nicht zu  $[\text{Pt}(\textit{i}^i\text{Pr})_2]$  **A**.

Wird die Umsetzung von  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **24** mit *i*Pr in Toluol oder etherischen Lösemitteln durchgeführt, verbleibt  $[\text{Pt}(\textit{i}^i\text{Pr})_2]$  **A** vollständig in Lösung und wird quantitativ weiter umgesetzt. Nachdem auch  $[\text{Pt}(\textit{i}^i\text{Pr})_3\text{H}][(\text{SiMe}_2)_3\text{OH}]$  **26** in der Reaktionslösung beobachtet wird, kommt es nach einigen Tagen zur Abspaltung eines der *iso*-Propylsubstituenten an einem der Carbenliganden. Die Struktur des so erhaltenen Komplexes konnte mittels Einkristallstrukturanalyse zu *trans*- $[\text{Pt}(\textit{i}^i\text{Pr})_2(\textit{i}^i\text{Pr-Im})\text{H}]$  **28** (*i*Pr-Im = 1-*iso*-Propylimidazol-2-at) bestimmt werden (Abb. 3.37). Geeignete Kristalle der farblosen Verbindung wurden durch Überschichten einer Lösung von **28** in Toluol mit *n*-Hexan erhalten.

Das zentrale Platinatom ist leicht verzerrt quadratisch-planar von zwei *i*Pr-, einem Hydrido- und einem Imidazolatligenanden umgeben. Durch den unsymmetrischen sterischen Anspruch des Imidazolatligenanden sind alle Liganden leicht in den Halbraum des unsubstituierten Stickstoffatoms geneigt. Die Winkel zwischen den Carbenliganden sowie C1–Pt–H1 weichen daher mit  $173.212(99)^\circ$  und  $175.978(94)^\circ$  von der Linearität ab. Das Platinatom liegt nach in Abb. 3.37 gewählter Darstellung um  $0.0811(2)$  Å unterhalb der Ebene, welche durch die vier koordinierenden Atome aufgespannt wird.

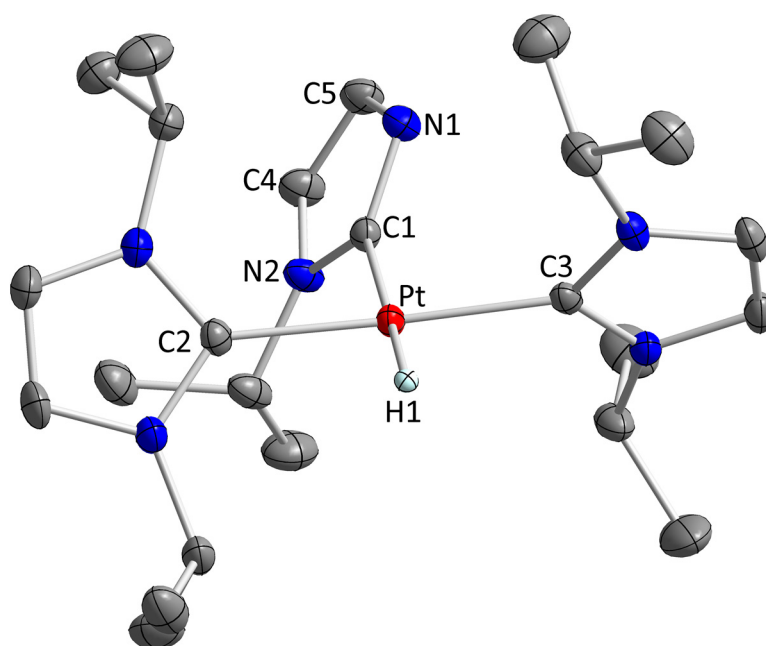


Abb. 3.37: Molekülstruktur von *trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(*i*Pr-Im)H] **28** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Das platingebundene Wasserstoffatom wurde frei verfeinert. Andere Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Pt–H1 1.6351(280), Pt–C1 2.0833(26), Pt–C2 2.0176(28), Pt–C3 2.0117(24), N1–C1 1.3479(39), N2–C1 1.3799(38), N1–C5 1.3721(34), N2–C4 1.3825(35), C4–C5 1.3483(46), (Ebene C1–C2–C3–H1)–Pt 0.0811(2); C1–Pt–H1 175.978(94), C2–Pt–C3 173.212 (99), (Ebene Pt–C1–C2–C3–H1)–(Ebene N1–C1–N2) 57.512(137), (Ebene Pt–C1–C2–C3–H1)–(Ebene N–C2–N) 56.778(144), (Ebene Pt–C1–C2–C3–H1)–(Ebene N–C3–N) 67.307(109).

Der reduzierte sterische Anspruch des unsubstituierten Stickstoffatoms macht sich auch dadurch bemerkbar, dass der benachbarte NHC-Ligand (mit C3) mit 67.307(109)° deutlich weiter aus der Ebene Pt–C1–C2–C3–H1 herausgedreht ist als das Pendant in Nachbarschaft zum *iso*-Propylsubstituenten (mit C2). Der Imidazolatlignand selbst erinnert zwar auf den ersten Blick stark an *i*Pr hat jedoch eine völlig andere elektronische Struktur. Da es sich bei *trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(*i*Pr-Im)H] **28** um eine neutrale Pt(II)-Verbindung handelt, muss der freie Ligand formal anionisch vorliegen. Abb. 3.38 zeigt einen Vergleich der elektronischen Struktur mit dem *N*-heterocyclischen Carben *i*Pr.

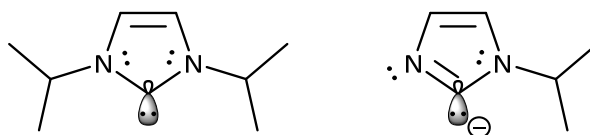


Abb. 3.38: Elektronische Struktur von  $i^i\text{Pr}$  und dem Imidazolatligen  $i^i\text{Pr-Im}$ .

Während bei  $i^i\text{Pr}$  das leere  $p_z$ -Orbital gleichermaßen über beide besetzten  $p_z$ -Orbitale der Stickstoffatome stabilisiert wird, ähnelt der Imidazolatligen dem Grundkörper Imidazol, bei dem das  $\pi$ -System aus zwei Doppelbindungen und dem freien Elektronenpaar des substituierten Stickstoffatoms besteht. Das freie Elektronenpaar des anderen Stickstoffatoms ist exozyklisch, also nicht an der Ausbildung des  $\pi$ -Systems beteiligt. Tatsächlich ist in Verbindung **28** die Bindung N1–C1 mit 1.3479(39) Å kürzer als N2–C1 1.3799(38) Å. Dieser Effekt ist jedoch aufgrund der Delokalisation des  $\pi$ -Systems weit weniger stark ausgeprägt als es für lokalisierte C–N-Einfach- und Doppelbindungen zu erwarten wäre. Durch die Ausbildung der C–N-Doppelbindung liegt kein Elektronensextett am ehemaligen Carbenkohlenstoffatom mehr vor und der Ligand trägt eine negative Ladung. Dies schlägt sich auch in den Platin–Kohlenstoff Bindungslängen nieder. Während in  $[\text{Pt}(i^i\text{Pr})_3\text{H}](\text{SiMe}_2)_3\text{OH}$  **26** alle Pt–C-Bindungen nahezu die gleiche Länge aufweisen, sind in Verbindung **28** die Abstände der Carbenkohlenstoffatome zum Zentralatom mit Pt–C2 2.0176(28) Å beziehungsweise Pt–C3 2.0117(24) Å deutlich kürzer als die Bindung des Platinatoms zum Imidazolatligen (Pt–C1 2.0833(26) Å).

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $trans\text{-}[\text{Pt}(i^i\text{Pr})_2(i^i\text{Pr-Im})\text{H}]$  **28** zeigt zwei Signalsätze für die *iso*-Propyleinheiten im Verhältnis von vier zu eins. Bei dem Imidazolatligen sind die Protonen des Rückgrates nicht mehr isochron und liefern somit zwei Dubletts mit einer außergewöhnlich kleinen Kopplungskonstanten von  $^3J_{\text{HH}} = 1.2$  Hz. Im Gegensatz zu den Wasserstoffatomen am Rückgrat der Carbenliganden ist hier die Kopplung zum Isotop  $^{195}\text{Pt}$  nicht mehr aufgelöst. Die Tatsache, dass beide  $i^i\text{Pr}$ -Substituenten einen gemeinsamen Signalsatz aufweisen, lässt darauf schließen, dass in Lösung eine freie Drehbarkeit des Imidazolatligen um die Pt–C-Achse gewährleistet sein muss. Dies belegt das Fehlen einer starken  $\pi$ -Rückbindung vom Metallatom in das nun besetzte  $p_z$ -Orbital des Kohlenstoffatoms und somit die oben dargestellte elektronische Struktur. Bei NHC-Liganden ist eine solche Rotation dagegen in der Regel nicht zu beobachten. Das  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Spektrum liefert eine außerordentlich breite Resonanz bei -4465 ppm (Abb. 3.39).

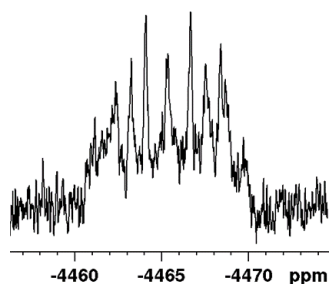
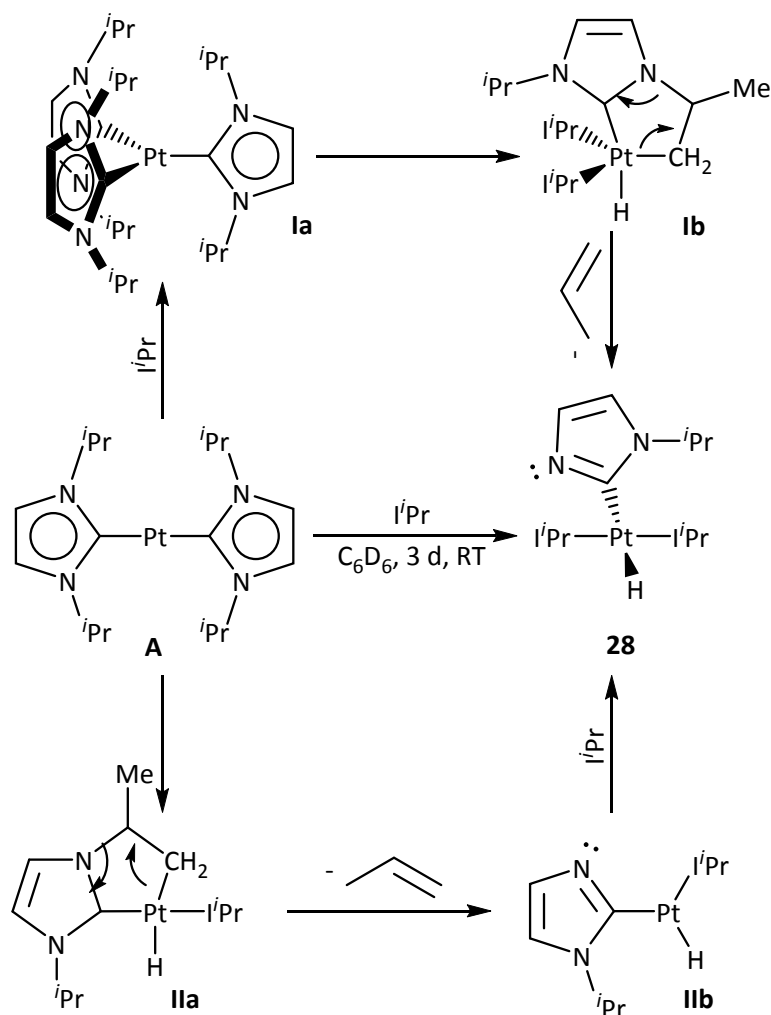


Abb. 3.39:  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Resonanz von  $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{iPr})_2(\text{iPr-Im})\text{H}]$  **28**.

Es ist zu vermuten, dass bei der Reaktion von  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **24** mit  $\text{iPr}$  zuerst  $[\text{Pt}(\text{iPr})_2]$  **A** gebildet wird, welches dann unter Addition eines weiteren NHCs zu  $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{iPr})_2(\text{iPr-Im})\text{H}]$  **28** weiterreagiert. Um dies zu belegen, wurde in einem NMR-Experiment isoliertes  $[\text{Pt}(\text{iPr})_2]$  mit einem Äquivalent  $\text{iPr}$  umgesetzt. Nach Erhitzen auf  $80\text{ }^\circ\text{C}$  für drei Tage waren die Edukte vollständig abreagiert und als Hauptprodukt entstand Verbindung **28**. Daneben wird auch Propen detektiert, woraus zu schließen ist, dass die Reaktion über eine intramolekulare C–H-Bindungsaktivierung an einer Methylgruppe eines  $\text{iPr}$ -Substituenten verläuft. Anschließend wird in einer Zyklereversion Propen eliminiert und so der Imidazolatlignand gebildet. Schema 3.27 zeigt zwei mögliche Mechanismen dieses Prozesses, welche sich lediglich in der Reihenfolge der Einzelschritte unterscheiden. Auf der oberen Route (**I**) addiert zuerst der Carbenligand unter Ausbildung der homoleptisch dreifach NHC-substituierten Komplexes  $[\text{Pt}(\text{iPr})_3]$  (**Ia**). An diesem findet dann die C–H-Bindungsaktivierung zu einem 18-Elektronen-Platin(II)-Intermediat (**Ib**) und darauffolgend die Eliminierung des Olefins statt.



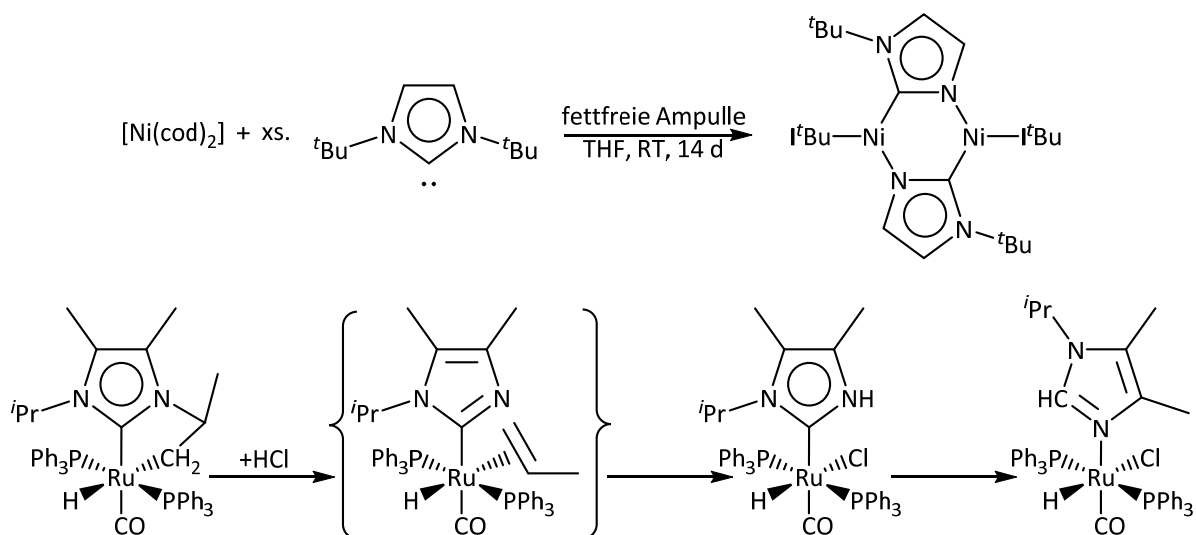


Schema 3.27: Reaktionsbedingungen und mögliche Mechanismen der Umsetzung von  $[Pt(iPr)_2]$  **A** mit  $iPr$  zu  $trans-[Pt(iPr)_2(iPr-Im)H]$  **28**.

Die untere Route (II) startet mit der Spaltung der C–H-Bindung zu einem Bis-NHC-Hydrido-Alkylkomplex (**IIa**). Aus diesem wird im Zykloreversionsschritt Propen eliminiert und es entsteht ein 14-Elektronen-Intermediat (**IIb**), welches nur noch einen NHC-Liganden trägt. Die reaktive Zwischenstufe stabilisiert sich abschließend durch Koordination eines weiteren  $iPr$ -Moleküls. Experimentell wurde jedoch keine der eben genannten Zwischenstufen beobachtet, sodass beide Mechanismen als Postulate anzusehen sind. Alternativ wären auch intermolekulare Abläufe denkbar, in welchen der Hydrid- und der Imidazolatlignand nicht aus derselben  $iPr$ -Einheit stammen.

Während  $iPr-Im$ -substituierte-Verbindungen der Literatur bisher noch nicht bekannt sind, existieren Komplexe zahlreicher Übergangsmetalle mit anderen Imidazolatlignanden am Platin, jedoch nicht in monodentater Form.<sup>[178]</sup>

Für die Abspaltung eines Alkylsubstituenten aus einem *N*-heterocyclischen Carben dagegen wurden bereits zwei Beispiele in der Literatur vorgestellt. So erhielten Cloke und Caddick einen dinuklearen NHC-verbrückten Nickelkomplex bei welchem aus *t*Bu einer der *tert*-Butylreste abgespalten wurde (oben in Schema 3.28).<sup>[179]</sup>



Schema 3.28: Abspaltung eines *tert*-Butylsubstituenten aus *t*Bu zu einem dinuklearen Nickelkomplex nach Cloke und Caddick (oben)<sup>[179]</sup> und Eliminierung von Propen aus einem Rutheniumkomplex unter Zersetzung eines NHCs mit anschließender Tautomerisierung nach Whittlesey et al. (unten).<sup>[180]</sup>

Whittlesey stellte ein Beispiel für eine säureinduzierte intramolekulare C–N-Bindungsaktivierung an einem NHC vor<sup>[180a]</sup> und konnte nachweisen, dass der Abspaltung des *i*Pr-Substituenten die Addition einer der Methyl-C–H-Bindungen an das Rutheniumatom vorausgeht (unten in Schema 3.28).<sup>[180b]</sup> Zwar ist für solche intramolekularen C–H-Bindungsaktivierungen an Alkyleinheiten *N*-heterocyclischer Carbene bereits eine Vielzahl von Beispielen<sup>[181]</sup> auch aus dem eigenen Arbeitskreis<sup>[182]</sup> bekannt, jedoch nahezu ausschließlich an Metallen der Gruppe 8. Bei Gruppe 10 Metallen wurde diese Reaktivität lediglich an einem NHC mit äußerst aziden Protonen in den stickstoffgebundenen Substituenten gefunden.<sup>[183]</sup> Die Reaktion von  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **24** mit *i*Pr lieferte zwar bei einigen Versuchen  $[\text{Pt}(\textit{i}Pr)_2]$  **A** in guten Ausbeuten, ist aber mitunter auch sehr unselektiv. Neben eben beschriebenen Nebenreaktionen zu den Verbindungen **26** und **28**, ist auch die unvollständige Verdrängung der Phosphan- und des Ethenliganden in **24** anzuführen. So konnten aus der Mutterlauge eines Ansatzes in *n*-Hexan Kristalle der Verbindung  $[\text{Pt}(\textit{i}Pr)(\text{PPh}_3)(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **29** erhalten werden. Hierbei handelt es sich um den ersten Olefinkomplex des Platins, welcher sowohl

NHC als auch Phosphanliganden trägt (Abb. 3.40). Innerhalb der Gruppe 10 Triade wurden lediglich einige Komplexe dieses Typs als Intermediate detektiert.<sup>[184]</sup>

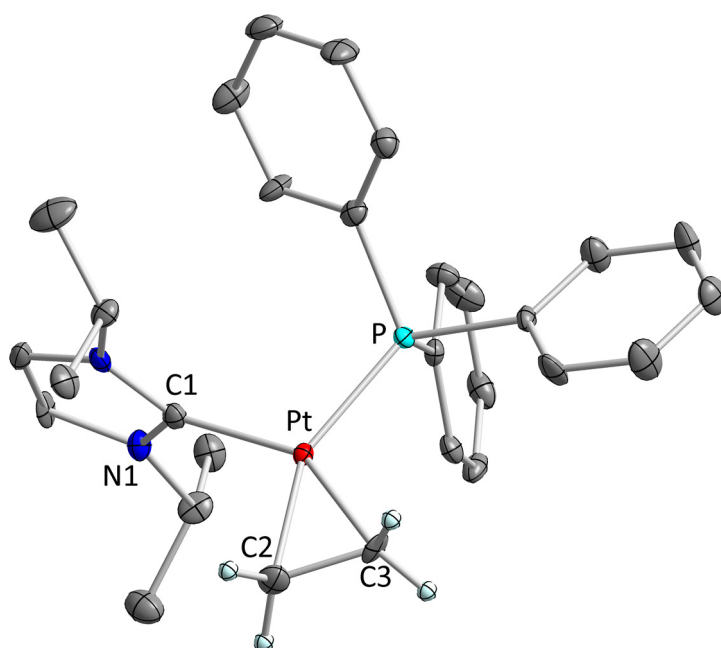


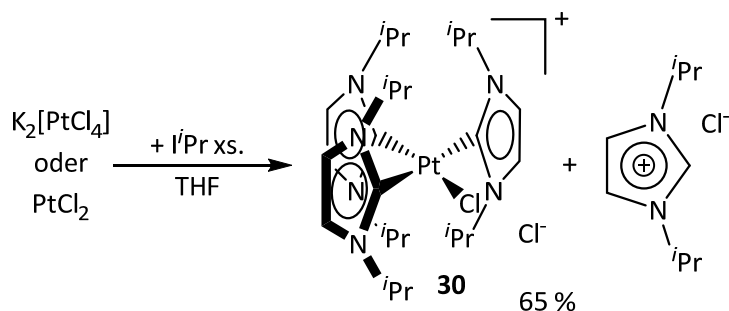
Abb. 3.40: Molekülstruktur von  $[Pt(I'Pr)(PPh_3)(\eta^2-C_2H_4)]$  **29** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden nur die Wasserstoffatome des Ethylenliganden abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Pt–P 2.2547(17), Pt–C1 2.0592(69), Pt–(Zentroid C2–C3) 1.9720(4), C2–C3 1.4576(93); P–Pt–C1 99.942(156), P–Pt–(Zentroid C2–C3) 132.601(43), C1–Pt–(Zentroid C2–C3) 127.458(180), Ebene (Pt–P–C1)–(Ebene Pt–C2–C3) 3.381(276).

Das Platinatom in **29** ist pseudo-trigonal-planar von einem NHC-, einem Phosphan- und einem Ethylenliganden umgeben. Der Abstand innerhalb der Olefineinheit liegt mit 1.4576(93) Å im Bereich einer C–C-Einfachbindung, was für Übergangsmetall-Olefinkomplexe typisch ist und im nachfolgenden Abschnitt genauer erklärt wird. Das Platinatom und die vier umgebenden Atome P, C1, C2 und C3 sind nahezu komplanar angeordnet.

Da wie eben dargelegt die Synthese über  $[Pt(PPh_3)_2(\eta^2-C_2H_4)]$  nicht konstant zu  $[Pt(I'Pr)_2]$  in guter Ausbeute und Reinheit führt, wurde parallel eine alternative Route über carbenstabilisierte Platin(II)chloride mit anschließender Reduktion entwickelt (vgl. unten in Schema 3.22).

Die Umsetzung von Kaliumtetrachloroplatinat(II) mit zwei Äquivalenten *I'Pr* führt jedoch nicht wie erwartet zu einer Koordination zweier Carbenliganden unter Bildung von  $[Pt(I'Pr)_2Cl_2]$ ,

sondern das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der erhaltenen Verbindung zeigt ein typisches Aufspaltungsmuster für eine T-förmige Anordnung dreier  $i\text{Pr}$ -Substituenten (Schema 3.29).



Schema 3.29: Umsetzung von Platin(II)halogeniden mit einem Überschuss an  $i\text{Pr}$  zum ionischen Komplex  $[\text{Pt}(\text{iPr})_3\text{Cl}]\text{Cl}$  **30**.

Als Nebenprodukt dieser Reaktion fällt stets das Imidazoliumsalz  $i\text{Pr-HCl}$  sowie nicht umgesetztes  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  an. Wird stattdessen ein Überschuss des NHCs eingesetzt, ist der Umsatz quantitativ. Die farblose Verbindung ist sowohl hydrolyse- als auch luftstabil. Gelegentlich sind die erhaltenen Reaktionsprodukte leicht gräulich gefärbt, was von geringen Mengen kolloidalen Platins hervorgerufen wird. Diese Verunreinigung kann durch Lösen von **30** in Dichlormethan und anschließende Filtration über Celite<sup>®</sup> abgetrennt werden.

Das Kation in  $[\text{Pt}(\text{iPr})_3\text{Cl}]\text{Cl}$  **30** ähnelt stark  $[\text{Pt}(\text{iPr})_3\text{H}]^+$  aus Verbindung **26**. Tatsächlich kann aus einer Lösung von **26** in Dichlormethan durch bereits beschriebene Austauschprozesse die Bildung von Verbindung **30** beobachtet werden.

Alternativ zu der ionischen Struktur wäre auch eine Koordination aller fünf Liganden an das Platinatom denkbar. Da es sich bei  $[\text{Pt}(\text{iPr})_3\text{Cl}]\text{Cl}$  **30** um eine Platin(II)-Verbindung handelt, das Metallatom also in der elektronischen Konfiguration  $d^8$  vorliegt, ist eine Koordination von fünf Liganden jedoch energetisch sehr ungünstig. Die ionische Struktur von  $[\text{Pt}(\text{iPr})_3\text{Cl}]\text{Cl}$  **30** wird durch das Ergebnis einer Einkristallstrukturanalyse bestätigt, deren Ergebnis in Abb. 3.41 dargestellt ist.

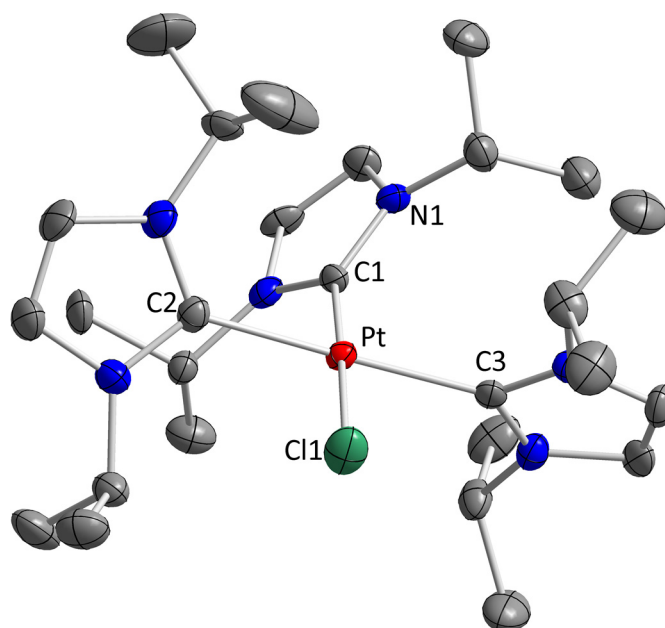


Abb. 3.41: Molekülstruktur von  $[Pt(iPr)_3Cl]Cl$  **30** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome, Lösemittelmoleküle und das Anion wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Pt–Cl1 2.3631(21), Pt–C1 1.9891(72), Pt–C2 2.0643(70), Pt–C3 2.0384(71); Cl1–Pt–C1 178.285(216), C2–Pt–C3 174.992(304), (Ebene Pt–Cl1–C1–C2–C3)–(Ebene N1–C1–N) 57.448(366), (Ebene Pt–Cl1–C1–C2–C3)–(Ebene N–C2–N) 58.662(445), (Ebene Pt–Cl1–C1–C2–C3)–(Ebene N–C3–N) 64.456(277).

Das Platinatom ist leicht verzerrt quadratisch-planar von drei NHC- und einem Chloridoliganden umgeben. Die Winkel Cl1–Pt–C1 und C2–Pt–C3 weichen mit  $178.285(216)^\circ$  beziehungsweise  $174.992(304)^\circ$  lediglich schwach von der idealen Anordnung ab. Die Imidazolringe der *i*Pr-Substituenten sind um ungefähr  $60^\circ$  aus der vom Platinatom und den daran koordinierten Atomen aufgespannten Ebene herausgedreht und propellerartig angeordnet. Durch den schwachen *trans*-Einfluss des Chloridoliganden ist die Bindung des Platinatoms zum dazu *trans*-angeordneten Carbenliganden mit Pt–C1 1.9891(72) Å leicht kürzer als zu den *cis*-ständigen (Pt–C2 2.0643(70) Å und Pt–C3 2.0384(71) Å).

Platin(II)chlorid zeigt bei Umsetzung mit einem Überschuss an *i*Pr die gleiche Reaktivität wie  $K_2[PtCl_4]$ . Wird stattdessen die Reaktion mit nur zwei Äquivalenten des NHCs durchgeführt, kann neben geringen Mengen an **30** und *i*Pr–HCl ein Gemisch aus den beiden Isomeren des zweifach carbenstabilisierten Platin(II)chlorids *cis*- $[Pt(iPr)_2Cl_2]$  **31a** und *trans*- $[Pt(iPr)_2Cl_2]$  **31b** isoliert werden. Bei beiden Verbindungen handelt es sich um farblose Feststoffe, die sowohl gegenüber Luftsauerstoff als auch Feuchtigkeit keinerlei Empfindlichkeit zeigen.

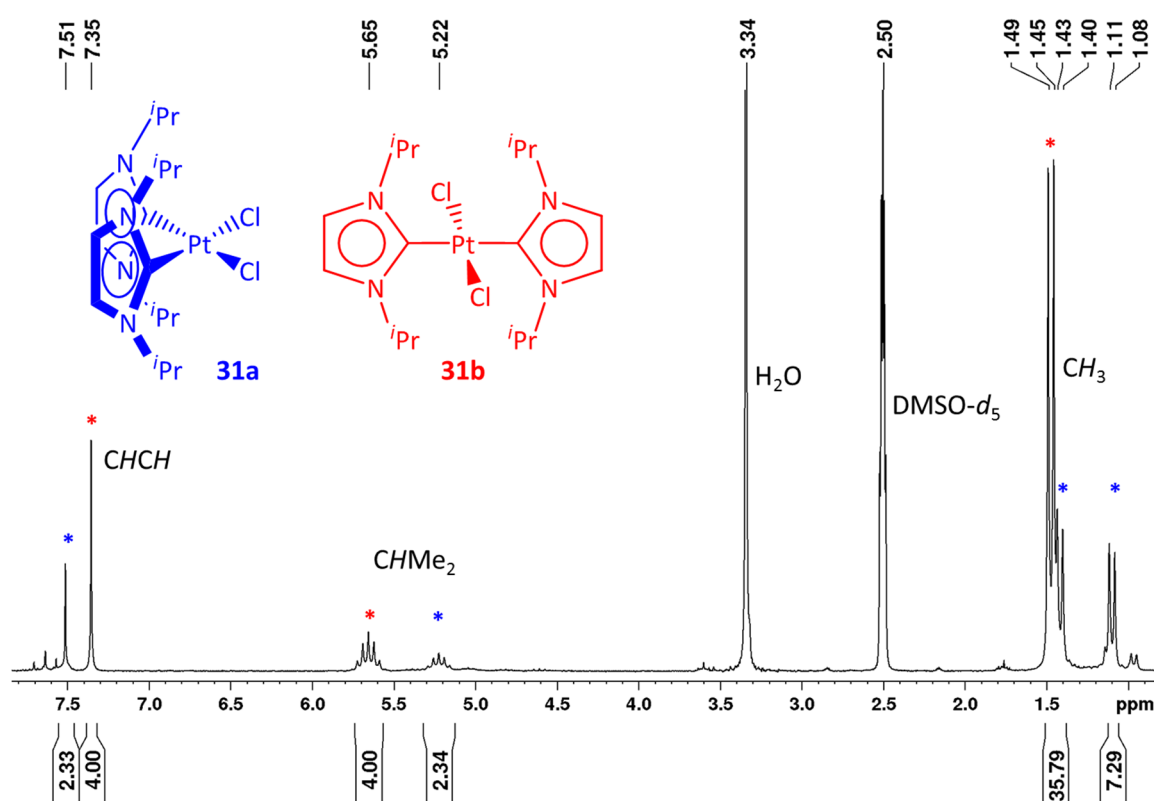


Abb. 3.42:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eines Gemisches der Stereoisomere *cis*- $[\text{Pt}(\text{iPr})_2\text{Cl}_2]$  **31a** (blau) und *trans*- $[\text{Pt}(\text{iPr})_2\text{Cl}_2]$  **31b** (rot).

Abb. 3.42 zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eines Isomerengemisches von  $[\text{Pt}(\text{iPr})_2\text{Cl}_2]$ . Die rot markierten Resonanzen der *trans*-Verbindung **31b** weisen einen nicht weiter aufgespaltenen Signalsatz der Carbenliganden auf. Das Spektrum des blau markierten Komplexes *cis*- $[\text{Pt}(\text{iPr})_2\text{Cl}_2]$  **31a** verdeutlicht die für symmetrisch substituierte Komplexe mit zwei *i*Pr-Liganden in *cis*-Konfiguration typische Aufspaltung der Resonanzen der Methylgruppen. Diese rührt aus der schon bei Verbindung **27** beschriebenen gehinderten Rotation der *iso*-Propylsubstituenten um die C–N-Achse und der sich daraus ergebenden unterschiedlichen chemischen Umgebung der Methylgruppen. Die Carbenkohlenstoffatom werden bei 144.9 (**31a**) beziehungsweise 167.3 ppm (**31b**) detektiert. In der Resonanz der *cis*-konfigurierten Verbindung ist die  $^1J_{\text{PtC}}$ -Kopplung mit 1479.6 Hz aufgelöst. Zudem ist dieses Signal für ein Carbenkohlenstoffatom außergewöhnlich hochfeldverschoben, was jedoch im Einklang mit der literaturbekannten Verbindung *cis*- $[\text{Pt}(\text{ICy})_2\text{Cl}_2]$  steht.<sup>[185]</sup>

Von beiden Verbindungen konnte eine Einkristallstrukturanalyse angefertigt werden, deren Ergebnisse in Abb. 3.43 dargestellt sind. Beide Komplexe zeigen eine quadratisch-planare Anordnung. Alle Bindungslängen und Winkel liegen in den erwarteten Bereichen. Die in Abb.

3.43 gezeigte Struktur von *trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] **31b** ist das Ergebnis einer Verfeinerung in der monoklinen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c* mit zwei Molekülen des Komplexes in der asymmetrischen Einheit. Eigentlich liegt **31b** in dem vermessenen Kristall jedoch in der monoklinen Raumgruppe *C*2/*c* mit nur einem Molekül in der asymmetrischen Einheit vor. Es tritt hierbei allerdings eine Fehlordnung auf, welche das Molekül um circa 60° am Platinzentrum verdreht zeigt, weshalb eine Verfeinerung in dieser Raumgruppe nicht gelang. Aus diesem Grund wird auf die Angabe von Bindungslängen für *trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] verzichtet. Da das Platinatom jedoch in jedem Fall auf einem Inversionszentrum liegt, muss es folglich ideal quadratisch-planar koordiniert sein. Fehlordnungen dieser Art wurden für quadratisch-planare Verbindungen des Typs [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>XY] (X, Y = beliebige Substituenten) bereits mehrfach beobachtet und verhinderten beispielsweise auch die kristallographische Charakterisierung der Verbindung [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>] **A**.

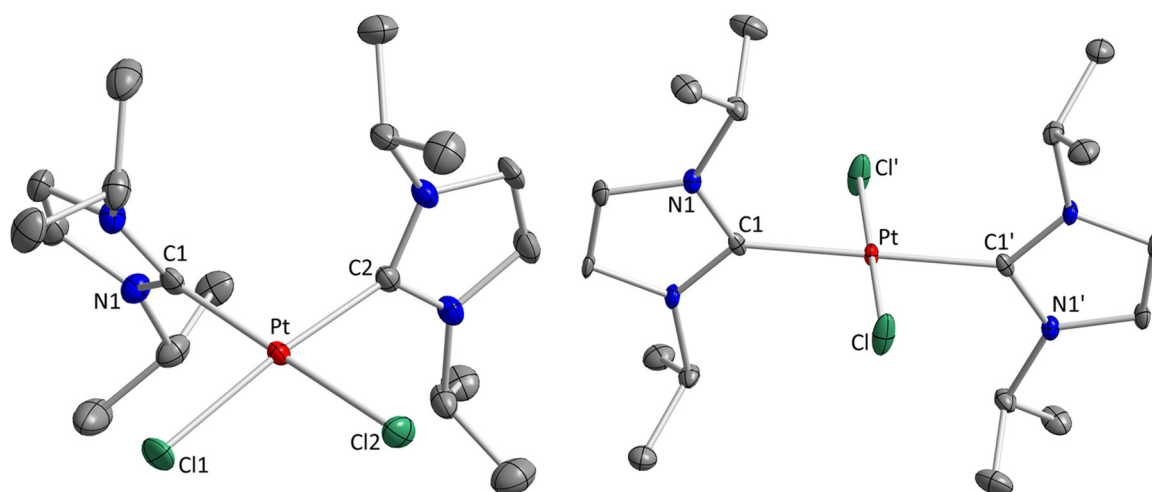


Abb. 3.43: Molekülstrukturen von *cis*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] **31a** (links) und *trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] **31b** (rechts) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome und Lösemittelmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für **31a**: Pt–Cl1 2.3592(11), Pt–Cl2 2.3653(11), Pt–C1 1.9846(40), Pt–C2 1.9813(39), Cl1–Pt–Cl2 85.527(120), C1–Pt–C2 97.323(160).

Das *trans*-Isomer **31b** wurde bereits im Jahre 1996 von Herrmann im Zuge eines Patents beschrieben.<sup>[30]</sup> Bei Versuchen diese Synthese ausgehend von *trans*-[Pt(NCR)<sub>2</sub>] (R = Me, Ph) zu reproduzieren wurde der Komplex jedoch lediglich in Ausbeuten von unter zehn Prozent erhalten. Der *cis*-Komplex **31a** kann selektiv aus [Pt(cod)Cl<sub>2</sub>] erhalten werden, die Ausbeute dieser Reaktion liegt aber auch hier lediglich im Bereich von zehn bis zwanzig Prozent. Beim Versuch einer stereoselektiven Synthese durch Austausch der Amminoliganden aus den weit

verbreiteten Verbindungen Cisplatin<sup>®</sup> (*cis*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]) und Transplatin (*trans*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]) durch *l*'Pr dagegen wurde NMR-spektroskopisch ausschließlich das Imidazoliumsalz *l*'Pr·HCl detektiert.

Der geringe energetische Unterschied zwischen den beiden Stereoisomeren von [Pt(*l*'Pr)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] beruht voraussichtlich auf der Dissonanz elektronischer und sterischer Effekte in quadratisch-planaren Komplexen dieses Typs. Während aus sterischer Sicht bei der *trans*-Anordnung die Abstoßung der organischen Reste an den NHC-Liganden minimal ist, sollte der schwache *trans*-Einfluss der Chloridoliganden die Bindung des Metallatoms zu einem gegenüberliegenden Carbenliganden stärken. Hierdurch wäre die *cis*-Konfiguration bevorzugt. Um dies zu quantifizieren wurden quantenchemische Rechnungen auf der Grundlage der Dichtefunktionaltheorie angefertigt (def2-TZVPP/BP86, RIDFT). Die optimierten Strukturen von *cis*-[Pt(*l*'Pr)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] **31a** und *trans*-[Pt(*l*'Pr)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] **31b** sind in Abb. 3.44 dargestellt und zeigen eine energetische Begünstigung des *trans*-Isomers um 17.8 kJ·mol<sup>-1</sup>.

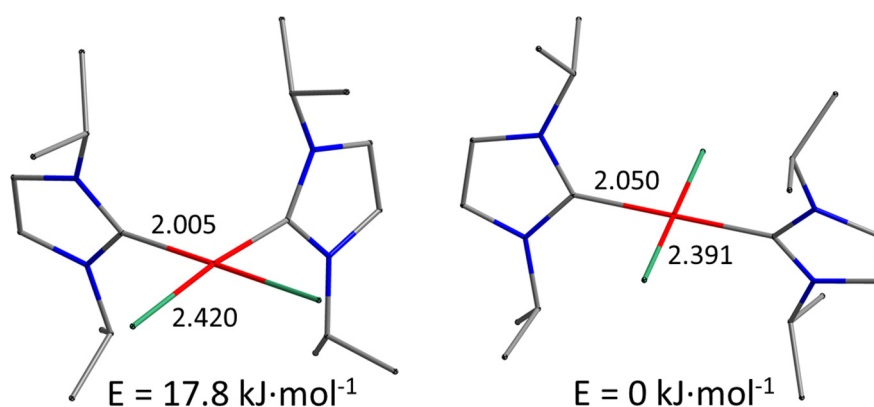
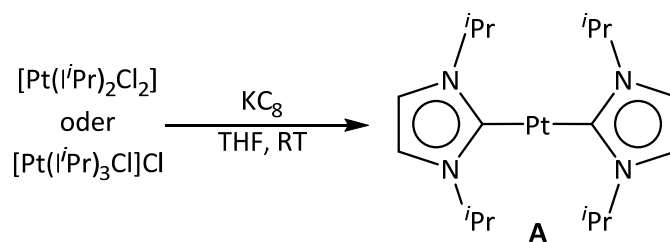


Abb. 3.44: Optimierte Strukturen von *cis*-[Pt(*l*'Pr)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (links) und *trans*-[Pt(*l*'Pr)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (rechts, def2-TZVPP/BP86, RIDFT).

Wie bereits angesprochen, fällt bei der Umsetzung von PtCl<sub>2</sub> mit dem *N*-heterocyclischen Carben *l*'Pr stets ein Gemisch aus [Pt(*l*'Pr)<sub>3</sub>Cl]Cl **30**, *cis*-[Pt(*l*'Pr)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] **31a**, *trans*-[Pt(*l*'Pr)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] **31b** und *l*'Pr·HCl in unterschiedlichen Zusammensetzungen an. Dies stellte sich jedoch für das eigentliche Synthesziel, die Reduktion zu [Pt(*l*'Pr)<sub>2</sub>] **A**, als unproblematisch heraus, da sich alle drei vorgestellten NHC-stabilisierten Platin(II)chloride bei einer Reduktion mit überschüssigem Kaliumgraphit stets zu [Pt(*l*'Pr)<sub>2</sub>] umsetzen (Schema 3.30). Das Imidazoliumsalz *l*'Pr·HCl reagiert unter selbigen Bedingungen zu dem freien Carben *l*'Pr, welches bei der Aufarbeitung problemlos abgetrennt werden kann.





Schema 3.30: Reduktion der NHC-stabilisierten Platin(II)chloride **30** und **31** zu  $[\text{Pt}(\text{iPr})_2]$  **A**.

Der zu  $[\text{Pt}(\text{iPr})_2]$  **A** analoge Palladiumkomplex war auf dem Wege des Ligandenaustausches aus Koordinationsverbindungen des nullwertigen Palladiums nicht zugänglich. Dies liegt zum Teil auch in dem Mangel an geeigneten Olefinkomplexen begründet. An  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  findet kein selektiver Austausch statt und beim Einsatz von  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$  reagiert im Gegensatz zu den für IPr\* **5** beschriebenen Ergebnissen das sterisch weniger anspruchsvolle Carben iPr unter Cyclopropanierung mit den Dibenzylidenacetonliganden.<sup>[186]</sup>  $[\text{Pd}(\text{cod})_2]$  dagegen ist eine äußerst schwer zugängliche, labile Verbindung.<sup>[187]</sup> Aufbauend auf den für das Platin erlangten Erkenntnissen wurde der Fokus aus diesem Grund nach kurzer Zeit auf die Darstellung NHC-stabilsierter Palladium(II)chloride und deren Reduktion gelegt. Auch Palladium(II)chlorid bildet mit einem Überschuss an iPr den zu Verbindung **30** analogen ionischen Komplex  $[\text{Pd}(\text{iPr})_3\text{Cl}]\text{Cl}$  **32**, einen farblosen luft- und hydrolysestabiler Feststoff. Das Abtrennen kolloidalen Palladiums aus dem dunkelgrauen Rohprodukt erfolgte durch Extraktion mit Dichlormethan.

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch langsame Diffusion von Diethylether in eine Lösung der Verbindung in Dichlormethan bei Raumtemperatur erhalten werden. Das in Abb. 3.45 gezeigte Ergebnis dieses Experimentes bestätigt die ionische Struktur von  $[\text{Pd}(\text{iPr})_3\text{Cl}]\text{Cl}$  **32**. Alle strukturellen und spektroskopischen Parameter ähneln stark den für  $[\text{Pt}(\text{iPr})_3\text{Cl}]\text{Cl}$  **30** beschriebenen Verhältnissen, weshalb auf eine weiterführende Diskussion an dieser Stelle verzichtet wird. Das Strukturmotiv  $[\text{M}(\text{NHC})_3\text{Cl}]\text{Cl}$  ist der Literatur zwar anhand vereinzelter Beispiele bereits bekannt,<sup>[188]</sup> jedoch nur für das Palladium strukturell belegt.<sup>[189]</sup> Die Bindungsabstände und Winkel liegen bei dieser Struktur in vergleichbaren Bereichen.

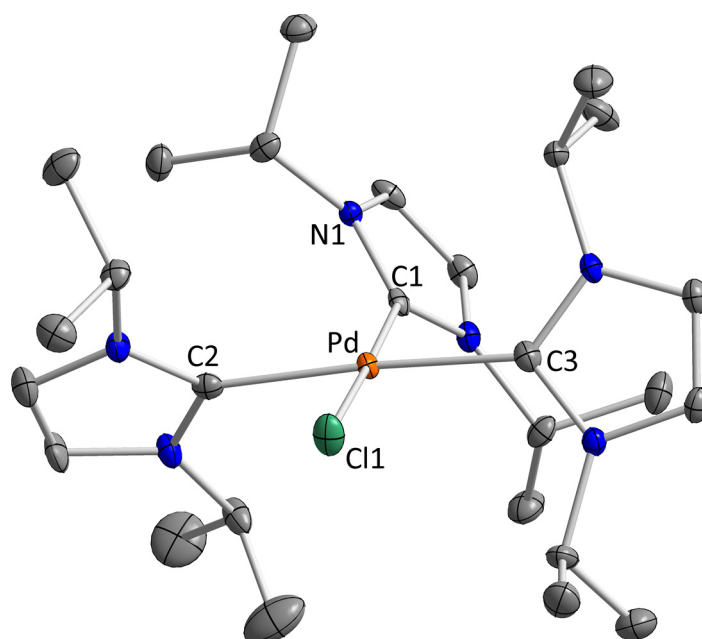
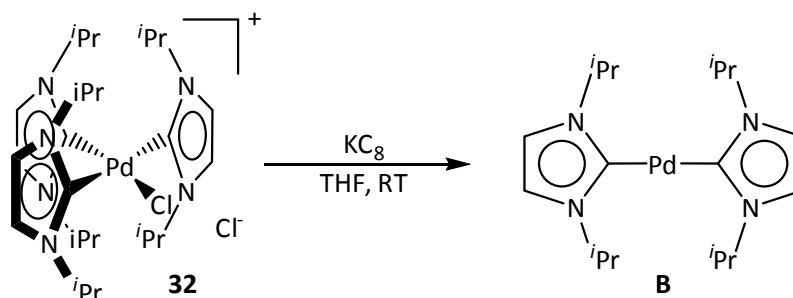


Abb. 3.45: Molekülstruktur von  $[Pd(iPr)_3Cl]Cl$  **32** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome, Lösemittelmoleküle und das Anion wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Pd–Cl1 2.3553(9), Pd–C1 2.0181(34), Pd–C2 2.0590(35), Pd–C3 2.0474(30); Cl1–Pd–C1 178.169(95), C2–Pd–C3 175.967(140), (Ebene Pd–Cl1–C1–C2–C3)–(Ebene N1–C1–N) 57.062(167), (Ebene Pd–Cl1–C1–C2–C3)–(Ebene N–C2–N) 58.983(175), (Ebene Pd–Cl1–C1–C2–C3)–(Ebene N–C3–N) 64.542(121).

Im Gegensatz zu der am Platin beschriebenen Reaktivität resultiert die Reaktion von  $PdCl_2$  mit  $iPr$  im stöchiometrischen Verhältnis von 1:2 wiederum ausschließlich in der Bildung von  $[Pd(iPr)_3Cl]Cl$  **32**. Zweifach carbensubstituierte Komplexe konnten hier nicht nachgewiesen werden.

In Analogie zu **30** lässt sich auch  $[Pd(iPr)_3Cl]Cl$  **32** bereitwillig mit Kaliumgraphit zum entsprechenden homoleptisch zweifach  $iPr$ -substituierten Komplex  $[Pd(iPr)_2]$  **B** reduzieren (Schema 3.31).



Schema 3.31: Reduktion von  $[Pd(iPr)_3Cl]Cl$  **32** zu  $[Pd(iPr)_2]$  **B**.

In der Literatur ist die Darstellung der Verbindung  $[\text{Pd}(\text{i}^i\text{Pr})_2]$  bereits zweimal beschrieben worden, jedoch stimmen keine der dort angegebenen experimentellen Daten mit den hier vorgestellten überein. Während es sich in der Publikation von Lee und Mitarbeitern lediglich um eine Verwechslung von  $\text{i}^i\text{Pr}$  mit  $\text{IPr}$  (1,3-Bis(2,6-Di-*iso*-propylphenyl)imidazolin-2-yliden) handelt,<sup>[161]</sup> also eigentlich der Komplex  $[\text{Pd}(\text{IPr})_2]$  hergestellt wurde, handelt es sich bei dem von Herrmann *et al.* als  $[\text{Pd}(\text{i}^i\text{Pr})_2]$  beschriebenen Molekül schlichtweg um eine andere Verbindung. Abb. 3.46 zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Pd}(\text{i}^i\text{Pr})_2]$  **B** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  mit dem erwarteten, nicht weiter aufgespaltenen Signalsatz des Carbenliganden  $\text{i}^i\text{Pr}$ .

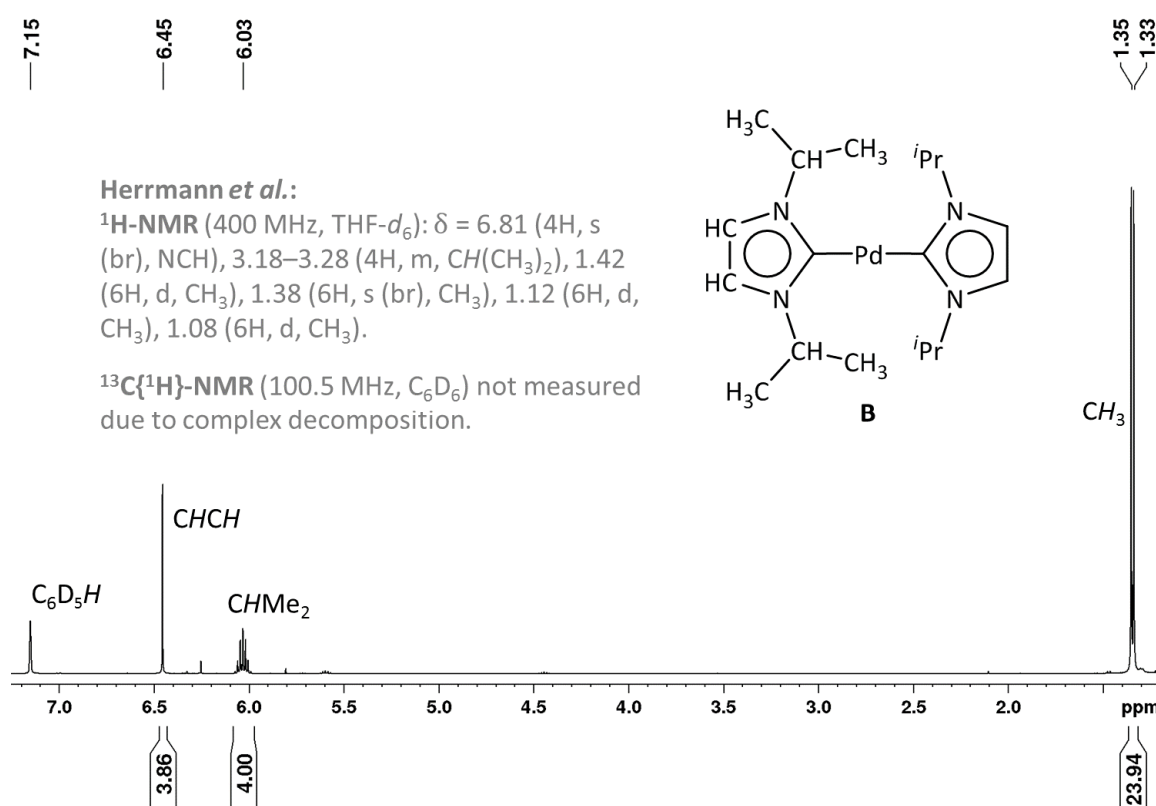


Abb. 3.46:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Pd}(\text{i}^i\text{Pr})_2]$  **B** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Zum Vergleich sind die von Herrmann *et al.*<sup>[19c]</sup> angegebenen spektroskopischen Daten der als  $[\text{Pd}(\text{i}^i\text{Pr})_2]$  publizierte Verbindung in grau dargestellt (als Zitat eingefügt).

Die in grau dargestellten, aus der Publikation von Herrmann entnommenen spektroskopischen Daten geben jedoch ein wesentlich komplexeres Spektrum wieder, wie es beispielsweise für asymmetrische Bindungsaktivierungsprodukte des Typs  $[\text{M}(\text{i}^i\text{Pr})_2\text{XY}]$  in *cis*-Konfiguration typisch ist. Ferner sind die Resonanzen der Methineinheiten mit 3.18 - 3.28 ppm außergewöhnlich zu hohem Feld hin verschoben. Da dieses Phänomen bisher bei keinem Metallkomplex mit  $\text{i}^i\text{Pr}$ -Liganden beobachtet wurde, ist davon auszugehen, dass in der von Herrmann beschriebenen Verbindung keine Koordination eines intakten NHC-Liganden an das

Palladiumatom vorliegt. Auch die Behauptung, dass aufgrund der raschen Zersetzung der Verbindung in Lösung eine Charakterisierung mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie nicht möglich war, konnte nicht bestätigt werden.  $[\text{Pd}(\text{IPr})_2]$  ist als 14-Valenzelektronenkomplex mit einem nullwertigen Metallzentrum zwar äußerst hydrolyse- und oxidationsempfindlich, unter inerten Bedingungen in Lösung jedoch auch über längere Zeit stabil.

In diesem Artikel wurden im Jahre 2000 insgesamt vier verschiedene Komplexe des Typs  $[\text{Pd}(\text{IR})_2]$  ( $\text{R} = \text{}^t\text{Bu}$ ,  $\text{Cy}$ ,  $\text{}^i\text{Pr}$ ,  $\text{Mes}$ ) vorgestellt. Die Synthese erfolgte in allen Fällen durch eine doppelte Ligandenaustauschreaktion an  $[\text{Pd}(o\text{-Tol})_3]$  und keine der Verbindungen konnte strukturell charakterisiert werden. Während  $[\text{Pt}(\text{}^i\text{Bu})_2]$  mittlerweile von Caddick und Cloke<sup>[190]</sup> bestätigt wurde, gelang es Stahl und Mitarbeitern im Jahre 2004  $[\text{Pd}(\text{IMes})_2]$  darzustellen und zu zeigen, dass es sich bei der von Herrmann publizierten IMes-substituierten Verbindung nicht um  $[\text{Pd}(\text{IMes})_2]$ , sondern um dessen Oxidationsprodukt den Peroxokomplex  $[\text{Pd}(\text{IMes})_2(\eta^2\text{-O}_2)]$  handelte.<sup>[191]</sup> In der parallel zu den dieser Arbeit zugrunde liegenden Experimente, erschienenen Untersuchung von Lee *et al.* ist durch Reduktion von  $[\text{Pd}(\text{IME})_2\text{Cl}_2]$  der Komplex  $[\text{Pd}(\text{IME})_2]$  synthetisiert worden. Während mit sperrigen *N*-heterocyclischen Carbenen einige weitere Vertreter des Typs  $[\text{M}(\text{NHC})_2]$  bekannt sind,<sup>[19c, 44, 190, 192]</sup> handelt es sich bei  $[\text{Pd}(\text{IME})_2]$  neben den hier vorgestellten Verbindungen  $[\text{Pt}(\text{}^i\text{Pr})_2]$  **A** und  $[\text{Pd}(\text{}^i\text{Pr})_2]$  **B** um die einzigen bisher dargestellten Komplexe des Typs  $[\text{M}(\text{NHC})_2]$  ( $\text{M} = \text{Ni}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$ ) mit sterisch wenig anspruchsvollen Carbenliganden. Die Vorstufe  $[\text{Pd}(\text{IME})_2\text{Cl}_2]$  ist durch Umsetzung des Imidazoliumcarboxylates  $\text{IME}\cdot\text{CO}_2$  mit Palladium(II)chlorid zugänglich. Versuche diese Synthese auf  $\text{}^i\text{Pr}$  zu übertragen, schlugen fehl. Das hierfür benötigte Carboxylat  $\text{}^i\text{Pr}\cdot\text{CO}_2$  wurde durch Einleiten von Kohlenstoffdioxid in eine Lösung von  $\text{}^i\text{Pr}$  in *n*-Hexan dargestellt.

Durch langsames Abdampfen des Lösemittels aus einer Lösung von  $[\text{Pd}(\text{}^i\text{Pr})_2]$  **B** in Diethylether wurden zur Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abb. 3.47 dargestellt.

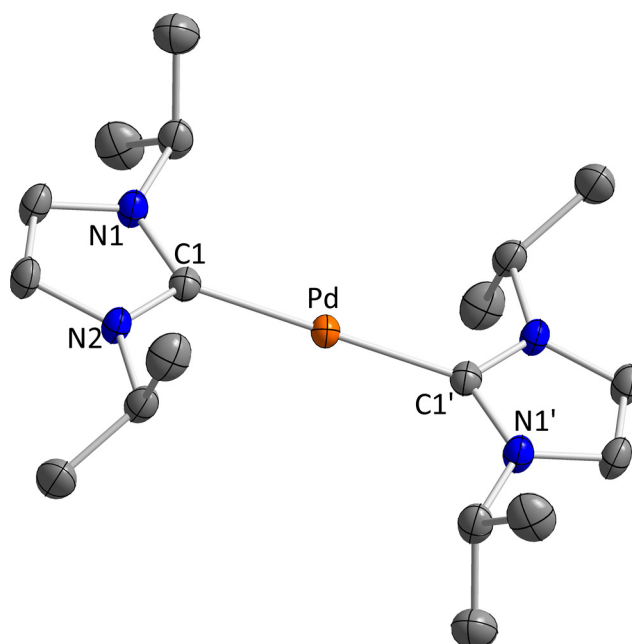


Abb. 3.47: Molekülstruktur von  $[Pd(I'Pr)_2]$  **B** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslänge [Å]: Pd-C1 2.0231 (18).

Die Verbindung  $[Pd(I'Pr)_2]$  **B** kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit dem Palladiumatom auf einem Inversionszentrum und liegt molekülintern in  $D_{2h}$ -Symmetrie vor. Somit ist das Palladiumatom ideal linear von zwei Carbenliganden umgeben. Die Imidazolgerüste dieser sind exakt komplanar angeordnet und die Bindungslänge Pd-C1 beträgt 2.0231(18) Å.

Aufgrund der sterischen Verhältnisse sollte für Verbindungen des Typs  $[M(NHC)_2]$  mit einem Metall in  $d^{10}$ -Konfiguration eine  $D_{2d}$ -Symmetrie, also eine orthogonale Anordnung der beiden Imidazolringe, zu erwarten sein. Tatsächlich liegen jedoch nur die Komplexe dieses Typs mit sehr sperrigen NHC-Liganden in dieser Konformation vor.<sup>[44, 59, 179, 192b, 192c, 193]</sup> Bei den meisten bekannten Komplexen liegt der Winkel der Ebenen durch die Imidazolringe zwischen beiden Extremfällen.<sup>[60-61, 191, 193-194]</sup> Dabei zeigt sich im Trend eine direkte Proportionalität zwischen der Größe dieses Winkels und dem sterischen Anspruch der NHC-Liganden. So liegt lediglich die Molekülstruktur von  $[Pd(IME)_2]$  sowie den isoelektronischen Kationen  $[Au(IME)_2]^+$ <sup>[195]</sup>  $[Hg(IME)_2]^{2+}$ <sup>[196]</sup> wie  $[Pd(I'Pr)_2]$  **B** und auch  $[Pt(I'Pr)_2]$  **A** in der Punktgruppe  $D_{2h}$  vor. Auch eine Analyse sowohl der  $\sigma$ -Hinbindung als auch der  $\pi$ -Rückbindung von einem besetzten  $d$ -Orbital des Metalls in das freie  $p_z$ -Orbital des Carbenkohlenstoffatoms bringt keine neuen Erkenntnisse, da hierfür bei beiden Anordnungen exakt die gleichen Orbitale herangezogen werden. Um die  $\pi$ -Rückbindung zu optimieren wären Bindungswinkel von  $45^\circ$  oder  $90^\circ$  am Metallatom ideal, da diese dann aus verschiedenen  $d$ -Orbitalen erfolgen würde. Tatsächlich

ist in einigen der vorgestellten Verbindungen und noch stärker ausgeprägt den isoelektronischen Kationen der Münzmetalle  $[M(\text{NHC})_2]^+$  ( $M = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$ )<sup>[197]</sup> beziehungsweise  $[\text{Hg}(\text{NHC})_2]^{2+}$ <sup>[197a]</sup> eine leichte Abweichung von der linearen Anordnung zu beobachten. Für die Metalle der Gruppe 10 ist dieses Phänomen jedoch bisher unbekannt. Bereits in Kapitel 1.5 wurden Teile einer detaillierten theoretischen Studie die Geometrie und Bindungssituation in NHC-stabilisierten Nickelkomplexen vorgestellt. Darüber hinaus wurden von den Autoren auch Untersuchungen zu analogen Komplexen des Palladiums und Platins ( $[M(\text{IH})_2]$ ) und anhand zum Einfluss der Substituenten an den Stickstoffatomen der Carbenliganden (H, Me, *i*Pr und Ph) angeführt.<sup>[66-67]</sup>

$[M(\text{IH})_2]$	Ni ( $D_{2d}$ )	Ni ( $D_{2h}$ )	Pd ( $D_{2d}$ )	Pd ( $D_{2h}$ )	Pt ( $D_{2d}$ )	Pt ( $D_{2h}$ )
% $\pi$	43.1	36.0	30.0	28.4	26.4	24.9
$\Delta E$ [ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	-215.9	-210.0	-181.0	-179.2	-229.5	-227.2

Tabelle 3.2:  $\pi$ -Bindungsanteile und Energien der Metall–Kohlenstoffbindungen in Komplexen des Typs  $[M(\text{IH})_2]$  ( $M = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ ) nach Radius und Bickelhaupt (TZ2P/BLYP).<sup>[66-67]</sup>

Aus diesen Untersuchungen wird deutlich, dass die weit verbreitete Ansicht NHC-Liganden als reine  $\sigma$ -Donoren zu betrachten bei solchen Komplexen nicht aufrechterhalten werden kann. Der  $\pi$ -Anteil (Hin- und Rückbindung) an der gesamten Orbitalwechselwirkung liegt zwischen 25 % und 43 %. Dabei ist dieser Wert bei  $D_{2d}$ -symmetrischen Molekülen stets höher als in  $D_{2h}$ -Symmetrie und nimmt vom Nickel zum Platin hin ab (vgl. Tabelle 3.2). Die Bindungsenergien der Metall-Kohlenstoffbindungen durchlaufen am Palladium ein Minimum. Der Unterschied beider Anordnungen im  $\pi$ -Bindungsanteil und auch in der Bindungsenergie ist im Falle der Nickelkomplexe deutlich größer als in den Palladium- und Platinkomplexen. Ein merklicher Trend in den Substituenteneinflüssen der verschiedenen berechneten Nickelkomplexe ist dagegen nicht zu erkennen.

Um diese Ergebnisse auf das *N*-heterocyclische Carben *i*Pr zu übertragen wurden die Strukturen von Komplexen des Typs  $[M(\text{iPr})_2]$  optimiert und einer Frequenzanalyse unterzogen. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Abb. 3.48 dargestellt.

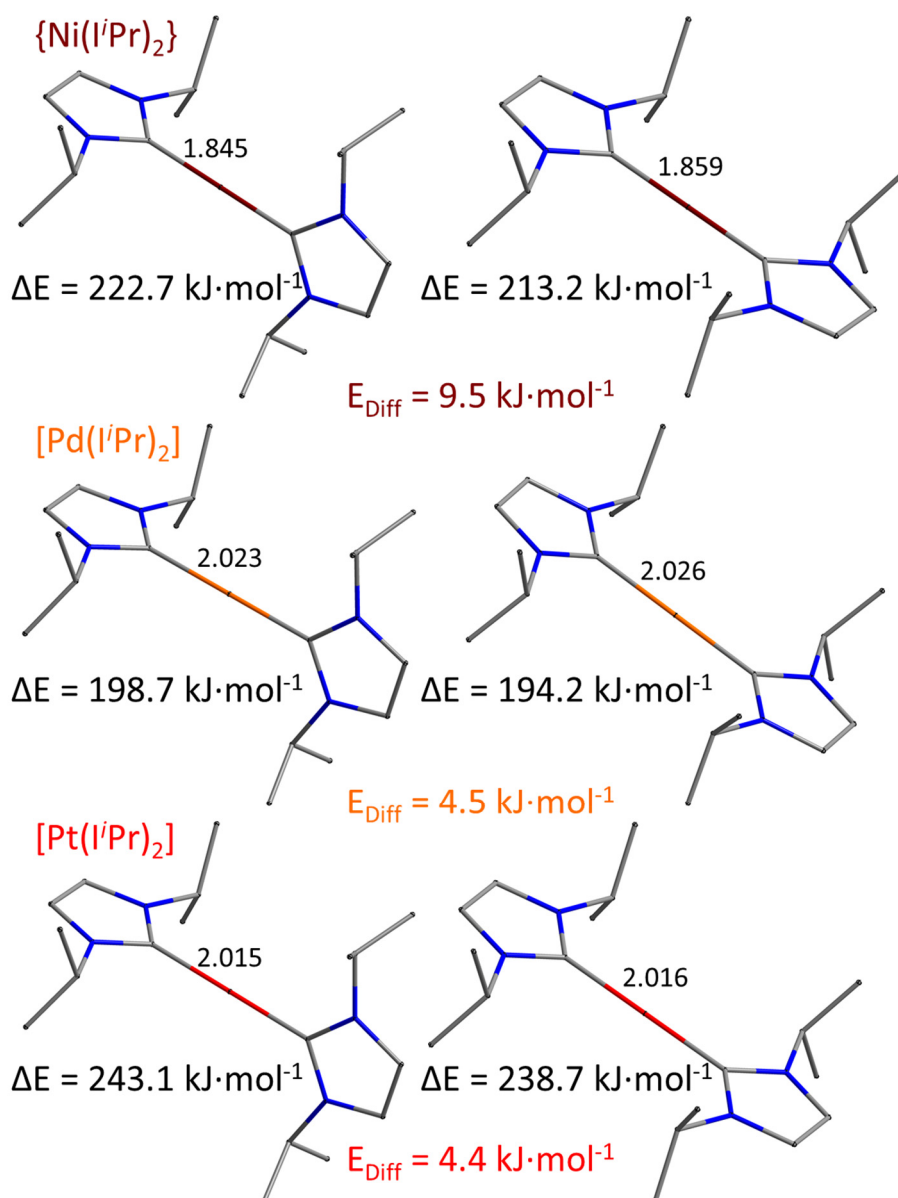
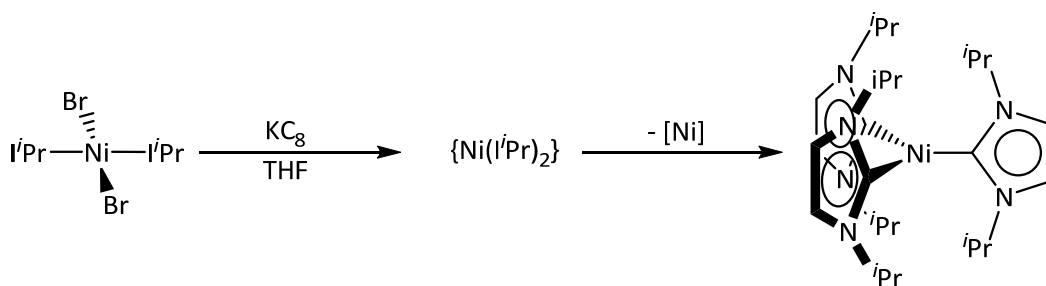


Abb. 3.48: Optimierte Strukturen von Komplexen des Typs  $[M(i^iPr)_2]$  des Nickels (oben), Palladiums (Mitte) und Platins (unten) in  $D_{2d}$ - (links) und  $D_{2h}$ -Symmetrie (rechts). Zusätzlich angegeben sind die Bindungslänge [Å] und die Bindungsdissoziationsenergie ( $\Delta E$ ) der jeweiligen Metall-Kohlenstoffbindung. Die Energien beziehen sich auf die Dissoziation eines NHC-Liganden, also auf die freien Fragmente  $\{M(i^iPr)\}$  und  $i^iPr$  (def2-TZVPP/BP86, RIDFT).

Die angegebenen Dissoziationsenergien eines NHC-Liganden in den realen Molekülen bestätigen die Ergebnisse für das Modellsystem  $[M(IH)_2]$  aus Tabelle 3.2. Die orthogonale Anordnung der Imidazolgerüste ( $D_{2d}$ -Symmetrie) ist auch für Komplexe des Typs  $[M(i^iPr)_2]$  stets leicht bevorzugt. In den Einkristallstrukturen für  $[Pt(i^iPr)_2]$  **A** und  $[Pd(i^iPr)_2]$  **B** wird dagegen  $D_{2h}$ -Symmetrie beobachtet. Eine Erklärung für diese Abweichung könnte in den unterschiedlichen Rahmenbedingungen zu suchen sein. Die theoretischen Studien beziehen sich auf das System bei null Kelvin in der Gasphase, während die Einkristallstrukturen die

Situation bei 100 K im Festkörper widerspiegeln. Da der energetische Unterschied beider Anordnungen nicht sehr groß ist, könnte er auch leicht durch Packungseffekte überlagert werden.

Wie bereits erwähnt, ist das Komplexfragment  $\{\text{Ni}(\text{i}^i\text{Pr})_2\}$  alleine nicht stabil, so muss bei der Reduktion von  $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{i}^i\text{Pr})_2\text{Br}_2]$  mit Kaliumgraphit 1,5-Cyclooctadien zugesetzt werden, um den Komplex  $[(\text{Ni}(\text{i}^i\text{Pr})_2)_2(\eta^2,\eta^2\text{-cod})]$  zu erhalten.<sup>[198]</sup> Wird auf dieses Auxiliar verzichtet, entsteht in nicht stöchiometrischen Mengen der homoleptisch dreifach carbensubstituierte Komplex  $[\text{Ni}(\text{i}^i\text{Pr})_3]$ , welcher somit als Zerfallsprodukt von  $\{\text{Ni}(\text{i}^i\text{Pr})_2\}$  betrachtet werden muss (Schema 3.32).



Schema 3.32: Reduktion von  $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{i}^i\text{Pr})_2\text{Br}_2]$  mit  $\text{KC}_8$  zu  $[\text{Ni}(\text{i}^i\text{Pr})_3]$  über  $\{\text{Ni}(\text{i}^i\text{Pr})_2\}$ .

Die Verbindungen  $[\text{Pd}(\text{i}^i\text{Pr})_3]$  und  $[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_3]$  wurden spektroskopisch nicht nachgewiesen, könnten aber als Intermediate zur Bildung der dreifach  $\text{i}^i\text{Pr}$ -substituierten Komplexe  $[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_3\text{H}][(\text{SiMe}_2)_3\text{OH}]$  **26** und  $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2(\text{i}^i\text{Pr-Im})\text{H}]$  **28** auftreten. Aus diesem Grunde wurde die Reaktionsenthalpie der Addition eines Carbenliganden an die Komplexe des Typs  $[\text{M}(\text{i}^i\text{Pr})_2]$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ ) berechnet (Abb. 3.49). Als Grundlage hierfür dienten die optimierten Strukturen der Verbindungen  $[\text{M}(\text{i}^i\text{Pr})_2]$  und  $[\text{M}(\text{i}^i\text{Pr})_3]$  ohne Symmetrierestriktion (def2-TZVPP/BP86, RIDFT).



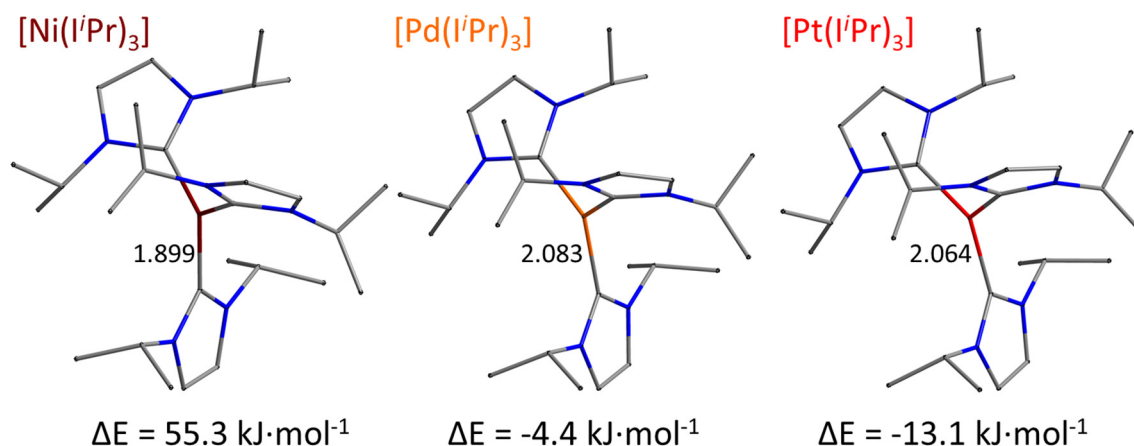


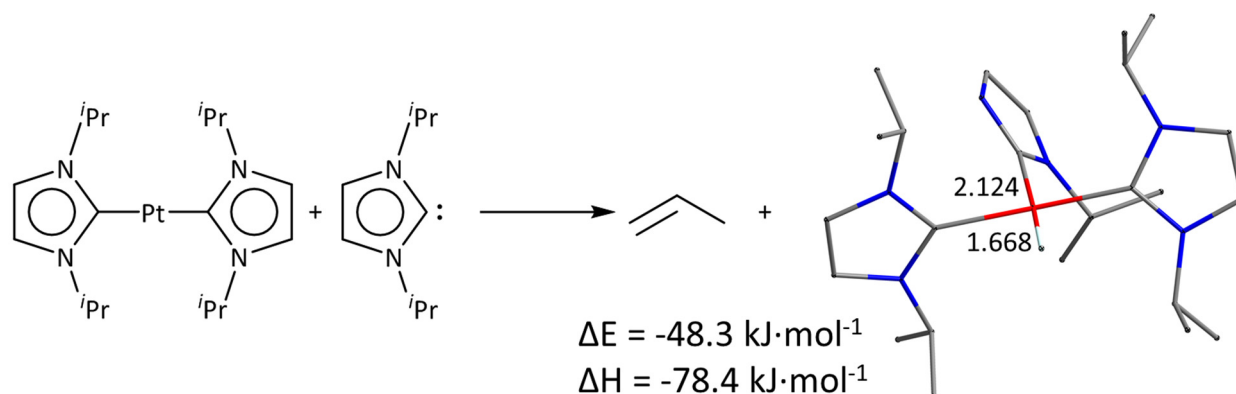
Abb. 3.49: Optimierte Strukturen von  $[\text{Ni}(\text{iPr})_3]$  (links),  $[\text{Pd}(\text{iPr})_3]$  (Mitte) und  $[\text{Pt}(\text{iPr})_3]$  (rechts) mit ausgewählten Bindungslängen [Å]. Die angegebenen Energiedifferenzen ( $\Delta E$ ) beziehen die Dissoziation eines NHC-Liganden zu  $[\text{M}(\text{iPr})_2]$  und  $\text{iPr}$  (def2-TZVPP/BP86, RIDFT).

Alle Energien der Komplexe des Typs  $[\text{M}(\text{iPr})_n]$  wurden mit der Basis „def2-TZVPP“ und dem Funktional BP86 berechnet. Da die berechneten Verbindungen lediglich relativ kleine energetische Unterschiede aufweisen war die konventionelle Basis „def2-SV(P)“ nicht ausreichend. In Tabelle sind die Bindungsdissoziationsenergien der Komplexe des Typs  $[\text{M}(\text{iPr})_2]$  und  $[\text{M}(\text{iPr})_3]$  mit beiden Basen vergleichend aufgelistet. Hier zeigt sich beispielsweise, dass die Basis „def2-SV(P)“ Bindungsenergien tendenziell überschätzt und die Addition eines weiteren  $\text{iPr}$ -Liganden an  $[\text{Pd}(\text{iPr})_2]$  beziehungsweise  $[\text{Pt}(\text{iPr})_2]$  eigentlich ein endothermer Prozess ist. Bei den Nickelkomplexen ist der Unterschied beider Basissätze am gravierendsten, da hier alle Elektronen einbezogen sind, während für Palladium- und Platinatome Pseudopotentiale („effective core potentials“, ECPs) verwendet werden.

Energie [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	Ni	Pd	Pt
<b>def2-SV(P)/BP86</b>			
$[M(i^iPr)_2] (D_{2d})$	269.0	205.1	240.6
$[M(i^iPr)_2] (D_{2h})$	261.8	200.6	236.5
$[M(i^iPr)_2] (frei)$	276.3	204.0	239.6
$[M(i^iPr)_3] (frei)$	124.3	20.0	4.1
<b>def2-TZVPP/BP86</b>			
$[M(i^iPr)_2] (D_{2d})$	222.7	198.7	243.1
$[M(i^iPr)_2] (D_{2h})$	213.2	194.2	238.7
$[M(i^iPr)_2] (frei)$	221.6	197.9	242.3
$[M(i^iPr)_3] (frei)$	55.3	-4.4	-13.1
$[M(i^iPr)_3] (FreeH)$	38.7	-21.8	-30.9

Tabelle 3.3: Bindungsdissoziationsenergien eines NHC-Liganden aus Komplexen der Typen  $[M(i^iPr)_2]$  und  $[M(i^iPr)_3]$  in verschiedenen Symmetrien mit den Basen „def2-SV(P)“ und „def2-TZVPP“. Die mit „frei“ gekennzeichneten Strukturen wurden ohne Symmetrierestriktion optimiert. Als Ausgangssymmetrie hierfür dienten die Punktgruppen  $D_{2h}$  für  $[M(i^iPr)_2]$  beziehungsweise  $D_{3h}$  für  $[M(i^iPr)_3]$ . Die Werte für  $[M(i^iPr)_3] (FreeH)$  entsprechen einer thermodynamischen Abschätzung der Enthalpie ( $\Delta H$ ) bei  $T = 298.15$  K und  $p = 0.100$  MPa.

Auch die Energiebilanz der Bildung von  $trans$ - $[Pt(i^iPr)_2(i^iPr-Im)H]$  **28** aus  $[Pt(i^iPr)_2]$  **A** und einem weiteren Äquivalent  $i^iPr$  unter Abspaltung von Propen wurde mittels theoretischer Methoden berechnet (def2-TZVPP/BP86, RIDFT). So verläuft die Reaktion mit  $-48.3$  kJ·mol<sup>-1</sup> exotherm, die thermodynamische Abschätzung der Reaktionsenthalpie bei Normbedingungen ergibt gar  $-78.4$  kJ·mol<sup>-1</sup>. Zudem handelt es sich bei  $trans$ - $[Pt(i^iPr)_2(i^iPr-Im)H]$  um eine Minimumsstruktur.



Schema 3.33: Berechnete Reaktionsenergie ( $\Delta E$ , 0 K) und Enthalpie ( $\Delta H$ , 298.15 K) der Addition eines  $i^iPr$ -Liganden an  $[Pt(i^iPr)_2]$  unter Abspaltung von Propen zu  $trans$ - $[Pt(i^iPr)_2(i^iPr-Im)H]$  (def2-TZVPP/BP86, RIDFT).

Im Gegensatz zum instabilen Komplexfragment  $\{\text{Ni}(\text{I}^i\text{Pr})_2\}$  sind die Verbindungen  $[\text{Pt}(\text{I}^i\text{Pr})_2]$  **A** und  $[\text{Pd}(\text{I}^i\text{Pr})_2]$  **B** synthetisch zugänglich. Im Falle des Platins ist ein Ligandenaustausch durch das *N*-heterocyclische Carben aus  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **24** möglich. Im Zuge dessen wurde ein neuer Syntheseweg zu der populären Vorläuferverbindung *cis*- $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$  **25** ausgehend von Hexachloroplatinsäure entwickelt. Da  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$  durch simples Lösen metallischen Platins in Königswasser entsteht, ist  $[\text{Pt}(\text{I}^i\text{Pr})_2]$  **A** somit in einer *bottom-up* Synthese aus dem elementaren Metall darstellbar. Darüber hinaus wurden mit  $[\text{Pt}(\text{I}^i\text{Pr})_3\text{H}][(\text{SiMe}_2)_3\text{OH}]$  **26** und *trans*- $[\text{Pt}(\text{I}^i\text{Pr})_2(\text{I}^i\text{Pr-Im})\text{H}]$  **28** zwei Nebenprodukte dieser Umsetzung charakterisiert, wobei Verbindung **28** durch einen sehr ungewöhnlichen Abbauschritt eines NHCs entsteht und mit *i*Pr-Im einen der Literatur bisher noch nicht bekannten Liganden enthält.

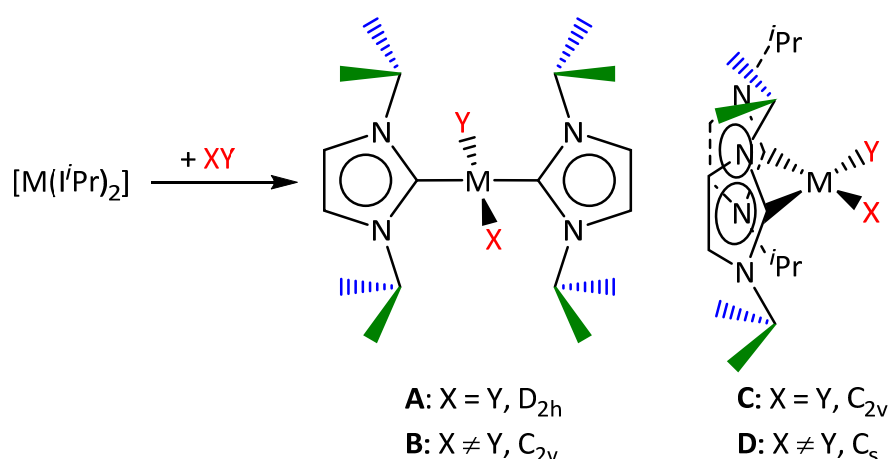
Eine alternative Route zur Darstellung von  $[\text{Pt}(\text{I}^i\text{Pr})_2]$  **A** bietet die Reduktion der *i*Pr-stabilisierten Platin(II)chloride  $[\text{Pt}(\text{I}^i\text{Pr})_3\text{Cl}]\text{Cl}$  **30**, *cis*- $[\text{Pt}(\text{I}^i\text{Pr})_2\text{Cl}_2]$  **31a** und *trans*- $[\text{Pt}(\text{I}^i\text{Pr})_2\text{Cl}_2]$  **31b**, welche aus Platin(II)chlorid oder Kaliumtetrachloroplatinat(II) zugänglich sind. Auf diesem Wege gelang es auch den entsprechenden Palladiumkomplex  $[\text{Pd}(\text{I}^i\text{Pr})_3\text{Cl}]\text{Cl}$  **32** darzustellen und zu  $[\text{Pd}(\text{I}^i\text{Pr})_2]$  **B** zu reduzieren.

Obwohl Quantenmechanische Rechnungen eine orthogonale Anordnung der beiden Imidazolringe der Carbenliganden voraussagen, zeigen sowohl  $[\text{Pd}(\text{I}^i\text{Pr})_2]$  als auch  $[\text{Pt}(\text{I}^i\text{Pr})_2]$  im Kristall eine komplanare Anordnung der beiden Pentazyklen der Carbenliganden.



### 3.3. $[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2]$ und $[\text{Pd}(\text{i}^i\text{Pr})_2]$ in der Element–Element-Bindungsaktivierung

Bei nahezu allen in dieser Arbeit diskutierten Bindungsaktivierungsreaktionen handelt es sich um oxidative Additionen eines Substrates  $\text{XY}$  an das nullwertige Metallzentrum in  $[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2]$  **A** beziehungsweise  $[\text{Pd}(\text{i}^i\text{Pr})_2]$  **B**. Dadurch entstehen 16-Valenzelektronenkomplexe des Typs  $[\text{M}(\text{i}^i\text{Pr})_2\text{XY}]$  in welchen das Metallatom in der Oxidationsstufe +II vorliegt. Durch die  $d^8$ -Konfiguration des Metallatoms nehmen diese in der Regel eine quadratisch-planare Struktur an, es tritt also *cis/trans*-Isomerie auf. Unterscheidet man zusätzlich zwischen symmetrischen ( $X = Y$ ) und unsymmetrischen ( $X \neq Y$ ) Aktivierungsprodukten, so ergeben sich vier mögliche Konfigurationen, welche in Schema 3.34 dargestellt sind.



Schema 3.34: Oxidative Addition eines Substrates  $\text{XY}$  an Komplexe des Typs  $[\text{M}(\text{i}^i\text{Pr})_2]$  zu symmetrischen ( $X = Y$ ) und asymmetrischen ( $X \neq Y$ ) Aktivierungsprodukten in *cis*- oder *trans*-Konfiguration.

Da im Normalfall sowohl die Rotation der Carbenliganden um die Metall–Kohlenstoff-Achse als auch die Rotation der *iso*-Propylreste um die C–N-Bindung gehindert ist, kann anhand der NMR-spektroskopischen Aufspaltung der Resonanzen der  $\text{i}^i\text{Pr}$ -Liganden zwischen diesen Verbindungen unterschieden werden. Ein symmetrisches Aktivierungsprodukt in *trans*-Konfiguration (**A** in Schema 3.34) weist eine  $D_{2h}$ -Symmetrie auf und zeigt daher nur einen Signalsatz der Carbenliganden. Diesem Typ ist der Dichlorokomplex *trans*- $[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2\text{Cl}_2]$  **31b** sowie die beiden Ausgangsverbindungen  $[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2]$  und  $[\text{Pd}(\text{i}^i\text{Pr})_2]$  zuzuordnen. Ein asymmetrisches *trans*-Aktivierungsprodukt (**B** in Schema 3.34), wie auch eine symmetrische *cis*-angeordnete Verbindung (**C** in Schema 3.34) dagegen entspricht der Punktgruppe  $C_{2v}$ . Hier

sind die Carbenliganden zwar noch spektroskopisch äquivalent, die beiden Methylgruppen der einzelnen *iso*-Propyleinheiten haben jedoch unterschiedliche chemische Umgebungen. Auch für diese beiden Fälle wurden im vorangehenden Kapitel bereits Vertreter vorgestellt. So kann der Komplex *cis*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] **31a** formal als Produkt einer Bindungsaktivierung von [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>] an elementarem Chlor (Cl<sub>2</sub>) beschrieben werden und bei *trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>Cl)Cl] **27** handelt es sich um ein asymmetrisches Aktivierungsprodukt des Dichlormethans in *trans*-Anordnung. Die typische Aufspaltung für die entsprechenden Verbindungen in D<sub>2h</sub>- beziehungsweise C<sub>2v</sub>-Symmetrie ist also bereits Abb. 3.42 zu entnehmen. Im Falle eines asymmetrischen Komplexes in *cis*-Konfiguration (**D** in Schema 3.34) ist die Symmetrie weiter erniedrigt, es liegt die Punktgruppe C<sub>s</sub> vor. Die spektroskopische Äquivalenz der *i*Pr-Liganden ist daher aufgehoben. Folglich sind zwei volle Signalsätze dieser Substituenten zu beobachten. Für die Methylgruppen ergibt dies, zusammen mit der schon bei C<sub>2v</sub>-symmetrischen Molekülen beschriebenen Aufspaltung, insgesamt vier Dubletts. Da sich also drei der vier möglichen Anordnungen in ihrem NMR-spektroskopischen Verhalten unterscheiden lassen, ist der *i*Pr-Ligand hervorragend geeignet, um verschiedene quadratisch-planare Metallkomplexe des Typs [M(*i*Pr)<sub>2</sub>XY] NMR-spektroskopisch zu identifizieren.

Auch die kationischen Komplexe mit einer T-förmigen Anordnung dreier Carbenliganden [Pt(*i*Pr)<sub>3</sub>H]((SiMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH) **26**, [Pt(*i*Pr)<sub>3</sub>Cl]Cl **30** und [Pd(*i*Pr)<sub>3</sub>Cl]Cl **32** können nach diesem Modell beschrieben werden. Wird die im Festkörper beobachtete propellerartige Verdrillung der NHC-Liganden außer Acht gelassen, liegen diese Kationen in C<sub>2v</sub>-Symmetrie vor. Die beiden zueinander *trans*-ständigen *i*Pr-Substituenten spalten also wie oben beschrieben in jeweils ein Signal für das Rückgrat und die Methineinheiten sowie in zwei Resonanzen der Methylgruppen auf. Der dritte NHC-Ligand ist symmetrisch von den anderen beiden umgeben und spaltet deshalb nicht weiter auf. Daraus ergibt sich das schon im vorangehenden Abschnitt beschriebene Spektrum aus je zwei Methin- und Rückgratresonanzen im Verhältnis zwei zu eins und drei Signalen der Methylgruppen gleichen Integrals.

### 3.3.1 *Reaktivität gegenüber klassischen organischen und anorganischen Substraten*

#### Reaktivität gegenüber Olefinen und Alkinen

$[(\text{Ni}(\text{I}^i\text{Pr})_2)_2(\eta^2, \eta^2\text{-cod})]$  reagiert bereitwillig mit zahlreichen Olefinen und Alkinen unter Abspaltung des 1,5-Cyclooctadienliganden.<sup>[160a, 199]</sup> So wird dieser beispielsweise bei Begasung einer Lösung des Komplexes mit Ethylen bereits bei Raumtemperatur innerhalb kurzer Zeit unter Bildung von  $[\text{Ni}(\text{I}^i\text{Pr})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  ausgetauscht. Da jedoch  $[\text{Pt}(\text{I}^i\text{Pr})_2]$  **A** aus dem Ethylenkomplex  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **24** darstellbar ist, war davon auszugehen, dass sich diese Verbindung im Gegensatz dazu gegenüber Ethylen inert verhält. Tatsächlich wird bei Begasung einer Lösung von  $[\text{Pt}(\text{I}^i\text{Pr})_2]$  mit Ethylen nach Aufarbeitung lediglich das Edukt isoliert. Auch bei der Umsetzung von  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  mit  $\text{I}^i\text{Pr}$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  in einem unter Vakuum abgeschmolzenen NMR-Rohr konnten zu keinem Zeitpunkt Anhaltspunkte für die Koordination eines Ethylenliganden an das Platinatom gefunden werden. Wird selbiger NMR-Ansatz jedoch unter Argon durchgeführt, ist in dem entstehenden Produktgemisch ein Signal bei 1.99 ppm mit  $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten zu detektieren, welches auf ein metallgebundenes Ethylenmolekül hindeutet. Aus diesem Grund wurde die Umsetzung von  $[\text{Pt}(\text{I}^i\text{Pr})_2]$  **A** mit Ethylengas in einem Young<sup>®</sup>-NMR-Rohr durchgeführt. Nach einigen Stunden bei Raumtemperatur konnte so die quantitative Bildung des Komplexes  $[\text{Pt}(\text{I}^i\text{Pr})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **33** nachgewiesen werden.

Wie aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $[\text{Pt}(\text{I}^i\text{Pr})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **33** in Abb. 3.50 deutlich wird, ist der Komplex unter Ethylenatmosphäre mehrere Wochen stabil (erstes und zweites Spektrum). Die Resonanzen des koordinierten Olefinliganden sind aufgrund der reduzierten Bindungsordnung stark zu hohem Feld hin verschoben. Beim Austausch der Atmosphäre durch Argon beginnt ein langsamer Zerfall in die Edukte  $[\text{Pt}(\text{I}^i\text{Pr})_2]$  **A** und Ethylen (drittes und viertes Spektrum). Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum und erneutem Lösen des Rückstandes in  $\text{C}_6\text{D}_6$  ist kein Ethylenkomplex mehr detektierbar (letztes Spektrum).

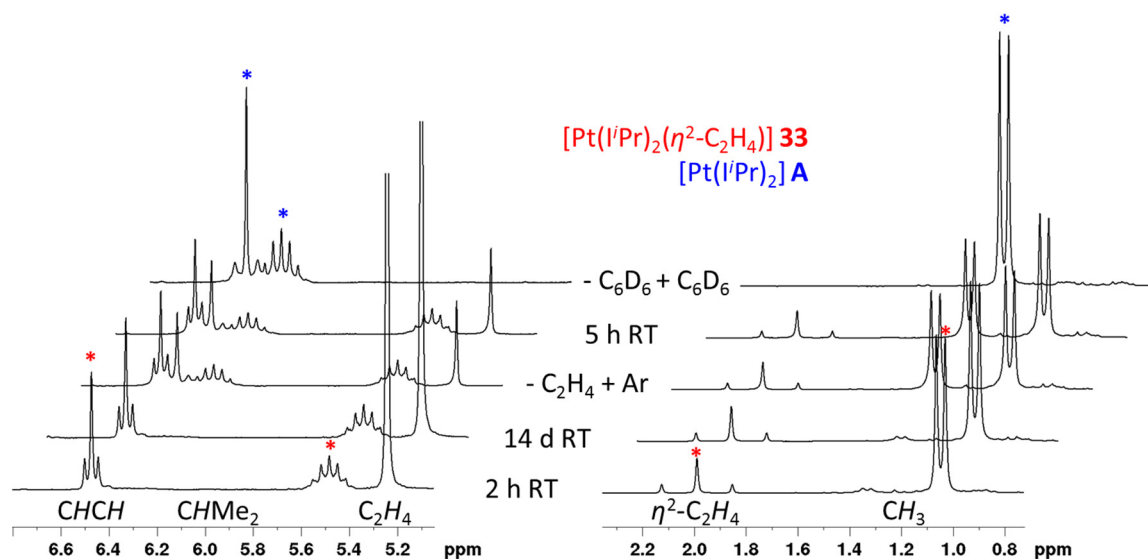
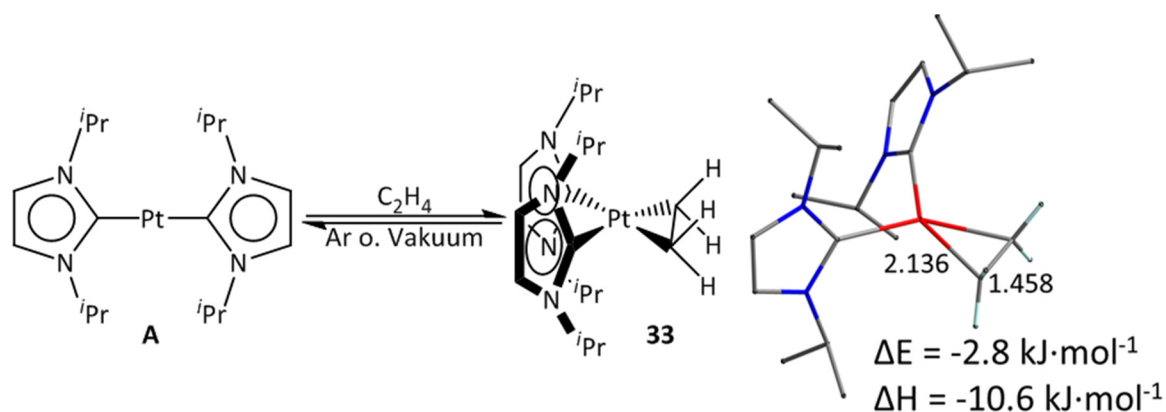


Abb. 3.50:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von  $[\text{Pt}(\text{iPr})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **33** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Gezeigt sind die Resonanzen der Rückgrat- und Methinprotonen (links) sowie der Methylgruppen und dem koordinierten Ethylenliganden (rechts). Nach Austausch der Ethylenatmosphäre durch Argon beginnt die Zersetzung. Nach Entfernen des Lösemittels *in vacuo* und erneutem Lösen wird nur noch  $[\text{Pt}(\text{iPr})_2]$  **A** detektiert.

Die fehlende Aufspaltung der Resonanzen der Methylgruppen in Verbindung **33** ist auf eine Rotation der *iso*-Propyleinheiten um die entsprechenden C–N-Achsen zurückzuführen. Wie auch schon bei dem analogen Nickelkomplex beobachtet, scheint diese bei sterisch wenig anspruchsvollen Liganden wie Ethylen nicht mehr gehindert zu sein. Da sowohl  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **24** als auch der gemischtsubstituierte Komplex  $[\text{Pt}(\text{iPr})(\text{PPh}_3)(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **33** ohne Ethylenatmosphäre nicht zerfallen, scheint die Stabilität der Ethylenkomplexe mit sukzessiver Substitution von Phosphan durch NHC-Liganden abzunehmen.

Die Analyse des Gleichgewichtes zwischen  $[\text{Pt}(\text{iPr})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **33** auf der einen und Verbindung **A** sowie freien Ethylen auf der anderen Seite mittels theoretischer Methoden ergibt eine Stabilisierung von **33** um lediglich  $2.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (def2-TZVPP/BP86, RIDFT, Schema 3.35). Die Reaktionsenthalpie der Addition von Ethen an  $[\text{Pt}(\text{iPr})_2]$  bei Normalbedingungen beträgt  $-10.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .





Schema 3.35: Bildung von  $[Pt(iPr)_2(\eta^2-C_2H_4)]$  **33** aus  $[Pt(iPr)_2]$  **A** und Ethylen in einer Gleichgewichtsreaktion und dessen optimierte Struktur mit ausgewählten Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und berechneter Bildungsenergie (def2-TZVPP/BP86, RIDFT).

Vergleicht man die Bildungsenergie von  $[Pt(iPr)_2(\eta^2-C_2H_4)]$  **33** mit den analogen Komplexen der leichteren Homologen des Platins, so wird deutlich, dass die Stabilität dieser Komplexe vom Nickel zum Platin hin abnimmt. Während  $[Pd(iPr)_2(\eta^2-C_2H_4)]$  mit einer Dissoziationsenergie des Ethylenliganden von  $8.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  jedoch in einem ähnlichen Bereich wie **33** liegt, ist der entsprechende Nickelkomplex mit  $66.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  deutlich stabiler. Die Enthalpiewerte bei der Addition des Olefins bei Standardbedingungen betragen  $-73.4$  (Ni),  $-16.0$  (Pd) sowie  $-10.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (Pt). Wie aus Schema 3.35 deutlich wird, ist das Platinatom in **33** quadratisch-planar koordiniert, die C–C-Bindungsachse des Ethylenliganden liegt also in der Ebene durch das Platinatom und die beiden Carbenkohlenstoffatome. Die berechneten Energien der C–C-Streckschwingungen der koordinierten Olefineinheit betragen  $1149 \text{ cm}^{-1}$  (Ni),  $1147 \text{ cm}^{-1}$  (Pd) sowie  $1102 \text{ cm}^{-1}$  (Pt, def2-TZVPP/BP86, RIDFT). Dies spricht für eine Zunahme der  $\pi^*$ -Rückbindung vom Nickel zum Platin hin. In Übereinstimmung dazu werden im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum die Kohlenstoffatome des Ethylenliganden in  $[Ni(iPr)_2(\eta^2-C_2H_4)]$  bei  $24.9 \text{ ppm}$  detektiert während selbige in  $[Pt(iPr)_2(\eta^2-C_2H_4)]$  **33** im Vergleich dazu mit  $13.3 \text{ ppm}$  deutlich hochfeldverschoben auftreten. Bei strukturell ähnlichen Komplexen des Platins mit chelatisierenden Phosphanliganden liegen die Werte zwischen  $20$  und  $30 \text{ ppm}$ .<sup>[200]</sup>

Zur Beschreibung der Bindung eines Olefins an ein Übergangsmetall haben sich zwei Darstellungsformen etabliert. Neben der in Abb. 3.30 gezeigten Darstellung des Olefinliganden als  $\sigma$ -Donor (aus dem  $\pi$ -Orbital des Olefins) und  $\pi^*$ -Akzeptor nach Dewar,<sup>[165a]</sup> Chatt und Duncanson<sup>[165b]</sup> (Donor-Akzeptor-Bild) kann die Bindung auch als oxidative Addition der  $\pi$ -Bindung des Olefins an das Metallzentrum unter Ausbildung eines Metallacyclopropanderivates betrachtet werden (kovalentes Bild, Darstellung in Schema

3.35). Dies führt zu einer Abwinkelung der Substituenten des Olefins hin zu einer annähernd tetraedrischen Anordnung und ähnelt somit der Situation in einem Epoxid. Die realen Bindungsverhältnisse in Übergangsmetallkomplexen liegen meist zwischen beiden Extremfällen.<sup>[201]</sup> In vorliegender Arbeit werden, falls nicht genauer angegeben, beide Darstellungen gleichwertig verwendet ohne damit eine Aussage über die reale Situation zu treffen. Nach dem Donor-Akzeptor-Modell ist neben der quadratisch-planaren Struktur von  $[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **33** auch eine tetraedrische Anordnung denkbar, während das kovalente Bild eine solche nicht zulässt.

Die Modellverbindung  $[\text{M}(\text{PH}_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ ) war in den vergangenen Jahrzehnten Gegenstand zahlreicher theoretischer Untersuchungen deren Ergebnisse in einem Übersichtsartikel von Frenking zusammengefasst sind.<sup>[202]</sup> Hiernach ist die  $\pi$ -Rückbindung vom Metall zum Olefin die dominierende Interaktion dieser Bindung.<sup>[203]</sup>

Mit alkylsubstituierten Olefinen wie 1,5-Cyclooctadien (COD) oder Cycloocten (COE) reagiert  $[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2]$  **A** nicht. Dies lässt sich über das höher liegende LUMO in diesen Verbindungen und der damit verbundenen Schwächung der  $\pi$ -Rückbindung erklären. Das elektronenarme Olefin Hexafluorpropen dagegen koordiniert an das Platinatom unter Ausbildung des Komplexes  $[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2(\eta^2\text{-F}_2\text{CCFCF}_3)]$ . Von dieser Verbindung konnten Einkristalle erhalten werden, die deren Zusammensetzung bestätigen. Aufgrund mangelnder Qualität des Datensatzes und der Tatsache, dass es sich lediglich um ein Nebenprodukt der Umsetzung von  $[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2]$  mit Hexafluorpropen handelt, wurde die Verbindung jedoch nicht in diese Arbeit integriert.

Die Bindung eines Übergangsmetalls zu einem Alkin ähnelt stark der für Olefinkomplexe beschriebenen Situation. Im Gegensatz zu einem Olefin besitzt ein Alkin jedoch ein zweites Orbital von  $\pi$ -Symmetrie ( $\pi_1$ ), welches in einem Übergangsmetallkomplex orthogonal zur Metall–Alkin-Bindungsebene steht.

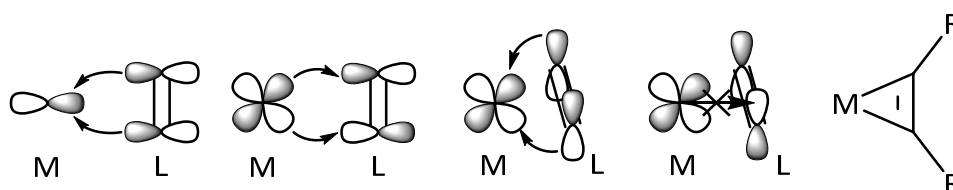
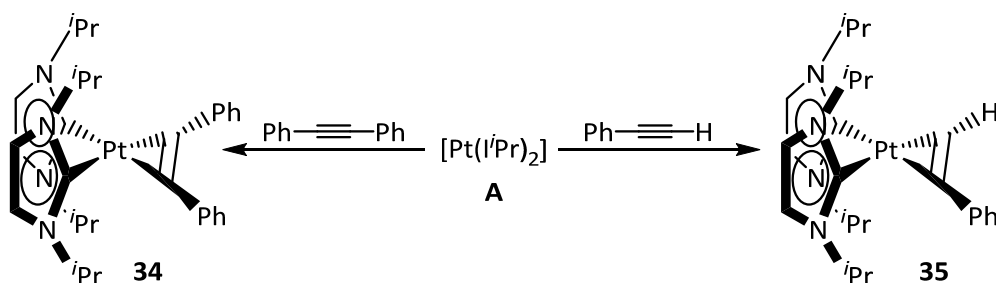


Abb. 3.51: Orbitalinteraktionen zwischen einem Alkin und einem Übergangsmetall; von links nach rechts:  $\sigma$ -Hinbindung,  $\pi^*$ -Rückbindung,  $\pi_1$ -Hinbindung und  $\pi_1^*$ -Rückbindung (nicht möglich) sowie Beschreibung als Metallacyclopropen.

Das besetzte  $\pi_1$ -Orbital ist in der Lage Elektronendichte auf das Übergangsmetall zu übertragen, eine Rückbindung in das entsprechende  $\pi_1^*$ -Orbital ist dagegen nicht möglich, da am Metallatom kein  $d$ -Orbital von geeigneter Symmetrie vorhanden ist. Alternativ ist auch hier eine Beschreibung der Bindung als Metallacyclopropen möglich (Abb. 3.51). Zu vermuten wäre also eine stärkere Bindungsenergie für Alkine als für Alkene, was auch häufig beobachtet wird.

Auch die Bindungsenergien des Modellsystems  $[M(\text{PH}_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)]$  ( $M = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ ) wurden bereits mehrfach berechnet.<sup>[203]</sup> Während in den Nickelkomplexen der Acetylenligand stets leicht stärker gebunden ist als Ethylen, widersprechen sich im Falle des Platins die einzelnen Studien. Allgemein lässt sich jedoch sagen, dass auch in den Platinkomplexen die Stärke der Metall–Acetylen-Bindung sich nicht sonderlich von der Metall–Ethylen-Bindung unterscheidet. Um zu überprüfen, ob Alkine stabil an  $[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2]$  **A** binden, wurde die Verbindung mit verschiedenen terminalen und internen Alkinen umgesetzt.

$[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2]$  **A** reagiert mit den arylsubstituierten Alkinen Tolan (Diphenylacetylen) und Phenylacetylen quantitativ zu den entsprechenden Additionsprodukten  $[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2(\eta^2\text{-PhC}\underline{\text{C}}\text{Ph})]$  **34** und  $[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2(\eta^2\text{-PhC}\underline{\text{C}}\text{H})]$  **35**.



Schema 3.36: Addition der Phenylacetylene an  $[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2]$  **A** unter Ausbildung von  $[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2(\eta^2\text{-PhC}\underline{\text{C}}\text{Ph})]$  **34** und  $[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2(\eta^2\text{-PhC}\underline{\text{C}}\text{H})]$  **35**.

Beide Reaktionen laufen im NMR-Maßstab quantitativ ab und die Komplexe sind auch nach Aufarbeitung in Lösung stabil. Die NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt, dass bei beiden Verbindungen in Lösung eine Rotation der *iso*-Propylgruppen um die C–N-Achsen stattfindet. Dadurch ergibt sich für Verbindung **34** ein nicht weiter aufgespaltener Signalsatz der Carbenliganden.  $[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2(\eta^2\text{-PhC}\underline{\text{C}}\text{H})]$  **35** ist der Punktgruppe  $C_s$  zuzuordnen. Die NMR-Spektren zeigen daher die für Fall **D** in Schema 3.34 beschriebene Aufspaltung. Neben je zwei Resonanzen der Rückgrat- und Methineinheiten liefern die Methylgruppen aufgrund eben

beschriebener Rotation jedoch nur zwei statt vier Signale. Das an die Alkineinheit gebundene Proton tritt bei 8.02 ppm mit einer  $^{195}\text{Pt}$ -Kopplung von  $^2J_{\text{PtH}} = 16.4$  Hz in Resonanz.

Das alkylsubstituierte Alkin 2-Butin koordiniert zwar auch an  $[\text{Pt}(\text{iPr})_2]$  **A**, jedoch ist die Umsetzung nicht vollständig, sondern es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen  $[\text{Pt}(\text{iPr})_2(\eta^2\text{-MeCCMe})]$  **36** und den Edukten im ungefähren Verhältnis von eins zu zwei ein (Abb. 3.52).

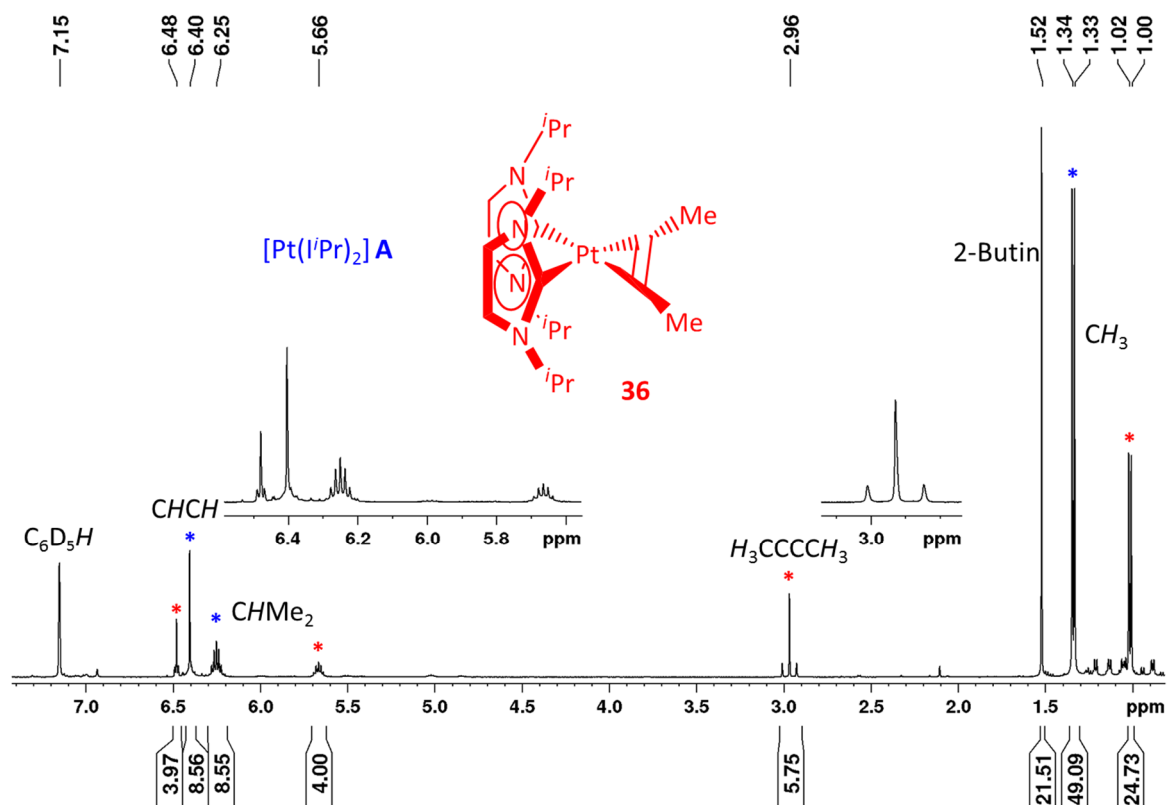


Abb. 3.52:  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum eines Gleichgewichtes aus  $[\text{Pt}(\text{iPr})_2(\eta^2\text{-MeCCMe})]$  **36** (rot) sowie den Edukten  $[\text{Pt}(\text{iPr})_2]$  **A** (blau) und 2-Butin.

Wie auch schon für Olefine beobachtet, bildet  $[\text{Pt}(\text{iPr})_2]$  also mit den elektronenarmen Alkinen Tolan und Phenylacetylen stabilere Komplexe als mit 2-Butin, dessen Methylgruppen durch ihren positiven induktiven Effekt die Elektronendichte innerhalb der Alkinfunktion erhöhen und somit deren LUMO anheben. Um dies zu bestätigen, wurde die Bildungsenergie von **34** und **36** sowie deren Stammverbindung  $[\text{Pt}(\text{iPr})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)]$  berechnet. Abb. 3.53 zeigt die optimierten Strukturen dieser drei Komplexe (def2-TZVPP/BP86, RIDFT).

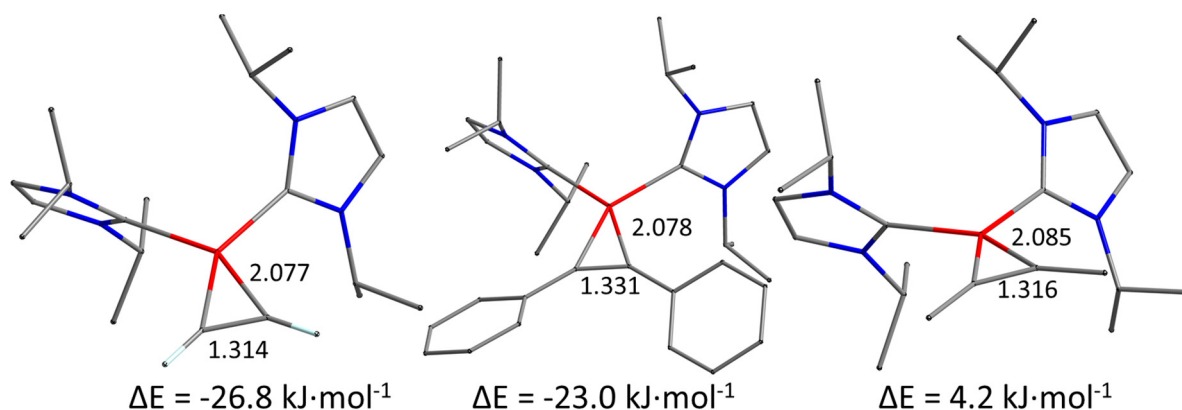


Abb. 3.53: Optimierte Strukturen von  $[Pt(I'Pr)_2(\eta^2-C_2H_2)]$  (links),  $[Pt(I'Pr)_2(\eta^2-PhCCPh)]$  (Mitte) und  $[Pt(I'Pr)_2(\eta^2-MeCCMe)]$  (rechts) mit ausgewählten Bindungslängen [Å]. Die angegebenen Energiedifferenzen ( $\Delta E$ ) beziehen sich auf  $[Pt(I'Pr)_2]$  und ein Molekül des entsprechenden Alkins (def2-TZVPP/BP86, RIDFT).

Die berechneten Energien stehen mit den experimentellen Ergebnissen im Einklang. So ist das Addukt des Tolans an  $[Pt(I'Pr)_2]$  um  $27.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  stabiler als das entsprechende Addukt des 2-Butins. Die Dissoziation von  $[Pt(I'Pr)_2(\eta^2-MeCCMe)]$  **36** verläuft dabei sogar leicht exotherm, was die Lage des in Abb. 3.52 gezeigten Gleichgewichtes erklärt. Die C–C-Streckschwingung der Alkineinheit wird in  $[Pt(I'Pr)_2(\eta^2-PhCCPh)]$  **34** bei  $1692 \text{ cm}^{-1}$  detektiert während, der berechnete Wert liegt bei  $1677 \text{ cm}^{-1}$ .

Die Tatsache, dass die Koordination von Acetylen an das Platinatom am meisten Energie freisetzt, ist durch Betrachtung der elektronischen Verhältnisse nicht zu erklären. Hierfür sollte der sterische Faktor der Abstoßung der Phenyleinheiten des Tolans und der Alkylsubstituenten an den NHC-Liganden verantwortlich sein.

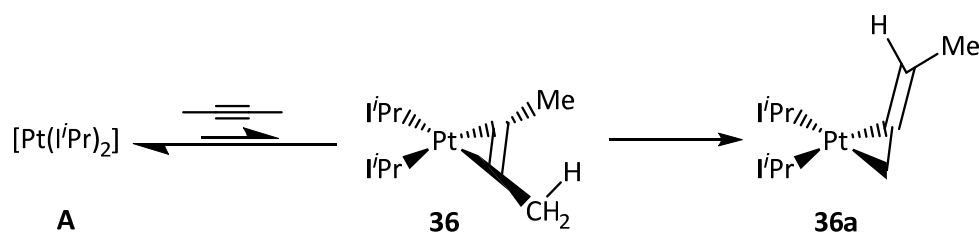
Ein Vergleich mit den entsprechenden Komplexen der niederen Homologen des Platins bestätigt den schon für die Ethylenkomplexe beschriebenen Trend. So sind die analogen Nickelkomplexe wesentlich, die Verbindungen des Palladiums jedoch nur leicht stabiler als die Platinkomplexe. Tabelle 3.4 bietet eine Übersicht aller berechneten Bildungsenergien der Addukte.

	Ethylen	Acetylen	Tolan	2-Butin
<b>def2-SV(P)/BP86</b>				
$\{Ni(i^iPr)_2\}$	-121.0	-162.3	-160.1	-127.6
$[Pd(i^iPr)_2]$	-22.0	-44.6	-37.8	-8.9
$[Pt(i^iPr)_2]$	-7.2	-31.7	-25.7	2.0
<b>def2-TZVPP/BP86</b>				
$\{Ni(i^iPr)_2\}$	-66.4	-102.5	-94.2	-66.2
$[Pd(i^iPr)_2]$	-8.3	-26.1	-21.3	6.7
$[Pt(i^iPr)_2]$	-2.8	-26.8	-23.0	4.2

Tabelle 3.4: Berechnete Bildungsenergien der Addition eines Olefins beziehungsweise Alkins an Komplexe des Typs  $[M(i^iPr)_2]$  ( $M = Ni, Pd, Pt$ ) mit den Basen „def2-SV(P)“ und „def2-TZVPP“.

Auch die Energien wurden mit der Basis „def2-TZVPP“ erneut berechnet. Der Vergleich der berechneten Energien in Tabelle 3.4 belegt, dass die konventionelle Basis „def2-SV(P)“ Bindungsdissoziationsenergien von Neutralliganden in solchen Systemen tendenziell überschätzt. Dieser Effekt nimmt vom Nickel zum Platin hin ab, mit einem drastischen Abfall zwischen Nickel und Palladium. Als Grund hierfür ist anzuführen, dass 4d- und 5d-Übergangsmetalle mit Hilfe von ECPs berechnet werden, die inneren Elektronen also nicht berücksichtigt sind.

In der Reaktionslösung von  $[Pt(i^iPr)_2]$  **A** mit 2-Butin im abgeschmolzenen NMR-Rohr kann nach einigen Wochen die Bildung eines Nebenproduktes beobachtet werden, dessen NMR-spektroskopische Analyse auf die Koordination eines Allenliganden an  $[Pt(i^iPr)_2]$  hindeutet. Da es sich bei dem Allen 1,2-Butadien um ein Konstitutionsisomer des 2-Butins handelt, entsteht die Verbindung  $[Pt(i^iPr)_2(\eta^2-H_2CCCHMe)]$  **36a** formal durch eine Umlagerungsreaktion aus **36** (Schema 3.37).



Schema 3.37: Koordination von 2-Butin an  $[Pt(i^iPr)_2]$  **A** unter Ausbildung von  $[Pt(i^iPr)_2(\eta^2-MeCCMe)]$  **36** und Umlagerung zum Allenkomplex  $[Pt(i^iPr)_2(\eta^2-H_2CCCHMe)]$  **36a**.

Die NHC-Liganden zeigen in den NMR-Spektren die gleiche Aufspaltung in zwei Signalsätze wie in  $[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2(\eta^2\text{-PhCCH})]$  **35**. Der Allenligand selbst besitzt drei inäquivalente Gruppen von Protonen, eine Methylenheit, welche an das Platinatom gebunden ist sowie eine Methineinheit und die verbleibende Methylgruppe. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind in den Resonanzen der Methylenfunktion bei 2.06 ppm und der C–H-Einheit bei 6.02 ppm Kopplungen zu dem Isotop  $^{195}\text{Pt}$  aufgelöst. Die Resonanz der Methylgruppe bei 2.57 ppm weist zwar Kopplungen zu den anderen beiden Funktionen des Allenliganden auf, jedoch keine Platinsatelliten. Abb. 3.54 zeigt alle drei beschriebenen Resonanzen sowie einen Ausschnitt aus einem  $^1\text{H},^1\text{H}$ -COSY-Experiment, welches die Verknüpfung dieser Einheiten bestätigt.

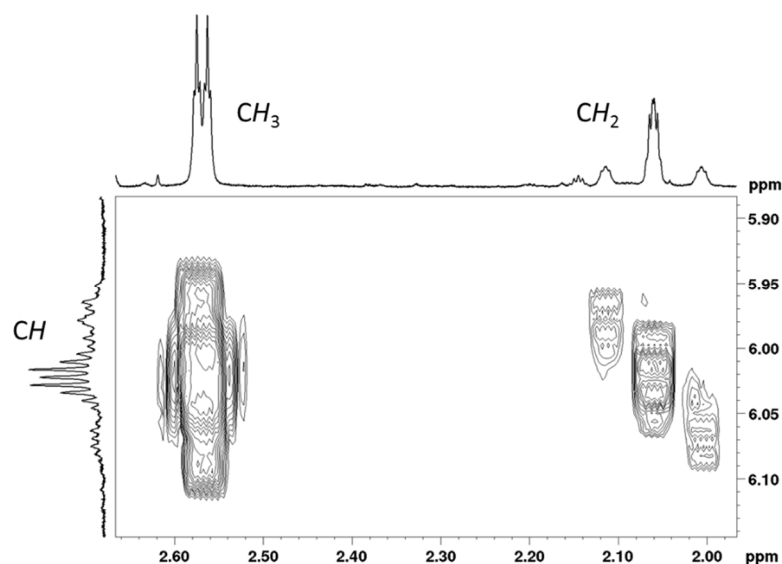


Abb. 3.54: Resonanzen des Allenliganden in  $[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2(\eta^2\text{-H}_2\text{CCCHMe})]$  **36a** mit entsprechenden Kreuzsignalen aus einem  $^1\text{H},^1\text{H}$ -COSY-Experiment.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt sich ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden Kohlenstoffatomen der Metallacyclopropaneinheit. Während die terminale Methylenheit bei -4.3 ppm in Resonanz tritt, wird das quartäre Kohlenstoffatom im Zentrum der Allenfunktion bei 158.4 ppm detektiert. Die beiden exozyklischen Kohlenstoffatome des Allenliganden liefern Signale bei 24.3 ppm (Methyl) und 104.5 ppm (Methin). Abb. 3.55 zeigt die optimierten Strukturen von  $[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2(\eta^2\text{-H}_2\text{CCCHMe})]$  **36a** und dessen Isomer  $[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2(\eta^2\text{-H}_2\text{CCCHMe})]$ , bei welchen der Allenligand über die andere C–C-Doppelbindung an das Metallatom koordiniert. Beide Verbindungen sind aus energetischer Sicht stabiler als die Ausgangsverbindung  $[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2(\eta^2\text{-MeCCMe})]$  **36**, wobei **36a** mit  $\Delta E = -14.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  das stabilere Isomer darstellt (def2-TZVPP/BP86, RIDFT). Die Ergebnisse der quantenchemischen

Rechnungen sagen also für die in Schema 3.37 dargestellte Umlagerungsreaktion einen exothermen Verlauf voraus. Die thermodynamische Abschätzung der Enthalpie ( $\Delta H$ ) bei Normbedingungen kommt ebenfalls zu diesem Ergebnis.

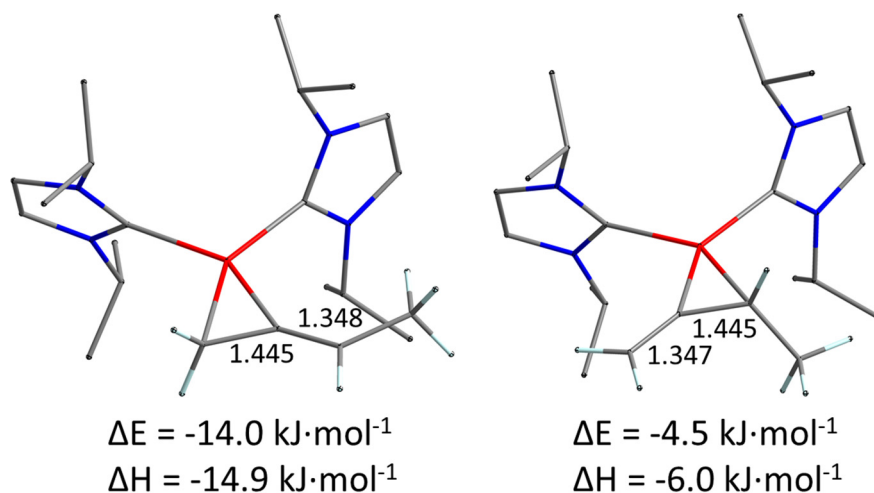


Abb. 3.55: Optimierte Strukturen von  $[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2(\eta^2\text{-H}_2\text{CCCHMe})]$  (links) und  $[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2(\eta^2\text{-H}_2\text{CCCHMe})]$  (rechts) mit ausgewählten Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ]. Die angegebenen Energie- ( $\Delta E$ , 0 K) Enthalpiedifferenzen ( $\Delta H$ , 298.15 K) beziehen sich auf  $[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2(\eta^2\text{-MeCCMe})]$  (def2-TZVPP/BP86, RIDFT).

1,2-Butadien ist als Ligand in der Literatur schon mehrfach in Erscheinung getreten, jedoch bisher ausschließlich an  $d$ -elektronenarmen<sup>[204]</sup> und mittleren<sup>[204b, 205]</sup> Übergangsmetallen. Werner und Mitarbeiter beobachteten im Zuge dessen auch die Umlagerung 2-Butins zu 1,2-Butadien in der Koordinationssphäre des Rhodiums<sup>[205i]</sup> und Iridiums.<sup>[205f]</sup>

Am Platin existieren zahlreiche Beispiele, in welchen andere Allensysteme als Ligand fungieren, darunter auch zu  $[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2(\eta^2\text{-H}_2\text{CCCHMe})]$  **36a** ähnliche phosphanstabilisierte Komplexe des Typs  $[\text{Pt}(\text{PR}_3)_2(\eta^2\text{-Allen})]$ .<sup>[206]</sup>

Die Addition von Olefin- und Alkinliganden an  $[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2]$  **A** ist also prinzipiell möglich, jedoch sind diese Reaktionen mit keinem signifikanten Energiegewinn verbunden. Da die Bindung des Platinatoms an eine Kohlenstoff–Kohlenstoff-Mehrfachbindung durch die  $\pi$ -Rückbindung dominiert wird, bilden elektronenarme Olefine oder Alkine mit **A** stabilere Komplexe. Die Stabilität der erhaltenen Addukte kann also durch Wahl der Substituenten an der C–C-Doppel- beziehungsweise Dreifachbindung beeinflusst werden. So reagieren alkylsubstituierte Olefine nicht mit  $[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2]$ , während die Stammverbindung  $[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **33** nur unter Ethylenatmosphäre stabil ist. Quantenchemische Rechnungen belegen, dass die Koordination



eines Alkins an  $[\text{Pt}(\text{iPr})_2]$  stets etwas günstiger ist als die des entsprechenden Olefins. Folglich reagieren auch die elektronenarmen arylsubstituierten Alkine Tolan und Phenylacetylen mit **A** unter Ausbildung der stabilen Komplexe  $[\text{Pt}(\text{iPr})_2(\eta^2\text{-PhCCPh})]$  **34** und  $[\text{Pt}(\text{iPr})_2(\eta^2\text{-PhCCH})]$  **35**. Wird stattdessen das alkylsubstituierte 2-Butin eingesetzt, liegt der resultierende Komplex  $[\text{Pt}(\text{iPr})_2(\eta^2\text{-MeCCMe})]$  **36** in einem Gleichgewicht mit den Edukten vor. In Lösung lagert **36** nach einigen Wochen zum Allenkomplex  $[\text{Pt}(\text{iPr})_2(\eta^2\text{-H}_2\text{CCCHMe})]$  **36a** um. Verbindung **36a** ist das erste spektroskopisch charakterisierte Beispiel für die Koordination eines 1,2-Butadienliganden an ein Übergangsmetall der Gruppe 10. Insgesamt unterscheidet sich die Reaktivität von  $[\text{Pt}(\text{iPr})_2]$  **A** gegenüber Olefinen und Alkinen also deutlich von den analogen Komplexen des Nickels.

### Reaktivität gegenüber Kohlenstoffmonoxid

Übergangsmetallkomplexe mit Carbonylliganden eignen sich gut zur Bestimmung der elektronischen Eigenschaften eines Liganden. So gilt die Frequenz der C–O-Streckschwingung eines Carbonylliganden als Maß für die Donor- und Akzeptoreigenschaften eines anderen Liganden in einer gewissen geometrischen Position zur betrachteten Carbonylfunktion. Des Weiteren lässt die Anzahl der Carbonylbanden im IR-Spektrum Rückschlüsse auf die Symmetrie des betrachteten Komplexes zu.<sup>[2]</sup> Die Bindung des Carbonylliganden an ein Übergangsmetall kann in drei Wechselwirkungen unterteilt werden; eine  $\sigma$ -Bindung und zwei Interaktionen von  $\pi$ -Symmetrie, wobei hierbei die  $\pi$ -Hinbindung vom besetzten  $\pi$ -Orbital des Liganden in eine leeres Orbital am Metall vor allem bei elektronenreichen Übergangsmetallen oft vernachlässigbar ist. Abb. 3.56 zeigt die zwei relevanten Wechselwirkungen, die  $\sigma$ -Hinbindung vom vormals nichtbindenden  $sp$ -Orbital am Kohlenstoffatom in ein leeres Metallorbital und die  $\pi$ -Rückbindung eines besetzten Orbitals am Metall in das  $\pi^*$ -Orbital der C–O-Bindung.

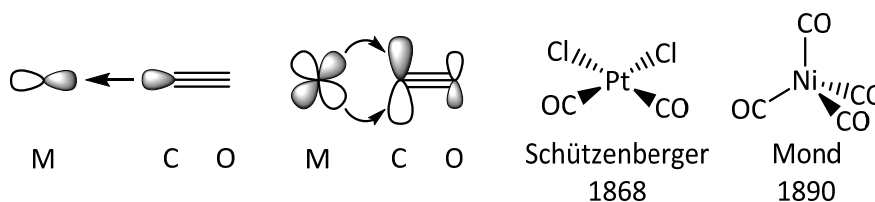
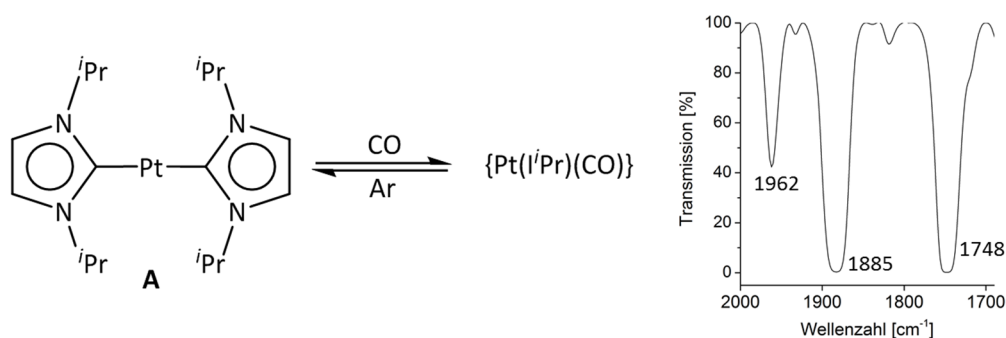


Abb. 3.56: Bedeutende Orbitalinteraktionen zwischen einem Carbonylliganden und einem Übergangsmetall,  $\sigma$ -Hinbindung (links) und  $\pi$ -Rückbindung (Mitte links) sowie  $d$ -elektronenarme Übergangsmetallcarbonyle.<sup>[207]</sup>

Metallcarbonyle sind eine der ältesten Verbindungsklassen in der metallorganischen Chemie. So sind speziell Komplexe der Gruppe 10 Metalle schon vor über einem Jahrhundert detailliert erforscht worden. Mit *cis*-[Pt(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] gelang es Schützenberger bereits im Jahre 1868 den ersten carbonylstabilisierten Übergangsmetallkomplex darzustellen.<sup>[207a]</sup> 1890 beschrieb Ludwig Mond mit Nickeltriacarbonyl ([Ni(CO)<sub>4</sub>]) den ersten homoleptischen Carbonylkomplex,<sup>[207b]</sup> welcher noch heute die Grundlage zur industriellen Herstellung von Reinstnickel bildet (Mond-Verfahren).<sup>[208]</sup> Im Gegensatz dazu sind die analogen Verbindungen der schweren Homologen des Nickels, [Pd(CO)<sub>4</sub>] und [Pt(CO)<sub>4</sub>] lediglich in einer Tieftemperaturmatrix nachweisbar.<sup>[209]</sup> Eine gute Zusammenfassung der historischen

Entwicklung von Carbonylliganden in der Übergangsmetallchemie bietet ein Übersichtsartikel von Herrmann.<sup>[210]</sup>

Im Gegensatz zum quadratisch-planaren Platin(II)-Komplex  $[\text{Pt}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  weist  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  aufgrund des nullwertigen Metallzentrums in  $d^{10}$ -Konfiguration eine tetraedrische Anordnung auf. In vorangehenden Untersuchungen in der eigenen Arbeitsgruppe konnte gezeigt werden, dass auch Nickelkomplexe des Typs  $[(\text{Ni}(\text{NHC})_2)_2(\eta^2, \eta^2\text{-cod})]$  und  $[\text{Ni}(\text{NHC})_3]$  mit Kohlenstoffmonoxid zu tetraedrischen Verbindungen der Zusammensetzung  $[\text{Ni}(\text{NHC})_2(\text{CO})_2]$  reagieren.<sup>[199]</sup> Die Analyse der C–O-Streckschwingungen dieser Komplexe zeigt eine Verschiebung in den niederfrequenten Bereich im Vergleich zur Stammverbindung  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ . Dies belegt, dass es sich bei den *N*-heterocyclischen Carbenen um starke  $\sigma$ -Donoren und schwache  $\pi$ -Akzeptoren handelt. Durch die Hinbindung wird die Elektronendichte am Metall erhöht und somit die Rückbindung in das antibindende  $\pi^*$ -Orbital der Carbonylliganden gestärkt, was zu einer Verringerung der C–O-Bindungsordnung führt.



Schema 3.38: Reversible Addition von CO an  $[\text{Pt}(\text{iPr})_2]$  **A** und Carbonylbanden der resultierenden Verbindung im IR-Spektrum.

$[\text{Pt}(\text{iPr})_2]$  **A** reagiert bei Begasung mit Kohlenmonoxid unter Rotfärbung der Lösung in  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der resultierenden Verbindung enthält einen Signalsatz der Carbenliganden, dessen Signale jedoch stark verbreitert sind. Aus diesem Grund konnten auch die Resonanzen der Carbonylliganden im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum nicht detektiert werden. Wird die Kohlenmonoxidatmosphäre durch Argon ersetzt, zerfällt der Komplex langsam unter Freisetzung des Eduktes  $[\text{Pt}(\text{iPr})_2]$  (Schema 3.38). In Übereinstimmung dazu wird nach Aufarbeitung stets Verbindung **A** isoliert. Aus diesem Grund wurde ein IR-Spektrum in Lösung in  $\text{C}_6\text{D}_6$  aufgenommen, welches drei Carbonylbanden (rechts in Schema 3.38) sowie die charakteristischen Signale der C–H-Schwingungen der NHC-Liganden aufweist. Die Resonanzen bei  $1962$  und  $1885\text{ cm}^{-1}$  liegen in einem Bereich welcher für einen Komplex des

Typs  $[\text{Pt}(\text{NHC})_2(\text{CO})_2]$  zu erwarten wäre. Analoge phosphanstabilisierte Verbindungen werden im Bereich von  $1990$  bis  $1970\text{ cm}^{-1}$  beziehungsweise  $1950$  bis  $1930\text{ cm}^{-1}$  detektiert.<sup>[211]</sup> Durch die ausgeprägteren  $\sigma$ -Donoreigenschaften der NHCs tritt eine Rotverschiebung der Carbonylsignale auf. Dies wird auch bei den entsprechenden Nickelkomplexen beobachtet.<sup>[199]</sup> Allerdings müssten in einem Komplex  $[\text{Pd}(\text{I}^i\text{Pr})_2(\text{CO})_2]$  aufgrund der  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie die Banden der  $\text{A}_1$ - und  $\text{B}_1$ - Schwingungen annähernd gleiche Intensität aufweisen. Die Wellenzahl der dritten Resonanz bei  $1748\text{ cm}^{-1}$  spricht für einen verbrückend koordinierenden Carbonylliganden.<sup>[212]</sup> Dieses Substitutionsmuster ist in der Chemie der Platincarbonyle mit tertiären Phosphanliganden durchaus weit verbreitet.<sup>[213]</sup> Auch bei der Reaktion von  $[\text{Pt}(\text{I}^i\text{Pr})_2]$  **A** mit Kohlenmonoxid ist also aufgrund des IR-Spektrums von der Bildung einer mehrkernigen Verbindung auszugehen.

Die Reaktion von  $[\text{Pd}(\text{I}^i\text{Pr})_2]$  **B** mit Kohlenstoffmonoxid liefert ebenfalls NMR-Spektroskopisch einen nicht weiter aufgespaltenen, aber verbreiterten Signalsatz der NHC-Liganden. Die Signale der Carben- und Carbonylkohlenstoffatome konnten im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes nicht detektiert werden. Im IR-Spektrum sind zwei Carbonylresonanzen bei  $1897$  und  $1790\text{ cm}^{-1}$  zu detektieren. Letztere spricht wiederum für verbrückende Carbonylliganden und somit für eine mehrkernige Struktur der erhaltenen Verbindung. Eine Isolierung war, wie schon bei der analogen Reaktion mit  $[\text{Pt}(\text{I}^i\text{Pr})_2]$ , nicht möglich, da sich das Produkt bei Entfernen der Kohlenmonoxidatmosphäre quantitativ in die Edukte zersetzt.

Zur detaillierteren Betrachtung der unterschiedlichen Reaktivität von  $[\text{Pt}(\text{I}^i\text{Pr})_2]$  **A** und  $[\text{Pd}(\text{I}^i\text{Pr})_2]$  **B** mit Kohlenmonoxid im Vergleich zu  $\{\text{Ni}(\text{I}^i\text{Pr})_2\}$  wurden die Komplexe der Typs  $[\text{M}(\text{I}^i\text{Pr})_2(\text{CO})_2]$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ ) mittels theoretischer Methoden auf ihre Stabilität hin untersucht. Die Bildungsenergien in Abb. 3.57 zeigen einen drastischen Abfall vom Nickel zum Palladium während die Palladium- und die Platinverbindung eine ähnliche Stabilität aufweisen.

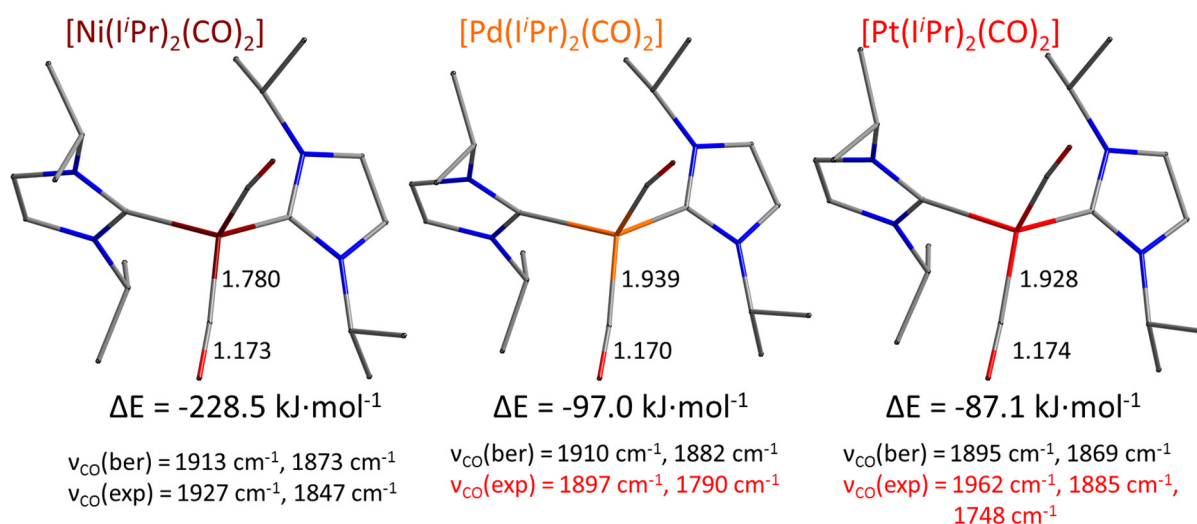


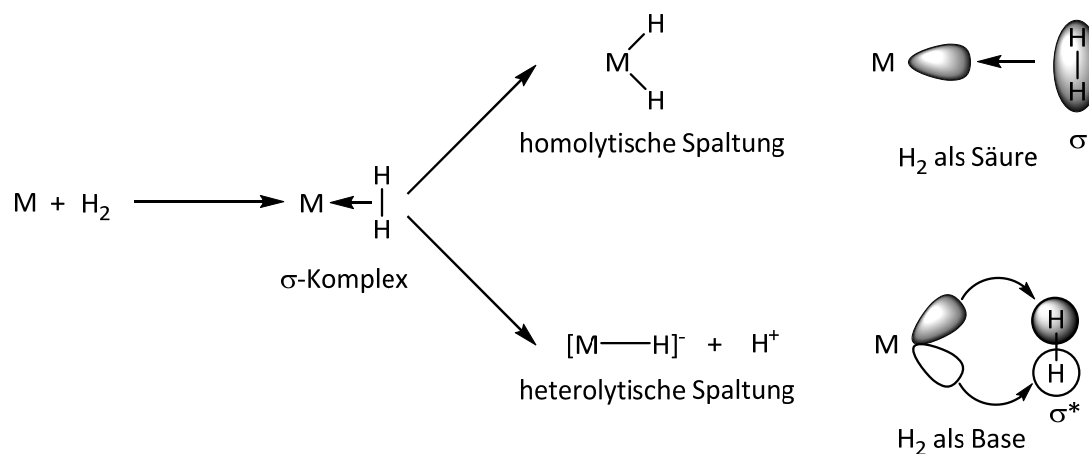
Abb. 3.57: Optimierte Strukturen von Komplexen des Typs  $[M(i\text{Pr})_2(\text{CO})_2]$  ( $M = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ ) mit ausgewählten Bindungslängen [Å]. Die angegebenen Energiedifferenzen ( $\Delta E$ ) beziehen sich auf die entsprechenden Komplexe des Typs  $[M(i\text{Pr})_2]$  und zwei Moleküle CO (def2-TZVPP/BP86, RIDFT). Zusätzlich sind die berechneten und experimentellen Steckschwingungen der Carbonylfunktionen angegeben

Die experimentell beobachtete Tatsache, dass weder  $[\text{Pd}(i\text{Pr})_2(\text{CO})_2]$  noch  $[\text{Pt}(i\text{Pr})_2(\text{CO})_2]$  bei der Reaktion von  $[\text{Pd}(i\text{Pr})_2]$  beziehungsweise  $[\text{Pt}(i\text{Pr})_2]$  mit Kohlenstoffmonoxid gebildet werden, kann durch diese rein energetische Betrachtung nicht erklärt werden. Aus entropischer Sicht ist die Reaktion dagegen sehr ungünstig, da es sich um eine Addition von drei Molekülen handelt, wovon zwei bei Raumtemperatur gasförmig vorliegen. Die Ursache für den Zerfall der Reaktionsprodukte des Platins und Palladiums mit CO unter Argonatmosphäre könnte also in der Entropie zu suchen sein.

### Reaktivität gegenüber elementarem Wasserstoff

Die Aktivierung elementaren Wasserstoffs ist seit langem eines der Kernthemen der metallorganischen Chemie.<sup>[214]</sup> Großindustriell wird Wasserstoff heutzutage hauptsächlich über Dampfreformierung („*steam reforming*“) aus Methan und anderen Kohlenwasserstoffverbindungen kostengünstig hergestellt. Bei kosteneffizienter Stromerzeugung stellt aber auch die Elektrolyse von Wasser eine umweltfreundliche Alternative zur Gewinnung aus fossilen Materialien dar.<sup>[215]</sup> Daher wird in Zukunft die Bedeutung elementaren Wasserstoffs als Energieträger weiter zunehmen.<sup>[216]</sup> Die kontrollierte Knallgasreaktion, beispielsweise in Brennstoffzellen, wird elementare Bedeutung für den Austritt aus dem Zeitalter fossiler Brennstoffe zugemessen. Um die Aktivierungsbarriere dieser Reaktion bei moderaten

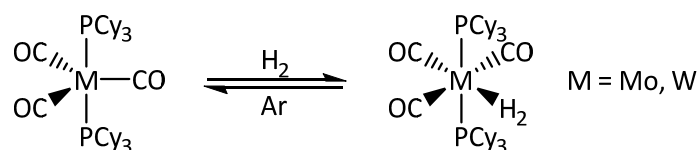
Temperaturen zu überwinden und eine kontrollierte Energiefreisetzung zu gewährleisten, ist die Verwendung von Katalysatoren unumgänglich. Aus diesen Gründen kommt der Spaltung elementaren Wasserstoffs aus wissenschaftlicher und wirtschaftlicher Sicht essentielle Bedeutung zu.<sup>[214d]</sup> Die kovalente Bindung in  $H_2$  verhält sich aufgrund ihres hohen Energieinhaltes und der mangelnden Polarität im Allgemeinen relativ träge, dennoch sind speziell durch Übergangsmetalle, aber auch durch nichtmetallische Systeme einige H–H-Bindungsaktivierungsreaktionen bekannt.<sup>[217]</sup> Die Bindungsspaltung kann homolytisch oder heterolytisch erfolgen und Wasserstoff kann als Lewisäure aber auch als Lewisbase reagieren (Schema 3.39).



Schema 3.39: Homolytische und heterolytische Spaltung des  $H_2$ -Moleküls durch ein Übergangsmetall. Diwasserstoff kann dabei als Lewisbase oder als Lewisäure fungieren.

Im Hinblick auf die Reaktivitätsuntersuchungen an  $[Pt(i^iPr)_2]$  **A** ist wohl nur die homolytische H–H-Bindungsspaltung von Bedeutung. Die heterolytische Spaltung unter Abspaltung eines Imidazoliumderivates konnte an Übergangsmetall-NHC-Komplexen bisher noch nicht beobachtet werden. Der Verlauf der Spaltung der H–H-Bindung ist von den elektronischen Eigenschaften des Übergangsmetalls abhängig. Ähnlich zu der Situation in Olefinkomplexen kann Elektronendichte vom  $\sigma$ -Orbital des Wasserstoffs in ein leeres Orbital des Metallatoms verschoben werden, welches im Gegenzug über ein besetztes  $d$ -Orbital an das  $\sigma^*$ -Orbital des  $H_2$ -Moleküls bindet. Ist zweitens Wechselwirkung der entscheidende Faktor, führt dies im Extremfall zum Bruch der H–H-Bindung und somit zu einem Dihydridokomplex. Elektronenreiche Metalle sollten also eher Dihydridokomplexe bilden, während  $\sigma$ -Komplexe vor allem bei  $d$ -elektronenarmen Übergangsmetallen auftreten.

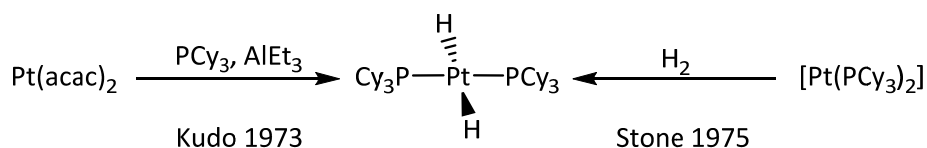
Die ersten isolierbaren Übergangsmetallkomplexe mit einem „side-on“ gebundenen elementaren Wasserstoffmolekül wurden im Jahr 1984 von Kubas synthetisiert.<sup>[218]</sup>



Schema 3.40: Erste Komplexe mit einem „side-on“ gebundenen Diwasserstoffliganden nach Kubas et al.<sup>[218]</sup>

Die beiden Produkte wurden zwar in sehr guten Ausbeuten erhalten, jedoch ist das H<sub>2</sub>-Molekül nur schwach an das Zentralatom gebunden, sodass eine Lagerung unter Wasserstoffatmosphäre erforderlich ist. Besonders labil sind die Produkte in Lösung. Bereits ein Austausch der Atmosphäre durch Argon oder eine leichte Temperaturerhöhung beziehungsweise Druckverminderung führen zum Zerfall der Komplexe zu den Eduktverbindungen [M(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>] und H<sub>2</sub>.

Erste Dihydridokomplexe des zweiwertigen Platins konnten bereits im Jahr 1961 synthetisiert werden, jedoch nicht auf Grundlage einer Bindungsaktivierung an H<sub>2</sub>. Stattdessen wurde der Komplex [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>H<sub>2</sub>] aus der Reaktion von Hydrazin mit einer Lösung von [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>I<sub>2</sub>] in Ethanol isoliert.<sup>[219]</sup> Daneben lässt sich die Verbindung [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>] aus einer Lösung von Triphenylphosphan und Kaliumhydroxid in Ethanol durch Zugabe von Kaliumtetrachloroplatinat(II) darstellen. Die ersten vierfachkoordinierten Dihydridokomplexe des zweiwertigen Platins stammen aus den 1970er Jahren. So wurde erst der thermisch instabile Komplex [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>] nachgewiesen<sup>[220]</sup> und kurz darauf die stabile Verbindung [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>] isoliert.<sup>[221]</sup> Alternativ ist [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>] auch durch direkte Reaktion des vielseitigen Edukts [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit elementarem Wasserstoff zugänglich.<sup>[222]</sup>

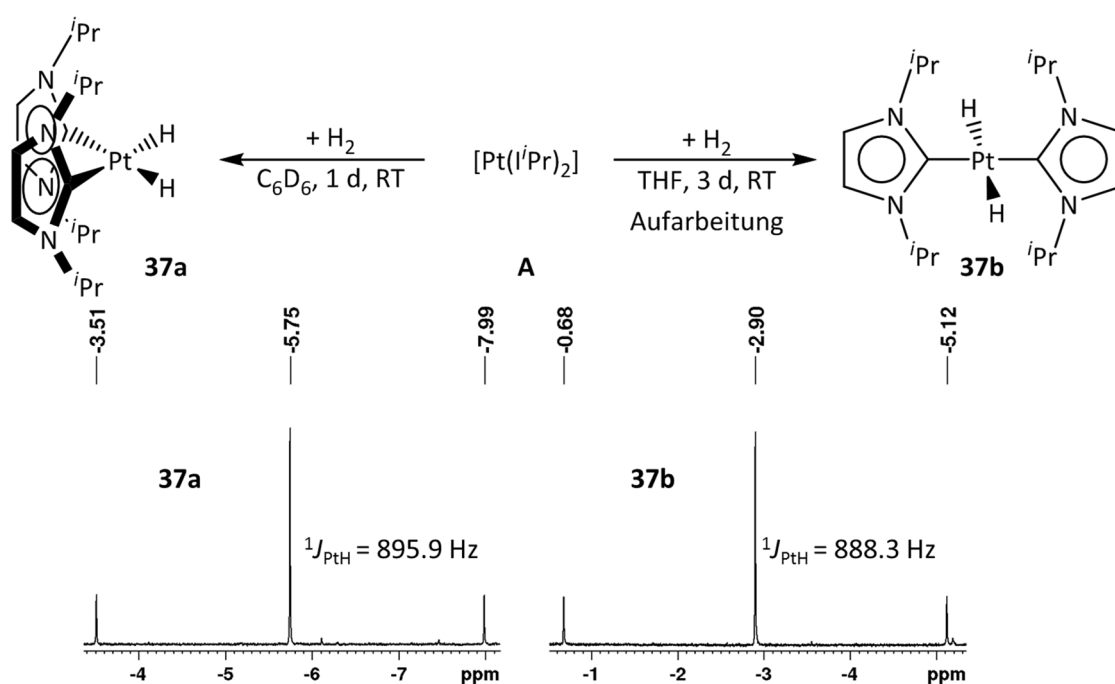


Schema 3.41: Darstellung von [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>] durch Ligandenaustausch<sup>[221]</sup> (linker Pfad) und oxidative Addition von Diwasserstoff<sup>[222]</sup> (rechter Pfad).

Mittlerweile sind einige weitere Komplexe des Typs [Pt(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>] sowohl in *trans*-<sup>[223]</sup> als auch in *cis*-Konfiguration<sup>[223a, 223c, 224]</sup> zugänglich, wobei die *cis*-Anordnung oft durch bidentate

Phosphan- oder Bipyridinliganden erzwungen wird. Die Bindungsaktivierung elementaren Wasserstoffs durch NHC-stabilisierte Platinkomplexe ist dagegen der Literatur bis *dato* noch unbekannt.

$[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2]$  **A** reagiert bei Begasung mit Diwasserstoff bei Raumtemperatur in  $\text{C}_6\text{D}_6$  quantitativ zum Dihydridokomplex *cis*- $[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2\text{H}_2]$  **37a**. Die NMR-Spektren der Verbindung zeigen einen nicht weiter aufgespaltenen Signalsatz der NHC-Liganden. Die Hydridoliganden treten bei -5.75 ppm mit einer  $^1J_{\text{PtH}}$ -Kopplung von 895.9 Hz auf (links in Schema 3.42).



Schema 3.42: Reaktion von  $[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2]$  **A** mit elementarem Wasserstoff zu  $[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2\text{H}_2]$  **37**. Je nach Reaktionsführung wurden das *cis*-Isomer **37a** (links) oder das *trans*-Isomer **37b** (rechts) erhalten. Zudem sind die Hydridresonanzen beider Isomere abgebildet.

Bei Durchführung selbiger Reaktion in einem Schlenkrohr in Tetrahydrofuran für drei Tage bei Raumtemperatur wurde nach Aufarbeitung ebenfalls ein Dihydridokomplex der Zusammensetzung *trans*- $[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2\text{H}_2]$  **37b** erhalten, dessen NMR-Spektren sich von Verbindung **37a** unterscheiden. Die Aufarbeitung erfolgte durch entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum und anschließendem Suspendieren des Rückstandes in *n*-Hexan. Zwar ist auch hier lediglich ein nicht weiter aufgespaltenes Signalsatz der *i}^i\text{Pr}-Liganden zu detektieren, die chemischen Verschiebungen unterscheiden sich jedoch deutlich von Komplex **37a**. Die Resonanz der hydridischen Wasserstoffatome ist mit -2.90 ppm ( $^1J_{\text{PtH}} = 888.3$  Hz) im*



Vergleich zu **37a** deutlich zu tiefem Feld hin verschoben, während die Kopplungskonstante zum Metallatom nur etwas kleiner ausfällt (rechts in Schema 3.42). Die selektive Synthese von *trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>] **37b** durch Reaktion von [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>] **A** mit H<sub>2</sub> in THF war jedoch nicht reproduzierbar, vielmehr wurden in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen stets Gemische des *cis*-**37a** und des *trans*-Isomers **37b** von [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>] isoliert.

Da [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>] als quadratisch-planarer Platin(II)-Komplex vorliegt, ist davon auszugehen, dass es sich bei den Verbindungen **37a** und **37b** um Stereoisomere (*cis/trans*) handelt.

Einen ersten Anhaltspunkt für die Zuordnung dieser Isomere bietet der Vergleich mit literaturbekannten Verbindungen des Typs [PtL<sub>2</sub>H<sub>2</sub>], von welchen beide Isomere charakterisiert sind. Hierfür eignen sich die von Trogler vorgestellten Komplexe des Typs [Pt(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>] (R = Me, Et).<sup>[225]</sup> Tabelle 3.5 bietet eine Übersicht über die Hydridverschiebungen sowie die <sup>1</sup>J<sub>PtH</sub>-Kopplungskontanten in diesen Verbindungen im Vergleich zu **37a** und **37b**.

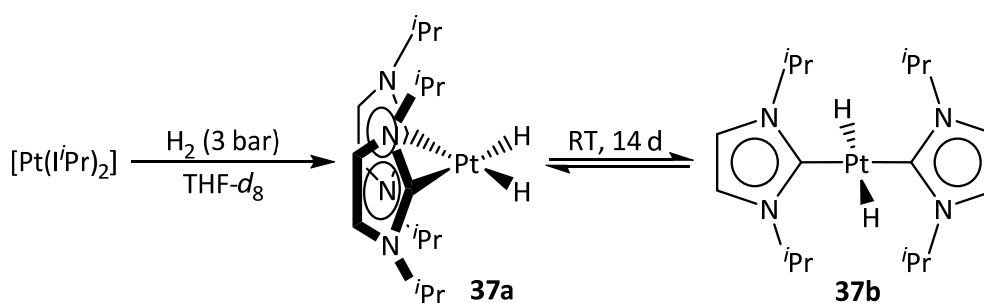
	[Pt(PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ]		[Pt(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ]		[Pt( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ]	
	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<b>37a</b>	<b>37b</b>
δ [ppm]	-3.56	-2.67	-3.81	-2.67	-5.75	-2.90
<sup>1</sup> J <sub>PtH</sub> [Hz]	1030	790	1028	807	896	888

Tabelle 3.5: Chemische Verschiebungen [ppm] und <sup>1</sup>J<sub>PtH</sub>-Kopplungskontanten der Hydridoliganden in [P(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>]<sup>[225]</sup> (R = Me, Et; Aceton-d<sub>6</sub>, -30 °C) und [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>] (**37**, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, RT).

Während die Kopplungskonstanten keine genauen Indizien liefern, könnte aufgrund der chemischen Verschiebung davon ausgegangen werden, dass es sich bei **37a** um den *cis*- und bei **37b** um den *trans*-angeordneten Vertreter handelt. Diese werden im weiteren Verlauf auch so bezeichnet.

Trogler beschreibt für die phosphanstabilierten Dihydridokomplexe ein Gleichgewicht zwischen beiden Isomeren, in welchem in polaren Lösemitteln die *cis*-Verbindung dominiert. Wie schon beschrieben reagiert [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>] **A** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> innerhalb einiger Stunden quantitativ zu *cis*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>] **37a**. Nach einer Woche werden in der Reaktionslösung jedoch auch Spuren der *trans*-Verbindung **37b** detektiert. Da bei Durchführung des Experimentes im Schlenkrohr dagegen ausschließlich *trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>] **37b** isoliert wurde, war es naheliegend, dass die *cis/trans*-Umlagerung entweder durch die geänderten Reaktionsbedingungen oder durch die

durchgeführten Aufarbeitungs- und Aufreinigungsschritte merklich beschleunigt wird. Um dies zu überprüfen wurde in einem Young<sup>®</sup>-NMR-Rohr eine Lösung von  $[\text{Pt}(\text{iPr})_2]$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  mit Wasserstoff begast. Nach vollendeter Reaktion wurde Lösung entgast und die Wasserstoffatmosphäre durch Argon ersetzt, was den ersten Schritt der Aufarbeitung simuliert. Auch unter Argon findet jedoch keine merkliche Beschleunigung der Umlagerung statt. Anschließend wurde das Lösemittel komplett im Vakuum entfernt und der Rückstand getrocknet. *Cis*- $[\text{Pt}(\text{iPr})_2\text{H}_2]$  **37a** zeigte sich aber unter diesen Bedingungen ebenfalls inert.



Schema 3.43: Reaktion von  $[\text{Pt}(\text{iPr})_2]$  mit  $\text{H}_2$  zu *cis*- $[\text{Pt}(\text{iPr})_2\text{H}_2]$  **37a**, welches im Gleichgewicht mit dem *trans*-Isomer **37b** steht.

Trogler beschreibt in einer weiterführenden Arbeit die Koordination und Dissoziation von Lösemittelmolekülen und Phosphanliganden als maßgebend für Umlagerungs- und Abbauprozesse an Komplexen des Typs  $[\text{Pt}(\text{PR}_3)_2\text{H}_2]$ .<sup>[223e]</sup> Um den Einfluss des Lösemittels auf die Umlagerung von **37a** zu **37b** zu untersuchen, wurde oben beschriebene Reaktion analog in  $\text{THF-d}_8$  durchgeführt (Schema 3.43). Drei Tage nach Beginn der Umsetzung beinhaltet das Reaktionsgemisch neben überschüssigem Wasserstoff ausschließlich das *cis*-Isomer **37a**. Abb. 3.58 zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Gemisches nach zwei Wochen. Wie der Integration der Signale zu entnehmen, ist liegen **37a** und **37b** im Verhältnis von eins zu 0.68 vor (Integralverhältnis der Hydridresonanzen). Der Vergleich mit Schema 3.42 macht die schon für die Edukte  $[\text{Pt}(\text{iPr})_2]$  **A** und  $[\text{Pd}(\text{iPr})_2]$  **B** beschriebene starke Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Polarität des Lösemittels deutlich.

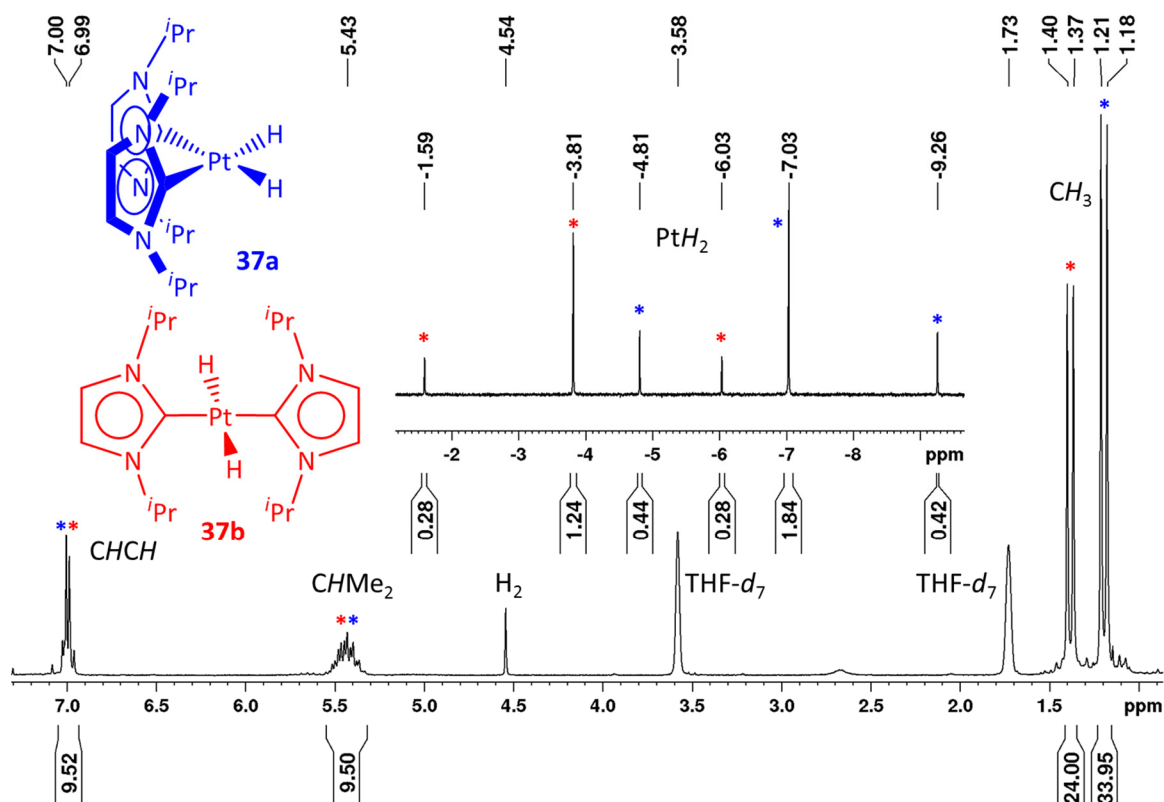


Abb. 3.58:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eines Gemisches aus *cis*-[Pt(*i*Pr) $_2$ H $_2$ ] **37a** und *trans*-[Pt(*i*Pr) $_2$ H $_2$ ] **37b** in THF- $d_8$ .

Dreißig Tage nach Reaktionsbeginn beträgt das Verhältnis von **37a** zu **37b** 1/0.75, nach sechzig Tagen 1/0.79. Zersetzungsprodukte sind auch nach diesem langen Zeitraum nicht zu detektieren. Aufgrund der überaus niedrigen Geschwindigkeitskonstante kann nicht sicher ermittelt werden, ob es sich um eine irreversible Umlagerungsreaktion handelt oder ob das Verhältnis sehr langsam zu einem Gleichgewichtszustand konvergiert.

Zur genaueren NMR-spektroskopischen Charakterisierung, speziell der *cis*-konfigurierten Verbindung, wurde ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Gemisches bei  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  aufgenommen. Eigentlich wären für den  $\text{C}_{2v}$ -symmetrischen Komplex **37a** zwei Signale der Methylgruppen zu erwarten. Im Gegensatz zu dem strukturanalogen Komplex *cis*-[Pt(*i*Pr) $_2$ Cl $_2$ ] **31a** ist hier aber eine schnelle Rotation der *iso*-Propyleinheiten um die C–N-Bindungsachsen möglich, sodass lediglich das Mittel beider Signale beobachtet wird. Durch Absenken der Temperatur sollte, wie schon im vorangehenden Kapitel beschrieben, dieser Rotationsprozess verlangsamt werden und so die eindeutige spektroskopische Zuordnung beider Isomere ermöglichen. Auch bei der tiefsten, aus messtechnischen Gründen zugänglichen, Temperatur von  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  ist jedoch keine weitere Aufspaltung der Methylresonanzen zu beobachten.

Auch die Isotopenmarkierung mit Deuteriumhydrid ermöglichte keine Zuordnung der Isomere. Neben dem H–D-Aktivierungsprodukt  $[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2\text{HD}]$  wurden auch Isotopomere  $[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2\text{H}_2]$  und  $[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2\text{D}_2]$  NMR-spektroskopisch detektiert. Daraus ist zu schließen, dass es zu Austauschprozessen zwischen den Hydrido- und Deuteridoliganden kommt. Somit wäre auch ein intermolekularer Mechanismus für die Isomerisierung von  $[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2\text{H}_2]$  **37** denkbar. Die relative Stabilität der beiden Isomere ist nicht eindeutig vorhersagbar, da hier sterische und elektronische Faktoren konkurrieren. Aus sterischer Sicht sollte eine *trans*-Anordnung der NHC-Liganden wie sie in Komplex **37b** beobachtet wird begünstigt sein, die elektronischen Verhältnisse sprechen aber für die *cis*-Konfiguration, unabhängig davon welcher der beiden Ligandentypen den stärkeren *trans*-Einfluss ausübt. Die Ergebnisse der theoretischen Untersuchungen sagen eine Stabilisierung des *trans*-Isomers um  $23.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  voraus (unten in Abb. 3.59, def2-TZVPP/BP86, RIDFT). Die H–H-Bindungsaktivierung an Diwasserstoff durch  $[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2]$  **A** zu *cis*- $[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2\text{H}_2]$  verläuft dabei mit  $2.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  gar leicht endotherm.

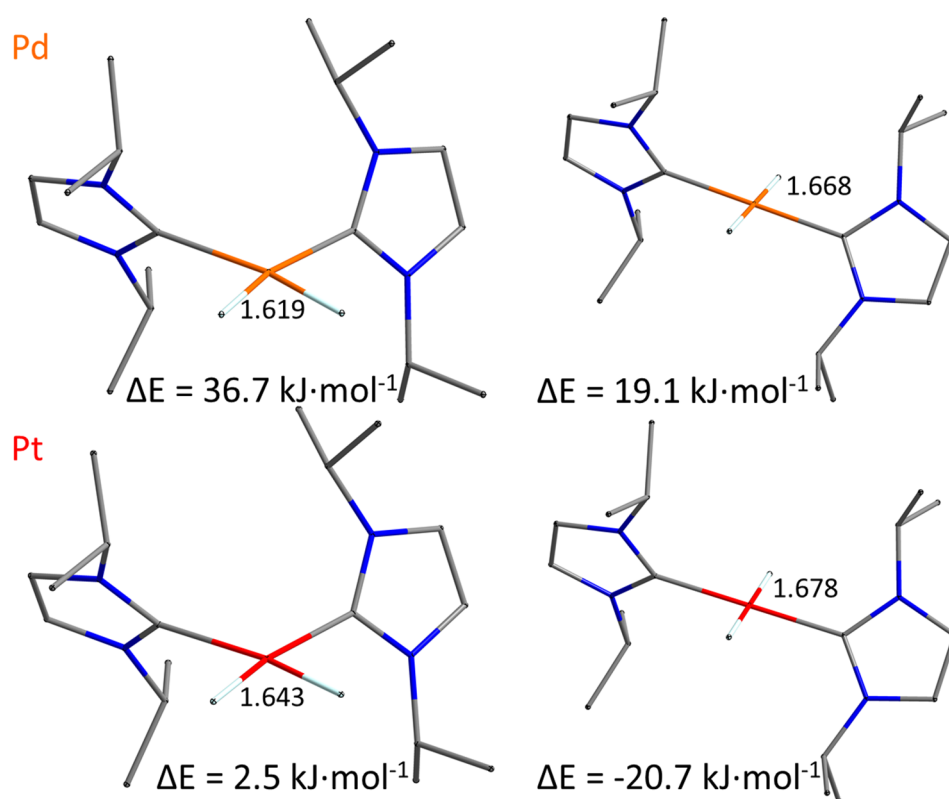
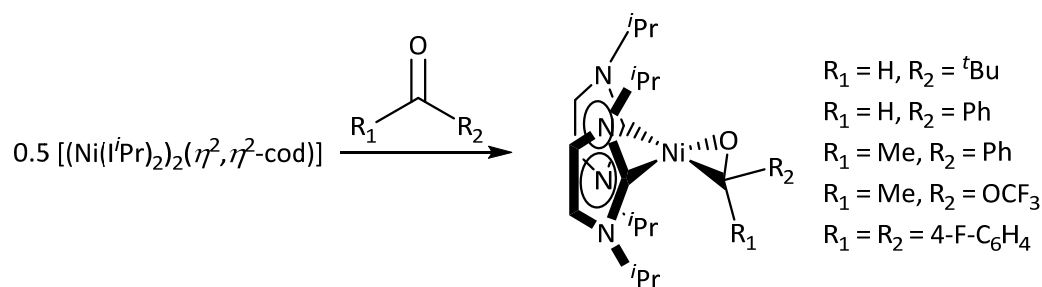


Abb. 3.59: Optimierte Strukturen von Komplexen des Typs  $[\text{M}(\text{i}^i\text{Pr})_2\text{H}_2]$  ( $M = \text{Pd}, \text{Pt}$ ) mit ausgewählten Bindungslängen [Å]. Die angegebenen Energiedifferenzen ( $\Delta E$ ) beziehen sich auf die entsprechenden Komplexe des Typs  $[\text{M}(\text{i}^i\text{Pr})_2]$  und  $\text{H}_2$  (def2-TZVPP/BP86, RIDFT).

[Pd(*i*Pr)<sub>2</sub>] **B** reagiert auch bei erhöhter Temperatur nicht mit elementarem Wasserstoff. Lee beobachtet dagegen am ähnlichen System [Pd(IME)<sub>2</sub>] bei 60 °C nach zwei Tagen teilweise Zersetzung unter Bildung elementaren Palladiums, jedoch ebenfalls keine Dihydrido-komplexe.<sup>[161]</sup> Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit den berechneten endothermen Bildungsenergien der entsprechenden Dihydridokomplexe des Typs [Pd(*i*Pr)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>] (oben in Abb. 3.59).

### Reaktivität gegenüber organischen Carbonylverbindungen

[(Ni(*i*Pr)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-cod)] bildet mit zahlreichen organischen Carbonylverbindungen stabile Komplexe unter Koordination der Carbonylfunktion an ein {Ni(*i*Pr)<sub>2</sub>}-Fragment.<sup>[199]</sup> Bei [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>] **A** ist jedoch im Gegensatz zum Nickel bereits die Stabilität der Olefin- und Alkinaddukte stark abhängig vom jeweiligen Substrat.

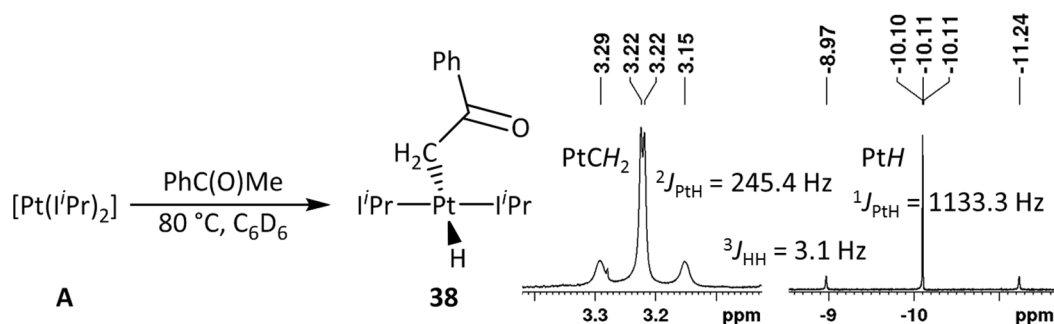


Schema 3.44: Addition von organischen Carbonylverbindungen an {Ni(*i*Pr)<sub>2</sub>} zu Komplexen des Typs [(Ni(*i*Pr)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-R<sub>1</sub>C(O)R<sub>2</sub>)].<sup>[199]</sup>

[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>] reagiert mit Acetophenon nicht unter Addition der Carbonylfunktion sondern es erfolgt Insertion des Platinatoms in eine C–H-Bindung der Methylgruppe zu *trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>C(O)Ph)H] **38** (Schema 3.45). Die Reaktion läuft bei erhöhten Temperaturen in Gegenwart eines Überschusses an Acetophenon quantitativ ab. Die Koordination der Carbonylfunktion an das Metallatom wurde dagegen nicht beobachtet.

Wie aus den in Schema 3.45 gezeigten Resonanzen zu entnehmen, ist für das hydridische Wasserstoffatom und die metallgebundene Methylenfunktion neben der jeweiligen Kopplung zum Platinatom auch die Kopplung dieser Einheiten untereinander aufgelöst. Die <sup>1</sup>J<sub>PtH</sub>-Kopplungskonstante des hydridischen Wasserstoffatoms ist dabei mit 1133.3 Hz außergewöhnlich groß. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum sind zahlreiche Platin–Kohlenstoff-Kopplungen

aufgelöst, darunter auch die  $^1J_{\text{PtC}}$ -Kopplung der Carbenkohlenstoffatome (1036.7 Hz) zum Metallatom.



Schema 3.45: C–H-Bindungsaktivierung an Acetophenon durch  $[\text{Pt}(\text{iPr})_2]$  **A** zu  $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{iPr})_2(\text{H}_2\text{CC}(\text{O})\text{Ph})\text{H}]$  **38** und charakteristische  $^1\text{H-NMR}$ -Resonanzen.

Die Resonanz des Carbonylkohlenstoffatoms ist bei 200.0 ppm mit einer  $^{195}\text{Pt}$ -Kopplung von 38.6 Hz zu detektieren. Bei nahezu allen anderen in dieser Arbeit vorgestellten NHC-stabilisierten Platinverbindungen sind die Platinsatelliten dieses Signals nicht zu detektieren. Dies liegt in dem Zusammenspiel dessen niedriger intrinsischer Signalintensität und der Signalverbreiterung durch die Anisotropie der chemischen Verschiebung.<sup>[226]</sup> Die Intensitäten der Resonanzen von Carbenkohlenstoffatomen in NHCs sind üblicherweise sehr niedrig, da es sich um quartäre Kohlenstoffatome mit zwei benachbarten Quadrupol-Heterokernen ( $^{14}\text{N}$ ) handelt. Sie können also oft nur durch hochfrequente Spektrometer detektiert werden. Der Kern  $^{195}\text{Pt}$  weist eine hohe Anisotropie seiner chemischen Verschiebung auf und induziert so eine schnelle Relaxation benachbarter Kerne, was zu einer Verbreiterung der  $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten führt.<sup>[227]</sup> Die Relaxation durch Anisotropie der chemischen Verschiebung („*chemical shift anisotropy*“, CSA) ist proportional zum Quadrat des äußeren Magnetfeldes  $B_0$  und somit bei hochfrequenten Spektrometern wesentlich stärker ausgeprägt.<sup>[228]</sup>

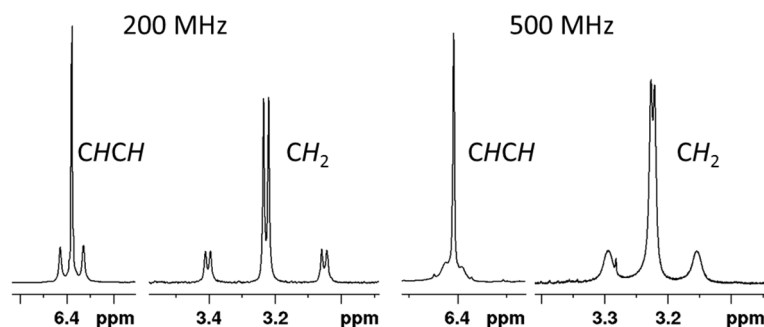


Abb. 3.60:  $^1\text{H}$ -NMR-Resonanzen der Rückgratprotonen und Methyleneinheit in *trans*- $[\text{Pt}(\text{iPr})_2(\text{H}_2\text{CC}(\text{O})\text{Ph})\text{H}]$  **38** aufgenommen bei 200 MHz (links) und 500 MHz (rechts).

Abb. 3.60 zeigt die  $^1\text{H}$ -NMR Signale der Rückgratprotonen und der Methyleneinheit in *trans*- $[\text{Pt}(\text{iPr})_2(\text{H}_2\text{CC}(\text{O})\text{Ph})\text{H}]$  **38** bei 200 MHz (links) und 500 MHz (rechts). Die  $^{195}\text{Pt}$ Platinsatelliten sind im Spektrum bei 500 MHz deutlich verbreitert und im Signal der Rückgratprotonen nur noch als Schultern zu erkennen.

Die Reaktion von  $[\text{Pt}(\text{iPr})_2]$  **A** mit Acetophenon verläuft bei höheren Temperaturen zwar quantitativ, *trans*- $[\text{Pt}(\text{iPr})_2(\text{H}_2\text{CC}(\text{O})\text{Ph})\text{H}]$  **38** ist jedoch in Lösung nicht stabil und zerfällt langsam wieder in die Edukte. Abb. 3.61 illustriert diesen Zerfall anhand einer Lösung der isolierten Verbindung **38** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

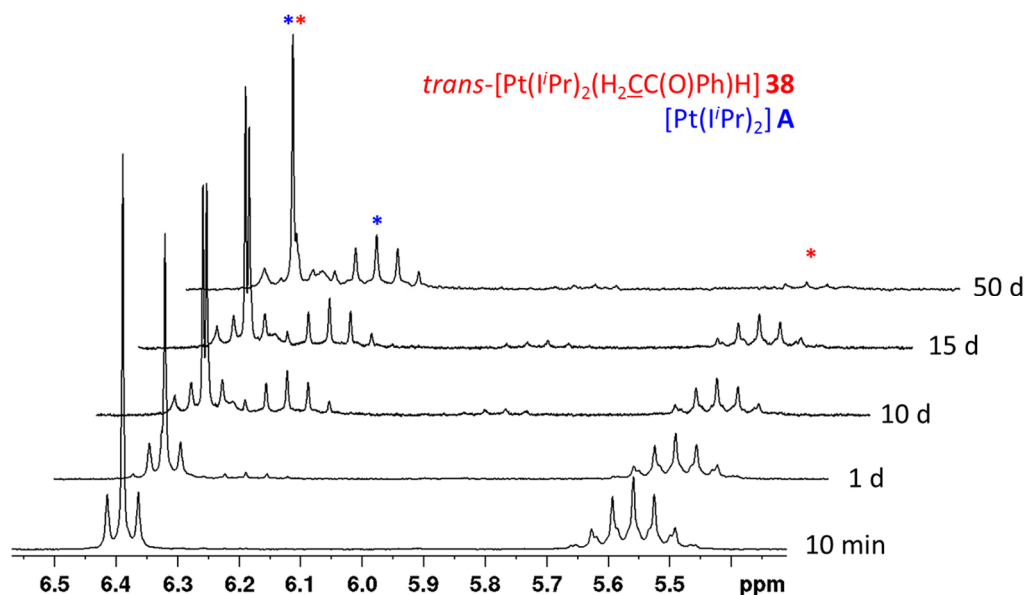


Abb. 3.61: Zerfall von *trans*- $[\text{Pt}(\text{iPr})_2(\text{H}_2\text{CC}(\text{O})\text{Ph})\text{H}]$  **38** (rot) zu  $[\text{Pt}(\text{iPr})_2]$  **A** (blau) und Acetophenon in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei Raumtemperatur.

Anfänglich ist lediglich das C–H-Bindungsaktivierungsprodukt **38** zu detektieren. Innerhalb mehrerer Wochen reichern sich  $[\text{Pt}(\text{iPr})_2]$  **A** und freies Acetophenon in der Lösung sukzessive

an. Hinweise für die Koordination über die Carbonylfunktion oder einen *cis*-konfigurierter Komplex sind nicht gegeben.

Wie eben beschrieben, unterscheidet sich die Reaktivität von  $[\text{Pt}(\text{iPr})_2]$  **A** gegenüber Acetophenon deutlich von den für  $[(\text{Ni}(\text{iPr})_2)_2(\eta^2, \eta^2\text{-cod})]$  erhaltenen Ergebnissen. In Nickelkomplexen scheint die  $\eta^2$ -Koordination begünstigt zu sein, während  $[\text{Pt}(\text{iPr})_2]$  zur C–H-Bindungsaktivierung an der  $\alpha$ -ständigen Methylgruppe neigt. Diesen Trend spiegeln auch die Ergebnisse der theoretischen Untersuchungen wieder (Abb. 3.62). Der Metallacyclopropan-komplex  $[\text{Ni}(\text{iPr})_2(\eta^2\text{-MeC}(\underline{\text{O}})\text{Ph})]$  ist deutlich stabiler als die entsprechenden C–H-Bindungsaktivierungsprodukte. Für das Platin dagegen ist dessen Bildung deutlich endotherm, während Verbindung **38** eine leicht negative Bildungsenergie aufweist. Die C–H-Bindungsaktivierung zu einem *cis*-angeordneten Komplex ist zu stark benachteiligt, sodass diese Verbindung höchstens als kurzlebiges Intermediat vorkommt und experimentell nicht beobachtet wurde.

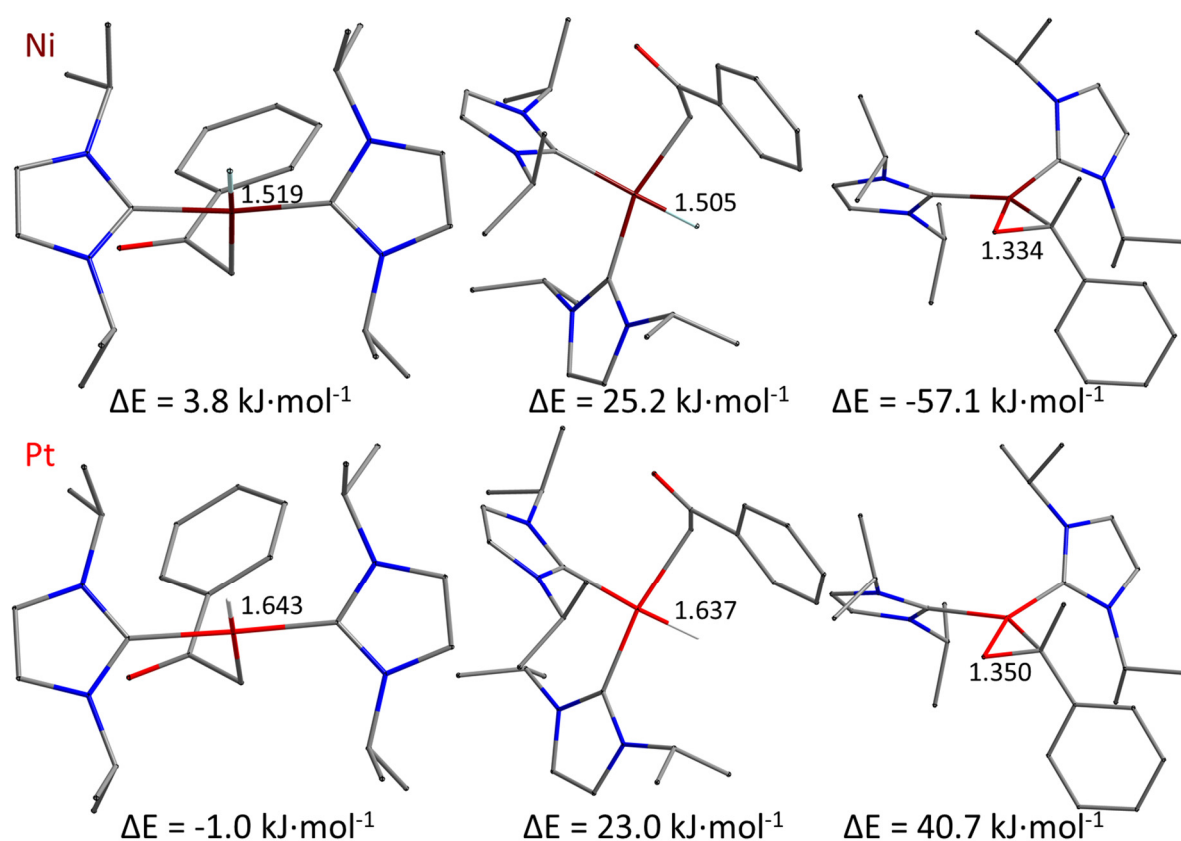
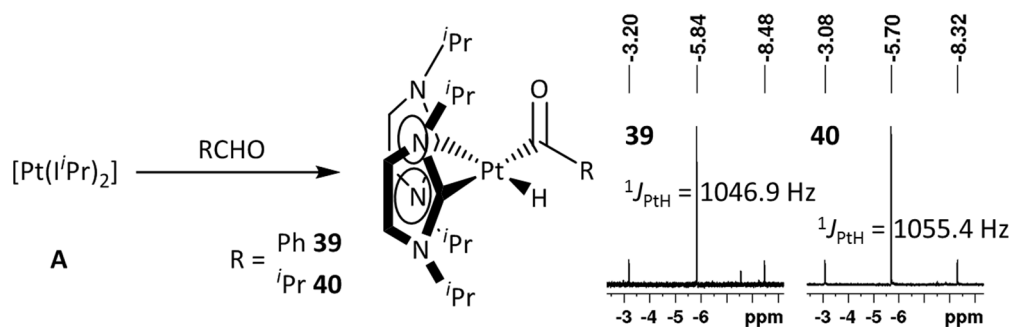


Abb. 3.62: Optimierte Strukturen von Komplexen des Typs  $[\text{M}(\text{iPr})_2(\text{H}_2\text{C}(\underline{\text{O}})\text{Ph})\text{H}]$  und  $[\text{M}(\text{iPr})_2(\eta^2\text{-MeC}(\underline{\text{O}})\text{Ph})]$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pt}$ ) mit ausgewählten Bindungslängen [Å]. Die angegebenen Energiedifferenzen ( $\Delta E$ ) beziehen sich auf die entsprechenden Komplexe des Typs  $[\text{M}(\text{iPr})_2]$  und Acetophenon (def2-TZVPP/BP86, RIDFT).



Neben C–H-Einheiten in  $\alpha$ -Position ist  $[\text{Pt}(\text{iPr})_2]$  **A** auch in der Lage aldehydische C–H-Funktionen quantitativ zu aktivieren. Die Reaktionen mit Benzaldehyd und *iso*-Butyraldehyd (*iso*-Butanal) ergeben bereits bei Raumtemperatur innerhalb kurzer Zeit die entsprechenden C–H-Aktivierungsprodukte *cis*- $[\text{Pt}(\text{iPr})_2(\underline{\text{C}}(\text{O})\text{Ph})\text{H}]$  **39** und *cis*- $[\text{Pt}(\text{iPr})_2(\underline{\text{C}}(\text{O})\text{iPr})\text{H}]$  **40**. Bemerkenswert ist hierbei, dass beide Verbindungen eine *cis*-Konfiguration der NHC-Liganden zeigen.

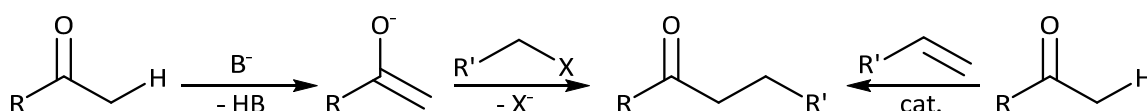


Schema 3.46: C–H-Aktivierung an Aldehyden durch  $[\text{Pt}(\text{iPr})_2]$  **A** zu Komplexen des Typs *cis*- $[\text{Pt}(\text{iPr})_2(\underline{\text{C}}(\text{O})\text{R})\text{H}]$  ( $\text{R} = \text{Ph}$  **39**,  $\text{iPr}$  **40**) und Resonanzen der platingebundenen Wasserstoffatome.

Die Verbindungen zeigen die typische Signalaufspaltung für  $\text{C}_s$ -symmetrische Komplexe des Typs  $[\text{Pt}(\text{iPr})_2\text{XY}]$  mit je zwei Resonanzen der Methin- und Rückgratprotonen. Für die Methylgruppen ist in *cis*- $[\text{Pt}(\text{iPr})_2(\underline{\text{C}}(\text{O})\text{Ph})\text{H}]$  **39** ein scharfes Dublett zu detektieren, dessen Integral zwölf Protonen entspricht. Die übrigen vier Methyleinheiten liefern ein sehr stark verbreitertes Signal, in welchem keine Kopplung mehr aufgelöst ist. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum werden die Carbenkohlenstoffatome bei 181.3 beziehungsweise 181.4 ppm und das Carbonylkohlenstoffatom bei 178.6 ppm detektiert.

Bei beiden Reaktionen werden parallel in geringen Mengen einige Nebenprodukte gebildet, welche unter anderem Hydridresonanzen im Bereich von -20 ppm aufweisen. Zusätzlich entsteht durch die Umsetzung mit *iso*-Butyraldehyd in erheblichem Ausmaß ein weiteres Nebenprodukt, dessen Resonanz des platingebundenen Wasserstoffatoms bei -21.77 ppm eine außergewöhnlich große  $^1J_{\text{PtH}}$ -Kopplung von 1419.3 Hz zeigt. Die vollständige NMR-spektroskopische Charakterisierung dieser Verbindung und von *cis*- $[\text{Pt}(\text{iPr})_2(\underline{\text{C}}(\text{O})\text{iPr})\text{H}]$  **40** war aufgrund von Signalverbreiterungen und Überlagerungen nicht möglich.

Die C–C-Bindungsknüpfung an Carbonylverbindungen stellt eine der fundamentalen Reaktionen der organischen Chemie dar. In der klassischen Synthese werden hierzu die Carbonylverbindungen in  $\alpha$ -Position durch eine Base deprotoniert und mit Organohalogeniden oder anderen elektrophilen Kohlenstoffatomen umgesetzt (linker Pfad in Schema 3.47).<sup>[120]</sup>



Schema 3.47: Klassische (links) und katalytische (rechts) C–C-Bindungsknüpfung an organischen Carbonylverbindungen.

Der Nachteil an dieser Synthese ist, dass stöchiometrische Mengen an Base und Halogenverbindungen eingesetzt werden müssen und aufgrund der starken Basen ( $pK_s > 25$ ) die Toleranz funktioneller Gruppen eher gering ausfällt. Eine wesentlich mildere und atomökonomischere Alternative bietet die übergangsmetallkatalysierte C–H-Addition an ein Olefin (rechter Pfad in Schema 3.47). Um eine solche Kupplung katalytisch zu ermöglichen muss eine der C–H-Bindungen in  $\alpha$ -Position zu Carbonylfunktion oxidativ an das Metallatom des Katalysators addieren.

Für stöchiometrische  $\alpha$ -C–H-Bindungsaktivierungsreaktion an Ketonen existieren in der Literatur nur wenige Beispiele,<sup>[229]</sup> da sie meist von Konkurrenzreaktionen dominiert werden. Bei arylsubstituierten Ketonen ist üblicherweise die Insertion des Metallatoms in eine *ortho*-C–H-Einheit zu beobachten, da solche Komplexe durch die Koordination des Carbonylsauerstoffatoms an das Metallatom stabilisiert werden.<sup>[230]</sup> Bei der  $\alpha$ -C–H-Bindungsaktivierung ist diese unterstützende Wechselwirkung aufgrund der großen Ringspannung nur schwer möglich.

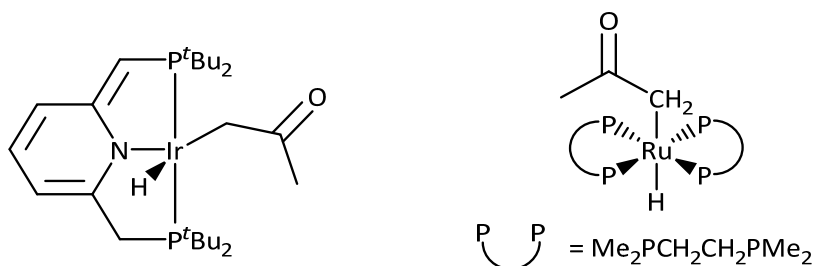


Abb. 3.63: Beispiele für C–H-Bindungsaktivierungen an Aceton durch einen Iridium<sup>[229b]</sup> und einen Rutheniumkomplex<sup>[229a]</sup> sowie die  $\eta^2$ -Koordination an  $\{Ni(I'Pr)_2\}$ .<sup>[199]</sup>

### Reaktivität gegenüber Boranen und Diboranen

Die Isolierung von Übergangsmetall-Borylkomplexen steht seit längerem im Fokus zahlreicher Untersuchungen, da solche Komplexe oft als Schlüsselintermediate zahlreicher katalytischer Prozesse borhaltiger Verbindungen, wie Hydroborierungen<sup>[231]</sup> oder Diborierungen<sup>[232]</sup> fungieren.<sup>[231b, 233]</sup> Die Stabilität der Metall–Bor-Bindungen nimmt von den 3d- zu den 5d-Metallen zu, weshalb vor allem für die Edelmetalle eine Vielzahl von Borylverbindungen bekannt ist. Innerhalb der Gruppe 10 beispielsweise steht ein einziger strukturell charakterisierter Borylkomplex des Nickels (links in Abb. 3.64)<sup>[234]</sup> einem gut untersuchten Themengebiet für das Platin gegenüber.<sup>[235]</sup>

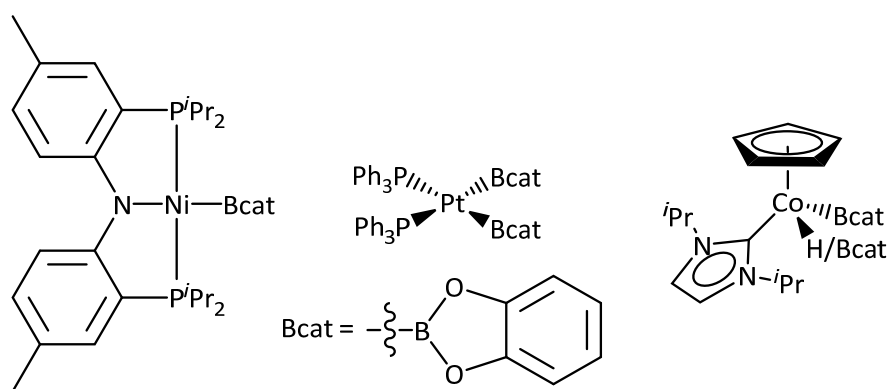
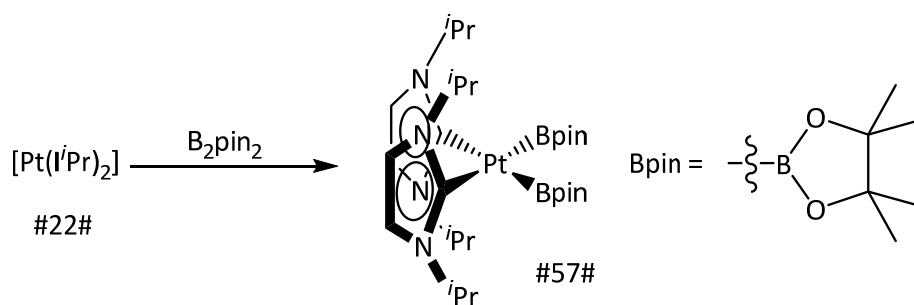


Abb. 3.64: Borylkomplexe des Nickels,<sup>[234a]</sup> Platins<sup>[235c]</sup> und Kobalts.<sup>[236]</sup>

In vorangehenden Untersuchungen im eigenen Arbeitskreis konnten NHC-stabilisierte Halbsandwichverbindungen des Kobalts die B–B-Bindungen in Diboranen sowie die B–H-Bindungen in Boranen aktiviert und stabile Komplexe isoliert werden (rechts in Abb. 3.64).<sup>[236]</sup>

[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>] **A** reagiert mit dem Diboran Bispinakatodiboran (B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub>) unter Insertion in die Bor–Bor-Bindung. Dabei entsteht bereits bei Raumtemperatur quantitativ die entsprechenden B–B-Bindungsaktivierungsprodukte [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(Bpin)<sub>2</sub>] **41** ausschließlich in *cis*-Konfiguration.



Schema 3.48: B–B-Bindungsaktivierung an den Diboran  $B_2pin_2$  durch  $[Pt(iPr)_2]$  **A** zu  $cis-[Pt(iPr)_2(Bpin)_2]$  **41**.

Die *cis*-Anordnung der beiden Ligandentypen rührt wahrscheinlich aus der elektronischen Struktur der Borylsubstituenten. Da für NHC- und Borylliganden ähnliche sterische Voraussetzungen vorhersagbar sind, dominieren elektronische Faktoren. Diese bevorzugen wie schon mehrfach angesprochen die Bildung *cis*-konfigurierter Komplexe. Boryle sind wie NHCs starke  $\sigma$ -Donoren, ermöglichen aber im Gegensatz dazu auch eine starke  $\pi$ -Rückbindung in das unbesetzte  $p_z$ -Orbital am Boratom.<sup>[237]</sup> In einer *trans*-Anordnung zweier Borylliganden konkurrieren diese um ein besetztes  $d$ -Orbital des Metallatoms. In *cis*-konfigurierten Komplexen können für die Rückbindung verschiedene  $d$ -Orbitale herangezogen werden, was diese Anordnung bevorzugt. Die NMR-Spektren von **41** zeigen die typische Aufspaltung  $C_{2v}$ -symmetrischer Komplexe (Abb. 3.65). An den tieffeldverschobenen Flanken der vergrößert dargestellten Signale der Rückgrat- und Methinprotonen sowie der Methyleinheiten der Pinakolsubstituenten sind die Resonanzen des Isotopomers  $cis-[Pt(iPr)_2(^{10}Bpin)(^{11}Bpin)]$  als Schultern zu erkennen. Im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum liefert die Verbindung ein Signal bei 45.8 ppm.

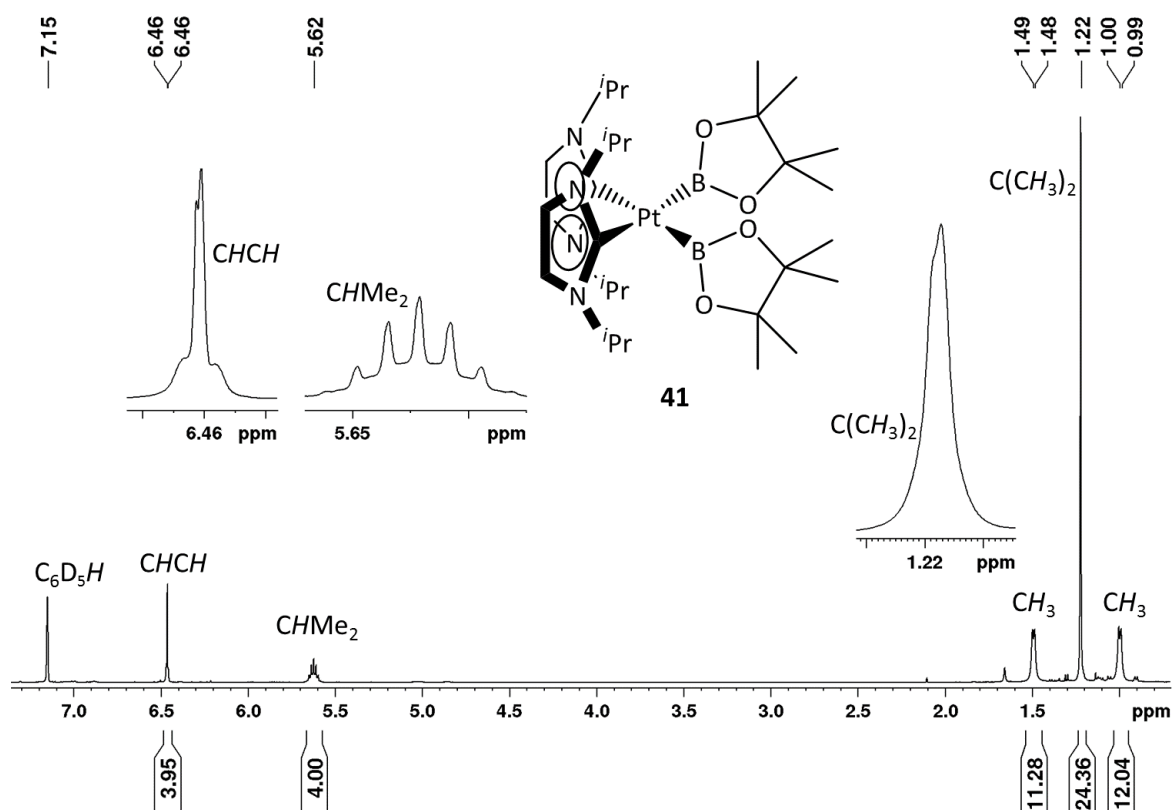


Abb. 3.65: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von *cis*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(Bpin)<sub>2</sub>] **41** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

Braunschweig und Mitarbeiter zeigten, dass *cis*-konfigurierte Bisborylkomplexe wichtige Zwischenstufen in der katalytischen Dehydrokupplung von Boranen darstellen. Darüber hinaus stellten sie fest, dass die abschließende Eliminierung des Diborans aus *trans*-angeordneten Komplexen nicht möglich ist und die Stereoisomerie über die Ligandenwahl gesteuert werden kann.<sup>[57f]</sup> Die Reaktion von [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>] **A** reagiert mit dem Diboran Biscatecholodiboran (B<sub>2</sub>cat<sub>2</sub>) verläuft analog ist jedoch wesentlich unselektiver, weshalb sie nicht in diese Arbeit integriert wurde.

Analog zur B–B-Bindungsaktivierung an Diboranen spaltet [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>] **A** auch die Bor–Wasserstoff-Bindung in Pinacolboran. Das B–H-Bindungsaktivierungsprodukt [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(Bpin)H] **42** entsteht wiederum ausschließlich in *cis*-Anordnung und ist damit der einzige bisher bekannte *cis*-Hyrido-Borylkomplex der Gruppe 10 Metalle in dieser stereochemischen Konfiguration (Abb. 3.66). Ein ähnliche durch Phosphanliganden stabilisierte Verbindung konnte nur unterhalb von -60 °C NMR-spektroskopisch detektiert werden.<sup>[57f]</sup>

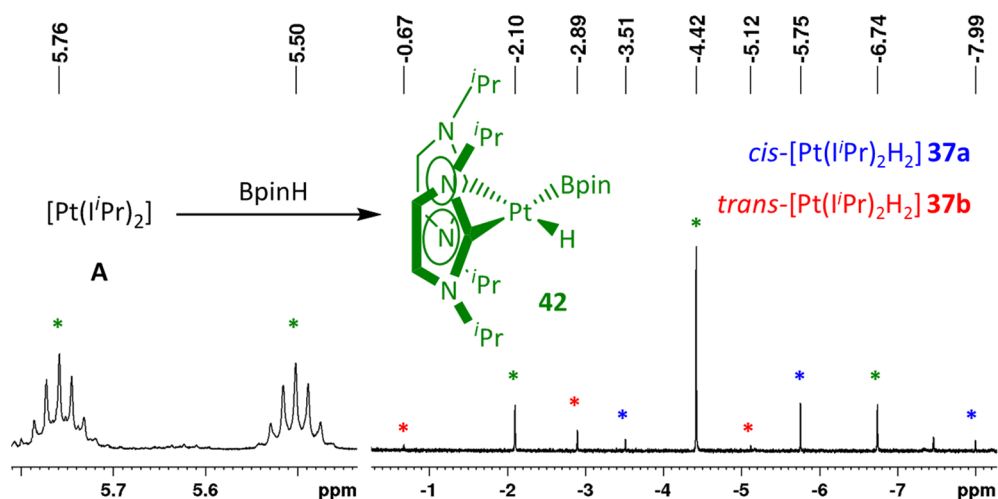


Abb. 3.66: Ausgewählte Signale von *cis*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(Bpin)H] **42** im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum. Parallel entstehen noch die Dihydridokomplexe **37a** und **37b**.

Aus Abb. 3.66 ist die typische Aufspaltung C<sub>s</sub>-symmetrischer Komplexe in zwei Septetts der Methineinheiten zu entnehmen. Anhand der Hydridresonanzen wird deutlich, dass neben Verbindung **42** durch Dismutierungsreaktionen auch die Dihydridokomplexe **37a** und **37b** entstehen. *Trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>] **37b** reichert sich mit der Zeit in der Reaktionsmischung an, weshalb davon auszugehen ist, dass *cis*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(Bpin)H] **42** erst zur *cis*-Dihydridoverbindung abgebaut wird und anschließend die bereits beschriebene *cis/trans*-Isomerisierung erfolgt. Der Bisborylkomplex *cis*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(Bpin)<sub>2</sub>] **41** wurde dagegen nicht detektiert, es handelt sich also bei der Zersetzung von Verbindung **42** nicht um eine klassische Dismutierung.

Mit Catecholboran dagegen findet keine definierte Reaktion statt. Zwar kann der Hydrido-Borylkomplex anhand des Signals des platingebundenen Wasserstoffatoms bei -4.55 ppm (<sup>1</sup>J<sub>PtH</sub> = 913.2 Hz) identifiziert werden, jedoch liegt dieser neben zahlreichen anderen Verbindungen in der Reaktionsmischung vor, die nicht eindeutig identifiziert werden konnten. Bei Untersuchungen das Verhalten der Borylliganden bei diesen Abbaureaktionen zu klären, konnten durch Einkristallstrukturanalysen einige ionische Verbindungen identifiziert werden, von welchen drei Vertreter in Abb. 3.67 dargestellt sind. Die Qualität der erhaltenen Datensätze lässt jedoch eine genaue Diskussion der strukturellen Parameter nicht zu, die Abbildungen dienen lediglich der Veranschaulichung.

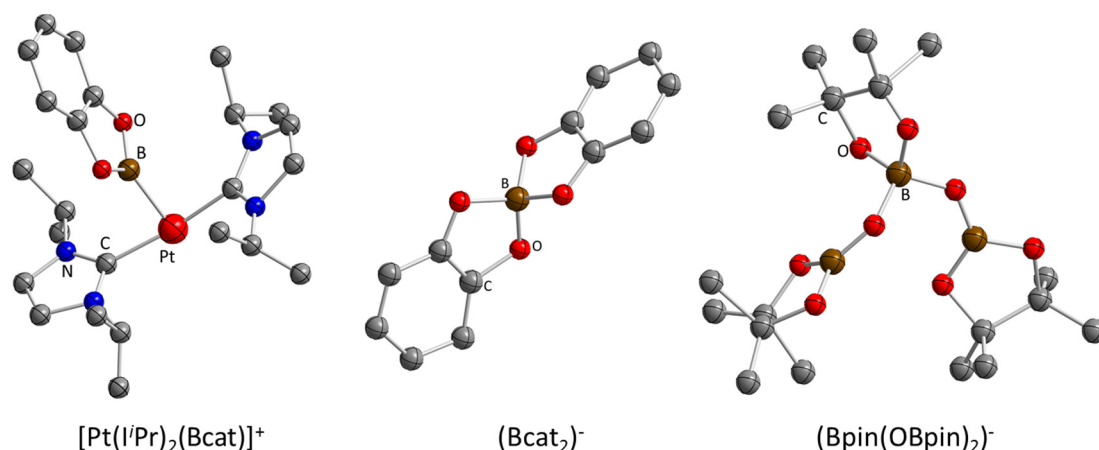
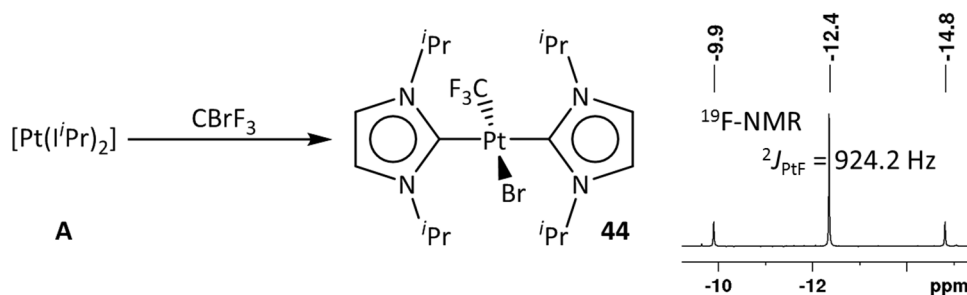


Abb. 3.67: Ionische Strukturen aus den Umsetzungen von  $[\text{Pt}(\text{iPr})_2]$  **A** mit Boranen.

Im Gegensatz zur Reaktivität mit alkoholatstabilisierten Boranen reagieren  $[\text{Pt}(\text{iPr})_2]$  **A** und  $[\text{Pd}(\text{iPr})_2]$  **B** mit Mesitylboran ( $\text{MesBH}_2$ ) nicht unter Insertion in eine B–H-Bindung. Stattdessen erfolgt die Abspaltung der NHC-Liganden, welche mit dem Boran das Lewisäure/Lewisbase-Addukt  $\text{iPr-BMesH}_2$  **43** bilden. Diese Verbindung wurde in vorangehenden Arbeiten im eigenen Arbeitskreis bereits durch direkte Umsetzung des freien Carbens mit Mesitylboran dargestellt.<sup>[238]</sup> Zudem färben sich die Reaktionslösungen schwarzbraun, was auf die Bildung elementaren Metalls hindeutet.

### Reaktivität gegenüber fluorierten Halogenalkanen

In den vorangehenden Abschnitten wurde gezeigt, dass  $[\text{Pt}(\text{iPr})_2]$  **A** befähigt ist C–Cl-Bindungen des Dichlormethans oxidativ zu addieren. Bei der Reaktion mit Bromtrifluormethan inseriert  $[\text{Pt}(\text{iPr})_2]$  selektiv in die C–Br-Bindung, die Kohlenstoff–Fluor-Bindungen werden dagegen nicht angegriffen (Schema 3.49).



Schema 3.49: C–Br-Bindungsaktivierung an Bromtrifluormethan durch  $[\text{Pt}(\text{iPr})_2]$  **A** zu  $[\text{Pt}(\text{iPr})_2(\text{CF}_3)\text{Br}]$  **44**.

Die NMR-Spektren von *trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)Br] **44** zeigen das erwartete Aufspaltungsmuster und bestätigen so die *trans*-Anordnung der NHC-Liganden. Im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum ist in der Resonanz der Trifluormethyleinheit bei -12.4 ppm die <sup>195</sup>Platinkopplung mit 924.2 Hz aufgelöst. Aus einer Lösung der Verbindung in Benzol konnten bei Raumtemperatur farblose Kristalle gewonnen werden, welche einer Einkristallstrukturanalyse unterzogen wurden.

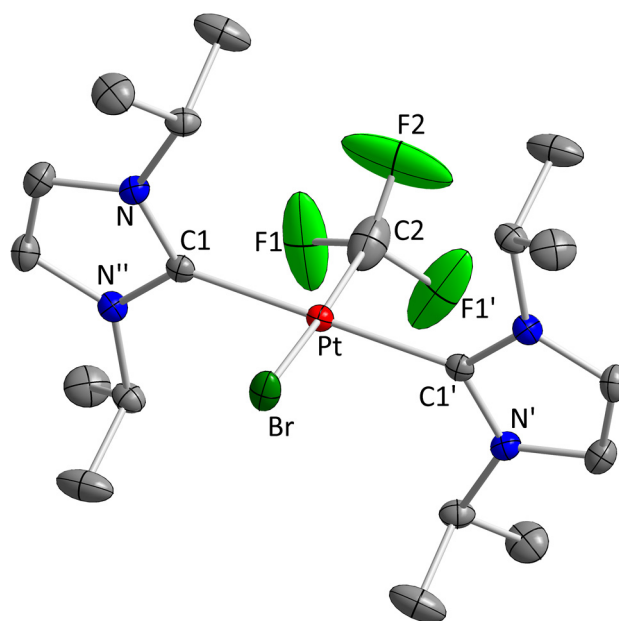


Abb. 3.68: Molekülstruktur von *trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)Br] **44** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome und Lösemittelmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Pt–Br 2.4596(9), Pt–C1 2.0266(24), Pt–C2 2.0253(257); Br–Pt–C1 76.010(39), (Ebene N–C1–N'')–(Achse Pt–Br) 76.010(39), (Ebene N–C1–N')–(Achse Pt–C2) 82.866(617).

Die Struktur weist eine leicht verzerrt quadratisch-planare Anordnung um das Platinatom auf, wobei beide halogenierten Liganden gegeneinander fehlgeordnet sind. Eine weitere Fehlordnung innerhalb der CF<sub>3</sub>-Einheit wurde deshalb nicht aufgelöst. Da die asymmetrische Einheit nur aus einem Viertel des Moleküls besteht, sind die NHC-Liganden exakt komplanar angeordnet. Das Bromatom ist um 76.010(39)°, die CF<sub>3</sub>-Gruppe um 82.866(617)° aus dieser Ebene herausgedreht. Alle weiteren Bindungsabstände und Winkel liegen in den erwarteten Bereichen.

Neben *trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)Br] **44** kann NMR-spektroskopisch noch ein weiteres Produkt identifiziert werden, welches einen unaufgespaltenen Signalsatz der *i*Pr-Liganden zeigt. Da dieser Verbindung keine <sup>19</sup>F-NMR-Resonanzen zugeordnet werden können, sollte es sich um das Dihalogenid *trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] handeln. Aufgrund von Überlagerungen mit den Signalen



weiterer Zersetzungsprodukte war eine eindeutige Charakterisierung jedoch nicht möglich. Kupplungsprodukte wie Hexafluorethan wurden nicht nachgewiesen.

Für die Umsetzung von  $[\text{Pt}(\text{I}^i\text{Pr})_2]$  **A** mit Pentafluoriodethan lässt sich anhand der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie ein Gemisch aus zwei Produkten nachweisen, von welchen eines der Punktgruppe  $D_{2h}$  und eines  $C_{2v}$  zuzuordnen sind. Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum zeigt sich dagegen ein nicht näher zu charakterisierendes Produktgemisch. Aus der Reaktionslösung in Benzol wurden farblose Kristalle erhalten. Das Ergebnis einer Einkristallstrukturanalyse zeigt das Dismutierungsprodukt *trans*- $[\text{Pt}(\text{I}^i\text{Pr})_2\text{I}_2]$  **45**. Andere Reaktionsprodukte dieses Abbaus, wie Decafluorbutan oder  $[\text{Pt}(\text{I}^i\text{Pr})_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2]$ , wurden nicht identifiziert.

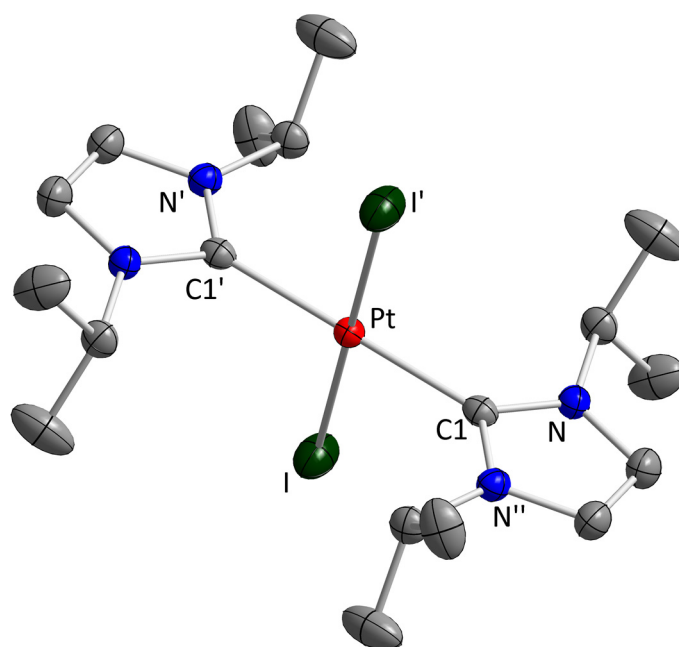
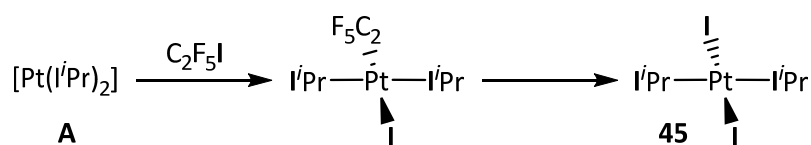


Abb. 3.69: Molekülstruktur von *trans*- $[\text{Pt}(\text{I}^i\text{Pr})_2\text{I}_2]$  **45** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome und Lösemittelmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Pt–I 2.5996(4), Pt–C1 2.0261(4); (Ebene N–C1–N')–(Achse Pt–I) 81.068.

Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Viertel des Moleküls. Daraus ergeben sich die ideal quadratisch-planare Umgebung des Platinatoms, sowie die komplanare Anordnung der NHC-Liganden. Die Achse durch das Platin- und das Iodatome ist um  $81.068^\circ$  aus der Ebene durch die Imidazolgerüste herausgedreht.

Da für *trans*- $[\text{Pt}(\text{I}^i\text{Pr})_2\text{I}_2]$  **45** nur ein nicht weiter aufgespaltener Signalsatz der NHC-Liganden zu erwarten ist, sollte es sich bei der anderen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum detektierten Verbindung um

das C–I-Aktivierungsprodukt  $trans$ -[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)I] handeln (Schema 3.50). Alternativ wäre auch der *cis*-konfigurierte Diiodokomplex  $cis$ -[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>] denkbar.



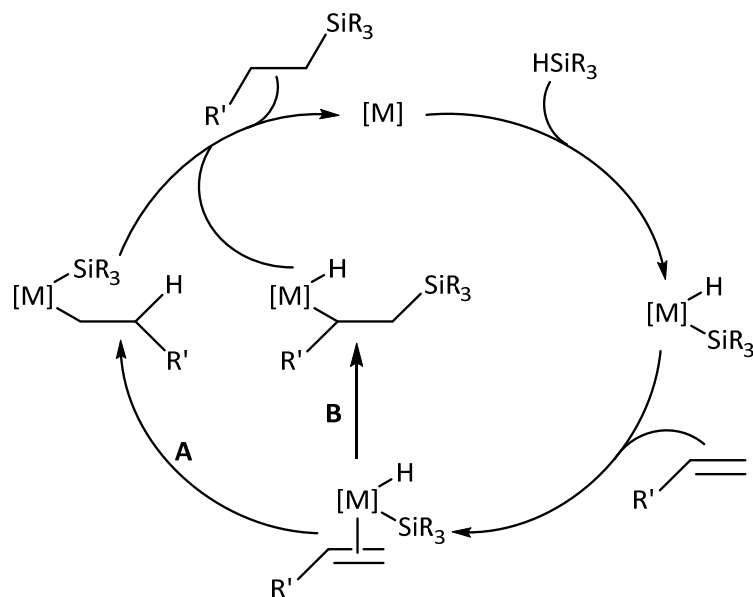
Schema 3.50: Postulierte C–I-Bindungsaktivierung an Pentafluoriodethan durch [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>] **A** zu  $trans$ -[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)I] und Abbau zu  $trans$ -[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>] **45**.

Die Reaktivität von [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>] **A** als auch [Pd(*i*Pr)<sub>2</sub>] **B** gegenüber verschiedenen klassischen Reagenzien der metallorganischen Chemie unterscheidet sich deutlich von den analogen Verbindungen des leichteren Homologen Nickel. So ist der Komplex [Ni(*i*Pr)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>] eine stabile, isolierbare Verbindung, während im Falle des Palladiums und Platins reversibel instabile, vermutlich mehrkernige Komplexe gebildet werden. Wird die CO-Atmosphäre entfernt, zerfallen diese wieder quantitativ in die Edukte. Elementarem Wasserstoff dagegen aktiviert nur [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>], die Komplexe des Nickel und Palladiums verhalten sich inert. Zudem wurde eine langsame *cis/trans* des resultierenden Dihydridokomplexes [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>] **37** nachgewiesen. Auch die Umsetzung mit Boranen und Diboranen führt nur im Falle des Platins zu den entsprechenden Hydrido-Boryl- beziehungsweise Bisborylkomplexen, welche ausschließlich in *cis*-Anordnung vorliegen (*cis*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(Bpin)<sub>2</sub>] **41** sowie *cis*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(Bpin)H] **42**). Gegenüber organischen Carbonylverbindungen reagiert [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>] unter C–H-Bindungsaktivierung. Dies ist sowohl in  $\alpha$ -Position an Ketonen ( $trans$ -[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>C $\underline{C}$ (O)Ph)H] **38**) als auch an aldehydischen C–H-Einheiten (*cis*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(C $\underline{C}$ (O)R)H] R= Ph **39**, *i*Pr **40**) möglich. Die  $\eta^2$ -Koordination der Carbonylfunktion – bei {Ni(*i*Pr)<sub>2</sub>} der dominierende Reaktionspfad – wird nicht beobachtet. Quantenchemische Rechnungen belegen dieses gegenläufige Verhalten. Bei Reaktion mit Bromtrifluormethan sowie Pentafluoriodethan erfolgt die Insertion von **A** in die C–Br- beziehungsweise C–I-Bindung. Bei beiden Reaktionen treten jedoch signifikante Ligandenaustauschprozesse auf, sodass zwar das C–Br-Aktivierungsprodukt  $trans$ -[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)Br] **44**, aber auch der Diiodokomplex  $trans$ -[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>] **45** strukturell charakterisiert wurden. Aus den Umsetzungen mit anderen in der metallorganischen Chemie gängigen Reagenzien, wie Kohlenstoffdioxid, Wasser, Organonitrilen, weißem Phosphor oder Schwefel, wurden keine eindeutig charakterisierbaren Produkte erhalten.

### 3.3.2 *Si-H-Bindungsaktivierung an Organosilanen*

Die Spaltung von Silizium–Wasserstoff-Bindungen durch Übergangsmetalle steht seit längerem im Fokus zahlreicher Untersuchungen.<sup>[19e, 239]</sup> Das besondere Interesse an Silyl- oder Silylenkomplexen begründet sich hauptsächlich auf der Tatsache, dass solche Verbindungen maßgeblich an der Synthese hochfunktionalisierter Organosilane und Silikone beteiligt sind. Diese Substanzklassen haben in den vergangenen Jahrzehnten enorme wirtschaftliche Bedeutung erlangt.<sup>[240]</sup> Populäre katalytische Prozesse zur Darstellung von Silanen und Silikonen, wie die dehydrogenative Silankupplung, die Hydro- oder Bissilylierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe, die Kupplung von Olefinen mit Hydro- oder Vinylsilanen oder die Silacarbonylierung, laufen fast durchweg unter Beteiligung von Übergangsmetall-Silylkomplexen als Intermediate ab.<sup>[21a, 241]</sup>

Die wohl am weitesten verbreitete dieser Reaktionen, die Hydrosilylierung, wird seit Anfang der 1950er Jahre von Platinkatalysatoren dominiert. Unter den hunderten bisher hierfür eingesetzten Platinverbindungen sind vor allem Speiers Katalysatorsystem<sup>[242]</sup> aus Hexachloroplatinsäure und *iso*-Propanol sowie Karstedts Weiterentwicklung<sup>[243]</sup> durch Austausch des Alkohols mit 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-divinyldisiloxan zu nennen. Beide Systeme basieren auf der *in situ* Erzeugung einer Pt(0)-Verbindung, welche die eigentlich katalytisch aktive Spezies darstellt. Aufbauend auf Erkenntnissen mit Speiers Katalysatorsystem, entwickelten Chalk und Harrod bereits 1965 einen Mechanismus der Hydrosilylierung von Olefinen (Route **A** in Schema 3.51).<sup>[244]</sup>



Schema 3.51: Chalk-Harrod-Mechanismus (**A**) und modifizierter Chalk-Harrod-Mechanismus (**B**) der übergangsmetallkatalysierten Hydrosilylierung eines Olefins.

Danach erfolgt zuerst die oxidative Addition einer Si–H-Bindung an das Metallatom zu einem Hydrido-Silylkomplex, welcher anschließend das Olefin bindet. Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt insertiert das Olefin in die Metall–Wasserstoff-Bindung und es entsteht ein Alkyl-Silylkomplex, aus welchem abschließend das hydrosilylierte Produkt reaktiv eliminiert wird. Da diese Eliminierung in stöchiometrischen Reaktionen nicht beobachtet wurde, entstand in der Folge eine Modifikation dieses Mechanismus, welche die Insertion des Olefins in die Metall–Silizium-Bindung statt in die M–H-Funktion beschreibt (Route **B** in Schema 3.51).<sup>[245]</sup> Umfangreiche theoretische Studien an dem Modellsystem  $[\text{Pt}(\text{PH}_3)_2]$  sagen für die modifizierte Route eine höhere Aktivierungsbarriere voraus.<sup>[246]</sup>

Auch *N*-heterocyclische Carbene wurden bereits mehrfach als Katalysatoren in Hydrosilylierungsreaktionen eingesetzt. So entwickelte Markó eine Reihe von NHC-stabilisierten Derivaten des Karstedt-Katalysators (links in Abb. 3.70), die eine sehr hohe Aktivität zeigen.<sup>[247]</sup>

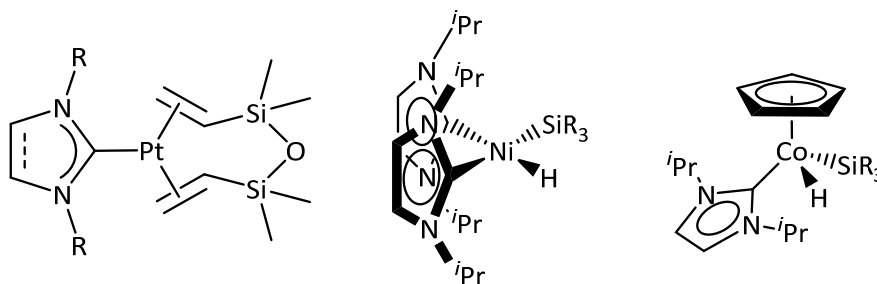
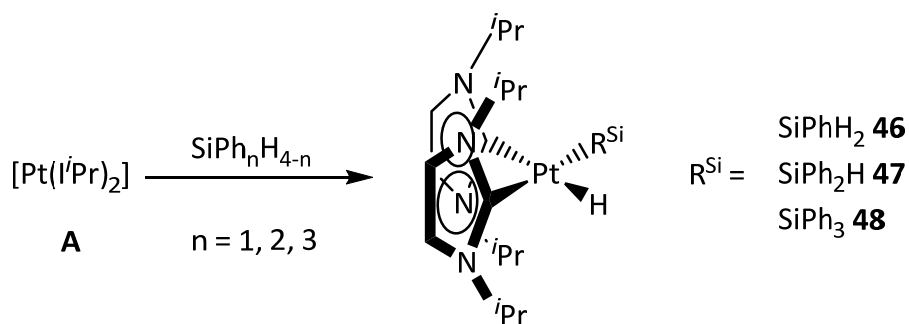


Abb. 3.70: NHC-stabilisierte Komplexe des Platins,<sup>[247]</sup> Nickels<sup>[248]</sup> und Kobalts<sup>[236]</sup> in der Si–H-Bindungsaktivierung.

Auch im eigenen Arbeitskreis wurden mit den bereits vorgestellten Systemen  $[(\text{Ni}(\text{iPr})_2)_2(\eta^2, \eta^2\text{-cod})]$ <sup>[168, 248]</sup> sowie  $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ )<sup>[236]</sup> Si–H-Bindungen aktiviert und Hydrosilylierungsreaktionen oder dehydrogenative Silankupplungen katalysiert.

$[\text{Pt}(\text{iPr})_2]$  **A** reagiert mit den drei monomeren Hydro-Phenylsilanen ( $\text{SiPh}_n\text{H}_{4-n}$ ;  $n = 1, 2, 3$ ) unter Insertion in eine der Silizium–Wasserstoff-Bindungen. Dabei entstehen stets Si–H-Aktivierungsprodukte des Typs  $[\text{Pt}(\text{iPr})_2(\text{R}^{\text{Si}})\text{H}]$  ( $\text{R}^{\text{Si}} = \text{SiH}_2\text{Ph}$  **46**,  $\text{SiHPh}_2$  **47**,  $\text{SiPh}_3$  **48**) in *cis*-Anordnung (Schema 3.52). Die Reaktionen laufen im NMR-Maßstab bereits bei Raumtemperatur innerhalb kurzer Zeit quantitativ ab.



Schema 3.52: Si–H-Bindungsaktivierung an Phenylsilanen durch  $[\text{Pt}(\text{iPr})_2]$  **A** zu Komplexen des Typs  $[\text{Pt}(\text{iPr})_2(\text{R}^{\text{Si}})\text{H}]$  ( $\text{R}^{\text{Si}} = \text{SiH}_2\text{Ph}$  **46**,  $\text{SiHPh}_2$  **47**,  $\text{SiPh}_3$  **48**).

Die NMR-Spektren der Verbindungen zeigen die spezifische Aufspaltung  $\text{C}_s$ -symmetrischer Komplexe. Bei *cis*- $[\text{Pt}(\text{iPr})_2(\text{SiPh}_3)\text{H}]$  **48** liefern die Methylgruppen sowohl im  $^1\text{H}$ -NMR als auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum drei scharfe Signale im Verhältnis 1:1:2. Bei den Komplexen der niederen Phenylsilane sind die beiden weniger intensiven Resonanzen stark verbreitert. Tabelle 3.6 bietet eine Übersicht aller relevanter Signale der Komplexe **46** - **48**.

Kern		<b>46</b>	<b>47</b>	<b>48</b>	<b>46a</b>
<sup>1</sup> H	<i>SiH</i>	5.41	5.40	–	5.05
	<i>PtH</i>	-5.41	-5.16	-5.53	–
	<sup>1</sup> J <sub>PtH</sub>	804.0	817.1	799.1	–
	<sup>1,2</sup> J <sub>SiH</sub>	43.3	43.2	43.2	–
	<sup>3</sup> J <sub>HH</sub>	2.1	–	–	–
<sup>13</sup> C	<i>NCN</i>	186.4, 189.2	186.4, 189.4	187.7, 189.6	189.1
	<i>i-C</i>	146.8	149.3	150.3	145.3
	<sup>2</sup> J <sub>PtC</sub>	37.7	49.0	52.1	–
	<i>o-CH</i>	137.8	137.5	137.6	137.2
	<sup>3</sup> J <sub>PtC</sub>	36.3	33.8	25.5	25.6
<sup>29</sup> Si	<i>Si</i>	-45.7	-1.8	5.4	-35.6
	<sup>1</sup> J <sub>PtSi</sub>	1191.0	1230.7	1013.0	1071.7

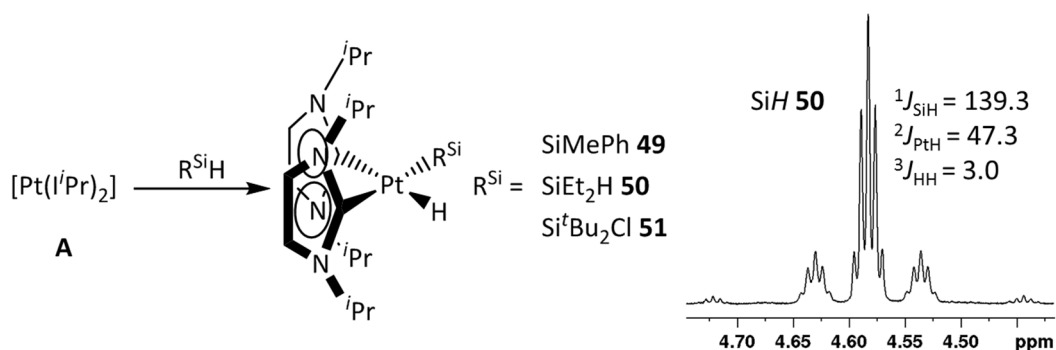
Tabelle 3.6: Chemische Verschiebungen [ppm] und Kopplungskonstanten [Hz] relevanter Signale in den <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren der Silylkomplexe **46** - **46a**.

Während Verbindung **48** in Lösung auch über längere Zeit stabil ist, treten bei *cis*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(SiPh<sub>2</sub>H)] **46** und *cis*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(SiPh<sub>2</sub>H)] **47** rasch Dismutierungsreaktionen ein, sodass die Isolierung der reinen Verbindungen nicht gelang. Diese Abbaureaktionen liefern die entsprechenden Dihydridokomplexe *cis*- und *trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>] (**37a** und **37b**). Anders als im vorangehenden Kapitel für die Borylkomplexe beschrieben, handelt es sich hier zumindest teilweise um klassische Dismutierungsreaktionen, da jeweils auch Bissilylkomplexe detektiert werden. Im Fall des Phenylsilans konnte der Komplex *cis*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(SiPh<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>] zwar identifiziert, aber aufgrund von Überlagerungen und mangelnder Auflösung nicht vollständig charakterisiert werden. Bei *cis*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(SiPh<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>] **46a** dagegen war die vollständige NMR-spektroskopische Charakterisierung der Verbindung möglich. Die entsprechenden Resonanzen sind ebenfalls in Tabelle 3.6 enthalten. Aus der Signalaufspaltung der Methylgruppen geht hervor, dass **46a** analog zu den Hydrido-Silylkomplexen in *cis*-Konfiguration vorliegt.

[(Ni(*i*Pr)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-cod)] zeigt eine ähnliche Reaktivität gegenüber Phenylsilanen. Auch hier konnten Hydrido-Silyl- und Bissilylkomplexe detektiert werden.<sup>[249]</sup> Gegenüber

alkylsubstituierten Silanen ist die Reaktivität dieser Verbindung jedoch geringer. Zudem wurden in diesem Fall keine Hydrido-Silylkomplexe isoliert.<sup>[168]</sup>

Mit Methylphenylsilan ( $\text{SiMePh}_2\text{H}$ ) und Diethylsilan ( $\text{SiEt}_2\text{H}_2$ ) reagiert  $[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2]$  **A** ebenfalls bei Raumtemperatur quantitativ unter Si–H-Bindungsaktivierung (Schema 3.53). *Cis*- $[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2(\text{SiMePh}_2)\text{H}]$  **49** zeigt die gleiche Stabilität wie **48**. Die Zersetzung durch Dismutierung scheint also bei Aktivierungsprodukten tertiärer Silane nicht aufzutreten.



Schema 3.53: Si–H-Bindungsaktivierung alkylsubstituierter Silanen durch  $[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2]$  **A** zu den Komplexen *cis*- $[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2(\text{SiMePh}_2)\text{H}]$  **49**, *cis*- $[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2(\text{SiEt}_2\text{H})\text{H}]$  **50** und *cis*- $[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2(\text{Si}^t\text{Bu}_2\text{Cl})\text{H}]$  **51**, sowie Resonanz des siliziumgebundenen Wasserstoffatoms in **50**.

Bei *cis*- $[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2(\text{SiEt}_2\text{H})\text{H}]$  **50** werden dagegen wieder die beiden Dihydridokomplexe **37a** und **37b**, wenn auch nur in Spuren, detektiert. Auch sind hier im Gegensatz zu Verbindung **49** zwei der Resonanzen der Methylgruppen verbreitert. Der entsprechende Bissilylkomplex oder das Produkt einer dehydrogenativen Silankupplung 1,1,2,2-Tetraethylidisilan ( $(\text{SiEt}_2\text{H})_2$ ) werden nicht detektiert. Der dismutative Abbau der Hydrido-Silylkomplexe scheint folglich nur bei Aktivierungsprodukten primärer und sekundärer Silane stattzufinden und verläuft bei Alkylsilanen langsamer als bei Arylsilanen.

Rechts in Schema 3.53 ist das Signal des siliziumgebundenen Wasserstoffatoms abgebildet. Durch die  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung zu den Methyleinheiten der Ethylsubstituenten spaltet das Hauptsignal in ein Quintett auf. Daneben sind die  $^{195}\text{Pt}$ - (innen) und die -Satelliten (außen) zu erkennen. Das Spektrum wurde bei 500 MHz aufgenommen, weshalb durch die Anisotropie der chemischen Verschiebung des  $^{195}\text{Pt}$ -Isotops die Auflösung in den Platinsatelliten deutlich schlechter ist als im Hauptsignal (vergleiche Abb. 3.60). Weitere signifikante NMR-Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Verbindungen **49** und **50** sind in Tabelle 3.7 zusammengefasst.

Kern		<b>49</b>	<b>50</b>	<b>51</b>	<b>52</b>
<sup>1</sup> H	<i>PtH</i>	-5.24	-5.31	-6.56	-17.90
	<sup>1</sup> J <sub>PtH</sub>	825.3	839.9	770.0	1550.0
	<sup>1,2</sup> J <sub>SiH</sub>	39.6	43.2	41.3	–
<sup>13</sup> C	<i>NCN</i>	188.6, 191.1	188.4, 192.5	186.6, 189.7	176.7
	<i>Si</i>	1.10	-5.5	77.9	–
<sup>29</sup> Si	<i>Si</i>	1.10	-5.5	77.9	–
	<sup>1</sup> J <sub>PtSi</sub>	1269.4	1144.8	1508.2	–

Tabelle 3.7: Chemische Verschiebungen [ppm] und Kopplungskonstanten [Hz] relevanter Signale in den <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren der Silylkomplexe **49** - **51** und der Hydrido-Chloroverbindung **52**.

Die Reaktivität gegenüber Chlorsilanen verdient eine gesonderte Betrachtung, da neben der Si–H-Bindungsaktivierung auch die Insertion in die Si–Cl-Bindung möglich ist. Mit Di-*tert*-butylchlorsilan findet jedoch selektiv die Spaltung der Si–H-Funktion zum Hydrido-Silylkomplex *cis*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(Si<sup>*t*</sup>Bu<sub>2</sub>Cl)H] **51** statt. Die wichtigen NMR-spektroskopischen Daten dieser Verbindung sind Tabelle 3.7 zu entnehmen. Die Resonanz des platingebundenen Wasserstoffatoms ist im Vergleich zu den übrigen Si–H-Aktivierungsprodukten **46** - **50** um circa 1 ppm hochfeldverschoben. Die <sup>1</sup>J<sub>PtH</sub>-Kopplungskonstante fällt etwas kleiner aus, während die <sup>1,2</sup>J<sub>SiH</sub>-Kopplungskonstante kaum abweicht. Die Resonanz des Siliziumatoms ist wegen des benachbarten elektronegativen Chloratoms deutlich zu tiefem Feld hin verschoben und die <sup>1</sup>J<sub>PtSi</sub>-Kopplungskonstante weist mit 1508.2 Hz dem mit Abstand größten für die vorgestellten Hydrido-Silylkomplexe beobachteten Wert auf. Die chemoselektive Si–H-Bindungsaktivierung in Gegenwart von Si–Cl-Funktionen wurde ebenfalls bei den erwähnten Komplexen des Nickels<sup>[168]</sup> und Kobalts<sup>[236]</sup> beobachtet.

In der Reaktionslösung kann nach einigen Tagen die Bildung einer weiteren Substanz beobachtet werden. Diese zeigt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum einen nicht weiter aufgespaltenen Signalsatz der NHC-Liganden und eine Resonanz bei -17.90 ppm mit einer außergewöhnlich großen Kopplungskonstante zum Platinatom von 1550.0 Hz. Ein dieser Verbindung zuzuordnendes <sup>29</sup>Si-Signal wird dagegen nicht detektiert. Aus diesen Gründen ist davon auszugehen, dass es sich hierbei um den Hydrido-Chlorokomplex *trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>ClH] **52** handelt. Diese Verbindung ist zwar der Punktgruppe C<sub>2v</sub> angehörig, die Rotation der *iso*-Propyleinheiten um die C–N-Achse ist aber bei Komplexen mit Hydridoliganden, wie schon an einigen Beispielen (**37**, **38** und **72**) gezeigt, durchaus möglich. Der Vergleich der chemischen



Verschiebungen und Kopplungskonstanten im Signal des Hydridoliganden in analogen Phosphankomplexen<sup>[250]</sup> und speziell im bisher einzigen literaturbekannten NHC-stabilisierten Komplex dieses Typs  $[\text{Pt}(\text{IMes})_2\text{ClH}]$ <sup>[251]</sup> bestätigt diese Annahme (Tabelle 3.8). Alle dieser Verbindungen zeigen eine *trans*-Anordnung, *cis*-konfigurierte Hydrido-Chlorokomplexe des Platins mit nicht chelatisierenden Phosphan- oder NHC-Liganden sind dagegen nicht bekannt. Auch das Signal der Carbenkohlenstoffatome liegt zwischen den in dem Dihydridokomplex **37b** und dem Dichlorokomplex **31b** beobachteten Werten, weicht aber deutlich von den Hydrido-Silylkomplexen ab.

<i>trans</i> - $[\text{PtL}_2\text{ClH}]$	$\text{PMe}_3$	$\text{PEt}_3$	$\text{PPh}_3$	<i>IMes</i>	<i>i</i> <sup>Pr</sup> <b>52</b>
$\delta$ [ppm]	-16.13	-16.84	-16.20	-17.97	-17.90
$^1J_{\text{PtH}}$ [Hz]	1311	1273	1196	1542	1550

Tabelle 3.8: Chemische Verschiebungen und  $^1J_{\text{PtH}}$ -Kopplungskonstanten der Hydridresonanzen in Komplexen des Typs *trans*- $[\text{PtL}_2\text{ClH}]$  ( $L = \text{PR}_3$ ,<sup>[250b, 250c]</sup> NHC<sup>[251]</sup>).

Alle dargestellten Hydrido-Silylkomplexe liegen, wie schon die Bisborylverbindungen, ausschließlich in *cis*-Anordnung vor. Eine Erklärung über die Schrägbeziehung im Periodensystem zwischen Silizium und Bor ist zwar naheliegend, aber nicht zielführend. Der Silylligand besitzt im Gegensatz zu einem Borylliganden kein unbesetztes *p*-Orbital, welches für eine Rückbindung zur Verfügung steht. Falls eine Rückbindung zum Siliziumatom diskutiert würde, müsste hierzu, analog zu den isoelektronischen Phosphanen, das antibindende  $\sigma^*$ -Orbital der Si–C-Bindung herangezogen werden. Eine plausiblere Erklärung liefern jedoch Si–H-Interaktionen zwischen dem Hydrido- und dem Silylliganden, welche nur in *cis*-konfigurierten Komplexen möglich sind. Neben den „klassischen“ Hydrido-Silylkomplexen mit zwei anionischen Liganden (**D** in Abb. 3.71) sind mittlerweile noch zahlreiche weitere Formen von Hydrosilankomplexen an Übergangsmetallen bekannt<sup>[239d, 252]</sup> von denen einige in Abb. 3.71 dargestellt sind. Die gängigste Einstufung erfolgt anhand des Si–H-Abstandes. Dieser liegt bei freien Hydrosilanen zwischen 140 und 150 pm und wird durch die Interaktion mit einem Übergangsmetall aufgeweitet. Je länger also der Si–H-Abstand, desto weiter ist die Spaltung dieser Bindung fortgeschritten.

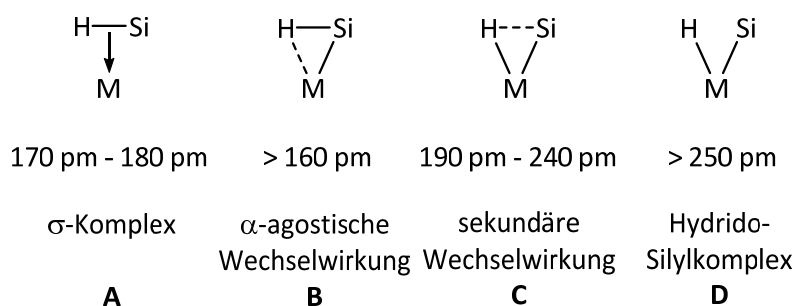


Abb. 3.71: Verschiedene Typen von Übergangsmetall-Hydrosilankomplexen in Abhängigkeit der Si–H-Bindungslänge:  $\sigma$ -Si-H-Komplex **A**,  $\alpha$ -agostische Wechselwirkung **B**, sekundäre Wechselwirkung zwischen Hydrido- und Silylsubstituenten **C**, „klassischer“ Hydrido-Silylkomplex **D**.<sup>[239d, 252]</sup>

Der zum freien Silan ähnlichste Zustand liegt im  $\sigma$ -Komplex vor (**A** in Abb. 3.71). Hier koordiniert das Silan über das besetzte  $\sigma$ -Orbital der Si–H-Bindung an das Übergangsmetall und ähnelt so der Olefinkoordination nach dem Dewar-Chatt-Duncanson-Modell.<sup>[214e]</sup> Bei der  $\alpha$ -agostischen Wechselwirkung zwischen Wasserstoff und Metallatom (**B** in Abb. 3.71) wird die Si–H-Bindung noch als intakt betrachtet, während ein Komplex mit einer sekundären Si–H-Wechselwirkung (**C** in Abb. 3.71) eher einem Hydrido-Silylkomplex ähnelt.<sup>[253]</sup>

Von den beschriebenen Si–H-Aktivierungsprodukten wurden zwar vereinzelt Einkristallstrukturen erhalten, diese ließen aber aufgrund umfangreicher Fehlordnungen und mangelnder Qualität der Datensätze keine fundierte Betrachtung der Si–H-Abstände zu. Eine weitere Möglichkeit der Erhebung dieser Daten wären theoretische Untersuchungen, welche aber im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt wurden.

Alternativ kann der Grad der Si–H-Interaktion auch über die  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ -Kopplungskonstante ermittelt werden. In freien Organosilanen beträgt diese zwischen 150 und 200 Hz und sinkt mit abnehmender Si–H-Wechselwirkung. Nach der ursprünglichen Definition von Schubert sprechen Werte zwischen 40 und 70 Hz für „nichtklassische“ Systeme, während bei unter 10 Hz starke Si–H-Wechselwirkungen unwahrscheinlich sind.<sup>[241c]</sup> Problematisch an dieser Betrachtung ist, dass experimentell oft nur die Summe aus der  $^1J_{\text{SiH}}$ - und der  $^2J_{\text{SiH}}$ -Kopplungskonstanten detektiert wird. Da diese zusätzlich noch unterschiedliche Vorzeichen aufweisen können, sind sowohl Fehlinterpretationen durch zu hohe als auch durch zu niedrige Werte möglich.<sup>[239d]</sup>

Die  $^{1,2}J_{\text{SiH}}$ -Kopplungskonstanten in den Si–H-Aktivierungsprodukten **46** - **51** betragen durchweg ungefähr 40 Hz und liegen somit am unteren Rand für „nichtklassische“ Wechselwirkungen.

Die Beschreibung als Hydrido-Silylkomplexe ist folglich wohl zulässig, die Si–H-Interaktionen könnten aber den Grund für die *cis*-Konfiguration liefern.

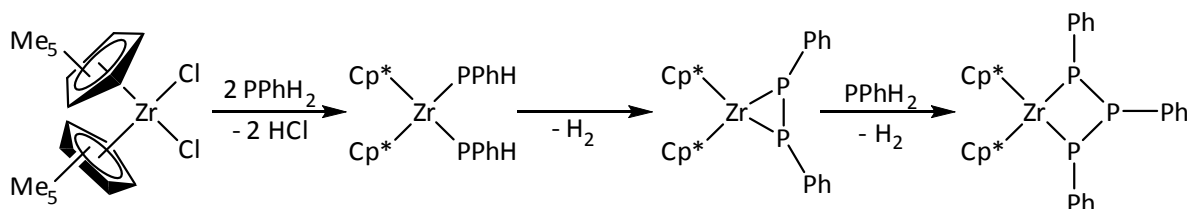
Auch  $[\text{Pd}(\text{i}^i\text{Pr})_2]$  **B** aktiviert die Silizium-Wasserstoffbindung des Triphenylsilan. Der erhaltene Komplex  $[\text{Pd}(\text{i}^i\text{Pr})_2(\text{SiPh}_3)\text{H}]$  liefert jedoch nur sehr breite Signale und zersetzt sich vergleichsweise rasch, sodass die Ermittlung der Stereoisomerie sowie die Charakterisierung abseits der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie nicht gelang.

$[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2]$  **A** spaltet bereits bei Raumtemperatur quantitativ die Si–H-Bindungen zahlreicher Hydrosilane. Dabei werden Hydrido-Silylkomplexe des Typs *cis*- $[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2(\text{R}^{\text{Si}})\text{H}]$  (**46** - **51**) erhalten. Die entsprechenden Verbindungen mit tertiären Silylliganden zeigen sich in Lösung wesentlich stabiler als ihre Analoga primärer und sekundärer Silylsubstituenten. Diese gehen Dismutierungsreaktionen zu Bissilyl- (**46a**) und Dihydridokomplexen ein. Aus der Umsetzung mit Di-*tert*-butylchlorsilan konnte daneben der Hydrido-Chlorokomplex **52** charakterisiert werden. Die  $^{1,2}J_{\text{SiH}}$ -Kopplungskonstanten der Si–H-Aktivierungsprodukte liegen im Bereich sekundärer Wechselwirkungen, welche für deren *cis*-Konfiguration verantwortlich sein könnten.



### 3.3.3 P–H-Bindungsaktivierung an Phenylphosphanen

Wie schon in Abschnitt 3.3.1 für Borane und in Abschnitt 3.3.2 für Silane angesprochen, ist die selektive Addition von Element–Wasserstoffbindungen an organische Substrate sowie der Aufbau komplexerer Strukturen von Hauptgruppenelementen durch dehydrogenative Kupplung von großem wissenschaftlichem und wirtschaftlichem Interesse.<sup>[57f, 254]</sup> Die Elemente der Gruppe 15 bilden auf diesem Gebiet keine Ausnahme. So sind Hydroaminierungsreaktionen ein beliebtes Mittel zur milden Synthese hochfunktionalisierter Amine.<sup>[255]</sup> Die oxidative Addition der N–H-Bindung durch ein Übergangsmetall ist auch hierfür der initiiierende Schritt. Die Phosphor–Wasserstoffbindungen in Hydrophosphanen sind durch Übergangsmetalle ebenfalls prinzipiell spaltbar. Phosphane sind jedoch deutlich bessere  $\sigma$ -Donoren als Amine und sättigen deshalb niedervalente Übergangsmetallkomplexe oft koordinativ ab.<sup>[256]</sup> Diese Konkurrenzreaktion führt dann zur Unterdrückung der P–H-Bindungsaktivierung, weshalb die Spaltung von P–H-Bindungen eine spezielle Herausforderung in der metallorganischen Chemie darstellt. Neben den schon erwähnten Anwendungen, ist die katalytische Hydrophosphanierung als atomökonomischer Weg zur Synthese von Phosphanliganden interessant, da diese Substanzklasse üblicherweise durch Umsetzung halogener Phosphorverbindungen mit Grignardreagenzien oder Lithiumorganyle dargestellt wird – einer verlustreichen und unselektiven Methode.<sup>[257]</sup> Um eine P–H-Bindungsaktivierung an niederen Phosphanen deren klassischer Koordinationschemie vorzuziehen, bedarf es geeigneter Übergangsmetallkomplexe, weshalb bisher vergleichsweise wenige Beispiele für die oxidative Addition einer P–H-Bindung existieren.<sup>[258]</sup>



Schema 3.54: P–H-Bindungsaktivierung an Phenylphosphan durch ein Zirkonocenderivat mit anschließender dehydrogenativer Phosphankupplung nach Stephan et al.<sup>[259]</sup>

Obwohl Bisphosphidverbindungen des Zirkoniums bereits seit den 1960er Jahren bekannt sind,<sup>[260]</sup> gelang es Stephan erst 1992 erstmals eine P–H-Bindungsaktivierung an einem

Zirkonocenderivat nachzuweisen (Schema 3.54).<sup>[261]</sup> Im Zuge dessen wurde von selbiger Arbeitsgruppe auch die Bildung eines Phosphinidenkomplexes<sup>[258c]</sup> und die dehydrogenative Kupplung von Phenylphosphan vorgestellt (Schema 3.54).<sup>[259]</sup> Hierbei aktiviert Decamethylzirkonocendichlorid ( $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Cl}_2]$ ) zuerst zwei Einheiten Phenylphosphan unter Ausbildung eines Bisphosphidokomplexes, welcher anschließend Wasserstoff eliminiert und so zu einem Diphosphenkomplex ( $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\text{PhPPPh})]$ ) führt. Dieser reagiert mit einem weiteren Äquivalent Phenylphosphan abermals unter dehydrogenativer Kupplung zu dem Metalla-Phosphacyclobutanderivat  $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\text{PhPPPhPPh})]$ . Zudem sind auf diesem Wege Diphosphane und zyklische Pentamere in guten Ausbeuten zugänglich.<sup>[258c, 259, 262]</sup> Daneben beschreibt Waterman P–H-Bindungsaktivierungen zahlreicher primärer und sekundärer Phosphane an einem amidostabilisierten Zirkoniumkomplex (links in Abb. 3.72), welche auch zur katalytischen dehydrogenativen Kupplung sowie zur Darstellung koordinierter Phosphoralkene genutzt werden können.<sup>[258l, 263]</sup>

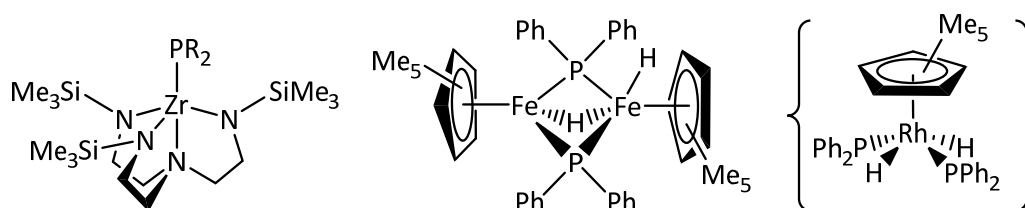
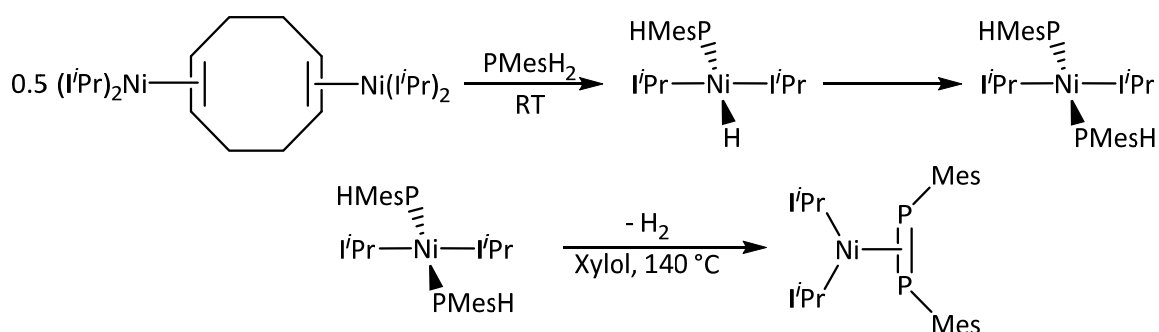


Abb. 3.72: Verschiedene Phosphidokomplexe als Produkte von P–H-Bindungsaktivierungsreaktionen.<sup>[258e, 258f, 258l]</sup>

Hydrido-Phosphidokomplexe sind vor allem bei Halbsandwichverbindungen mittlerer Übergangsmetalle bekannt. Dabei können sowohl die Hydrido- als auch die Phosphidoliganden verbrückend ( $[(\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{H})(\mu^2\text{-H})(\mu^2\text{-PPh}_2)_2(\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5))]$ ), Mitte in Abb. 3.72<sup>[258e]</sup> oder terminal ( $[(\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{PPh}_2)_2\text{H}_2)]$ ), als Intermediat postuliert, rechts in Abb. 3.72<sup>[258f]</sup> auftreten.

Auch der Nickelkomplex  $[(\text{Ni}(\text{I}^i\text{Pr})_2)_2(\eta^2, \eta^2\text{-cod})]$  aktiviert die P–H-Bindungen zahlreicher Phosphane unter Ausbildung von Hydrido-Phosphidokomplexen des Typs  $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{I}^i\text{Pr})_2(\text{PR}_2)\text{H}]$ . Diese sind jedoch in Lösung oft nicht stabil, sondern zersetzen sich zu den entsprechenden Bisphosphidoverbindungen. Lediglich im Fall von Diphenylphosphan wurde jener Abbau nicht beobachtet.<sup>[168, 248]</sup> Werden die Bisphosphidokomplexe primärer Phosphane stark erhitzt, erfolgt eine dehydrogenative Phosphankupplung zu einem

koordinierten Diphosphenliganden. Schema 3.55 erläutert diese Reaktionskaskade anhand des Mesitylphosphans (PMesH<sub>2</sub>).

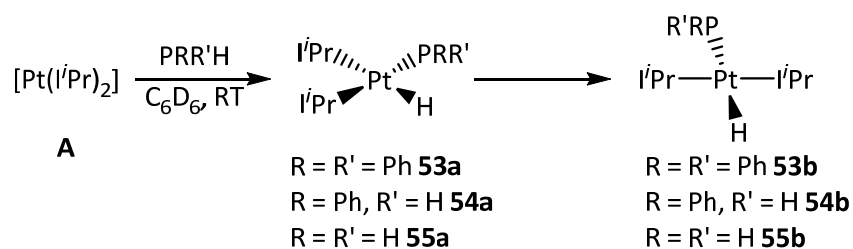


*Schema 3.55: Reaktionskaskade der P–H-Bindungsaktivierung an Mesitylphosphan durch  $[(\text{Ni}(\text{iPr})_2)_2(\eta^2, \eta^2\text{-cod})]$  zu einem Hydrido-Phosphidokomplex. Dieser dismutiert zum entsprechenden Diphosphidokomplex, dessen Phosphidoliganden bei hohen Temperaturen dehydrogenativ zum Diphosphenkomplex kuppeln.<sup>[168]</sup>*

An Platinsystemen existieren ebenfalls vereinzelte Beispiele einer P–H-Bindungsaktivierung niederer Phosphane. So berichteten Glueck und Mitarbeiter 1998 über die Spaltung von Dimesitylphosphan durch  $[\text{Pt}(\text{dppe})(E\text{-}\eta^2\text{-PhCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})]$  (DPPE = 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan) zum Hydrido-Phosphidokomplex  $[\text{Pt}(\text{dppe})(\text{PMes}_2)\text{H}]$ . Dieser wird bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten gebildet, lagert aber nach einigen Tagen unter Spaltung einer Phosphor–Kohlenstoffbindung zum Aryl-Phosphidokomplex  $[\text{Pt}(\text{dppe})(\text{PMesH})\text{Mes}]$  um.<sup>[264]</sup> Der Dihydridokomplex  $[\text{Pt}(\text{dcype})\text{H}_2]$  (DCyPE = 1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan) aktiviert analog die P–H-Bindungen von Phenyl- und Diphenylphosphan. Die Insertion des Platinatoms in P–C-Bindungen wurde hier jedoch nicht beobachtet.<sup>[258j]</sup>

Der einzige durch P–H-Bindungsaktivierung erzeugte Hydrido-Phosphidokomplex des Palladiums resultiert aus einer intramolekularen Reaktion an einem POP-Pincerliganden.<sup>[265]</sup> Darüber hinaus ist durch kationische Palladiumverbindungen auch die C–H-Bindungsaktivierung an einer Methylgruppe des Dimesitylphosphans in Gegenwart der P–H-Funktion möglich.<sup>[266]</sup> Die Deprotonierung koordinierter Phosphane durch Basen oder Halogenidionen zu verbrückenden Phosphidoverbindungen ist dagegen schon seit längerem bekannt.<sup>[267]</sup>

$[\text{Pt}(\text{iPr})_2]$  **A** reagiert mit Diphenylphosphan, Phenylphosphan und Phosphan unter Insertion in eine P–H-Bindung zu den entsprechenden *cis*-konfigurierten Hydrido-Phosphidokomplexen  $[\text{Pt}(\text{iPr})_2(\text{PRR}')\text{H}]$  ( $\text{R} = \text{R}' = \text{Ph}$  **53a**;  $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $\text{R}' = \text{H}$  **54a**;  $\text{R} = \text{R}' = \text{H}$  **55a**; Schema 3.56).



Schema 3.56: P–H-Bindungsaktivierung an Phosphanen PPh<sub>2</sub>H, PPhH<sub>2</sub> und PH<sub>3</sub> durch [Pt(i'Pr)<sub>2</sub>] **A** zu den Hydrido-Phosphidokomplexen **53** - **55**.

Die Reaktionen laufen in Benzol bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten ab. Während die flüssigen Phosphane PPh<sub>2</sub>H und PPhH<sub>2</sub> stöchiometrisch eingesetzt werden konnten, musste das gasförmige PH<sub>3</sub> in einer vorgelagerten Reaktion erzeugt und im Überschuss in eine Lösung von [Pt(i'Pr)<sub>2</sub>] **A** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> eingetrieben werden. Dazu wurde Triphenylphosphit (P(OPh)<sub>3</sub>) langsam zu einer Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH<sub>4</sub>) in THF getropft und das entstandene Phosphangas über einen leichten Argonstrom durch die Reaktionslösung geleitet. Nach ersten NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden die flüchtigen Bestandteile *in vacuo* abgezogen, um überschüssiges PH<sub>3</sub> und vor allem eindiffundiertes THF zu entfernen.



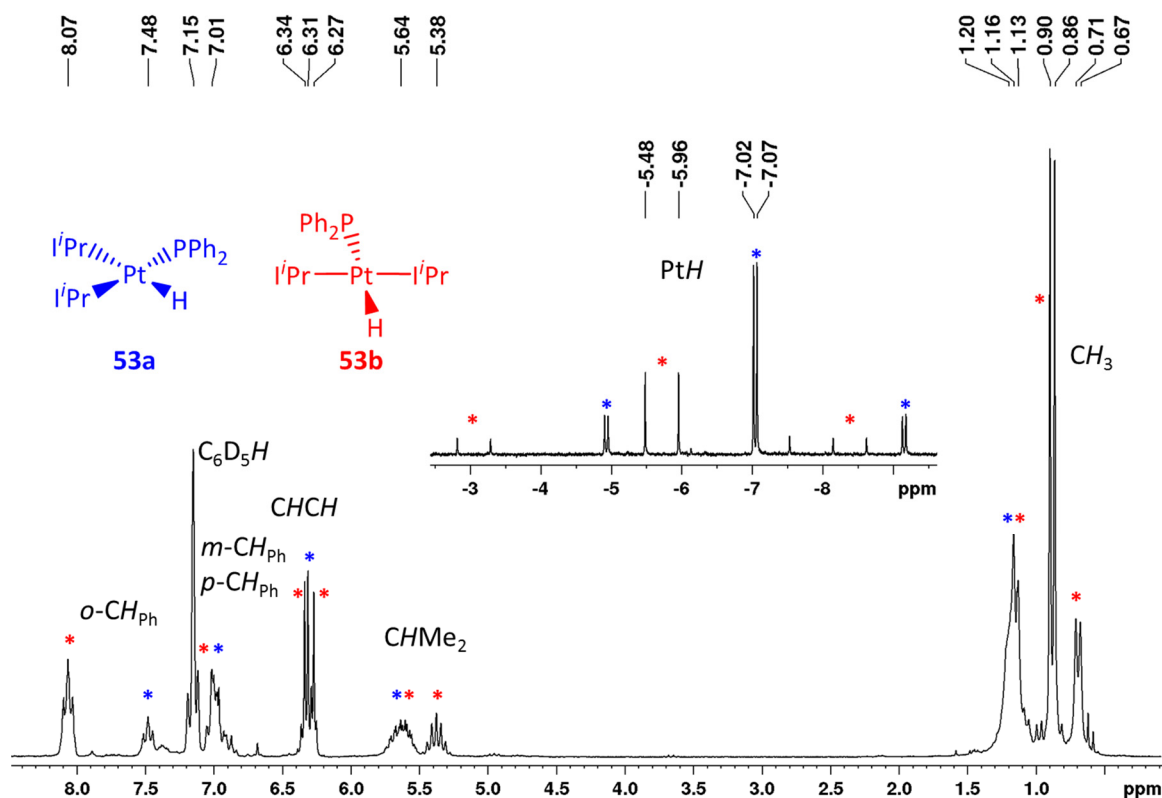


Abb. 3.73:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eines Gemisches aus *cis*- $[\text{Pt}(\text{iPr})_2(\text{PPh}_2)\text{H}]$  **53a** (blau) und *trans*- $[\text{Pt}(\text{iPr})_2(\text{PPh}_2)\text{H}]$  **53b** (rot) aus der Reaktionslösung nach einer Stunde bei Raumtemperatur. Wie in Schema 3.56 gezeigt, isomerisieren alle drei Verbindungen in Lösung nach kurzer Zeit zu den entsprechenden *trans*-angeordneten Komplexen (**53b** - **55b**). Abb. 3.73 zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung von  $[\text{Pt}(\text{iPr})_2]$  mit Diphenylphosphan nach einer Stunde bei Raumtemperatur. Die P–H-Bindungsaktivierung ist zu diesem Zeitpunkt bereits quantitativ abgelaufen und die beiden Isomere von  $[\text{Pt}(\text{iPr})_2(\text{PPh}_2)\text{H}]$  liegen im Verhältnis *cis/trans* = 1/0.37 vor (bestimmt durch Integration der Hydridresonanzen).

*trans*- $[\text{Pt}(\text{iPr})_2(\text{PPh}_2)\text{H}]$  **53b** zeigt einen Signalsatz der NHC-Liganden. Die Methylgruppen spalten durch die bei Komplexen mit Hydridoliganden oft beobachtete Rotation der *iso*-Propylsubstituenten nicht weiter auf. Für das *cis*-Isomer **53a** dagegen wird die schon für die Hydrido-Silylverbindungen beschriebene Aufspaltung eines  $\text{C}_s$ -symmetrischen Komplexes detektiert. In Tabelle 3.9 sind wichtige Resonanzen und Kopplungskonstanten der verschiedenen P–H-Aktivierungsprodukte **53** - **55** in den  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren zusammengefasst.

Kern		<b>53a</b>	<b>53b</b>	<b>54a</b>	<b>54b</b>	<b>55a</b>	<b>55b</b>
<sup>1</sup> H	<i>PtH</i>	-7.05	-5.73	-6.80	-4.93	-6.75	-3.78
	<sup>1</sup> <i>J</i> <sub>PtH</sub>	844.6	1066.2	836.5	1081.0	827.5	1057.6
	<sup>2</sup> <i>J</i> <sub>PH</sub>	9.8	94.5	17.5	82.6	17.8	72.1
	<sup>3</sup> <i>J</i> <sub>HH</sub>	–	–	3.3	2.6	3.8	2.8
	<i>PH</i>	–	–	4.46	3.54	2.16	1.32
	<sup>1</sup> <i>J</i> <sub>PH</sub>	–	–	203.8	196.0	181.4	169.1
	<sup>2</sup> <i>J</i> <sub>PtH</sub>	–	–	43.8	37.1	57.3	47.1
	<sup>31</sup> P	<i>P</i>	2.81	6.28	-73.3	-66.5	-214.7
	<sup>1</sup> <i>J</i> <sub>PtP</sub>	1164.4	619.5	929.7	456.0	753.0	422.6

Tabelle 3.9: Chemische Verschiebungen [ppm] und Kopplungskonstanten [Hz] ausgewählter Resonanzen der Komplexe des Typs [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(PR<sub>2</sub>)H] **53** - **55** in den <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren.

Als Trend in den NMR-Spektren der Verbindungen **53** - **55** lässt sich feststellen, dass die Resonanzen der Hydridoliganden mit zunehmender Anzahl der Phenylsubstituenten eine Hochfeldverschiebung erfahren, während die Phosphoratome immer weiter zu tiefem Feld hin verschoben auftreten. Die <sup>2</sup>*J*<sub>PH</sub>-Kopplungskonstanten über das Metallatom nehmen innerhalb dieser Reihe leicht ab. Deutlichere Unterschiede sind jedoch bei dem Vergleich der beiden Isomere der jeweiligen Verbindungen zu erkennen.

So sind die <sup>2</sup>*J*<sub>PH</sub>-Kopplungen, aber auch die <sup>1</sup>*J*<sub>PtH</sub>-Kopplungen zu den Hydridoliganden bei den *trans*-angeordneten Verbindungen deutlich größer (vgl. Abb. 3.73) und die Resonanzen der hydridischen Wasserstoffatome sowie der Phosphoratome stets tieffeldverschoben. Für die phosphorgebundenen Wasserstoffatome ist ein gegenläufiger Trend zu beobachten.

Bisher sind noch keine *trans*-konfigurierten Hydrido-Phosphidoverbindungen des Platins publiziert, die Tatsache, dass *trans*-Kopplungen in quadratisch-planaren Komplexen oft größer sind als die entsprechenden *cis*-Kopplungen ist jedoch bekannt und bei Phosphanliganden oft noch stärker ausgeprägt.<sup>[258], 264, 268]</sup>

Die Resonanzen der Hydridoliganden (oben) Phosphoratome (unten) von *cis*-**55a** (rechts) und *trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(PH<sub>2</sub>)H] **55b** (links) in Abb. 3.74 veranschaulichen nochmals die beschriebenen Trends. Durch die drei verschiedenen aufgelösten Kopplungen entstehen relativ komplexe Signale.

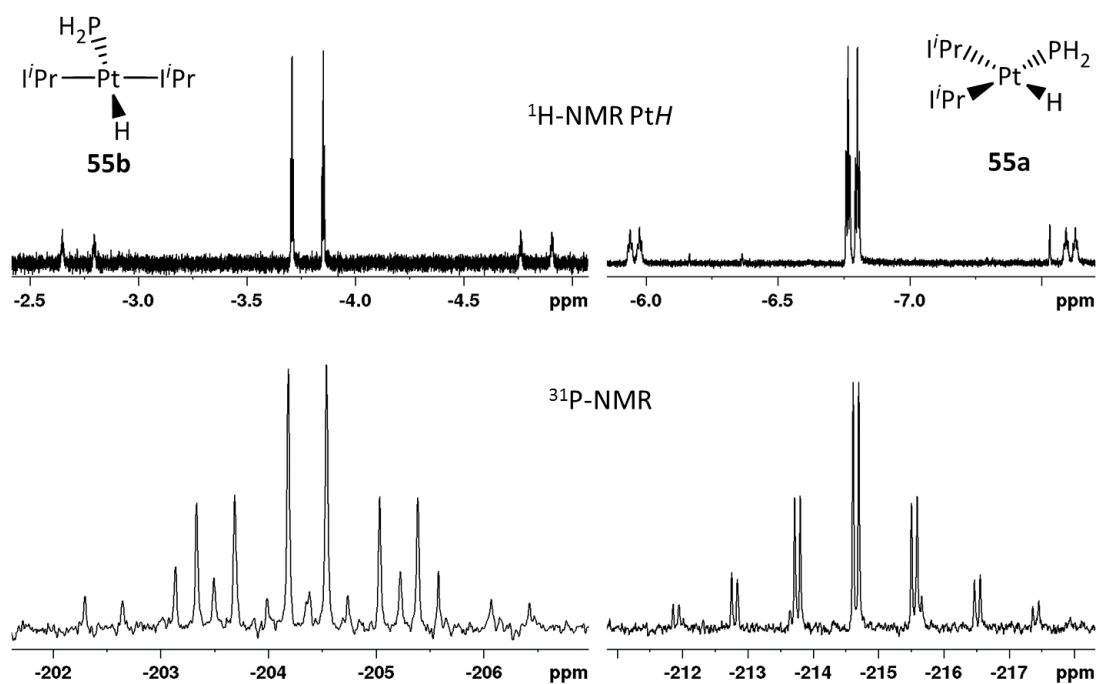


Abb. 3.74: Resonanzen der Hydridoliganden (oben) und Phosphoratome (unten) in den  $^1\text{H}$ -NMR- beziehungsweise  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der beiden Stereoisomere  $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{iPr})_2(\text{PH}_2)\text{H}]$  **55b** (links) und  $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{iPr})_2(\text{PH}_2)\text{H}]$  **55a** (rechts).

Bei der Reaktion mit Phenylphosphan läuft die Isomerisierung etwas langsamer ab als bei Diphenylphosphan. Abb. 3.75 zeigt den zeitlichen Verlauf dieses Prozesses anhand der  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren. In den ersten acht Tagen dominiert  $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{iPr})_2(\text{PPhH})\text{H}]$  **54a** (blau) im Reaktionsgemisch. Der Anteil des  $\text{trans}$ -Hyrido-Phosphidokomplexes **54b** (rot) steigt kontinuierlich an, bis nach 19 Tagen nur noch wenig **54a** vorhanden ist.

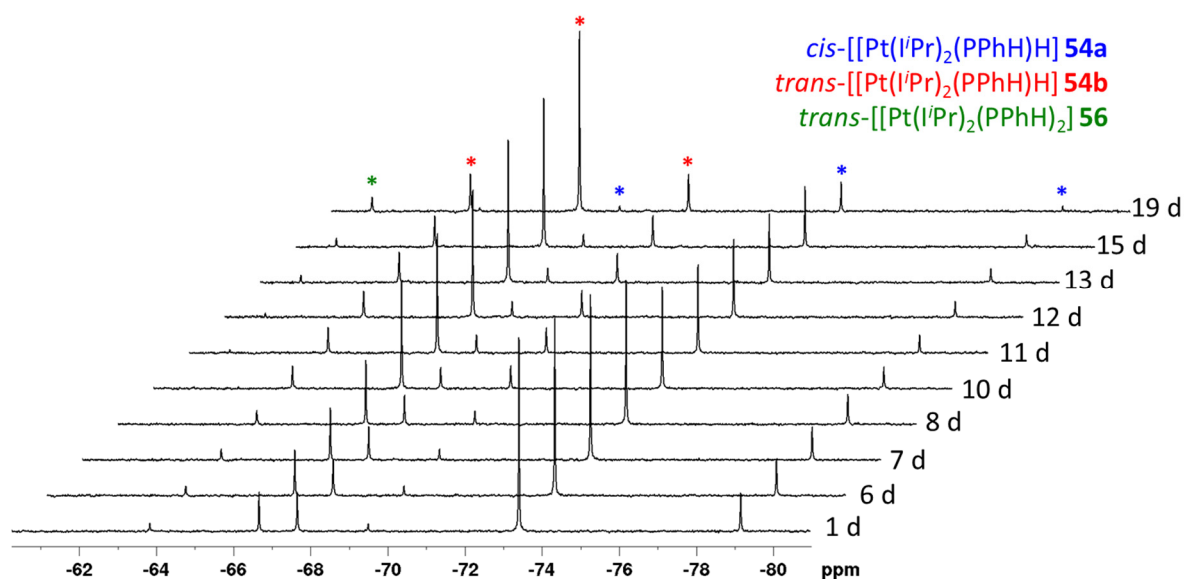


Abb. 3.75:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Umsetzung von  $[\text{Pt}(\text{iPr})_2]$  **A** mit  $\text{PPhH}_2$  in Abhängigkeit der Reaktionszeit.

Eines dieser Abbauprodukte ist in Abb. 3.75 grün markiert und wurde als Bisphosphidokomplex  $\text{trans}-[\text{Pt}(\text{iPr})_2(\text{PPhH})_2]$  **56** identifiziert. Durch Überschichten einer Lösung von  $[\text{Pt}(\text{iPr})_2]$  in Toluol mit einer Lösung von  $\text{PPhH}_2$  in *n*-Hexan konnten nach einigen Tagen farblose Kristalle dieser Verbindung erhalten werden. Das Ergebnis der daran durchgeführten Einkristallstrukturanalyse zeigt Abb. 3.76.

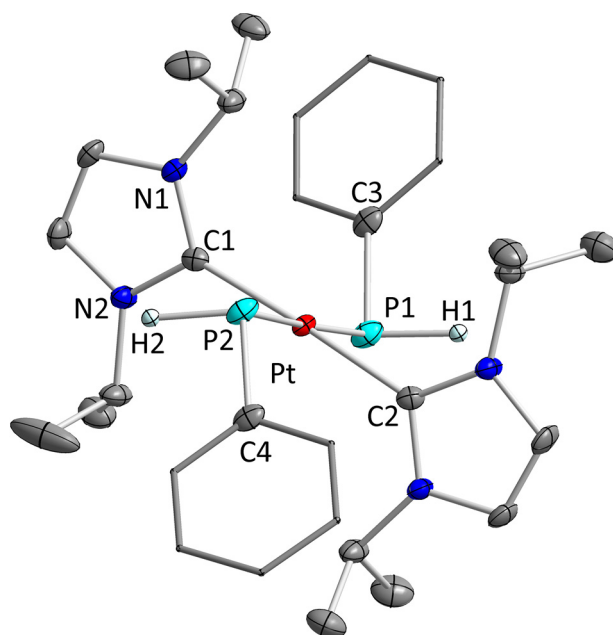
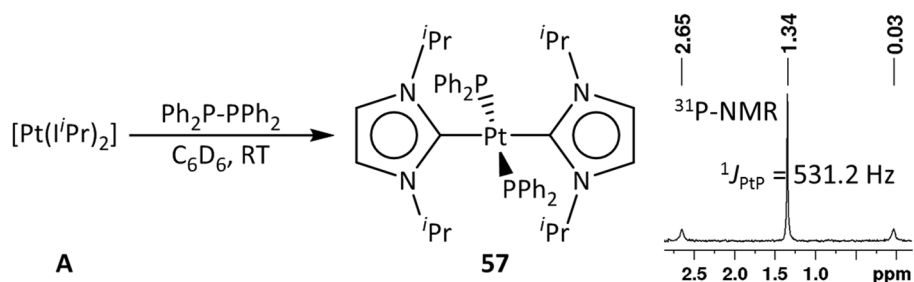


Abb. 3.76: Molekülstruktur von *trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(PPhH)<sub>2</sub>] **56** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die phosphorgebundenen Wasserstoffatome wurden frei verfeinert. Andere Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Pt–P1 2.3608(7), Pt–P2 2.3590(6), Pt–C1 2.0163(25), Pt–C2 2.0189(25); P1–Pt–P2 177.991(23), C1–Pt–C2 176.625(93), P1–P1–C3 109.783(85), Pt–P2–C4 111.411(84).

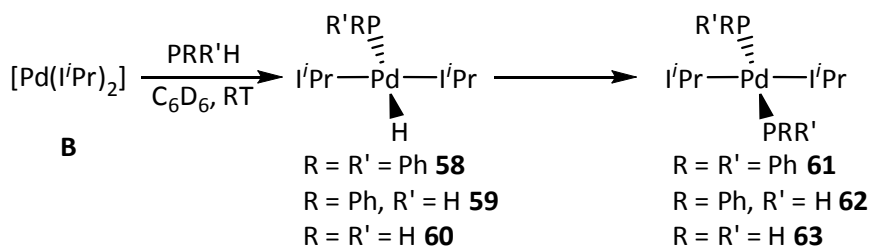
Das Platinatom ist leicht verzerrt quadratisch-planar von zwei NHC- und zwei Phosphidoliganden koordiniert. Die Winkelsumme der Liganden um das Metallatom beträgt 354.616°. Die Phosphoratome zeigen eine trigonal-pyramidale Anordnung, wobei die beiden Arylreste in unterschiedliche Halbräume gerichtet sind. Bindungslängen des Platinatoms zu den Phosphoratomen betragen 2.3608(7) Å (Pt–P1) beziehungsweise 2.3590(6) Å (Pt–P2) und liegen damit leicht über dem typischen Bereich für Phosphankomplexe des Platins.<sup>[58e, 269]</sup> Die hohen Ladungsdichten an den Phosphoratomen der anionischen Phosphidoliganden schwächen die  $\pi$ -Rückbindungen und führen zu einer Abstoßung (Pauli-Repulsion) zwischen metall- und ligandzentrierten Elektronen.<sup>[270]</sup> Bisher sind keine mononuklearen Bisphosphidokomplexe des Platins bekannt. Es existieren jedoch dinukleare Vertreter mit verbrückend koordinierten Phosphiden.<sup>[271]</sup> Die Pt–P-Bindungsabstände betragen hier zwischen 2.30 und 2.34 Å, bei *trans*-Stellung zu einem Neutralliganden (Phosphan) und circa 2.26 Å *trans* zu einem anionischen Substituenten (Halogenid). Mononukleare Bisphosphidokomplexe des Typs [PtL<sub>2</sub>(PRH)<sub>2</sub>] sind bis *dato* nur durch den stabilisierenden Effekt einer Lewisäure (BH<sub>3</sub>,<sup>[272]</sup> {Mo(CO)<sub>5</sub>}<sup>[273]</sup>) zugänglich. Hier liegen die Abstände der Phosphidoliganden zum Platinatom bei 2.34 Å (BH<sub>3</sub>) beziehungsweise 2.40 Å ({Mo(CO)<sub>5</sub>}).

Im Gegensatz zum im vorangehenden Abschnitt beschriebenen Zerfall der Hyrido-Silylkomplexe wird hier nicht die Ausbildung von Dihydridokomplexen beobachtet. Der Abbau von *trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(PPhH)<sub>2</sub>] **56** verläuft also nicht in einer klassischen Dismutierungsreaktion, da nur eines der beiden Produkte eines solchen Prozesses auftritt.



Schema 3.57: Oxidative Spaltung von 1,1,2,2-Tetraphenyldiphosphan durch [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>] **A** zum Bisphosphidokomplex *trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] **57** sowie dessen Resonanz im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum.

Bei der Reaktion mit Diphenylphosphan wurde keine Bildung eines Bisphosphidokomplexes beobachtet. Dieser kann jedoch alternativ durch Spaltung der P–P-Bindung in 1,1,2,2-Tetraphenyldiphosphan dargestellt werden (Schema 3.57). *Trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] **57** zeigt in Lösung D<sub>2h</sub>-Symmetrie und liefert somit einen nicht weiter aufgespaltenen Signalsatz der NHC-Liganden. Die Phosphoratome werden bei 1.34 ppm mit einer <sup>195</sup>Platin-Kopplungskonstante von 531.2 Hz detektiert. Hiermit bestätigt sich die Beobachtung an *trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(PPhH)<sub>2</sub>] **56**, dass die <sup>31</sup>P-NMR-Resonanzen der Bisphosphidokomplexe im Vergleich zu den entsprechenden Hyrido-Phosphidoverbindungen tieffeldverschoben auftreten und eine kleinere <sup>1</sup>J<sub>PtP</sub>-Kopplung aufweisen.



Schema 3.58: P–H-Aktivierung an Phosphanen durch [Pd(*i*Pr)<sub>2</sub>] **B** zu den *trans*-konfigurierten Hyrido-Phosphidokomplexen **58** – **60**. Diese zerfallen in Lösung nach einiger Zeit zu den entsprechenden Bisphosphidoverbindungen **61** – **63**.

[Pd(*i*Pr)<sub>2</sub>] **B** inseriert ebenfalls in die P–H-Bindungen der drei verwendeten Hydrophospane PPh<sub>2</sub>H, PPhH<sub>2</sub> und PH<sub>3</sub>. Auch diese Reaktionen laufen bereits bei Raumtemperatur quantitativ

ab, wobei werden ausschließlich Hydrido-Phosphidokomplexe in *trans*-Anordnung beobachtet werden (Schema 3.58). Im Gegensatz zu den analogen Reaktionen am Platin, wurden die entsprechenden *cis*-konfigurierten Verbindungen in keinem Fall detektiert. Es ist jedoch zu vermuten, dass die Aktivierung von P–H-Einheiten durch  $[\text{Pd}(\text{I}^i\text{Pr})_2]$  nach dem gleichen Mechanismus wie für  $[\text{Pt}(\text{I}^i\text{Pr})_2]$  verläuft. Aus diesem Grund ist davon auszugehen, dass die *cis/trans*-Isomerisierung im Falle der Palladiumverbindungen deutlich schneller abläuft und die intermediär gebildeten *cis*-Hydrido-Phosphidokomplexe bei der ersten NMR-spektroskopischen Untersuchung zehn Minuten nach Start der Reaktion bereits vollständig umgelagert haben. Die Verbindungen des Typs *trans*- $[\text{Pd}(\text{I}^i\text{Pr})_2(\text{PRR}')\text{H}]$  ( $\text{R} = \text{R}' = \text{Ph}$  **58**;  $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $\text{R}' = \text{H}$  **59**;  $\text{R} = \text{R}' = \text{H}$  **60**) zeigen das gleiche NMR-spektroskopische Verhalten, wie die analogen Verbindungen des Platins. Tabelle 3.10 bietet eine Übersicht über die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten relevanter Signale.

Kern		<b>58</b>	<b>59</b>	<b>60</b>	<b>61</b>	<b>62</b>	<b>63</b>
$^1\text{H}$	<i>PdH</i>	-6.44	-5.62	-4.87	–	–	–
	$^2J_{\text{PH}}$	115.4	101.0	88.2	–	–	–
	$^3J_{\text{HH}}$	–	2.9	3.3	–	–	–
	<i>PH</i>	–	3.37	0.85	–	2.82	1.45
	$^1J_{\text{PH}}$	–	189.7	166.2	–	189.2	194.7
$^{31}\text{P}$	<i>P</i>	11.2	-64.5	-210.7	-16.1	-55.3	-201.2

Tabelle 3.10: Chemische Verschiebungen [ppm] und Kopplungskonstanten [Hz] ausgewählter Resonanzen der Komplexe des Typs *trans*- $[\text{Pd}(\text{I}^i\text{Pr})_2(\text{PR}_2)\text{H}]$  **58** - **60** und *trans*- $[\text{Pd}(\text{I}^i\text{Pr})_2(\text{PR}_2)_2]$  **61** - **63** in den  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren. Die als  $^1J_{\text{PH}}$  angegebene Kopplungskonstante der Bisphosphidokomplexe entspricht dem Betrag der Summe der  $^1J_{\text{PH}}$ - und  $^3J_{\text{PH}}$ -Kopplungen ( $N = |^1J_{\text{PH}} + ^3J_{\text{PH}}|$ ).

Alle drei Hydridokomplexe zerfallen in Lösung bereits nach kurzer Zeit zu den entsprechenden Bisphosphidoverbindungen  $[\text{Pd}(\text{I}^i\text{Pr})_2(\text{PRR}')_2]$  ( $\text{R} = \text{R}' = \text{Ph}$  **61**;  $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $\text{R}' = \text{H}$  **62**;  $\text{R} = \text{R}' = \text{H}$  **63**; Schema 3.58). Analog zur *cis/trans*-Isomerisierung läuft auch dieser Prozess im Falle des Palladiums deutlich schneller ab als bei den Platinverbindungen. Abb. 3.77 zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches der Umsetzung von  $[\text{Pd}(\text{I}^i\text{Pr})_2]$  **B** mit Phenylphosphan nach fünf Stunden bei Raumtemperatur. Die Hydrido-Phosphidoverbindung **32** und der Bisphosphidokomplex  $[\text{Pd}(\text{I}^i\text{Pr})_2(\text{PPhH})_2]$  **62** liegen im Verhältnis eins zu 0.93 (Integralverhältnis der Rückgratresonanzen) vor. Der Abbau verläuft hier nicht über

Dihydridokomplexe, sondern es wird 1,3-Di-*iso*-propyl-2-hydroimidazol **64** (*i*PrH<sub>2</sub> violett markiert in Abb. 3.77) freigesetzt. Diese Verbindung entspricht formal dem Produkt einer Addition von Diwasserstoff an das *N*-heterocyclische Carben *i*Pr und wurde bereits bei der dehydrogenativen Phosphankupplung durch NHCs beobachtet.<sup>[168]</sup> Der Vergleich mit den literaturbekannten Verbindungen IMeH<sub>2</sub> und *i*BuH<sub>2</sub> bestätigt die Zuordnung.<sup>[161, 274]</sup>

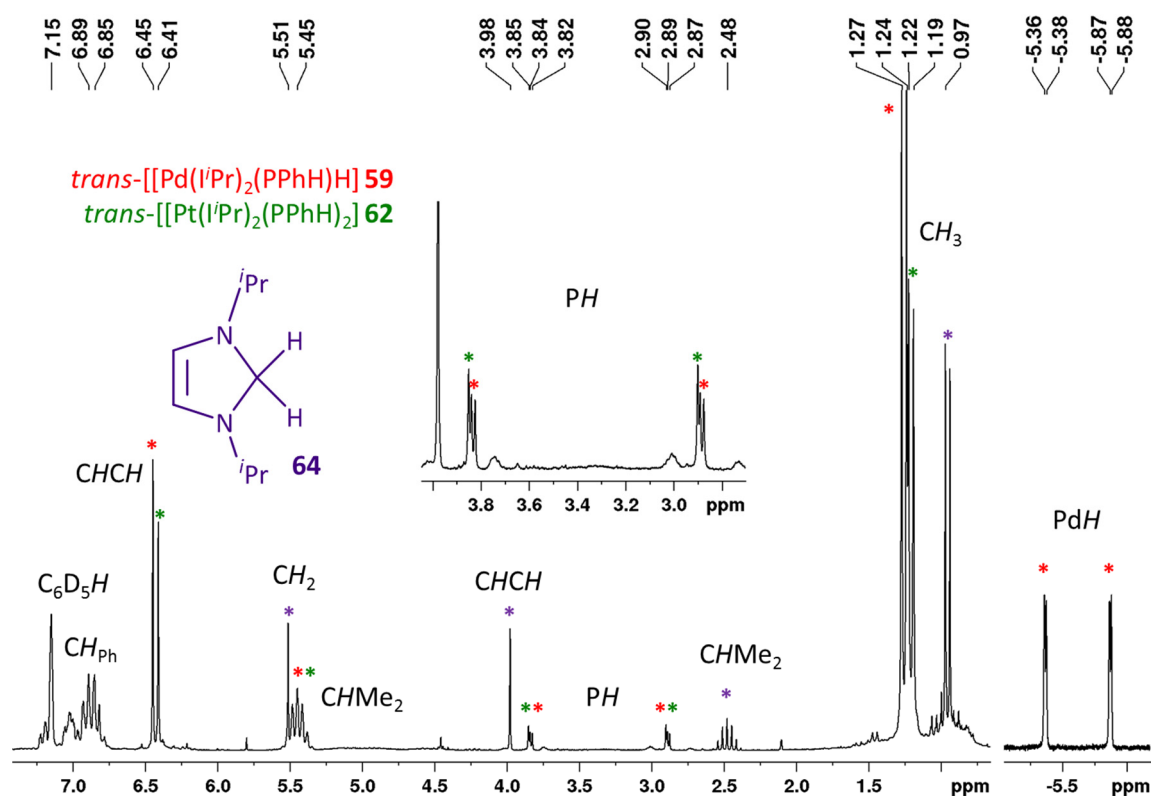


Abb. 3.77: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum eines Gemisches aus *trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(PPhH)<sub>2</sub>] **62** (grün), *trans*-[Pd(*i*Pr)<sub>2</sub>(PPhH)<sub>2</sub>] **62** (grün) und *i*PrH<sub>2</sub> **64** (violett) bei Raumtemperatur.

Wie aus Abb. 3.77 zu entnehmen ist, liefern die Phosphoratome in *trans*-[Pd(*i*Pr)<sub>2</sub>(PPhH)<sub>2</sub>] **62** ein Spektrum höherer Ordnung. Sie bilden mit den Phosphoratomen ein AA'XX'-Spinsystem aus. In *trans*-[Pd(*i*Pr)<sub>2</sub>(PH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] **63** ergeben die analogen Kerne dementsprechend ein A<sub>2</sub>A<sub>2</sub>'XX' Spinsystem. Dieser Effekt tritt daneben auch bei den <sup>13</sup>C-NMR-Resonanzen der Phenyleinheiten in **61** und **62** auf.

Von allen drei beschriebenen Bisphosphidokomplexen des Palladiums konnten Einkristallstrukturanalysen angefertigt werden deren Ergebnisse in Abb. 3.78 dargestellt sind. Zudem wurden durch Überschichten einer Lösung von [Pd(*i*Pr)<sub>2</sub>] **B** mit einer Lösung von Diphenylphosphan in *n*-Hexan Kristalle des literaturbekannten Komplexes [Pd(PPh<sub>2</sub>H)<sub>4</sub>] **65**



erhalten.<sup>[267a, 275]</sup> Die Bildung dieser Verbindung bestätigt den Mechanismus des Zerfalls der Hydrido-Phosphidokomplexe **58** - **60** durch Abspaltung von NHC-Liganden unter Ausbildung von  $\text{I}^{\text{Pr}}\text{H}_2$  **64**.

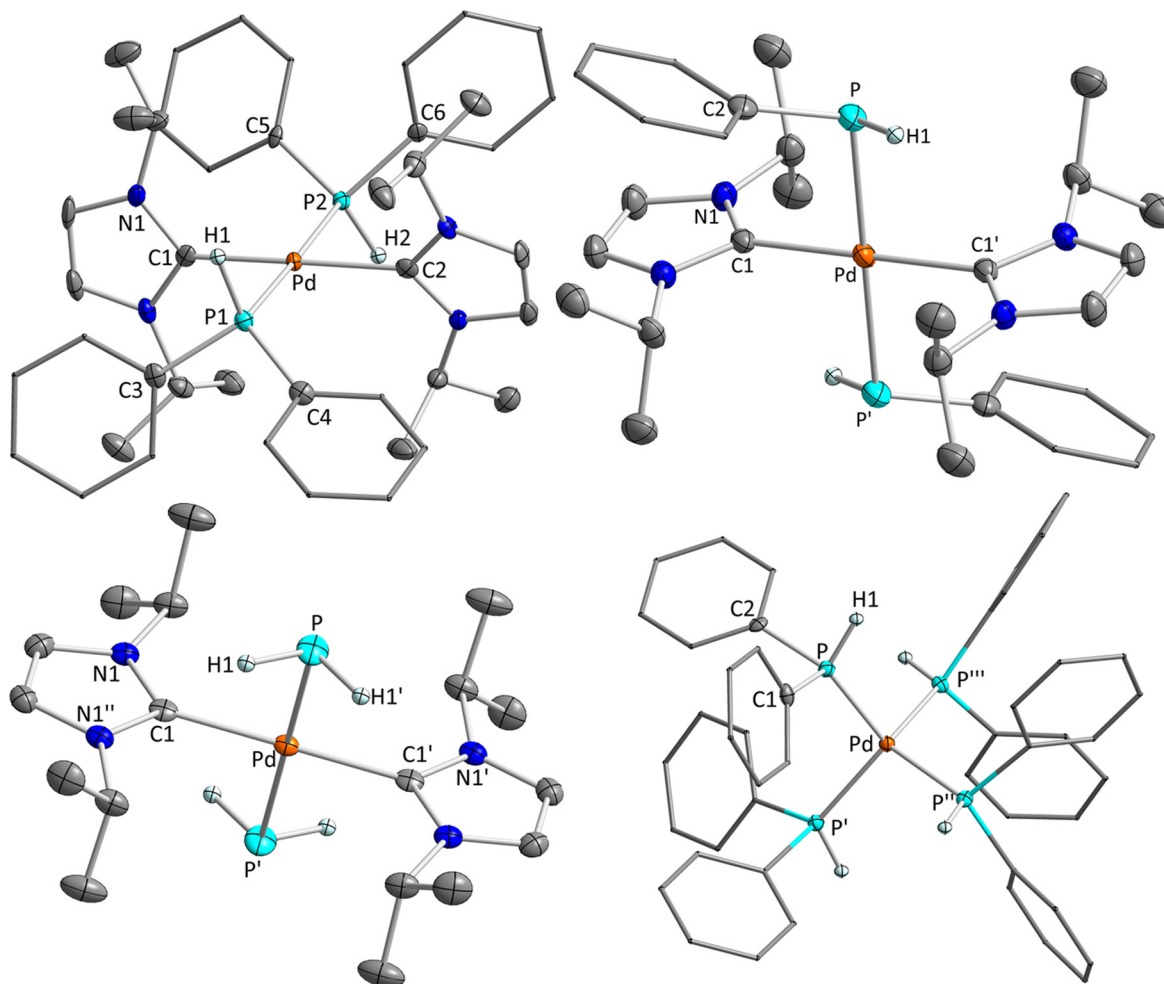


Abb. 3.78: Molekülstrukturen von  $\text{trans-}[\text{Pd}(\text{I}^{\text{Pr}})_2(\text{PPh}_2)_2]$  **61** (oben links),  $\text{trans-}[\text{Pd}(\text{I}^{\text{Pr}})_2(\text{PPhH})_2]$  **62**,  $\text{trans-}[\text{Pd}(\text{I}^{\text{Pr}})_2(\text{PH}_2)_2]$  **63** und  $[\text{Pd}(\text{I}^{\text{Pr}})_2(\text{PPhH})_4]$  **65** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die phosphorgebundenen Wasserstoffatome wurden frei verfeinert. Andere Wasserstoffatome und Lösemittelmoleküle sowie das zweite Komplexmolekül von **61** wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für **61**: Pd–P1 2.3801(8), 2.4034(8), Pd–P2 2.4191(8), 2.4002(8), Pd–C1 2.0155(32), 2.0112(31), Pd–C2 2.0385(31), 2.0831(31); P1–Pd–P2 178.604(31), 176.769(29), C1–Pd–C2 174.868(125), 178.128(130), C3–P1–C4 100.191(145), 97.591(146), C5–P2–C6 100.674(137), 98.338(148), (Ebene N–C1–N)–(Ebene N–C2–N) 20.313(158), 38.255(202); für **62** Pd–P 2.3433(10), Pd–C1 2.0234(23); Pd–P–C2 110.48(9), (Ebene N–C1–N)–(Achse Pd–P) 82.766(120); für **63**: Pd–P 2.3685(10), Pd–C1 2.0166(41); (Ebene N–C1–N)–(Achse Pd–P) 80.928(85); für **65**: Pd–P 2.3186(6); P–Pd–P' 108.801(15), C1–Pd–C2 102.12(11), Pd–P–C1 121.66(8), Pd–P–C2 115.83(8).

In der Kristallstruktur von *trans*-[Pd(*i*Pr)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] **61** beinhaltet die asymmetrische Einheit zwei Moleküle der Verbindung. Alle strukturellen Parameter der Bisphosphidokomplexe des Palladiums entsprechen im Wesentlichen den Werten in *trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(PPhH)<sub>2</sub>] **56**. Sie zeigen durchweg eine nahezu ideal quadratisch-planare Koordination des Palladiumatoms von zwei NHC- und zwei Phosphidoliganden. Die Substituenten an letzteren sind jeweils in unterschiedliche Halbräume ausgerichtet. Die Palladium-Phosphor-Abstände durchlaufen für *trans*-[Pd(*i*Pr)<sub>2</sub>(PPhH)<sub>2</sub>] **62** ein Minimum. Dies könnte auf einen gegenläufigen Trend zwischen durch die Phenyleinheiten hervorgerufenen sterischen Anspruch und der Elektronegativität der Phosphoratome schließen lassen. Die Pd–P-Bindungslängen sind aufgrund der Pauli-Repulsion stets länger als im tetraedrischen [Pd(PPh<sub>2</sub>H)<sub>4</sub>] **65**.

In den Untersuchungen von [(Ni(*i*Pr)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-cod))] gegenüber Hydrophosphanen konnten ebenfalls keine *cis*-konfigurierten Hydrido-Phosphidokomplexe nachgewiesen werden. In vielen Fällen liefen die Abbaureaktionen so schnell ab, dass lediglich die entsprechenden Bisphosphidoverbindungen detektierbar waren.<sup>[168]</sup> Um die relative Stabilität der Hydrido-Phosphidokomplexe des Typs [M(*i*Pr)<sub>2</sub>(PH<sub>2</sub>)H] (M = Ni, Pd, Pt) zu ermitteln, wurden die Strukturen deren *cis*- und *trans*-Isomere mittels theoretischer Methoden optimiert und die Bildungsenergien verglichen. Die Ergebnisse in Abb. 3.79 belegen abermals die relative Instabilität der Palladiumverbindungen sowie die Sonderstellung des Nickels. Die Bildung von [Ni(*i*Pr)<sub>2</sub>(PH<sub>2</sub>)H] ist jedoch nicht so stark begünstigt wie für andere berechnete Nickel(II)-Verbindungen beispielsweise die Aktivierungsprodukte der Fluoraromaten.

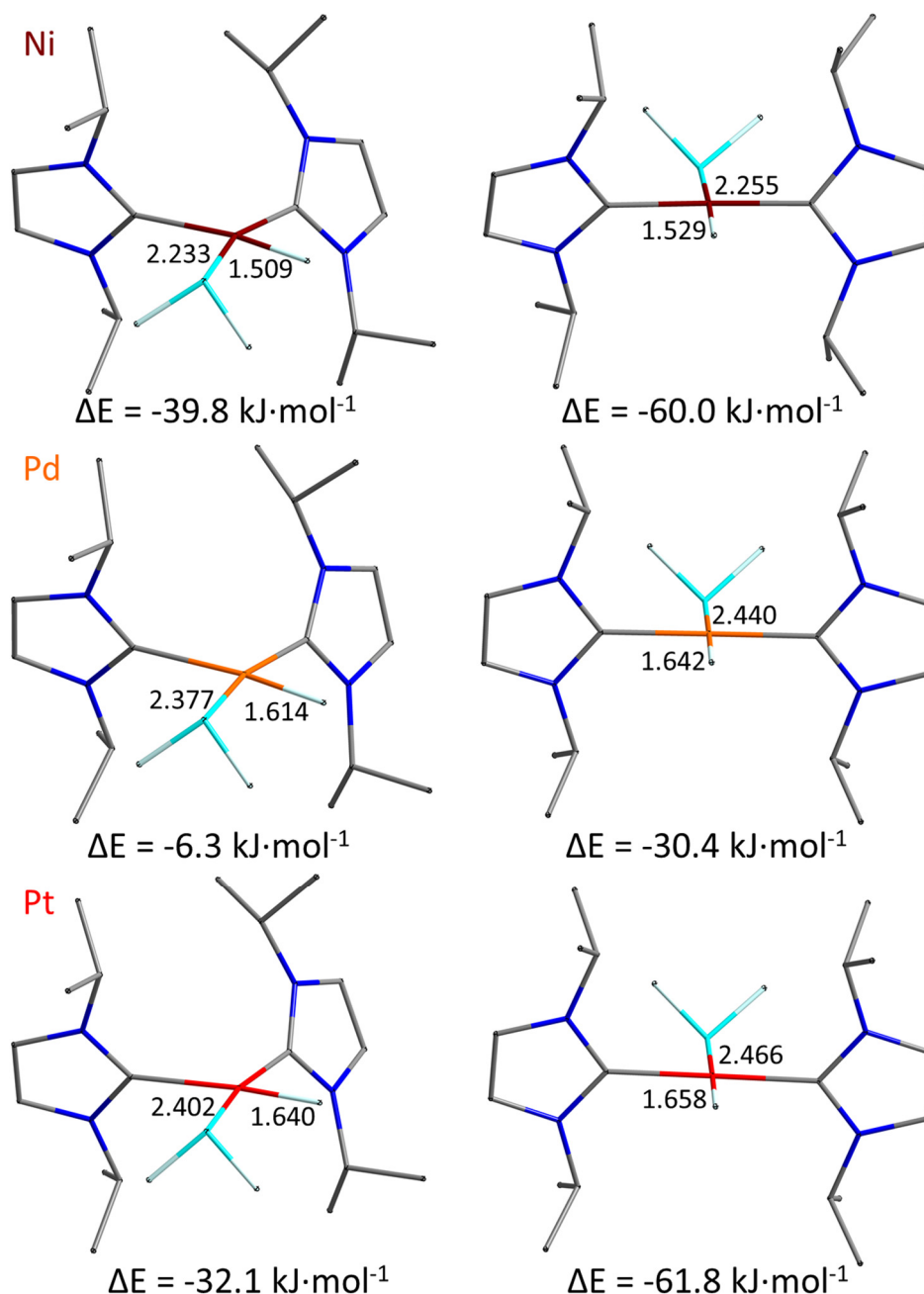


Abb. 3.79: Optimierte Strukturen von Komplexen des Typs  $[M(iPr)_2(PH_2)H]$  ( $M = Ni, Pd, Pt$ ) mit ausgewählten Bindungslängen [Å]. Die angegebenen Energiedifferenzen ( $\Delta E$ ) beziehen sich auf die entsprechenden Komplexe des Typs  $[M(iPr)_2]$  und  $PH_3$ .

Aus diesem Grund wird eine Zunahme der Stabilität der Hydrido-Phosphidoverbindungen vom Nickel zum Platin hin angenommen. Dies bestätigt den Trend, dass die schweren Homologen der Gruppe 10 Triade, speziell das Platin, eine höhere Affinität zu Hydridoliganden aufweisen. Die Abbaureaktionen zu hydridfreien Verbindungen, wie Bisphosphido- oder auch Bissilylkomplexen, laufen somit am Platin deutlich langsamer ab. Eine direkte Analyse des Zerfalls der P–H-Aktivierungsprodukte war nicht möglich, da die genaue Stöchiometrie dieses

Prozesses nicht geklärt ist. Die relative Stabilisierung der *trans*-Isomere von  $[M(I'Pr)_2(PH_2)H]$  gegenüber den *cis*-konfigurierten Vertretern nimmt ebenfalls vom Nickel zum Platin hin zu. Hier ergibt sich ein Widerspruch zwischen Theorie und Experiment, da lediglich *cis*- $[Pt(I'Pr)_2(PH_2)H]$  nicht aber die analogen Verbindungen der leichteren Homologen nachgewiesen wurden

$[Pt(I'Pr)_2]$  **A** aktiviert bereits bei Raumtemperatur quantitativ die Phosphor–Wasserstoffbindungen verschiedener Hydrophosphane unabhängig von deren Substitutionsgrad. Hierbei werden Hydrido-Phosphidokomplexe des Typs  $[Pt(I'Pr)_2(PR_2)H]$  in *cis*-Anordnung (**53a** - **55a**) erhalten, welche in der Folge in die entsprechenden *trans*-Isomere (**53b** - **55b**) umlagern. Anhand der Reaktion von  $[Pt(I'Pr)_2]$  mit Phenylphosphan wurde dieser Prozess zeitlich aufgelöst. Im Zuge dessen konnte nach mehreren Tagen der langsame Abbau zum Bisphosphidokomplex *trans*- $[Pt(I'Pr)_2(PPhH)_2]$  **56** nachgewiesen werden, welcher in der Folge auch kristallographisch untersucht wurde. Alternativ sind Bisphosphidoverbindungen auch selektiv durch Spaltung der P–P-Bindungen in Diphosphanen darstellbar. So setzt sich  $[Pt(I'Pr)_2]$  mit 1,1,2,2-Tetraphenyldiphosphan vollständig zu *trans*- $[Pt(I'Pr)_2(PPh_2)_2]$  **57** um.

$[Pd(I'Pr)_2]$  **B** insertiert ebenfalls in die P–H-Funktionen der eingesetzten Hydrophosphane. Hier wurden ausschließlich die *trans*-konfigurierten Hydrido-Phosphidokomplexe **58** - **60** nachgewiesen, die vorgelagerte Bildung der entsprechenden Verbindungen in *cis*-Anordnung kann aber postuliert werden. Neben der *cis/trans*-Isomerisierung läuft auch der Abbau zu den Bisphosphidokomplexen **61** - **63** am Palladium wesentlich schneller ab als am Platin. Der Nachweis des 2-Dihydroimidazols  $I'PrH_2$  **64** als weiteres Produkt dieses Zerfallsprozesses widerlegt die Vermutung, dass es sich hierbei um eine klassische Dismutierungsreaktion handelt. Der Mechanismus über die Dissoziation von NHC-Liganden wird durch die Isolierung des homoleptisch phosphanstabilisierten Komplexes  $[Pd(PPh_2H)_4]$  **65** bestätigt.

### 3.3.4 *Reaktivität von Komplexen des Typs $[M(\text{fPr})_2]$ gegenüber fluorierten Aromaten*

#### Experimentelle Betrachtungen

Die Aktivierung von C–F-Bindungen stellt wegen deren chemischen und physikalischen Eigenschaften eine große Herausforderung dar. Die Bindung zwischen Kohlenstoff und Fluor zählt mit einem Energieinhalt von  $486 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (vgl. C–H  $435 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , C–C  $348 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) zu den stärksten bekannten Einfachbindungen. Zudem ist der Van-der-Waals-Radius des Fluoratoms sehr gering und die kernnahen freien Elektronenpaare bieten eine gute Abschirmung gegen nukleophile Angriffe. Verbunden mit dem starken Dipolmoment der Bindung führt dies dazu, dass in fluorierten organischen Molekülen nur sehr schwache Van-der-Waals-Kräfte herrschen. Aus diesem Grund werden solche Verbindungen als hochresistente Polymere (z.B. Polytetrafluorethylen, Perfluorpolyether) oder Schmierstoffe (langkettige Perfluorkohlenwasserstoffe) eingesetzt. Durch ihre hohe metabolische Stabilität finden perfluorierte Bausteine auch verstärkt Einzug in die Entwicklung pharmakologischer Wirkstoffe.<sup>[276]</sup> Die hohe Resistenz fluorierter organischer Verbindungen gegenüber oxidativem Abbau kann jedoch auch von Nachteil sein. So wurden gesättigte Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe (FCKWs) lange als Kälte- und Treibmittel eingesetzt, da sie als sehr beständig, nicht brennbar, farb- und geruchslos sowie aus toxikologischer Sicht wenig bedenklich eingestuft wurden.

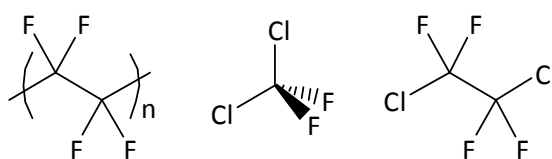


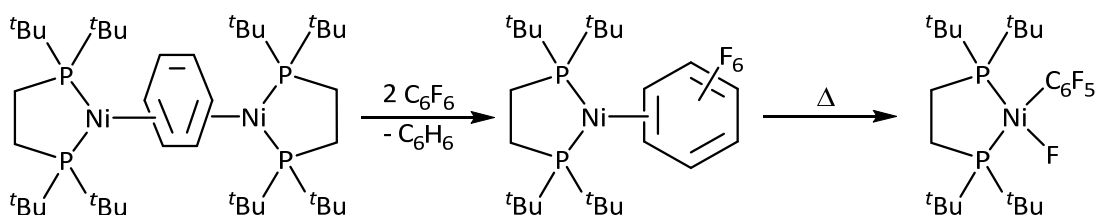
Abb. 3.80: Das hochresistente Polymer Teflon® (Polytetrafluorethylen, links) sowie die FCKWs Frigen 12® (Dichlordifluorethan, Mitte) und Cryofluoran® (1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetrafluorethan, rechts)

Es hat sich jedoch gezeigt, dass die atmosphärische Lebenszeit vieler FCKWs bei über 2000 Jahren liegt,<sup>[277]</sup> sie aber in der Stratosphäre durch UV-Strahlen zersetzt werden. Die hierbei gebildeten Radikale sind in der Lage große Mengen an Ozon zu zersetzen.<sup>[278]</sup> Da dieser Effekt bei FCKWs um mehrere Größenordnungen stärker ausgeprägt ist als bei Kohlenstoffdioxid, werden sie oft auch als „Supertreibhausgase“ bezeichnet.<sup>[279]</sup> Viele dieser Stoffe wurden zwar im Montreal-Protokoll<sup>[280]</sup> von 1987 geächtet, es befinden sich jedoch noch große Mengen

dieser Stoffe in Lagern und im atmosphärischen Kreislauf. Aus diesem Grund ist die Aktivierung von C–F-Bindungen nicht nur für die Synthese neuer Moleküle interessant, sondern auch für den oxidativen Abbau und somit die Entsorgung bereits hergestellter Fluororganyle.

Um eine C–F-Bindung oxidativ zu addieren, ist ein elektronenreiches Metallzentrum notwendig, welches aber nicht elektronisch abgesättigt sein darf. Dies kann erreicht werden, indem Metalle in niedrigen Oxidationsstufen durch starke Donorliganden stabilisiert werden. Komplexe des Typs  $[M^0L_2]$  (L = Phosphan, NHC) von Metallen der Gruppe 10 sollten dafür also prädestiniert sein. Wie bereits Schema 3.10 zeigt, sind jedoch auch *d*-elektronenarme Übergangsmetalle in der Lage Kohlenstoff–Fluor-Bindungen zu aktivieren. Daneben sind ähnliche Reaktionen auch von anderen Übergangsmetallen und Hauptgruppenelementen, wie Silylkationen, bekannt. Für eine detailliertere Aufstellung hierzu sei an dieser Stelle an die angegebenen Übersichtsartikel verwiesen.<sup>[281]</sup> Auch für katalytische Umsetzungen fluorierter Verbindungen sind bereits einige Beispiele bekannt. Hierbei handelt es sich meist um Reaktionen niedrig fluorierter Alkyl- oder Arylverbindungen mit Grignardreagenzien<sup>[282]</sup> oder Arylboronsäuren.<sup>[283]</sup>

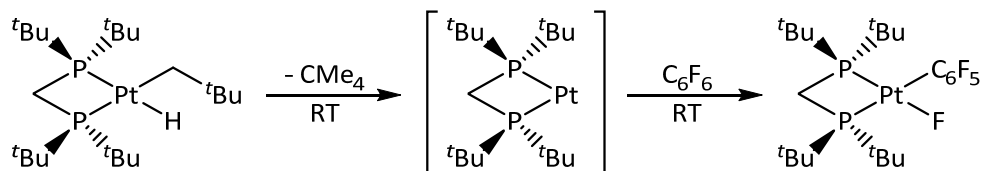
Den ersten Nachweis für eine C–F-Bindungsaktivierung von Hexafluorbenzol erbrachten Fahey und Mahan im Jahre 1977.<sup>[284]</sup>  $[Ni(PEt_3)_2]$  reagiert mit  $C_6F_6$  jedoch nur langsam und das Aktivierungsprodukt  $[Ni(PEt_3)_2(C_6F_5)F]$  wurde lediglich in siebenprozentiger Ausbeute isoliert. Die mechanistische Aufklärung der Insertion eines Nickelkomplexfragmentes in eine C–F-Bindung des Hexafluorbenzols gelang erstmals Pörschke und Mitarbeitern (Schema 3.59).<sup>[285]</sup>



Schema 3.59: C–F-Bindungsaktivierung an Hexafluorbenzol durch ein Nickelkomplexfragment über eine  $\eta^2$ -Koordination des Fluoraromaten nach Pörschke et al.<sup>[285]</sup>

Hiernach erfolgt bei der Reaktion eines phosphan-stabilisierten Nickelkomplexfragmentes mit Hexafluorbenzol zuerst eine Koordination des Nickelatoms an eine der C–C-Doppelbindungen des Aromaten unter Ausbildung eines  $\eta^2$ -Olefinkomplexes. Erst beim Erhitzen insertiert das Metallatom in eine der Kohlenstoff–Fluor-Bindungen.

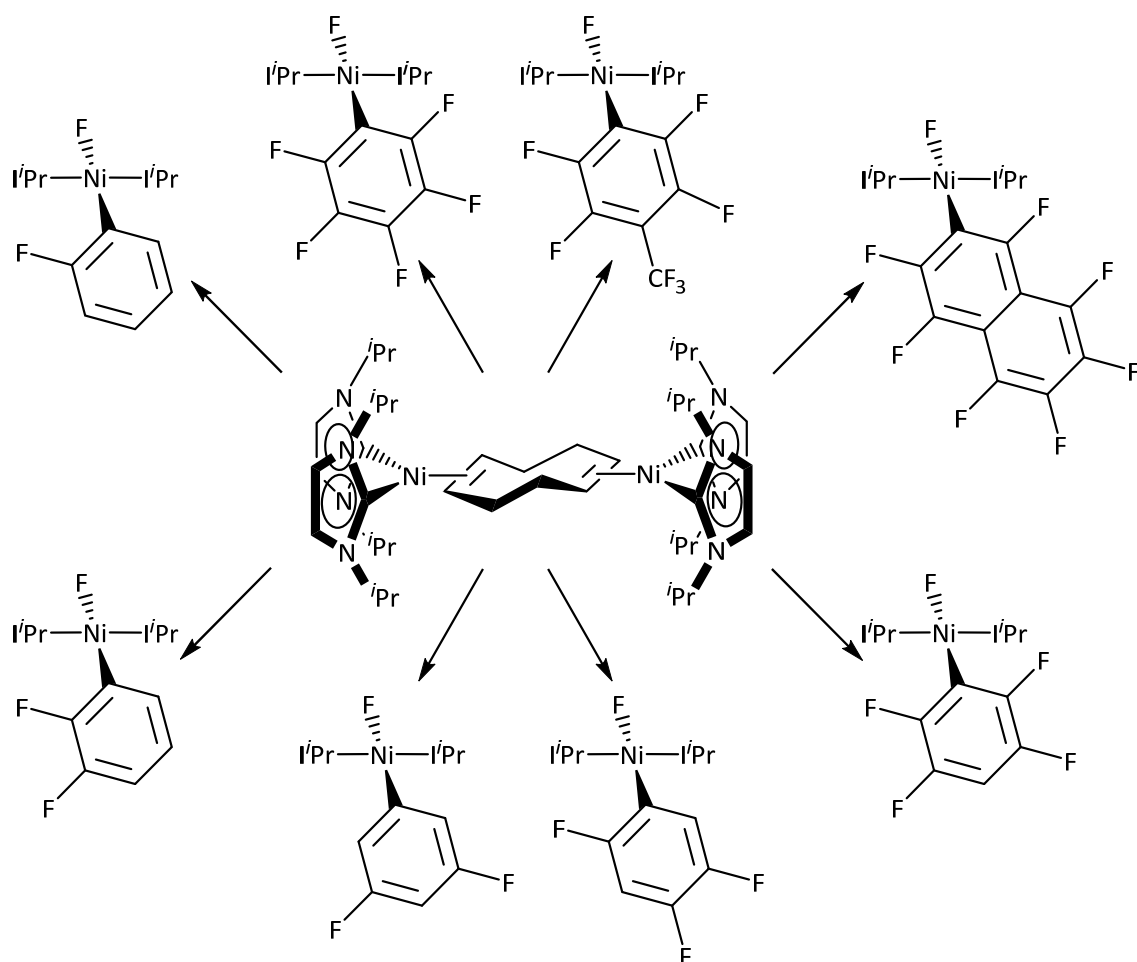
An einem Platinkomplex stellten Hofmann und Mitarbeiter erstmals eine quantitative C–F-Bindungsaktivierung von Hexafluorbenzol bei Raumtemperatur vor (Schema 3.60).<sup>[286]</sup> Die Reaktionszeit von über einer Woche schließt hierbei jedoch eine katalytische Anwendung aus.



Schema 3.60: Quantitative C–F-Bindungsaktivierung von Hexafluorbenzol durch einen Platinkomplex nach Hofmann et al.<sup>[286]</sup>

In der eigenen Arbeitsgruppe konnten mit Hilfe des dinuklearen Nickelkomplexes  $[(\text{Ni}(\text{I}^i\text{Pr})_2)(\eta^2, \eta^2\text{-cod})]$  die Kohlenstoff–Fluor-Bindungen zahlreicher vollständig und partiell fluorierter Aromaten oxidativ an das Nickelatom addiert werden. Auf diesem Wege sind mittlerweile über 40 verschiedene Komplexe des Typs  $[\text{Ni}(\text{I}^i\text{Pr})_2(\text{Ar}^{\text{F}})\text{F}]$  ( $\text{Ar}^{\text{F}}$  = fluorierter Arylrest) zugänglich, welche ausschließlich in *trans*-Anordnung vorliegen (Schema 3.61).<sup>[160,</sup>

287]

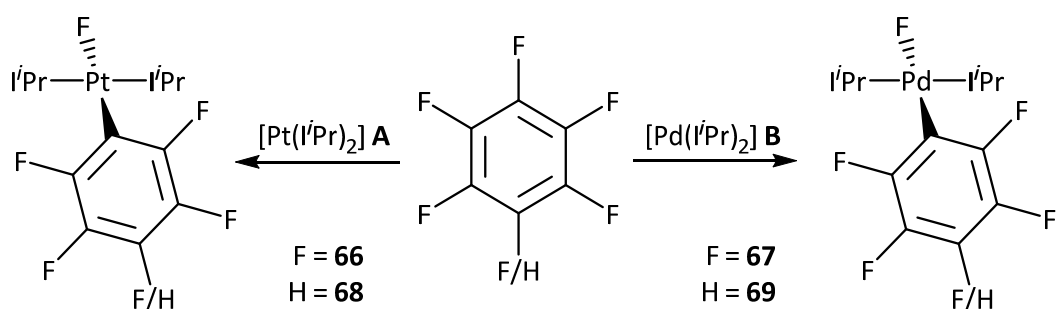


Schema 3.61: C–F-Bindungsaktivierungen an zahlreichen per- und teilfluorierten Aromaten durch  $[(\text{Ni}(\text{iPr})_2)_2(\eta^2, \eta^2\text{-cod})]$  nach Radius et al.<sup>[160, 287]</sup>

Die Reaktion mit Hexafluorbenzol führt bei Raumtemperatur innerhalb einer Stunde zu einem quantitativen Umsatz.  $[(\text{Ni}(\text{iPr})_2)_2(\eta^2, \eta^2\text{-cod})]$  war zu damaligem Zeitpunkt der reaktivste Übergangsmetallkomplex in der C–F-Bindungsaktivierung von Hexafluorbenzol.<sup>[160a]</sup> Diese hohe Aktivität konnte in der Folge genutzt werden, um die erste Kreuzkupplungsreaktion des Suzuki-Typs mit einem perfluorierten Aromaten zu katalysieren.<sup>[287a]</sup>

Das Reaktionsverhalten homoleptisch zweifachkoordinierter Platin(0)- und Palladium(0)-NHC-Komplexe zu fluorierten Verbindungen ist noch gänzlich unerforscht. Aus diesem Grund wurde die Reaktivität von  $[\text{Pt}(\text{iPr})_2]$  **A** und  $[\text{Pd}(\text{iPr})_2]$  **B** gegenüber unterschiedlichen Fluoraromaten abhängig von deren Fluorierungsgrad untersucht. Beide Komplexe insertieren bei Raumtemperatur umgehend in eine der C–F-Bindungen des Hexafluorbenzols und Pentafluorbenzols. Hierbei entstehen die Aktivierungsprodukte *trans*- $[\text{Pt}(\text{iPr})_2(\text{C}_6\text{F}_5)\text{F}]$  **66** und *trans*- $[\text{Pd}(\text{iPr})_2(\text{C}_6\text{F}_5)\text{F}]$  **67** beziehungsweise *trans*- $[\text{Pt}(\text{iPr})_2(2,3,5,6\text{-C}_6\text{F}_4\text{H})\text{F}]$  **68** und *trans*- $[\text{Pd}(\text{iPr})_2(2,3,5,6\text{-C}_6\text{F}_4\text{H})\text{F}]$  **69** als farblose oder braune Feststoffe (Schema 3.62).





Schema 3.62: C–F-Bindungsaktivierung an Hexafluorbenzol durch  $[Pt(iPr)_2]$  **A** und  $[Pd(iPr)_2]$  **B** zu  $trans-[Pt(iPr)_2(C_6F_5)F]$  **66** und  $trans-[Pd(iPr)_2(C_6F_5)F]$  **67**. Die Reaktion mit Pentafluorbenzol führt zu  $trans-[Pt(iPr)_2(2,3,5,6-C_6F_4H)F]$  **68** beziehungsweise  $trans-[Pd(iPr)_2(2,3,5,6-C_6F_4H)F]$  **69**.

Die  $^1H$ -NMR-Spektren aller Verbindungen zeigen die typische Signalaufspaltung  $C_{2v}$ -symmetrischer Komplexe des Typs  $trans-[M(iPr)_2XY]$ . Die Methylgruppen liefern jedoch abhängig von der Messfrequenz eine beziehungsweise zwei verbreiterte Resonanzen. Dies deutet darauf hin, dass die Geschwindigkeit der Rotation der *iso*-Propyleinheiten um die C–N-Achse im Bereich der NMR-Zeitskala liegt. Eine Erhöhung der Messtemperatur sollte also eine Beschleunigung dieses Prozesses bewirken und somit zu einem scharfen Signal führen. Das Absenken der Temperatur dagegen friert diese Rotation ein. Abb. 3.81 zeigt die  $^1H$ -NMR-Spektren von  $trans-[Pt(iPr)_2(C_6F_5)F]$  **66** in THF- $d_8$  bei verschiedenen Temperaturen zwischen Raumtemperatur und  $-50\text{ }^\circ\text{C}$ . Das Abkühlen der Probe bewirkt eine Aufspaltung des breiten Signals der Methylgruppen in zwei scharfe Dubletts.

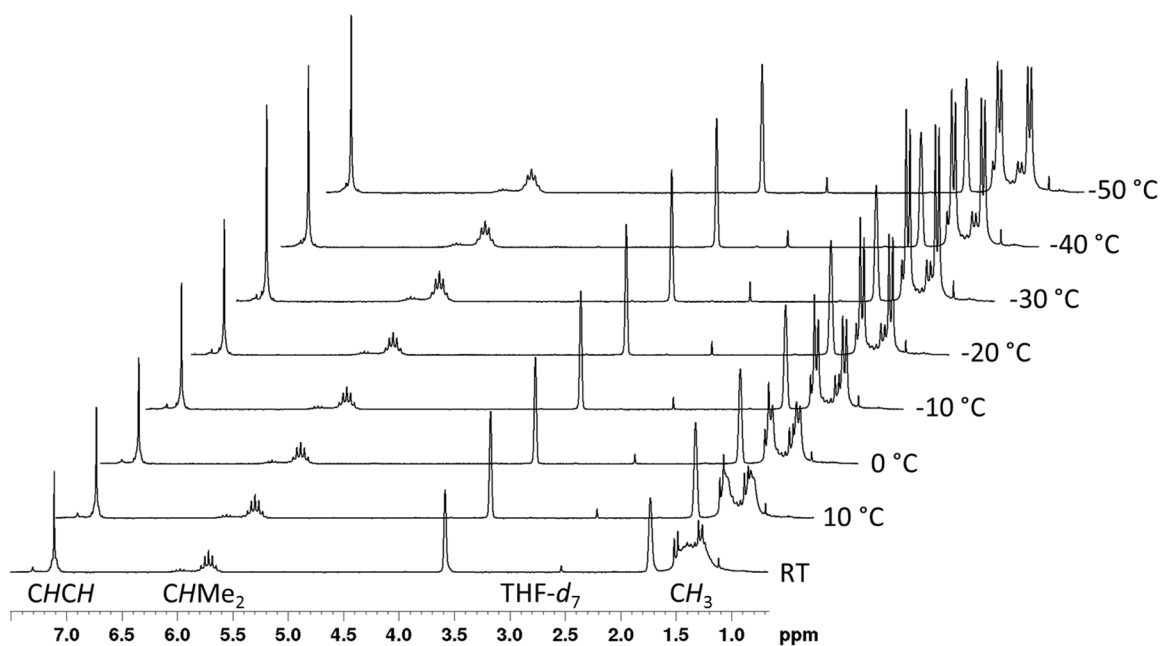


Abb. 3.81:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{iPr})_2(\text{C}_6\text{F}_5)\text{F}]$  **66** bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und  $-50\text{ }^\circ\text{C}$ .

In den  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren der Verbindungen sind die an Aromaten gebundenen Fluoratome im Bereich zwischen  $-115$  und  $-170$  ppm zu detektieren. In den Resonanzen der Fluoratome in *ortho*-Stellung sind in den Verbindungen **66** und **68** die  $^{195}\text{Pt}$ -Kopplungen aufgelöst. Die  $^3J_{\text{PtF}}$ -Kopplungskonstanten betragen  $529.6$  Hz für **66** beziehungsweise  $506.2$  Hz für **68**. Die Signale der Fluoridoliganden werden bei ungefähr  $-320$  ppm beobachtet. Die genauen chemischen Verschiebungen relevanter Signale der Komplexe **66** - **69** in den  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren sind in Tabelle 3.11 zusammengefasst.

Kern		<b>66</b>	<b>67</b>	<b>68</b>	<b>69</b>
$^1\text{H}$	<i>p</i> -CH	–	–	6.54	6.57
$^{13}\text{C}$	<i>p</i> -CH	–	–	98.4	99.9
	NCN	171.7	174.6	172.1	175.3
$^{19}\text{F}$	<i>o</i> -CF	-119.5	-115.2	-121.4	-117.3
	<i>m</i> -CF	-168.0	-166.5	-144.9	-144.2
	<i>p</i> -CF	-168.0	-165.8	–	–
	MF	-316.0	-321.4	-314.7	-320.0

Tabelle 3.11: Chemische Verschiebungen relevanter Resonanzen der Verbindungen **66** - **69** in den  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren.

In den Reaktionslösungen der Umsetzungen von  $[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2]$  **A** und  $[\text{Pd}(\text{i}^i\text{Pr})_2]$  **B** mit Hexafluorbenzol werden stets in geringem Ausmaß Neben- oder Zersetzungsprodukte beobachtet. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren dieser Verbindungen deuten auf einen  $\text{C}_{2v}$ -symmetrischen Komplex mit zwei  $\text{i}^i\text{Pr}$ -Liganden hin. Aus den  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren kann durch Platinkopplungen die Koordination von  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Substituenten an das Metallatom nachgewiesen werden. Das Fehlen von Fluoridresonanzen lässt auf Bisarylkomplexe des Typs  $\text{cis}-[\text{M}(\text{i}^i\text{Pr})_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$  ( $\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$ ) schließen. Dagegen spricht jedoch, dass ein Vergleich der Integrale in den  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren mit den C–F-Bindungsaktivierungsprodukten **66** und **67** ein Verhältnis der NHC- und Pentafluorphenylliganden von zwei zu eins ergibt.

Bei Durchführung der Umsetzungen im Schlenkrohr in Toluol oder Tetrahydrofuran gelang es deshalb nicht die C–F-Bindungsaktivierungsprodukte rein zu isolieren. Die erhaltenen NMR-Spektren lassen auf mehrere Zerfalls- und Austauschprozesse schließen. Als Produkte dieser Folgereaktionen konnten durch Einkristallstrukturanalyse zwei Verbindungen charakterisiert werden.

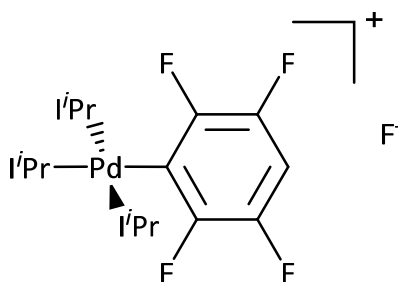


Abb. 3.82: Durch Einkristallstrukturanalyse charakterisiertes Nebenprodukt der Umsetzung von  $[\text{Pd}(\text{i}^i\text{Pr})_2]$  mit Pentafluorbenzol.

So wurden aus der Mutterlauge der Reaktion von  $[\text{Pd}(\text{i}^i\text{Pr})_2]$  mit Pentafluorbenzol vereinzelte Kristalle eines ionischen Komplexes erhalten, welcher eine T-förmige Anordnung dreier Carbenliganden zeigt. Zusätzlich ist ein 2,3,5,6-Tetrafluorphenylsubstituent an das Palladiumatom koordiniert und Fluorid tritt als Gegenion auf. Die Verbindung ähnelt somit dem Chlorokomplex **32**. Aufgrund der mangelhaften Qualität des Datensatzes wurde diese Einkristallstrukturanalyse jedoch nicht in vorliegende Arbeit übernommen.

Ferner wurde aus der Umsetzung von  $[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2]$  mit Hexafluorbenzol in Toluol der farblose Komplex  $\text{trans}-[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2(\text{C}_6\text{F}_5)(m\text{-Tol})]$  **66a** kristallisiert. Zu dessen Bildung ist neben der Spaltung der Kohlenstoff–Fluor-Bindung auch eine C–H-Bindungsaktivierung am Lösemittel

Toluol erforderlich. Hierbei entsteht formal als weiteres Reaktionsprodukt Hydrogenfluorid, was aber nicht verlässlich detektiert wurde.

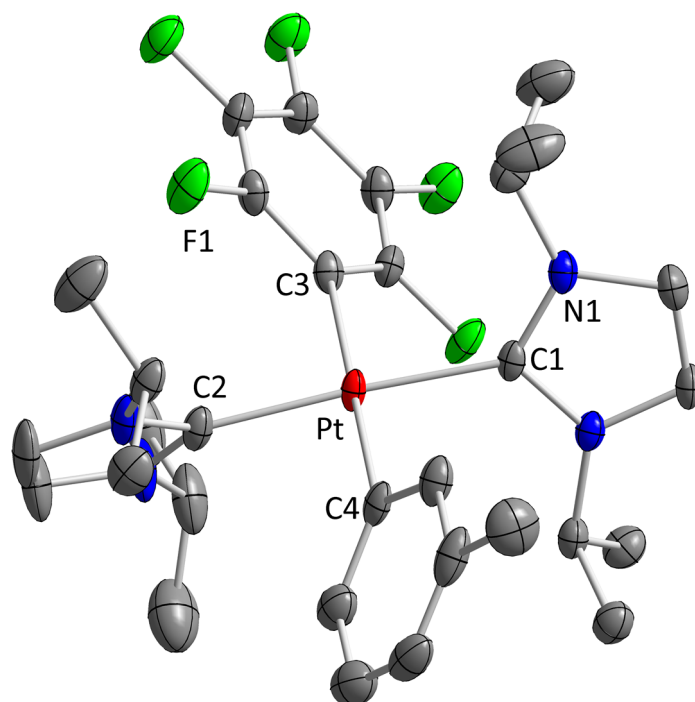
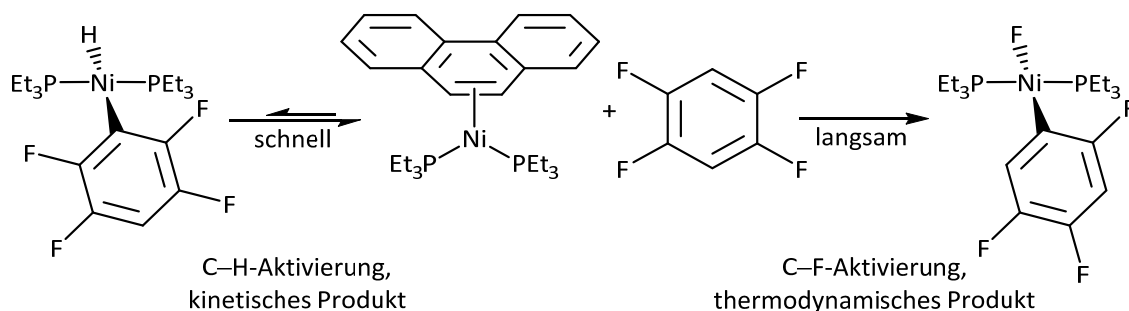


Abb. 3.83: Molekülstruktur von *trans*-[Pt(I'Pr)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(*m*-Tol)] **66a** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Pt–C1 2.0211(13), Pt–C2 2.0143(36), Pt–C3 2.0976(41), Pt–C4 2.0638(41); C1–Pt–C2 176.681(152), Pt C3–Pt–C4 178.802(143), (Ebene N–C1–N)–(Ebene N–C2–N) 52.928(207), (Ebene C–C3–C)–(Ebene C–C4–C) 80.498(307).

Das Platinatom in **66a** ist quadratisch-planar von zwei NHC- einem Pentafluorphenyl- und einem *meta*-Tollyliganden umgeben. Die Winkelsumme um das Metallatom beträgt 360.038° und die Winkel zwischen den Carbenliganden (176.681(152)°) sowie zwischen den Arylsubstituenten (178.802(143)°) sind im Vergleich zur idealen Anordnung leicht gestaucht. Die Imidazolgerüste der I'Pr-Einheiten sind um 52.928(207)°, die Arylringe um 80.498(307)° gegeneinander verdreht. Alle Bindungslängen liegen in den erwarteten Bereichen.

Da an Toluol eine C–H-Bindungsaktivierung erfolgt, ist es naheliegend, dass diese auch an Benzol beziehungsweise C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> möglich ist. Somit könnte es sich bei oben beschriebenem Nebenprodukt der Umsetzungen im NMR-Maßstab auch um *trans*-[Pt(I'Pr)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>)] handeln, wodurch das Integralverhältnis in den <sup>1</sup>H- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektren zu erklären wäre. Eine genauere Analyse dieser Zerfallsprozesse wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

Wie eben gezeigt, reagieren  $[\text{Pt}(\text{I}^i\text{Pr})_2]$  **A** und  $[\text{Pd}(\text{I}^i\text{Pr})_2]$  **B** mit Pentafluorbenzol selektiv unter Insertion in eine Kohlenstoff–Fluor-Bindung. Im Gegensatz zu entsprechenden Nickelkomplexen scheinen jedoch für die C–F-Aktivierungsprodukte von  $[\text{Pt}(\text{I}^i\text{Pr})_2]$  und  $[\text{Pd}(\text{I}^i\text{Pr})_2]$  Nebenreaktionen, wie Dismutierung oder C–H-Aktivierung des Lösemittels eine wesentlich größere Rolle zu spielen. Obwohl durchaus auch Nebenprodukte auftreten, konnte eine C–H-Bindungsaktivierung in keinem Fall beobachtet werden. In der Literatur wird dagegen bei der Reaktion von Komplexen des Typs  $[\text{ML}_2]$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ ) gegenüber partiell fluorierten Aromaten oft eine Konkurrenz zwischen C–F- und C–H-Bindungsaktivierung beobachtet. So beschreiben Johnson und Mitarbeiter die Reaktion des durch Phenanthren stabilisierten Nickelkomplexes  $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2(\eta^2\text{-C}_{14}\text{H}_{10})]$  gegenüber Pentafluorbenzol und Tetrafluorbenzolen.<sup>[288]</sup>

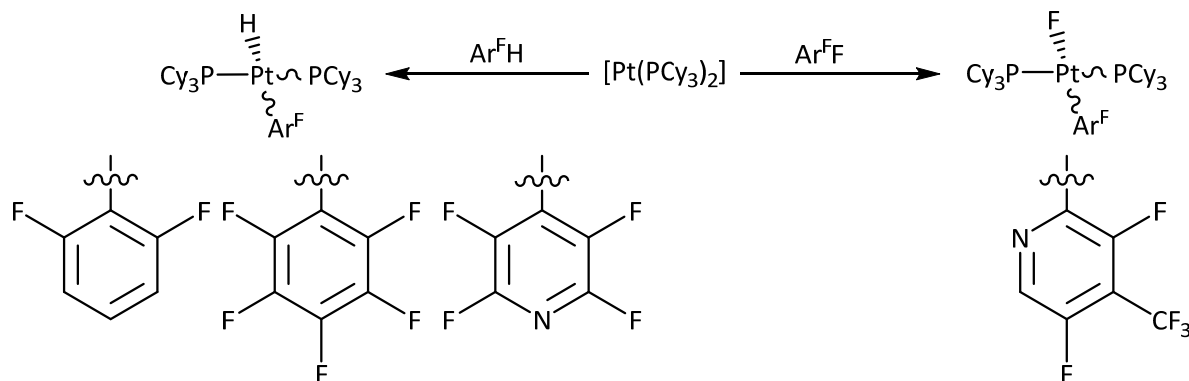


*Schema 3.63: Reaktion von  $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2(\eta^2\text{-C}_{14}\text{H}_{10})]$  gegenüber 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol nach Johnson et al.<sup>[288a]</sup> Ein schnelles Gleichgewicht führt unter C–H-Bindungsaktivierung zum kinetischen Produkt  $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2(2,3,5,6\text{-C}_6\text{F}_4\text{H})\text{H}]$ . Dagegen entsteht in einer langsamen irreversiblen Reaktion unter C–F-Bindungsaktivierung das thermodynamische Produkt  $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2(2,4,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)\text{F}]$ .*

In einem schnellen Gleichgewicht insertiert das Fragment  $\{\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2\}$  in eine C–H-Bindung. Es entsteht unter kinetischer Reaktionskontrolle (vgl. Schema 3.63)  $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2(2,3,5,6\text{-C}_6\text{F}_4\text{H})\text{H}]$  (linker Pfad in Schema 3.63). In Konkurrenz dazu steht in einer langsamen irreversiblen Reaktion die C–F-Bindungsaktivierung zum thermodynamischen Produkt  $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2(2,4,5\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)\text{F}]$  (rechts in Schema 3.63). Bei der analogen Reaktion des Komplexes  $[(\text{Ni}(\text{I}^i\text{Pr})_2)_2(\eta^2, \eta^2\text{-cod})]$  wird dagegen ab einer Temperatur von 0 °C die simultane Bildung des C–F- und C–H-Bindungsaktivierungsproduktes beobachtet.<sup>[289]</sup>

An Platinkomplexen zeigt sich ein ambivalentes Verhalten gegenüber partiell fluorierten Aromaten. Die jeweilige Reaktivität ist dabei stark vom Substitutionsmuster des eingesetzten Fluoraromaten abhängig. Während  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  bei Pentafluorbenzol, 1,3-Difluorbenzol<sup>[290]</sup>

und 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin<sup>[291]</sup> in eine der C–H-Einheiten insertiert, wird hingegen bei 4-(Trifluormethyl)-2,3,5-trifluorpyridin die Aktivierung der *ortho*-ständigen Kohlenstoff–Fluor-Bindung beobachtet.<sup>[292]</sup>



Schema 3.64: Reaktivität von  $[Pt(PCy_3)_2]$  gegenüber verschiedenen teilfluorierten Aromaten.<sup>[290-292]</sup>

In Untersuchungen an  $[(Ni(iPr)_2)_2(\eta^2, \eta^2-cod)]$  im eigenen Arbeitskreis hat sich gezeigt, dass die Reaktivität der C–F-Bindung mit dem Fluorierungsgrad der Fluoraromaten abnimmt. Der Extremfall, das Fluorbenzol, verhält sich gar inert gegenüber  $[(Ni(iPr)_2)_2(\eta^2, \eta^2-cod)]$ .  $[Pt(iPr)_2]$  zeigt sich hingegen schon gegenüber 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol und 1,3,5-Trifluorbenzol bei Raumtemperatur inert. Erst nach mehrtägigem Erhitzen auf 70 °C kann ein geringer Umsatz zu den entsprechenden C–F-Bindungsaktivierungsprodukten *trans*- $[Pt(iPr)_2(2,4,5-C_6F_3H_2)F]$  **70** und *trans*- $[Pt(iPr)_2(3,5-C_6F_2H_3)F]$  **71** beobachtet werden. Der Nachweis erfolgte hierbei hauptsächlich über die in Abb. 3.84 gezeigten NMR-spektroskopischen Resonanzen der metallgebundenen Fluoratome. Diese liegen in einem für Metallfluoride typischen Bereich bei -314.3 ppm ( $^1J_{PtF} = 190.3$  Hz,  $^4J_{FF} = 7.2$  Hz) für **70** und -312.2 ppm ( $^1J_{PtF} = 302.9$  Hz) und zeigen die Kopplung zum Isotop  $^{195}Pt$ .

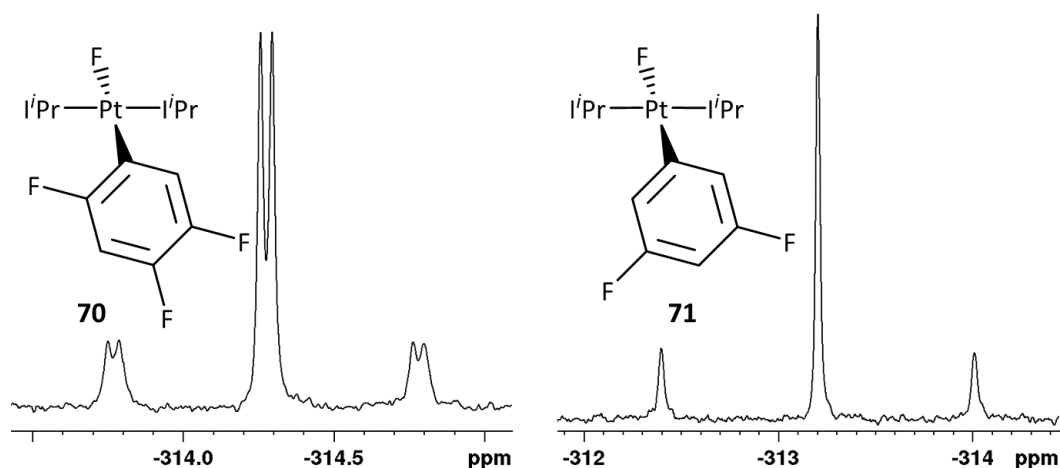


Abb. 3.84:  $^{19}\text{F}$ -NMR-Resonanzen des metallgebundenen Fluoratoms in *trans*-[Pt(*i*Pr) $_2$ (2,4,5- $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2$ )F] **70** und *trans*-[Pt(*i*Pr) $_2$ (3,5- $\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3$ )F] **71**.

Da neben **70** beziehungsweise **71** auch noch mehrere Zersetzungsprodukte auftreten, war eine vollständige spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen sowie die gesicherte Bestimmung der Stereoisomerie nicht möglich.

[Pd(*i*Pr) $_2$ ] **B** reagiert im Gegensatz dazu bereits bei Raumtemperatur mit 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol. Hierbei wird jedoch nicht eine Kohlenstoff–Fluor-Bindung angegriffen, sondern es entsteht das Produkt einer C–H-Bindungsaktivierung [Pd(*i*Pr) $_2$ (2,3,5,6- $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$ )H]. Nach Start der Reaktion sind sowohl das *cis*-Isomer **72a** als auch das *trans*-Isomer **72b** dieser Verbindung detektierbar. Abb. 3.85 zeigt ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches vier Stunden nach dem Start der Reaktion bei Raumtemperatur. Hieraus wird deutlich, dass *trans*-[Pd(*i*Pr) $_2$ (2,3,5,6- $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$ )H] **72b** in ungefähr äquimolarem Verhältnis zum Edukt **B** vorliegt, indes der Anteil des *cis*-konfigurierten Komplexes **72a** deutlich geringer ausfällt.

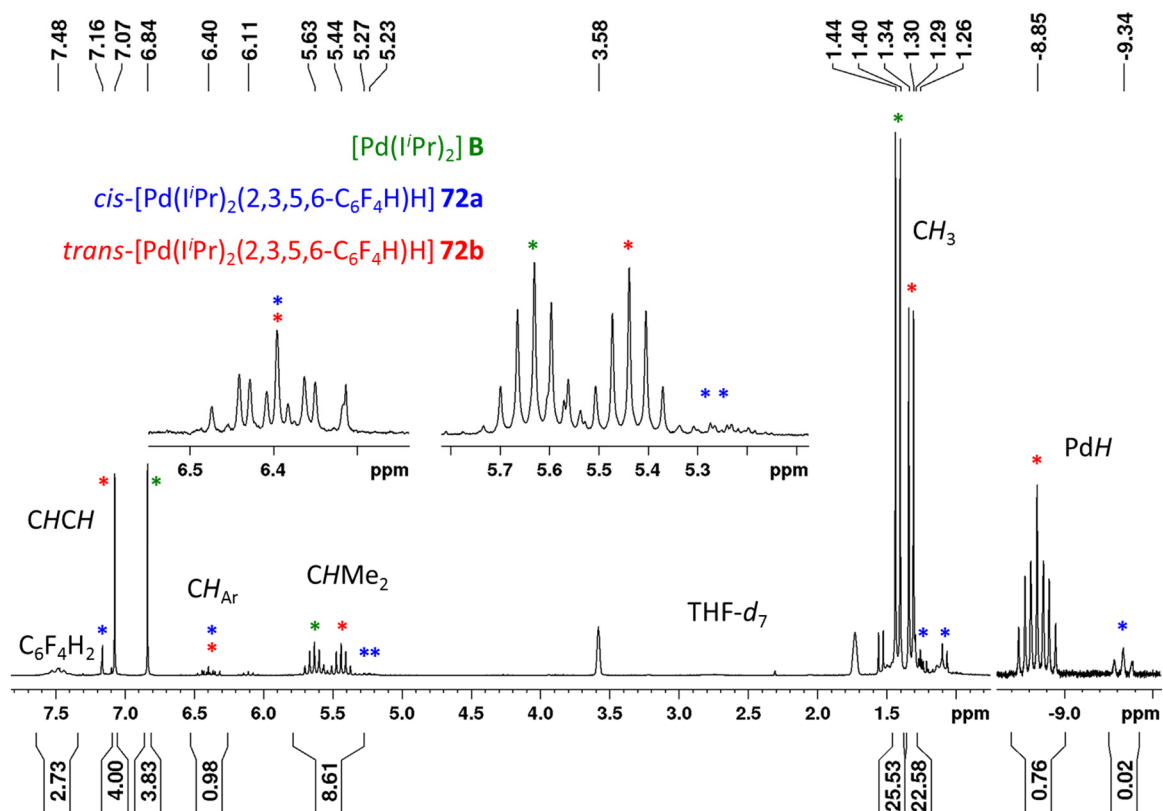


Abb. 3.85:  $^1H$ -NMR-Spektrum der Umsetzung von  $[Pd(iPr)_2] \mathbf{B}$  mit 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol nach vier Stunden.

Diese Beobachtung lässt zwei mögliche Erklärungen zum Ablauf der Umsetzung zu. Entweder es werden gleichzeitig beide Isomere direkt aus den Edukten gebildet und das *trans*-Isomer ist aus kinetischen Gründen bevorzugt oder es erfolgt zuerst im geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt die C–H-Bindungsaktivierung zum *cis*-Isomer **72a**, welches dann in einem zweiten schnelleren Schritt zu Verbindung **72b** umlagert. Dies entspräche einer thermodynamischen Kontrolle der Produktverteilung. Dabei ist offen ob die Umlagerung irreversibel ist oder beide Isomere in einem Gleichgewicht stehen.

Aus der Analyse der  $^{19}F$ -NMR-Spektren zu drei verschiedenen Zeitpunkten wird deutlich, dass letztere These wohl eher den Gegebenheiten entspricht. Hiernach nimmt die Konzentration an *cis*- $[Pd(iPr)_2(2,3,5,6-C_6F_4H)H] \mathbf{72a}$  am Anfang der Reaktion zwar leicht ab, bleibt im weiteren Verlauf aber nahezu konstant, während sich das *trans*-Isomer kontinuierlich in der Lösung anreichert. Sollte die Produktverteilung kinetisch kontrolliert sein, müsste die Konzentration beider Verbindungen simultan ansteigen.



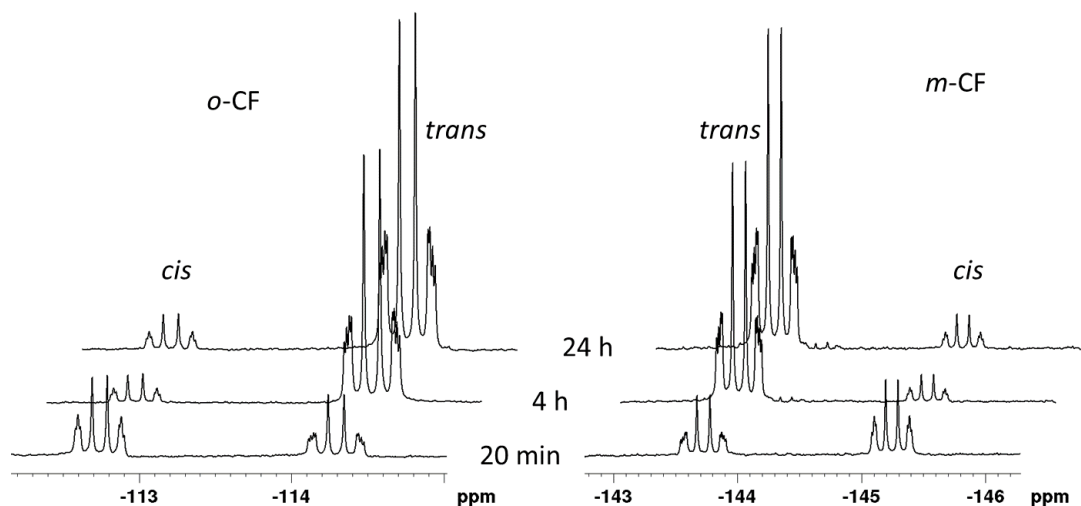


Abb. 3.86:  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren zur Umlagerung von  $\text{cis-}[\text{Pd}(\text{iPr})_2(2,3,5,6\text{-C}_6\text{F}_4\text{H})\text{H}]$  **72a** zu  $\text{trans-}[\text{Pd}(\text{iPr})_2(2,3,5,6\text{-C}_6\text{F}_4\text{H})\text{H}]$  **72b** in Abhängigkeit der Reaktionszeit. Gezeigt sind die Resonanzen der Fluoratome in *ortho*- (links) und *meta*-Position (rechts) an den Fluoroarylsubstituenten.

Gegenüber 1,3,5-Trifluorbenzol zeigt sich  $[\text{Pd}(\text{iPr})_2]$  **B** bei Raumtemperatur dagegen inert, es wird keine C–H-Bindungsaktivierung beobachtet. Das Erhitzen der Reaktionslösung auf 70 °C für einen längeren Zeitraum führt partiell zu unselektiver Zersetzung. Unter den Abbauprodukten sind einige Fluoridspezies des Palladiums enthalten, welche auf C–F-Bindungsaktivierung hindeuten, die Hauptkomponente bleibt jedoch  $[\text{Pd}(\text{iPr})_2]$ .

Im Gegensatz dazu reagieren die perfluorierten Verbindungen Octafluortoluol und Pentafluorpyridin quantitativ mit  $[\text{Pt}(\text{iPr})_2]$  **A** und  $[\text{Pd}(\text{iPr})_2]$  **B**. Hierbei werden hauptsächlich die C–F-Bindungen in *para*-Position zu den jeweiligen funktionellen Einheiten angegriffen (Abb. 3.87).

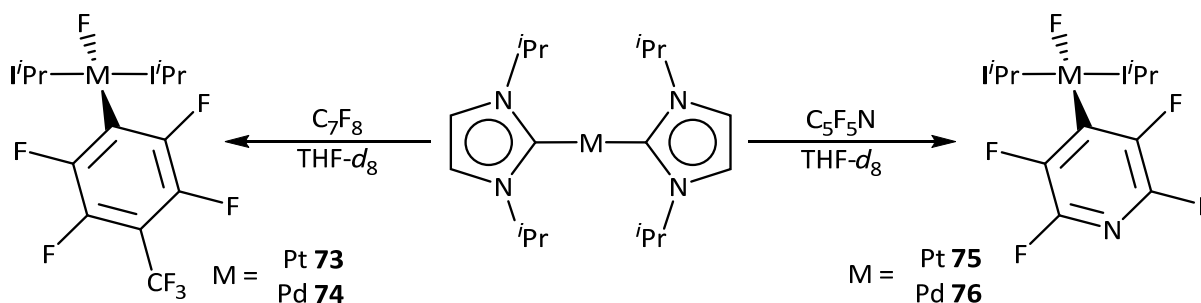


Abb. 3.87: C–F-Bindungsaktivierung an Perfluortoluol und –pyridin zu den entsprechenden Fluoro-Arylkomplexen  $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{iPr})_2(4\text{-}(\text{CF}_3)\text{-C}_6\text{F}_4)\text{F}]$  **73** und  $\text{trans-}[\text{Pd}(\text{iPr})_2(4\text{-}(\text{CF}_3)\text{-C}_6\text{F}_4)\text{F}]$  **74** beziehungsweise  $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{iPr})_2(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{F}]$  **75** und  $\text{trans-}[\text{Pd}(\text{iPr})_2(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{F}]$  **76**.

In allen vier Reaktionen ist bei Raumtemperatur quantitativer Umsatz des jeweiligen Edukts zu beobachten. Im Falle des Palladiums verlaufen die Umsetzungen weniger selektiv als für die entsprechenden Platinverbindungen. Als Hauptprodukte treten zwar die Verbindungen *trans*-[Pd(*i*Pr)<sub>2</sub>(4-(CF<sub>3</sub>)-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>)F] **74** und *trans*-[Pd(*i*Pr)<sub>2</sub>(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)F] **76** auf, es werden jedoch einige Nebenprodukte detektiert. Eine zweite Resonanz eines Metallfluorides bei -321.0 beziehungsweise -321.4 ppm deutet auf ein isomeres C–F-Bindungsaktivierungsprodukt hin, während die rote Farbe der Reaktionslösung ein Indiz für die  $\eta^2$ -Koordination des Fluoraromaten an das Palladiumatom ist.<sup>[199, 289]</sup> Tabelle 3.12 bietet eine Zusammenfassung der <sup>19</sup>F-NMR-Spektren der Hauptprodukte **73** - **76**.

<sup>19</sup> F-NMR	<b>73</b>	<b>74</b>	<b>75</b>	<b>76</b>
<i>MF</i>	-312.9	-318.5	-312.5	-319.4
<i>m-CF</i>	-147.9	-146.7	-102.0	-101.3
<i>o-CF</i>	-119.3	-114.8	-126.2	-122.0
<i>CF</i> <sub>3</sub>	-56.4	-56.5	–	–

Tabelle 3.12: Chemische Verschiebungen [ppm] der C–F-Bindungsaktivierungsprodukte **73** - **76** in den <sup>19</sup>F-NMR-Spektren.

Von *trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(4-(CF<sub>3</sub>)-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>)F] **73** konnten aus einer Lösung in Tetrahydrofuran durch langsame Diffusion des Lösemittels in Toluol Kristalle erhalten werden. Das Ergebnis der daran angefertigten Einkristallstrukturanalyse zeigt Abb. 3.88.

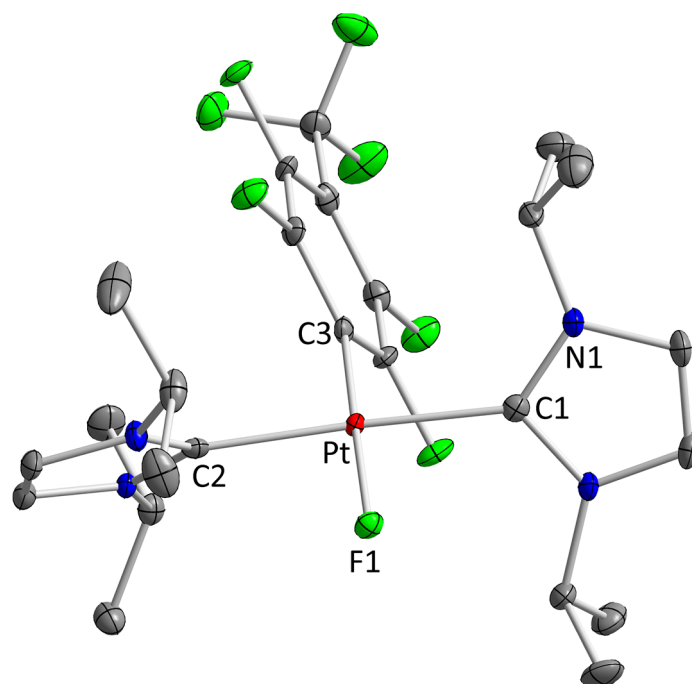


Abb. 3.88: Molekülstruktur von *trans*-[Pt(I'Pr)<sub>2</sub>(4-(CF<sub>3</sub>)-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>)F] **73** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Pt–F1 2.0406(18), Pt–C1 2.0387(29), Pt–C2 2.0352(29), Pt–C3 1.9772(32); F1–Pt–C3 178.375(102), C1–Pt–C2 174.259(122), (Ebene N–C1–N)–(Ebene N–C2–N) 61.487(228), (Ebene N–C1–N)–(Achse Pt–C1) 3.540(152), (Ebene N–C1–N)–(Achse Pt–C1) 8.357(182).

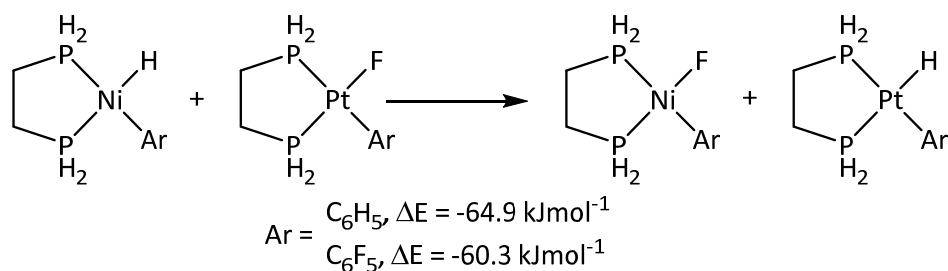
Das Platinatom ist verzerrt quadratisch-planar von zwei NHC-, einem Fluorido- und einem Fluoroarylliganden umgeben. Die beiden Imidazolsysteme sind um 61.487(228)° gegeneinander verdreht. Zudem sind sie um 3.540(152)° beziehungsweise 8.357(182)° gegenüber der jeweiligen Pt–C-Bindungsachse verkippt. Alle übrigen Bindungslängen und Winkel liegen in den erwarteten Bereichen.

Die Komplexe [Pt(I'Pr)<sub>2</sub>] **A** und [Pd(I'Pr)<sub>2</sub>] **B** aktivieren quantitativ die Kohlenstoffbindungen hochfluorierter Aromaten. So konnten durch Reaktion mit Perfluorbenzol, Perfluortoluol, Perfluorpyridin und Pentafluorbenzol die C–F-Bindungsaktivierungsprodukte **66** - **69** sowie **73** - **76** dargestellt und charakterisiert werden. Alle Verbindungen weisen eine *trans*-Anordnung der NHC-Liganden auf und die Insertion des Metallatoms erfolgt chemoselektiv in die C–F-Bindung in *para*-Stellung zur jeweiligen funktionellen Gruppe. Bei allen Reaktionen kommt es jedoch in unterschiedlichem Ausmaß zu Neben- und Folgereaktionen. So war es nicht möglich die C–F-Aktivierungsprodukte in Substanz rein zu isolieren. Als Nebenprodukt konnte durch Einkristallstrukturanalyse das Produkt einer C–H-Aktivierung am Lösemittel Toluol *trans*-

[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(*m*-Tol)] **66a** charakterisiert werden. Die Reaktivität der C–F-Bindungsaktivierung nimmt mit dem Fluorierungsgrad des eingesetzten Substrates ab. So setzen sich 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol und 1,3,5-Trifluorbenzol erst bei längerem Erhitzen und nur zu einem geringen Prozentsatz mit **A** beziehungsweise **B** um. Eine Ausnahme bildet die Reaktion von [Pd(*i*Pr)<sub>2</sub>] **B** mit 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol. Hier erfolgt die Insertion des Metallatoms bereits bei Raumtemperatur in eine der C–H-Funktionen. Dabei entsteht zuerst das Aktivierungsprodukt [Pd(*i*Pr)<sub>2</sub>(2,3,5,6-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>H)H] in *cis*-Konfiguration **72a**, welches in einer schnelleren Isomerisierungsreaktion in das entsprechende *trans*-Isomer **72b** umlagert.

### Theoretische Betrachtungen

Der Mechanismus der C–F-Bindungsaktivierung durch Komplexe der Gruppe 10 Metalle war bereits Gegenstand einiger theoretischer Untersuchungen.<sup>[283c, 292-293]</sup> Beispielsweise beschreiben McGrady und Perutz einen phosphanassistierten Mechanismus der Aktivierung von Pentafluorpyridin durch die Modellverbindung [Ni(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].<sup>[292]</sup> Dieser beinhaltet die Übertragung des abgespaltenen Fluoratoms auf ein Phosphoratom des Liganden. Ein ähnlicher Verlauf wurde zuvor bereits für ein Iridiumsystem diskutiert.<sup>[294]</sup> Ebenfalls Perutz und Mitarbeiter diskutierten 2004 in einer vergleichenden Studie den mechanistischen und energetischen Ablauf der Aktivierung von Benzol, respektive Hexafluorbenzol, durch Modellverbindungen des Typs [M(dpe)] (M = Ni, Pt; DPE = Diphosphinoethan).<sup>[293c]</sup> Dabei ergab sich, dass im Falle des Nickels das Produkt der C–F-Bindungsaktivierung sowie alle Zwischenschritte günstiger sind als bei der C–H-Bindungsaktivierung. Somit ist die Reaktion mit Hexafluorbenzol sowohl aus thermodynamischer als auch aus kinetischer Sicht bevorzugt. Am analogen Platinkomplex führt die C–F-Bindungsaktivierung zwar ebenfalls zum stabileren Produkt, der entscheidende Übergangszustand jedoch begünstigt die C–H-Bindungsaktivierung. Auch der energetische Abstand beider Produkte fällt für die Platinverbindungen geringer aus als bei den Nickelkomplexen. Dies veranlasste die Autoren dazu eine hypothetische Metathesereaktion zu berechnen, welche in Schema 3.65 dargestellt ist. Dabei wird die Metathese von Nickel–Wasserstoff-Bindungen mit Platin–Fluor-Bindungen in den gezeigten Modellverbindungen aus energetischer Sicht analysiert. Diese Reaktion läuft sowohl in Gegenwart von Phenyl- (-64.9 kJ·mol<sup>-1</sup>) als auch Pentafluorphenylsubstituenten (-60.3 kJ·mol<sup>-1</sup>) exotherm ab.



Schema 3.65: Hypothetische Metathesereaktion eines Nickelhydrids mit einem Platinfluorid nach Perutz et al.<sup>[293c]</sup>

Durch den bidentaten Phosphanliganden liegen die eben beschriebenen Komplexe gezwungenermaßen in *cis*-Konfiguration vor. Radius und Braun untersuchten die analoge Reaktivität an dem auch in dieser Arbeit behandelten Komplexfragment  $\{\text{Ni}(\text{I}^i\text{Pr})_2\}$  bei dessen Produkten prinzipiell beide Stereoisomere möglich sind.<sup>[160b]</sup> Auch hier ist die C–F-Bindungsaktivierung stets gegenüber einer C–H-Bindungsaktivierung bevorzugt. Ferner zeigen sich die *trans*-angeordneten Komplexe stabiler als ihre *cis*-Analoge, was auch in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen steht. Darüber hinaus beschreibt Radius in einer weiteren Arbeit den Ablauf einer Umlagerung des formalen C–H-Aktivierungsproduktes  $[\text{Ni}(\text{I}^i\text{Pr})_2(4\text{-(CF}_3\text{)-C}_6\text{F}_4)\text{H}]$  zu  $[\text{Ni}(\text{I}^i\text{Pr})_2(4\text{-(CF}_3\text{)-2,3,5-C}_6\text{F}_3\text{H})\text{F}]$  (Hauptprodukt), dem Ergebnis der Insertion des Nickelatoms in eine C–F-Bindung eines Heptafluortoluols.<sup>[295]</sup>

Das vorangehende Kapitel behandelt Reaktionen mit Kohlenstoff-Fluor- als auch mit Kohlenstoff–Wasserstoff-Bindungen partiell fluorierter Aromaten. Aus diesem Grund wurden die Strukturen möglicher Produkte der Reaktionen der Komplexe  $\{\text{Ni}(\text{I}^i\text{Pr})_2\}$ ,  $[\text{Pd}(\text{I}^i\text{Pr})_2]$  **B** und  $[\text{Pt}(\text{I}^i\text{Pr})_2]$  **A** mit den eingesetzten Fluoraromaten optimiert und deren Bildungsenergien ermittelt (def2-TZVPP/BP86, RIDFT). Abb. 3.89 zeigt die Ergebnisse für Komplexe des Typs  $[\text{M}(\text{I}^i\text{Pr})_2(\text{C}_6\text{F}_5)\text{F}]$  (M = Ni, Pd, Pt).

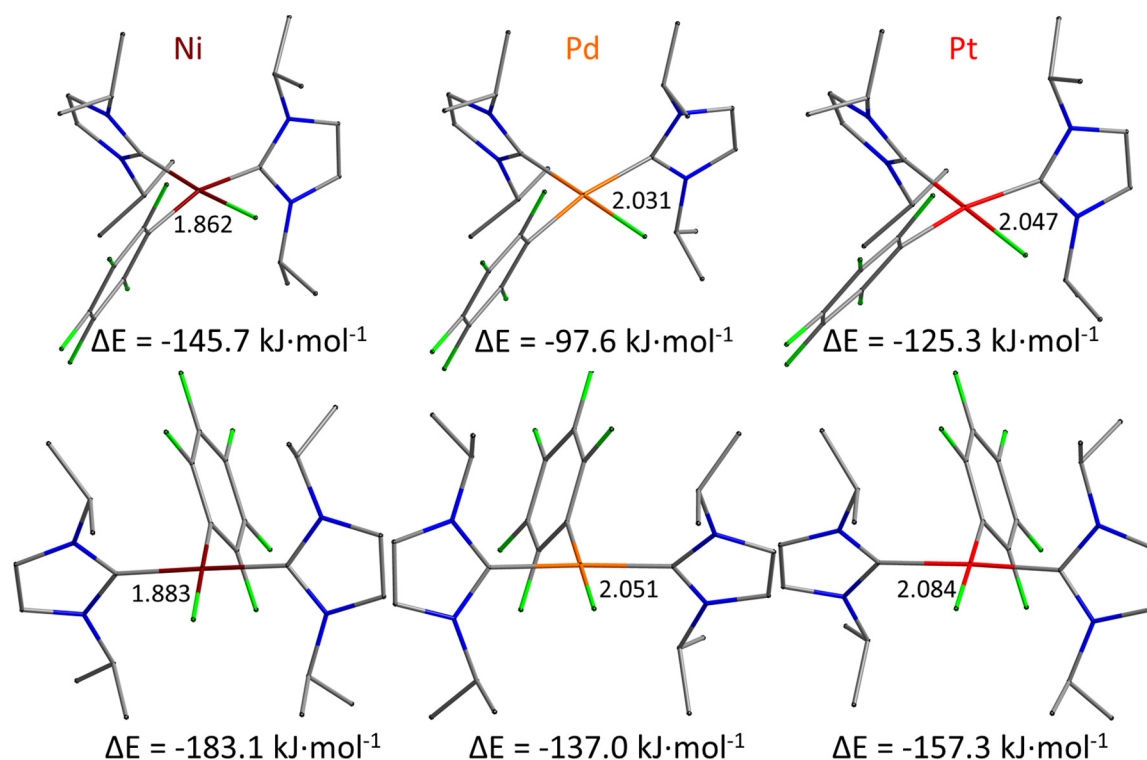


Abb. 3.89: Optimierte Strukturen von Komplexen des Typs  $[M(i\text{Pr})_2(\text{C}_6\text{F}_5)\text{F}]$  ( $M = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ ) mit ausgewählten Bindungslängen [Å]. Die angegebenen Energiedifferenzen ( $\Delta E$ ) beziehen sich auf die Energien der entsprechenden Komplexe des Typs  $[M(i\text{Pr})_2]$  und  $\text{C}_6\text{F}_6$  (def2-TZVPP/BP86, RIDFT).

Die angegebenen Energien zeigen auch hier durchweg günstigere Werte für die *trans*-konfigurierten Komplexe. Zudem durchläuft die Bildungsenergie am Palladium ein Minimum, ein antagonistisches Verhalten zu den in Abschnitt 3.3.1 diskutierten Olefinkomplexen. Ähnliche Untersuchungen zu dem Nickelsystem sind bereits in den Dissertationsarbeiten von Thomas Schaub<sup>[199]</sup> und Bartosz Zarzycki<sup>[296]</sup> enthalten.

Wird statt  $\text{C}_6\text{F}_6$  Pentafluorbenzol eingesetzt, ist prinzipiell neben der Ausbildung von Fluorido- auch die Darstellung von Hydridokomplexen möglich. Abb. 3.90 zeigt die entsprechenden Verbindungen des Palladiums (links) und Platins (rechts) in *trans*-Anordnung. Da die *cis*-konfigurierten Vertreter durchweg instabiler sind, wurde auf deren Abbildung verzichtet. Ferner wurde für die C–F-Bindungsaktivierung ausschließlich die Spaltung in 3-Position (*para* zur C–H-Einheit) betrachtet, da dies den experimentellen Beobachtungen entspricht.

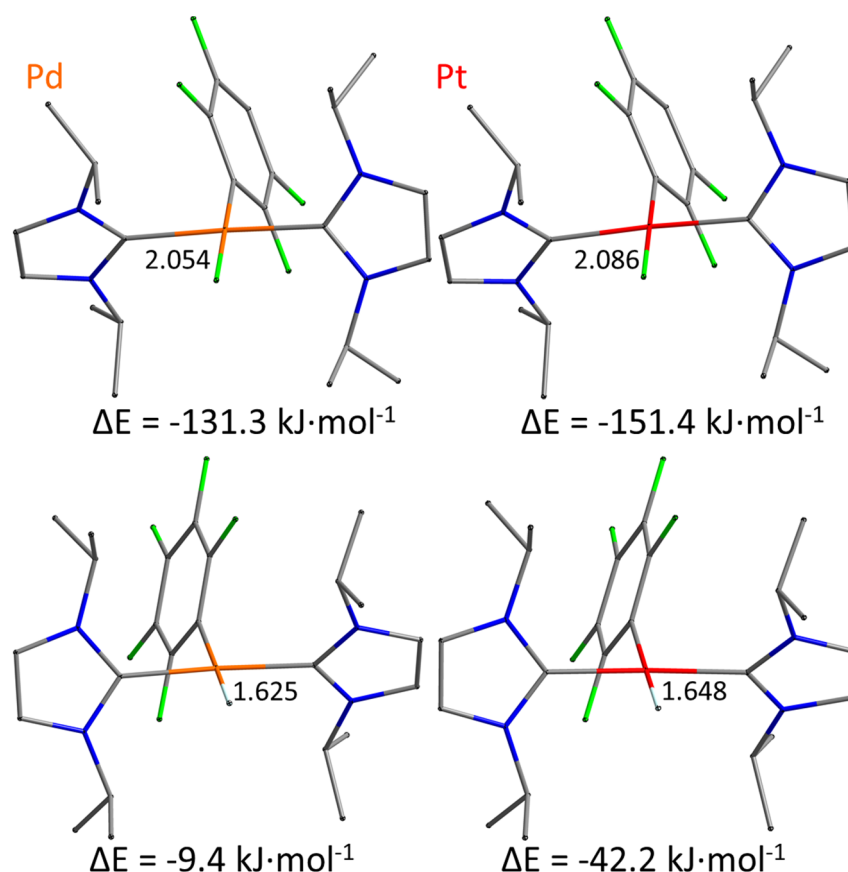


Abb. 3.90: Optimierte Strukturen von Komplexen des Typs  $\text{trans-[M(iPr)}_2(2,3,5,6\text{-C}_6\text{F}_4\text{H)F]}$  (oben) und  $\text{trans-[M(iPr)}_2(\text{C}_6\text{F}_5)\text{H]}$  (unten;  $M = \text{Pd, Pt}$ ) mit ausgewählten Bindungslängen [Å]. Die angegebenen Energiedifferenzen ( $\Delta E$ ) beziehen sich auf die entsprechenden Komplexe des Typs  $[\text{M(iPr)}_2]$  und  $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$  (def2-TZVPP/BP86, RIDFT).

Die berechneten Energien zeigen, dass die Insertion in eine C–F-Bindung des Pentafluorbenzols thermodynamisch gegenüber der Aktivierung der C–H-Bindung in allen Fällen bevorzugt ist. Dies stimmt mit den im vorangehenden Kapitel beschriebenen experimentellen Ergebnissen überein, bei denen keine C–H-Insertionsprodukte an  $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$  beobachtet wurden.

Mit Absinken des Fluorierungsgrades werden die C–F-Einheiten als Reaktionspartner für die Metallkomplexe unattraktiver, wodurch die Wahrscheinlichkeit einer C–H-Bindungsaktivierung zunimmt. Tabelle 3.13 zeigt die Energiedifferenzen zwischen den C–F- und C–H-Bindungsaktivierungsprodukten der Reaktionen mit Pentafluorbenzol, 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol und 1,3,5-Trifluorbenzol. Die entsprechenden Absolutwerte sind dem Abschnitt 6 zu entnehmen.

	$\{Ni(iPr)_2\}$		$[Pd(iPr)_2]$		$[Pt(iPr)_2]$	
	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>
$C_6F_5H$	121.5	137.8	106.6	121.9	103.3	109.2
$C_6F_4H_2$	92.9	102.7	78.9	84.0	77.1	72.4
$C_6F_3H_3$	79.2	89.9	63.3	73.6	56.7	64.0

Tabelle 3.13: Energiedifferenz [ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] zwischen C–F- und C–H-Bindungsaktivierungsprodukten bei der Reaktion von Komplexen des Typs  $[M(iPr)_2]$  ( $M = Ni, Pd, Pt$ ) mit den Fluoraromaten Pentafluorbenzol, 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol und 1,3,5-Trifluorbenzol. Die C–F-Bindungsaktivierung stets gegenüber der Insertion in eine C–H-Bindung begünstigt. Die Energiedifferenz nimmt dabei mit dem Fluorierungsgrad der Fluoraromaten sowie vom Nickel zum Platin hin ab und ist bei *trans*-konfigurierten Komplexen durchweg größer als in *cis*-Anordnung (def2-TZVPP/BP86, RIDFT).

Die berechneten Bildungsenergien bestätigen über eine größere Datenmenge den bereits von Perutz anhand zweier Beispiele beobachteten Trend, dass die energetische Begünstigung der C–F-Bindungsaktivierung gegenüber der C–H-Bindungsaktivierung bei Komplexen der Gruppe 10 Metalle vom Nickel zum Platin hin abnimmt. Auch ist diese bei Verbindungen in *trans*-Anordnung stärker ausgeprägt als für Verbindungen in *cis*-Anordnung. Dieser Effekt kommt ebenfalls beim Nickel am stärksten zum Tragen.

Wie bereits mehrfach erwähnt, sinkt die Reaktivität der C–F-Bindung mit dem Fluorierungsgrad des Fluoraromaten und somit auch die Stabilisierung der entsprechenden Aktivierungsenergien drastisch ab. Abb. 3.91 zeigt die bei der oxidativen Addition des Fluoraromaten freigesetzten Energien aller berechneter *trans*-C–F- und *trans*-C–H-Bindungsaktivierungsprodukte. Während die Spaltung der C–F-Bindung an Hexa- und Pentafluorbenzol ein vergleichbares Maß an Energie freisetzt, ist bei weiterer Erniedrigung des Fluoranteils ein deutliches Absinken zu beobachten.



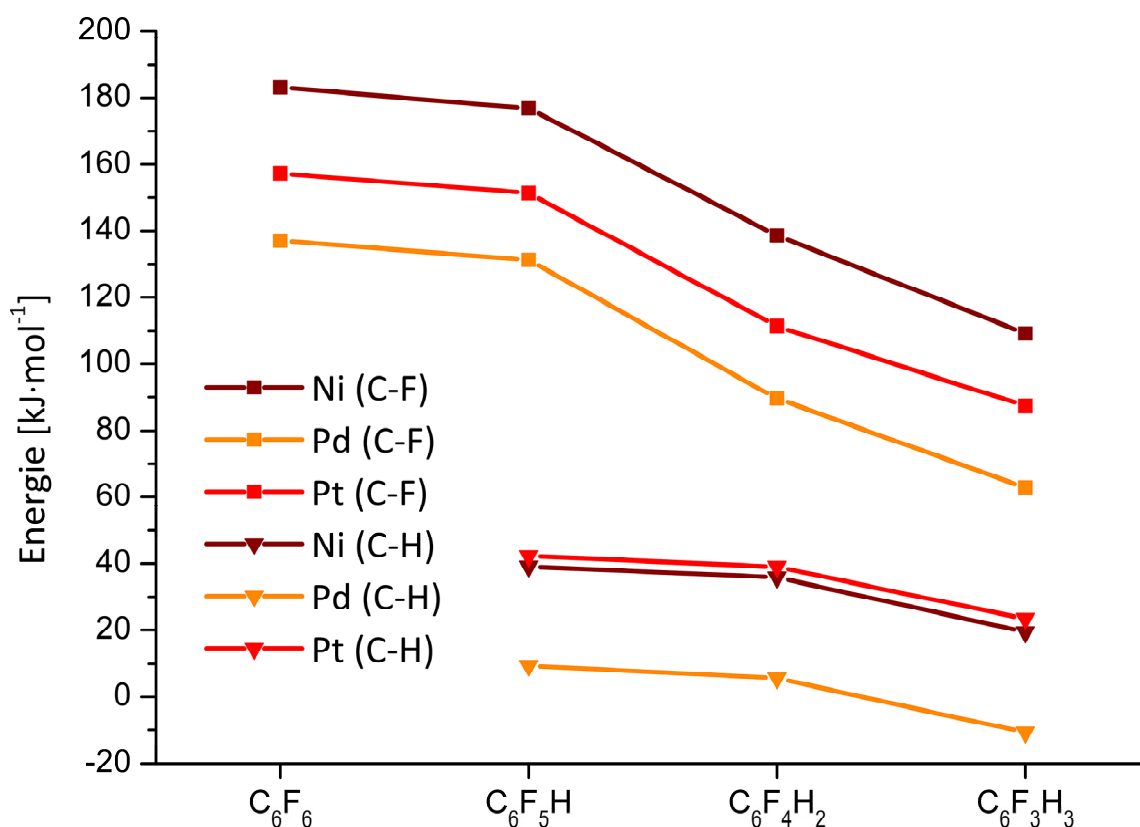


Abb. 3.91: Beträge der berechneten Bildungsenergien der C–F- und C–H-Aktivierungsprodukte in *trans*-Anordnung aus Komplexen des Typs  $[M(I'Pr)_2]$  ( $M = Ni, Pd, Pt$ ) in Abhängigkeit des Fluorierungsgrades der eingesetzten Fluoraromaten (def2-TZVPP/BP86, RIDFT).

Dieser Trend ist zwar bei den C–H-Aktivierungsprodukten ebenfalls zu beobachten, jedoch weit weniger ausgeprägt, so dass die entsprechenden Dissoziationsenergien, wie schon aus Tabelle 3.13 deutlich wird, mit absinkendem Fluorierungsgrad konvergieren. Wird für Palladiumkomplexe eine ähnlich hohe Aktivierungsbarriere angenommen, wie sie bereits Perutz für Platinverbindungen beschreibt,<sup>[293c]</sup> kann damit die im vorangehenden Abschnitt beschriebene Reaktion von  $[Pd(I'Pr)_2]$  **B** gegenüber 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol zu  $[Pd(I'Pr)_2(2,3,5,6-C_6F_4H)H]$  **72** erklärt werden. Für die C–F-Bindungsaktivierung ist ein Abfall der Stabilität der Insertionsprodukte vom Nickel über das Platin zum Palladium zu beobachten, während im Falle einer C–H-Bindungsaktivierung die Komplexe des Nickels und Platins eine ähnliche Stabilität aufweisen.

Ein Vergleich der absoluten Bildungsenergien der C–H-Aktivierungsprodukte von  $[Pd(I'Pr)_2]$  mit 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol und 1,3,5-Trifluorbenzol (vgl. Abb. 3.92) erklärt, warum nur die entsprechenden Komplexe des Tetrafluorbenzols experimentell beobachtet wurden. Im Falle des Trifluorbenzols sind sowohl das *cis*- als auch das *trans*-angeordnete C–H-

Aktivierungsprodukt gegenüber den Edukten endotherme Verbindungen, während für das 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol der die C–H-Aktivierung zum *trans*-konfigurierten Komplex exotherm verläuft.

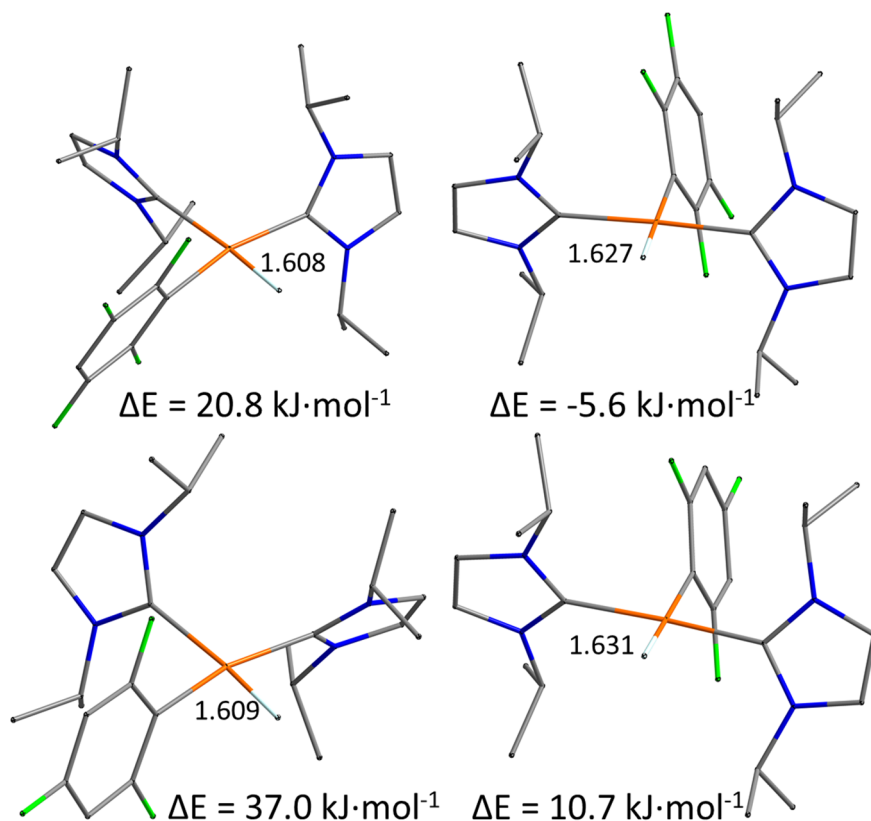


Abb. 3.92: Optimierte Strukturen von  $[Pd(i^iPr)_2(2,3,5,6-C_6F_4H)H]$  (oben) und  $trans-[M(i^iPr)_2(2,3,5-C_6F_3H_2)H]$  (unten) mit ausgewählten Bindungslängen [Å], jeweils in *cis*- (links) und *trans*-Anordnung (rechts). Die angegebenen Energiedifferenzen ( $\Delta E$ ) beziehen sich auf die entsprechenden Komplexe des Typs  $[M(i^iPr)_2]$  und 1,2,4,5- $C_6F_4H_2$  beziehungsweise 1,3,5- $C_6F_3H_3$  (def2-TZVPP/BP86, RIDFT).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass für die Bindungsaktivierung an Fluoraromaten durch Komplexe des Typs  $[M(i^iPr)_2]$  (M = Ni, Pd, Pt):

- die C–F-Bindungsaktivierung für alle Metalle thermodynamisch begünstigt ist;
- die C–F-Bindungsaktivierung für alle Metalle gegenüber der C–H-Aktivierung begünstigt ist;
- die Trends aus a und b mit abnehmendem Fluorierungsgrad des Fluoraromaten abnehmen;

- d) die Trends aus a und b von Nickel zum Platin hin abnehmen;  
 e) die stereochemische Bevorzugung zur Ausbildung trans-konfigurierter Komplexe bei den höheren Homologen und mit dem Fluorierungsgrad des Fluoraromaten abnehmen.

Um diese Trends zu veranschaulichen, wurden anhand der berechneten Strukturen die Reaktionsenergien eines hypothetischen Austauschprozesses zwischen Hydrido- und Fluoridoliganden ermittelt (Tabelle 3.14). Hierzu geht der jeweilige Hydridoligand vom niederen auf das höhere Homologe der Gruppe 10 Metalle über, während im Gegenzug der Fluoridoligand auf das niedere Homologe übertragen wird. Alle Reaktionen sind exotherm, was verdeutlicht, dass am Nickel eine klare Präferenz zur Koordination von Fluoridoliganden aufweist, während Hydridoliganden durch die Platinkomplexe besser stabilisiert werden.

$$\begin{array}{c}
 \text{H} \\
 | \\
 \text{iPr} - \text{M}^1 - \text{iPr} \\
 | \\
 \text{Ar}^F
 \end{array}
 + 
 \begin{array}{c}
 \text{F} \\
 | \\
 \text{iPr} - \text{M}^2 - \text{iPr} \\
 | \\
 \text{Ar}^F
 \end{array}
 \longrightarrow
 \begin{array}{c}
 \text{F} \\
 | \\
 \text{iPr} - \text{M}^1 - \text{iPr} \\
 | \\
 \text{Ar}^F
 \end{array}
 + 
 \begin{array}{c}
 \text{H} \\
 | \\
 \text{iPr} - \text{M}^2 - \text{iPr} \\
 | \\
 \text{Ar}^F
 \end{array}$$

Energie [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	<i>M</i> <sup>1</sup> = Ni, <i>M</i> <sup>2</sup> = Pd		<i>M</i> <sup>1</sup> = Ni, <i>M</i> <sup>2</sup> = Pt		<i>M</i> <sup>1</sup> = Pd, <i>M</i> <sup>2</sup> = Pt	
	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>
<i>C</i> <sub>6</sub> <i>F</i> <sub>5</sub>	-14.7	-16.4	-18.1	-28.9	-3.4	-12.5
<i>C</i> <sub>6</sub> <i>F</i> <sub>4</sub> <i>H</i>	-14.5	-15.3	-17.5	-28.6	-3.0	-13.3
<i>C</i> <sub>6</sub> <i>F</i> <sub>3</sub> <i>H</i> <sub>2</sub>	-13.8	-18.9	-17.0	-31.3	-3.2	-12.4

Tabelle 3.14: Berechnete Energien einer hypothetischen Austauschreaktion von Hydrido- und Fluoridoliganden in Komplexen des Typs  $[M(\text{iPr})_2(\text{Ar}^F)F]$  beziehungsweise  $[M(\text{iPr})_2(\text{Ar}^F)H]$  ( $M = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ ; def2-TZVPP/BP86, RIDFT).



## 4. EXPERIMENTELLER TEIL

### 4.1. Allgemeine Anmerkungen

#### **Arbeitstechnik**

Sofern nicht explizit in der Versuchsdurchführung vermerkt, wurden alle Arbeitsschritte bei Raumtemperatur durchgeführt. Alle Arbeitsschritte, die hydrolyse- oder oxidationsempfindliche Stoffe beinhalteten, wurden 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 der Reinheitsstufe 5.0 wurde ohne weitere Trocknung eingesetzt. 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.

#### **Lösemittel**

Alle verwendeten Lösemittel wurden nach Standardverfahren gereinigt, getrocknet, mit Argon gesättigt und vor ihrer Verwendung frisch destilliert oder in Schlenkgefäßen unter Inertgasatmosphäre aufbewahrt.<sup>[297]</sup> Etherische Lösemittel, Toluol und Benzol wurden über Natrium und Benzophenon getrocknet (Ketyltrocknung), *n*-Hexan und *n*-Pentan über Lithiumaluminiumhydrid. Die Trocknung halogenierter Kohlenwasserstoffe erfolgte über Phosphor(V)oxid.

#### **Startmaterialien**

Alle Startmaterialien wurden von den Chemikalienanbietern ABCR und SIGMA ALDRICH sowie der Chemikalienausgabe der Universität Würzburg bezogen und falls nicht anders angegeben, ohne weitere Reinigungsschritte eingesetzt.

### 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.

### Infrarotspektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem NICOLET 380 FT-IR beziehungsweise BRUKER ALPHA 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:  $\nu_{ij}$ : Streckschwingung der Atome i und j,  $\gamma$ : Gerüstschwingungen,  $\delta$ : Deformationsschwingungen, ip: Schwingungen in der Ebene (in plane), oop: Schwingungen aus der Ebene (out of plane).<sup>[298]</sup>

### Kernresonanzspektroskopie

Die NMR-Spektren wurden mit den Geräten BRUKER AVANCE 200 ( $^1\text{H}$ , 200 MHz,  $^{11}\text{B}$ , 64.1 MHz,  $^{13}\text{C}$ , 50.3 MHz,  $^{19}\text{F}$  188 MHz,  $^{29}\text{Si}$ , 39.8 MHz,  $^{31}\text{P}$ , 80.9 MHz), BRUKER DRX-300 ( $^1\text{H}$ , 300 MHz,  $^{13}\text{C}$ , 75.5 MHz,  $^{19}\text{F}$  282 MHz,  $^{29}\text{Si}$ , 59.6 MHz,  $^{31}\text{P}$ , 122 MHz), BRUKER AVANCE 400 ( $^1\text{H}$ , 400 MHz,  $^{13}\text{C}$ , 101 MHz,  $^{19}\text{F}$  377 MHz,  $^{29}\text{Si}$ , 79.5 MHz,  $^{31}\text{P}$ , 162 MHz) und BRUKER AVANCE 500 ( $^1\text{H}$ , 500 MHz,  $^7\text{Li}$ , 194 MHz,  $^{11}\text{B}$ , 160 MHz,  $^{13}\text{C}$ , 126 MHz,  $^{19}\text{F}$  471 MHz,  $^{29}\text{Si}$ , 99.4 MHz,  $^{31}\text{P}$ , 202 MHz,  $^{195}\text{Pt}$ , 107 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  $^{29}\text{Si}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY und  $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY Korrelationsexperimenten durchgeführt. Alle  $^{13}\text{C}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren wurden Protonen breitbandenkoppelt aufgenommen. Die Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen wurde mit Hilfe von DEPT-90, DEPT-135 und  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY Experimenten durchgeführt. Die Zuordnung der  $^{29}\text{Si}$ -Resonanzen wurde mit Hilfe von  $^{29}\text{Si}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY Experimenten (optimiert auf  $^2J_{\text{SiH}} = 7 \text{ Hz}$ ) durchgeführt.

Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  der einzelnen Resonanzen werden in „parts per million“ (ppm) angegeben und beziehen sich auf das interne Restprotonensignal des deuterierten Lösemittels  $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$  ( $^1\text{H}$ ,  $\delta = 7.15 \text{ ppm}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ),  $\text{DMSO-}d_5$  ( $^1\text{H}$ ,  $\delta = 2.50 \text{ ppm}$ ,  $\text{DMSO-}d_6$ ),  $\text{CHCl}_3$  ( $^1\text{H}$ ,  $\delta = 7.26 \text{ ppm}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\text{CDHCl}_2$  ( $^1\text{H}$ ,  $\delta = 5.32 \text{ ppm}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ),  $\text{THF-}d_7$  ( $^1\text{H}$ ,  $\delta = 1.72, 3.58 \text{ ppm}$ ,  $\text{THF-}d_8$ ),

HDO ( $^1\text{H}$ ,  $\delta = 4.79$  ppm,  $\text{D}_2\text{O}$ ) und die Resonanzen des natürlich auftretenden  $^{13}\text{C}$ -Isotops des deuterierten Lösemittel  $\text{C}_6\text{D}_6$  ( $^{13}\text{C}$ ,  $\delta = 128.06$  ppm), DMSO- $d_6$  ( $^{13}\text{C}$ ,  $\delta = 39.52$  ppm),  $\text{CDCl}_3$  ( $^{13}\text{C}$ ,  $\delta = 77.16$  ppm),  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  ( $^{13}\text{C}$ ,  $\delta = 53.84$  ppm), THF- $d_8$  ( $^{13}\text{C}$ ,  $\delta = 25.31, 67.21$  ppm).<sup>[299]</sup> Als externe Referenzen für die Heterokernspektren dienen  $\text{LiCl}$   $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  in  $\text{D}_2\text{O}$  ( $^7\text{Li}$ ,  $\delta = 0$  ppm),  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  ( $^{11}\text{B}$ ,  $\delta = 0$  ppm),  $\text{Cl}_3\text{CF}$  ( $^{19}\text{F}$ ,  $\delta = 0$  ppm), Tetramethylsilan ( $^{29}\text{Si}$ ,  $\delta = 0$  ppm), 85%ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $^{31}\text{P}$ ,  $\delta = 0$  ppm) sowie  $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$   $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  in  $\text{D}_2\text{O}$  ( $^{195}\text{Pt}$ ,  $\delta = 0$  ppm). Alle Kopplungskonstanten ( $J$ ) werden in Hertz (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 = Multiplett, br = breit, sat = Satelliten und v = virtuell. Die Atome des zentralen Aromaten der Pr\*-Substituenten wurden mit dem Suffix zA bezeichnet. Proben hydrolyse- und oxidationsempfindlicher 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 AA'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.<sup>[300]</sup>

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.

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

## 4.2. Darstellung der Ausgangsverbindungen

### 4.2.1 *Ligandsynthesen und Reagenzien*

Folgende Verbindungen wurden nach den angegebenen Literaturvorschriften dargestellt:

[Mg(ant)(thf)<sub>3</sub>],<sup>[301]</sup> [KC<sub>8</sub>].<sup>[302]</sup>

#### **1,3-Dimethylimidazolium-2-carboxylat (IMeCO<sub>2</sub>)<sup>[188]</sup>**

9.71 g (118 mmol, 10.0 ml) Methylimidazol und 14.0 g (126 mmol, 15.0 ml) Dimethylcarbonat werden für sieben Tage auf 90 °C erhitzt. Der ausgefallene farblose Feststoff wird von der braunen Mutterlauge abgetrennt, je dreimal mit je 20 ml Dichlormethan, Aceton sowie Diethylether gewaschen und im Luftstrom getrocknet.

Ausbeute: 14.7 g (105 mmol, 89 %) eines farblosen Feststoffs.

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 3.98 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 7.37 (s, 2 H, CHCH).

#### *Anmerkungen:*

Die erhaltenen Produkte enthalten in geringen Mengen das Isomer 1,3-Dimethylimidazolium-4-carboxylat. Dieses reagiert jedoch nicht als Synthone für IMe. Bei Reaktionstemperaturen von über 90 °C steigt der Anteil dieses Isomers deutlich an.

IMeCO<sub>2</sub> ist zwar gegenüber Hydrolyse und Oxidation stabil, jedoch hygroskopisch. Die Lagerung sollte daher unter Inertgasatmosphäre erfolgen.

#### ***p*-Tolylsulfonylazid (Tosylazid, TsN<sub>3</sub>)<sup>[70b, 303]</sup>**

10.0 g (154 mmol) Natriumazid werden in 50 ml Ethanol (95% in Wasser) suspendiert. Anschließend wird über einen Zeitraum von 15 min eine Lösung von 26.7 g (146 mmol, 17.9 ml) Tosylchlorid in 200 ml Aceton zugetropft und die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösemittel werden am Rotationsverdampfer entfernt (40 °C, 50 mbar) und der flüssige Rückstand (zwei Phasen) mit 50 ml Dichlormethan versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt, dreimal mit je 100 ml Wasser gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Abschließend wird erneut das Lösemittel entfernt und der Rückstand im Membranpumpenvakuum bei 40 °C über drei Stunden getrocknet.

Ausbeute: 25.6 g (133 mmol, 91 %) einer farblosen Flüssigkeit.



**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.47 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 7.40 (m, 2 H, CH<sub>Ar</sub>), 7.82 (m, 2 H, CH<sub>Ar</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 21.8 (CH<sub>3</sub>), 127.5 (CH<sub>Ar</sub>), 130.3 (CH<sub>Ar</sub>), 135.5 (C<sub>Ar</sub>), 146.3 (C<sub>Ar</sub>).

### 2,6-Dibromiodbenzol<sup>[304]</sup>

Zu einer Suspension von 5.00 g (19.9 mmol) 2,6-Dibromanilin in 20 ml konzentrierter Salzsäure wird bei 0 °C eine Lösung von 1.44 g (20.6 mmol) Natriumnitrit in 10 ml Wasser getropft. Die Reaktionsmischung wird für 30 min gerührt und das entstandene Diazoniumsalz über einen Filter aus Glaswolle in eine Lösung von 33.1 g (200 mmol) Kaliumiodid in 100 ml Wasser gegeben. Anschließend wird die Mischung erneut für 1 h gerührt und daraufhin 50 ml Dichlormethan sowie 10 ml Natriumsulfit (2 M in Wasser) zugegeben. Die wässrige Phase wird abgetrennt und zweimal mit je 20 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit je 20 ml 10%iger Natronlauge und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der rötliche Rückstand wird mit 5 ml *n*-Hexan gewaschen und abschließend aus einer Mischung Benzol/Ethanol (ca. 1/1) umkristallisiert.

Ausbeute: 6.1 g (17.3 mmol, 84 %) eines rotbraunen kristallinen Feststoffs.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.06 (t, 1 H, *p*-CH<sub>Ar</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz), 7.54 (d, 2 H, *m*-CH<sub>Ar</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 109.5 (C<sub>Ar</sub>), 130.5 (*p*-CH<sub>Ar</sub>), 131.2 (*m*-CH<sub>Ar</sub>), 131.4 (CBr<sub>Ar</sub>).

### 2,6-Dimesityliodbenzol (DmpI)<sup>[70b]</sup>

Zu einer Lösung von 11.8 g (80.0 mmol, 9.13 ml) 1,3-Dichlorbenzol in 250 ml THF werden bei -78 °C innerhalb einer Stunde 47.3 ml (83.0 mmol, 1.76 M in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium getropft. Die Mischung wird für 90 min bei dieser Temperatur gerührt und eine Lösung von 200 mmol Methylmagnesiumbromid in THF über einen Zeitraum von drei Stunden zugetropft. Die metallisch braune Lösung wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und für zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wird über zwei Stunden eine Lösung von 30.5 g (120 mmol) Iod in 200 ml THF zugetropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird vorsichtig eine Lösung von 15.8 g (125 mmol) Natriumsulfit in 300 ml Wasser zugegeben. Die ausgefallenen Salze werden abfiltriert und die gelbliche organische Phase abgetrennt. Anschließend wird die wässrige Phase dreimal mit je

100 ml Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen am Rotationsverdampfer eingengt. Hierbei kristallisiert ein Teil des Produktes bereits aus welches abfiltriert, dreimal mit je 20 ml kaltem Methanol gewaschen und für drei Stunden bei 60 °C im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 10.5 g (23.8 mmol, 30 %) eines farblosen kristallinen Feststoffs.

Von dem gelben Filtrat werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* bei 60 °C entfernt und der Rückstand aus heißem Ethanol umkristallisiert. Nach Vervollständigung der Kristallisation über Nacht bei -30 °C wird der erhaltene kristalline Feststoff mit kaltem Methanol gewaschen und ebenfalls bei 60 °C über mehrere Stunden im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 8.62 g (19.5 mmol, 24 %) eines farblosen kristallinen Feststoffs.

Gesamtausbeute: 19.1 g (43.4 mmol, 54 %).

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 1.96 (s, 12 H, *o*-CH<sub>3</sub>), 2.33 (s, 6 H, *p*-CH<sub>3</sub>), 6.94 (s, 4 H, *m*-CH<sub>Mes</sub>), 7.06 (m, 2 H, *m*-CH<sub>zA</sub>), 7.48 (m, 1 H, *p*-CH<sub>zA</sub>).

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 2.07 (s, 12 H, *o*-CH<sub>3</sub>), 2.20 (s, 6 H, *p*-CH<sub>3</sub>), 6.85 (m, 2 H, *m*-CH<sub>zA</sub>), 6.88 (s, 4 H, *m*-CH<sub>Mes</sub>), 7.08 (m, 1 H, *p*-CH<sub>zA</sub>).

### Anmerkungen:

Die im ersten Schritt erhaltene Lösung von (2,6-Dichlorphenyl)lithium sollte nicht über -40 °C erwärmt werden, da sonst C-C-Bindungsknüpfungsreaktionen unter Eliminierung von Lithiumchlorid stattfinden.<sup>[305]</sup> Dabei färbt sich die Mischung schwarz. Nach Zugabe des Grignard-Reagenzes ist die Lösung demgegenüber stabil.

Die Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan sollte vor der Verwendung gegen Diphenyllessigsäure titriert werden, da ein zu großer Überschuss die Reaktion stört.

Falls sich bei der Aufarbeitung erneut wässrige Phasen abscheiden, sollten diese abgetrennt, mit Diethylether extrahiert und verworfen werden.

### 2,6-Dimesitylazidobenzol (DmpN<sub>3</sub>)<sup>[70]</sup>

Zu einer Suspension von 5.00 g (11.4 mmol) Dmpl in 100 ml Diethylether werden bei 0 °C 6.50 ml (11.4 mmol, 1.76 M in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium gegeben und die Reaktionsmischung eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend werden bei 0 °C 2.25 g (11.4 mmol,

1.75 ml) Tosylazid in 50 ml Diethylether zugetropft und die erhaltene gelbliche Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin werden vorsichtig 100 ml 0.05 M Natronlauge zugegeben und die gelbe organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 100 ml Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen erneut mit 100 ml 0.05 M Natronlauge gewaschen. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat wird das Lösemittel entfernt und das Rohprodukt aus möglichst wenig Diethylether umkristallisiert.

Ausbeute: 2.36 g (6.63 mmol, 58 %) eines gelben kristallinen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.07$  (s, 12 H, *o*- $\text{CH}_3$ ), 2.35 (s, 6 H, *p*- $\text{CH}_3$ ), 6.98 (s, 4 H, *m*- $\text{CH}_{\text{Mes}}$ ), 7.07 (m, 2 H, *m*- $\text{CH}_{\text{zA}}$ ), 7.26 (m, 1 H, *p*- $\text{CH}_{\text{zA}}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 20.5$  (*o*- $\text{CH}_3$ ), 21.3 (*p*- $\text{CH}_3$ ), 125.6 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 128.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 130.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 134.6 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 135.0 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 135.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 136.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 137.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ).

### 2,6-Dimesitylanilin ( $\text{DmpNH}_2$ )<sup>[70b]</sup>

2.00 g (5.63 mmol)  $\text{DmpN}_3$  in 50 ml Diethylether werden bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  zu einer Suspension von 1.00 g (26.4 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 50 ml Diethylether getropft. Die Reaktionsmischung wird zwei Stunden auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen werden langsam 50 ml 0.01 M Natronlauge zugetropft und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 20 ml Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit 50 ml 0.01 M Natronlauge gewaschen. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat werden die flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und das gelbliche Rohprodukt aus *n*-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 1.18 g (3.59 mmol, 64 %) eines hellgelben kristallinen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2.13$  (s, 12 H, *o*- $\text{CH}_3$ ), 2.19 (s, 6 H, *p*- $\text{CH}_3$ ), 6.80 - 6.98 (7 H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ).

### Pr\*NH<sub>2</sub> 1

Bezeichnung nach IUPAC: 2,6-Bis(diphenylmethyl)-4-methylanilin.

Die Synthese erfolgt nach einer modifizierten Literaturvorschrift von Markó *et al.*<sup>[68]</sup>

Zu einer Schmelze aus 100 g (528 mmol) Diphenylmethanol und 28.3 g (264 mmol) *p*-Toluidin wird unter Rühren eine Lösung aus 17.9 g (132 mmol) Zinkchlorid in 23.0 ml konzentrierter Salzsäure (294 mmol, 37 % in  $\text{H}_2\text{O}$ ) langsam zugetropft. Dabei ist starke Rauchentwicklung zu

beobachten. Die Reaktionsmischung wird nun auf 160 °C erhitzt und das entstehende Wasser über eine Destillationsbrücke entfernt. Dabei wird die Reaktionsmischung nach einigen Stunden fest. Nach Abkühlen wird das Gemenge in 1.5 l Dichlormethan gelöst und dreimal mit je 200 ml einer gesättigten Ammoniumchlorid- sowie Natriumchloridlösung gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Der farblose Rückstand wird zweimal mit je 15 ml kaltem Ethylacetat gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 103 g (234 mmol, 89 %) eines farblosen Feststoffs.

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 2.02 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.33 (s<sub>br</sub>, 2 H, NH<sub>2</sub>), 5.45 (s, 2 H, CHPh<sub>2</sub>), 6.42 (s, 2 H, *m*-CH<sub>ZA</sub>), 7.07 - 7.37 (20 H, CH<sub>Ph</sub>).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.01 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.30 (s<sub>br</sub>, 2 H, NH<sub>2</sub>), 5.45 (s, 2 H, CHPh<sub>2</sub>), 6.37 (s, 2 H, *m*-CH<sub>ZA</sub>), 7.09 (m, 8 H, *m*-CH<sub>Ph</sub>), 7.18 - 7.34 (12 H, *o*-CH<sub>Ph</sub>, *p*-CH<sub>Ph</sub>).

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.91 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.14 (s<sub>br</sub>, 2 H, NH<sub>2</sub>), 5.45 (s, 2 H, CHPh<sub>2</sub>), 6.72 (s, 2 H, *m*-CH<sub>ZA</sub>), 6.95 - 7.18 (20 H, CH<sub>Ph</sub>).

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): δ = 1.94 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.52 (s, 1 H, NH), 5.49 (s, 2 H, CHPh<sub>2</sub>), 6.36 (s, 2 H, *m*-CH<sub>ZA</sub>), 7.06 (m, 8 H, *o*-CH<sub>Ph</sub>), 7.12 (m, 4 H, *p*-CH<sub>Ph</sub>), 7.22 (m, 8 H, *m*-CH<sub>Ph</sub>),

<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 21.1 (CH<sub>3</sub>), 52.2 (CHPh<sub>2</sub>), 126.7 (*p*-CH<sub>Ph</sub>), 126.8 (*p*-C<sub>ZA</sub>), 128.6 (*m*-CH<sub>Ph</sub>), 129.2 (*m*-CH<sub>ZA</sub>), 129.4 (*o*-C<sub>ZA</sub>), 129.7 (*o*-C<sub>Ph</sub>), 139.8 (*i*-C<sub>ZA</sub>), 142.9 (*i*-C<sub>Ph</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): δ = 20.9 (CH<sub>3</sub>), 52.9 (CHPh<sub>2</sub>), 125.9 (*p*-C<sub>ZA</sub>), 126.7 (*p*-CH<sub>Ph</sub>), 128.8 (*m*-CH<sub>Ph</sub>), 129.5 (*m*-CH<sub>ZA</sub>), 129.6 (*o*-C<sub>ZA</sub>), 130.2 (*o*-C<sub>Ph</sub>), 141.1 (*i*-C<sub>ZA</sub>), 144.2 (*i*-C<sub>Ph</sub>).

Zur Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle können durch langsames Abdiffundieren einer Lösung der Verbindung in Dichlormethan bei Raumtemperatur gewonnen werden

### Pr\*NHLi·THF 7

20.0 g (45.5 mmol) Pr\*NH<sub>2</sub> werden in 100 ml THF suspendiert und langsam <sup>n</sup>BuLi (ca. 30 ml, 1.6 M in *n*-Hexan) zugetropft. Dabei fällt ein farbloser Niederschlag aus und die Lösung färbt sich an der Eintropfstelle rot. Das Zutropfen wird abgebrochen, wenn die rote Farbe nur noch langsam verschwindet. Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt und abfiltriert. Anschließend wird das Rohprodukt je zweimal mit je 10 ml THF sowie 20 ml *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 18.9 g (93 %) eines farblosen Feststoffs.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2.05$  (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 5.19 (s, 1 H,  $\text{NH}$ ), 5.68 (s, 2 H,  $\text{CHPh}_2$ ), 6.70 (s, 2 H,  $m\text{-CH}_{\text{ZA}}$ ), 6.70 - 7.17 (20 H,  $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{THF-}d_8$ ):  $\delta = 1.94$  (s<sub>br</sub>, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 5.69 (s<sub>br</sub>, 2 H,  $\text{CHPh}_2$ ), 6.07 (s<sub>br</sub>, 2 H,  $m\text{-CH}_{\text{ZA}}$ ), 6.90 - 7.30 (20 H,  $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{THF-}d_8$ ):  $\delta = 20.8$  (br,  $\text{CH}_3$ ), 53.1 (br,  $\text{CHPh}_2$ ), 129.4 (br,  $m\text{-CH}_{\text{ZA}}$ ).

**$^7\text{Li-NMR}$**  (194 MHz,  $\text{THF-}d_8$ ):  $\delta = 0.29$  ppm (br).

Nicht angegebene Signale konnten aufgrund mangelnder Löslichkeit ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) oder starker Signalverbreiterung ( $\text{THF-}d_8$ ) nicht detektiert werden.

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{33}\text{H}_{26}\text{LiN}\cdot\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  [ $517.64 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] berechnet (gefunden): C, 85.85 (85.98); H, 7.01 (7.03); N, 2.71 (2.16).

**IR** (ATR):  $\bar{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3447$  (w,  $\nu\text{-N-H, str}$ ), 3376 (w,  $\nu\text{-N-H, str}$ ), 3058 (w,  $\text{aryl-}\nu\text{-C-H, str}$ ), 3024 (m,  $\text{aryl-}\nu\text{-C-H, str}$ ), 2861 (w,  $\nu\text{-C-H, str}$ ), 1623 (w), 1589 (m,  $\text{aryl-}\nu\text{-C=C, str}$ ), 1492 (vs), 1465 (s), 1445 (vs), 1394 (w), 1325 (w), 1286 (s), 1233 (w), 1182 (w), 1068 (m), 1049 (m), 1031 (m,  $\text{aryl-}\delta\text{-C-H, ip}$ ), 909 (w), 861 (w,  $\text{aryl-}\delta\text{-C-H, oop}$ ), 822 (w), 757 (m).

### Pr\* $\text{NH}(\text{SiMe}_3)$ 8

Im Laufe dieser Arbeit wurde eine ähnliche Synthese dieser Verbindung direkt aus  $\text{Pr}^*\text{NH}_2$  von Jones *et al.* vorgestellt.<sup>[121]</sup>

11.8 g (22.8 mmol)  $\text{Pr}^*\text{NHLi}\cdot\text{THF}$  werden in 100 ml THF suspendiert, 11.5 g (106 mmol, 13.5 ml) Trimethylchlorsilan zugetropft und die Lösung über Nacht gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Dichlormethan extrahiert. Nach Entfernen des Lösemittels wird  $\text{Pr}^*\text{NH}(\text{SiMe}_3)$  als farbloser Feststoff erhalten. Die Aufreinigungsschritte sind zügig durchzuführen, da sich die Verbindung langsam in Dichlormethan zersetzt.

Ausbeute: 10.4 g (20.4 mmol, 89 %) eines farblosen Feststoffs.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 0.15$  (s<sub>sat</sub>, 9 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ,  $^2J_{\text{SiH}} = 6.6 \text{ Hz}$ ), 1.70 (s, 1 H,  $\text{NH}$ ), 2.07 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 5.93 (s, 2 H,  $\text{CHPh}_2$ ), 6.54 (s, 2 H,  $m\text{-CH}_{\text{ZA}}$ ), 7.01 (m, 8 H,  $m\text{-CH}_{\text{Ph}}$ ), 7.19 (m, 4 H,  $p\text{-CH}_{\text{Ph}}$ ), 7.26 (m, 8 H,  $o\text{-CH}_{\text{Ph}}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (50.3 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1.3$  (sat,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ,  $^1J_{\text{SiC}} = 57.4 \text{ Hz}$ ), 21.4 ( $\text{CH}_3$ ), 52.7 ( $\text{CHPh}_2$ ), 126.5 ( $p\text{-CH}_{\text{Ph}}$ ), 128.6 ( $m\text{-CH}_{\text{Ph}}$ ), 129.5 ( $m\text{-CH}_{\text{ZA}}$ ), 129.9 ( $o\text{-C}_{\text{Ph}}$ ), 132.4 ( $p\text{-C}_{\text{ZA}}$ ), 140.4 ( $i\text{-C}_{\text{ZA}}$ ), 141.5 ( $o\text{-C}_{\text{ZA}}$ ), 144.6 ( $i\text{-C}_{\text{Ph}}$ ).

**$^{29}\text{Si-NMR}$**  (99.4 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 3.8$ .

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{36}\text{H}_{37}\text{NSi}$  [ $511.78 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] berechnet (gefunden): C, 84.49 (82.06); H, 7.29 (7.43); N, 2.74 (2.73).

**IR** (ATR):  $\bar{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3362$  (w,  $\nu_{\text{N-H, str}}$ ), 3059 (m,  $\text{aryl-}\nu_{\text{C-H, str}}$ ), 3026 (m,  $\text{aryl-}\nu_{\text{C-H, str}}$ ), 2962 (w,  $\nu_{\text{C-H, str}}$ ), 1623 (w), 1600 (m,  $\text{aryl-}\nu_{\text{C=C, str}}$ ), 1577 (w), 1569 (w), 1543 (m), 1517 (m), 1509 (m), 1493 (vs), 1445 (vs), 1386 (w), 1263 (m), 1250 (m), 1077 (m), 1031 (m,  $\text{aryl-}\delta_{\text{C-H, ip}}$ ), 938 (vw), 903 (m), 883 (w,  $\text{aryl-}\delta_{\text{C-H, oop}}$ ), 833 (m), 762 (s).

## Pr\*DAB 2

Bezeichnung nach IUPAC: *N,N'*-Bis-(2,6-bis{diphenylmethyl}-4-methylphenyl)-1,4-diazabuta-1,3-dien.

Die Synthese erfolgt in Anlehnung an eine Literaturvorschrift von Markó *et al.*<sup>[68]</sup>

In einem 1 l Einhalskolben werden 105 g (240 mmol) Pr\*NH<sub>2</sub> **1**, 13.2 ml (120 mmol) Glyoxal (40 % in Wasser) und 60 g Magnesiumsulfat in 600 ml Dichlormethan suspendiert. Als Katalysator wird 1 ml Ameisensäure zugegeben und die Mischung bei Raumtemperatur für sieben Tage gerührt. Dabei ist eine intensive Gelbfärbung zu beobachten. Die entstandene Suspension wird filtriert und der Filterkuchen mit Dichlormethan gewaschen, bis keine Gelbfärbung mehr ersichtlich ist. Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Produktes muss mit sehr viel Lösemittel gewaschen werden. Daher empfiehlt es sich die Waschlösung mehrfach am Rotationsverdampfer einzuengen und das abdestillierte Dichlormethan für erneute Waschvorgänge zu verwenden. Die flüchtigen Bestandteile werden am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand zweimal mit heißem Ethylacetat gewaschen, um Reste an nicht umgesetztem Anilin zu entfernen.

Ausbeute: 89.5 g (99.4 mmol, 83 %) eines gelben feinpulvrigen Feststoffs.

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 2.12$  (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 5.23 (s, 4 H,  $\text{CHPh}_2$ ), 6.69 (s, 4 H,  $m\text{-CH}_{\text{ZA}}$ ), 6.94 - 7.04 (16 H,  $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 7.16 - 7.28 (26 H,  $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ,  $\text{CHCH}$ ).

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.12$  (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 5.23 (s, 4 H,  $\text{CHPh}_2$ ), 6.66 (s, 4 H,  $m\text{-CH}_{\text{ZA}}$ ), 6.95 - 7.01 (16 H,  $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 7.15 - 7.23 (26 H,  $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ,  $\text{CHCH}$ ).

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.83$  (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 5.57 (s, 4 H,  $\text{CHPh}_2$ ), 6.90 - 7.13 (44 H,  $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ,  $m\text{-CH}_{\text{ZA}}$ ), 7.54 (s, 2 H,  $\text{CHCH}$ ).

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  = 2.08 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 5.27 (s, 4 H, CHPh<sub>2</sub>), 6.70 (s, 4 H, *m*-CH<sub>ZA</sub>), 6.94 - 7.03 (16 H, CH<sub>Ph</sub>), 7.09 - 7.24 (26 H, CH<sub>Ph</sub>, CHCH).

Zur Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einer gesättigten Lösung der Verbindung in Dichlormethan bei Raumtemperatur gewonnen werden.

*Anmerkung:*

Pr\*DAB ist in nahezu allen gängigen Lösemitteln außer Dichlormethan nur schlecht löslich.

### IPr\*·HCl 3

Bezeichnung nach IUPAC: 1,3-Bis(2,6-bis{diphenylmethyl}-4-methylphenyl)imidazoliumchlorid.

Die Synthese erfolgt in Anlehnung an die Literaturvorschrift von Markó *et al.*<sup>[68]</sup>

32.4 g (36.0 mmol) Pr\*DAB werden in 300 ml Dichlormethan suspendiert. Dazu wird eine Lösung von 5.75 g (43.2 mmol) Zinkchlorid und 1.30 g (43.2 mmol) Paraformaldehyd in konzentrierter Salzsäure (7.20 ml, 86.4 mmol) getropft. Die Mischung färbt sich dabei braun und wird zwei Tage unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen der Mischung werden 300 ml Dichlormethan zugegeben und je zweimal mit verdünnter Salzsäure und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, anschließend das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in circa 20 ml Dichlormethan gelöst. Anschließend wird das Produkt mit Diethylether gefällt, filtriert, zweimal mit Et<sub>2</sub>O gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Die Filtration sollte nicht zu lange nach der Fällung stattfinden, da sonst braun gefärbte Nebenprodukte gefällt werden. Eventuell muss das Produkt vor dem abschließenden Waschvorgang zerstoßen oder gemörsert werden. Die erhaltenen Produktmengen variieren stark. Gelegentlich können, vor allem bei kleineren Ansätzen, die Ausbeuten unter 10 % liegen. Ausbeute: 34.1 g (16.0 mmol, 44 %) eines kristallinen farblosen Feststoffs.

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 2.20 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 5.42 (s, 4 H, CHPh<sub>2</sub>), 5.57 (d, 2 H, CHCH, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.4 Hz), 6.77 (m, 8 H, *p*-CH<sub>Ph</sub>), 6.81 (s, 4 H, *m*-CH<sub>ZA</sub>), 7.02 - 7.35 (32 H, *o*-CH<sub>Ph</sub>, *m*-CH<sub>Ph</sub>), 11.38 (t, 1 H, NCHN, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.4 Hz).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.19 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 5.26 (s, 4 H, CHPh<sub>2</sub>), 5.49 (d<sub>br</sub>, 2 H, CHCH), 6.77 (m, 8 H, *p*-CH<sub>Ph</sub>), 6.79 (s, 4 H, *m*-CH<sub>ZA</sub>), 7.09 - 7.32 (32 H, *o*-CH<sub>Ph</sub>, *m*-CH<sub>Ph</sub>), 11.38 (s<sub>br</sub>, 1 H, NCHN).

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 22.0 (CH<sub>3</sub>), 51.5 (CHPh<sub>2</sub>), 123.5 (CHCH), 127.0 (*p*-CH<sub>Ph</sub>), 127.1 (*p*-CH<sub>Ph</sub>), 128.7 (*m*-CH<sub>Ph</sub>), 128.8 (*m*-CH<sub>Ph</sub>), 130.1 (*p*-C<sub>ZA</sub>), 130.9 (*m*-CH<sub>ZA</sub>), 140.7 (*i*-C<sub>Ph</sub>), 141.6 (*o*-C<sub>ZA</sub>), 142.0 (*i*-C<sub>Ph</sub>), 142.7 (NCN), 142.8 (*i*-C<sub>ZA</sub>).

### IPr\* 5

Bezeichnung nach IUPAC: 1,3-Bis(2,6-bis{diphenylmethyl}-4-methylphenyl)imidazolin-2-yliden.

2.10 g (2.21 mmol) IPr\*·HCl und 0.48 g (2.43 mmol) KHMDS werden in 40 ml THF suspendiert und vier Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung über Celite® filtriert und die flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wird in 10 ml THF aufgenommen und das Produkt mit 60 ml *n*-Hexan gefällt. Abschließend wird der entstandene Feststoff filtriert und zweimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen.

Ausbeute: 0.95 g (1.04 mmol, 47 %) eines farblosen Feststoffs.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.85 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 5.77 (s, 2 H, CHCH), 6.02 (s, 4 H, CHPh<sub>2</sub>), 6.94 (m, 4 H, *p*-CH<sub>Ph</sub>), 6.97 (m, 4 H, *p*-CH<sub>Ph</sub>), 6.98 (m, 8 H, *m*-CH<sub>Ph</sub>), 7.00 (m, 8 H, *m*-CH<sub>Ph</sub>), 7.09 (m, 8 H, *o*-CH<sub>Ph</sub>), 7.11 (s, 4 H, *m*-CH<sub>ZA</sub>), 7.36 (m, 8 H, *o*-CH<sub>Ph</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 21.4 (CH<sub>3</sub>), 51.5 (CHPh<sub>2</sub>), 122.6 (CHCH), 126.5 (*p*-CH<sub>Ph</sub>), 126.5 (*p*-CH<sub>Ph</sub>), 128.5 (*m*-CH<sub>Ph</sub>), 128.6 (*m*-CH<sub>Ph</sub>), 130.0 (*o*-CH<sub>Ph</sub>), 130.0 (*m*-CH<sub>ZA</sub>), 130.2 (*o*-CH<sub>Ph</sub>), 138.4 (*o*-C<sub>ZA</sub>), 138.4 (*p*-C<sub>ZA</sub>), 142.0 (*i*-C<sub>Ph</sub>), 143.9 (*i*-C<sub>ZA</sub>), 145.1 (*i*-C<sub>Ph</sub>), 220.2 (NCN).

**Elementaranalyse** für C<sub>69</sub>H<sub>56</sub>N<sub>2</sub> [913.22 g·mol<sup>-1</sup>] berechnet (gefunden): C, 90.75 (89.11); H, 6.18 (6.47); N, 3.07 (3.01).

**IR** (ATR):  $\bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3084 (w, aryl- $\nu_{C-H, str}$ ), 3060 (m, aryl- $\nu_{C-H, str}$ ), 3027 (s, aryl- $\nu_{C-H, str}$ ), 2922 (w,  $\nu_{C-H, str}$ ), 1623 (w,  $\nu_{C=N, str}$ ), 1601 (m, aryl- $\nu_{C=C, str}$ ), 1543 (m), 1493 (vs), 1476 (s), 1447 (vs), 1384 (m), 1255 (w), 1078 (m), 1031 (m, aryl- $\delta_{C-H, ip}$ ), 938 (w), 913 (vw), 852 (vw, aryl- $\delta_{C-H, oop}$ ), 787 (w).



*Anmerkungen:*

IPr\* darf zu keinem Zeitpunkt erwärmt werden, da bei erhöhten Temperaturen verstärkt Zersetzung zu IPr\*<sub>C-H-Akt</sub> eintritt. Verunreinigungen an IPr\*<sub>C-H-Akt</sub> können durch Lösen des Gemisches in Toluol entfernt werden. Die entstandene Suspension wird abfiltriert, mit *n*-Pentan nachgewaschen und im Vakuum getrocknet.

Eine alternative Syntheseroute wurde im Verlauf dieser Arbeit von Nolan und Mitarbeitern vorgestellt.<sup>[83]</sup> Hiernach wird IPr\*·HCl erst zum entsprechenden Tetrafluoroborat IPr\*·BF<sub>4</sub> umgesetzt.

*IPr\*·HBF<sub>4</sub>*

Bezeichnung nach IUPAC: 1,3-Bis(2,6-bis{diphenylmethyl}-4-methylphenyl)imidazolium-tetrafluoroborat.

Die Synthese erfolgte nach einer Literaturvorschrift von Nolan *et al.*<sup>[83]</sup>

Zu einer Suspension von 14.6 g (15.6 mmol) IPr\*·HCl in 250 ml Wasser werden 3.05 ml (23.5 mmol) Tetrafluorborsäure (48 % in Wasser) gegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend dreimal mit je 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wird in möglichst wenig Dichlormethan gelöst, mit Diethylether gefällt und abfiltriert.

Ausbeute: 13.4 g (13.4 mmol, 86 %) eines farblosen feinpulvrigen Feststoffs.

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 2.24 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 4.95 (s, 4 H, CHPh<sub>2</sub>), 5.83 (d, 2 H, CHCH, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6 Hz), 6.83 (m, 8 H, *m*-CH<sub>Ph</sub>), 6.89 (s, 4 H, *m*-CH<sub>ZA</sub>), 6.94 (m, 8 H, *m*-CH<sub>Ph</sub>), 7.24 (24 H, *o*-CH<sub>Ph</sub>, *p*-CH<sub>Ph</sub>), 9.23 (t, 1 H, NCHN, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6 Hz).

<sup>11</sup>B-NMR (64.2 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = -1.6.

<sup>19</sup>F-NMR (188 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = -151.3 (q, <sup>11</sup>BF<sub>4</sub>, <sup>1</sup>J<sub>FB</sub> = 1.2 Hz), -151.2 (s<sub>br</sub>, <sup>10</sup>BF<sub>4</sub>).

*IPr\**

Die anschließende Deprotonierung erfolgt mit dem System NaH/KO<sup>t</sup>Bu.

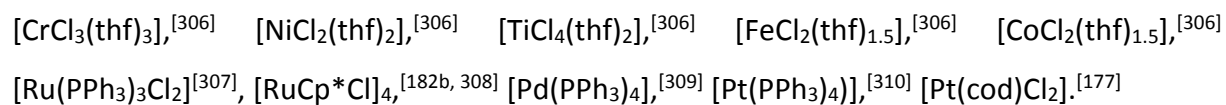
Dazu werden 13.4 g (13.4 mmol) IPr\*·HBF<sub>4</sub> sowie 482 mg (20.1 mmol) Natriumhydrid in 200 ml THF suspendiert und eine Spatelspitze Kalium-*tert*-butanolat zugegeben. Die

Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über Celite® filtriert. Die flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt, der Rückstand in möglichst wenig THF aufgenommen und durch Zugabe von *n*-Hexan gefällt. Der Niederschlag wird abschließend auf einer Fritte aufgefangen, mit *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 7.15 g (7.83 mmol, 58 %) eines farblosen Feststoffs.

### 4.2.2 Übergangsmetallkomplexe

Folgende Verbindungen wurden nach den angegebenen Literaturvorschriften dargestellt:



#### **[NiBr<sub>2</sub>(dme)]**

11.74 g (200 mmol) Nickelpulver werden in 100 ml DME suspendiert und bei 0° C 31.2 g (200 mmol) Brom in 50 ml DME zugetropft. Die Mischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein orangefarbener Feststoff ausfällt. Vor der Aufarbeitung wird der Rührfisch getauscht und die Suspension eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Diese Prozedur wird wiederholt bis kein elementares Nickel mehr am Rührfisch zu erkennen ist. Der Feststoff wird abfiltriert, zweimal mit je 20 ml kaltem DME sowie 50 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 52.0 g (169 mmol, 84 %) eines orangefarbenen Feststoffs.

**Elementaranalyse** für C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>2</sub>NiO<sub>2</sub> [308.62 g·mol<sup>-1</sup>] berechnet (gefunden): C, 15.57 (15.04); H, 3.27 (3.34).

#### *Anmerkung:*

Das THF-Addukt [NiBr<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>] ist auf diesem Wege nicht darstellbar, da sich Mischungen aus Brom und THF stark erhitzen.

#### **[Pt(cod)<sub>2</sub>]**<sup>[311]</sup>

304 mg (813 μmol) [Pt(cod)Cl<sub>2</sub>] werden in 3 ml frisch destilliertem 1,5-Cyclooctadien und 3 ml frisch destilliertem Vinyltrimethylsilan suspendiert. Hierzu werden bei 0 °C circa 17 ml einer 0.1 M Lösung von Samarium(II)iodid in THF zugetropft. Das Zutropfen wird beendet wenn sich das dunkelblaue SmI<sub>2</sub> nicht mehr entfärbt. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmt und eine Stunde gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand mit 100 ml *n*-Hexan extrahiert. Die resultierende braune Suspension wird über eine lange Celitesäule filtriert und mit *n*-Hexan nachgewaschen, sodass

eine klare Lösung entsteht. Das Lösemittel wird entfernt, der beigefarbene Rückstand zweimal mit je 1 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 193 mg (469  $\mu$ mol, 58 %) eines beigefarbenen Feststoffs.

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.21$  (m, 16 H,  $\text{CH}_2$ ), 4.19 ( $m_{\text{sat}}$ , 8 H, CH,  $^2J_{\text{PtH}} = 57.0$  Hz).

*Anmerkungen:*

$[\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2]$  löst sich nur schlecht unter genannten Bedingungen, weshalb es möglichst feinpulvrig vorliegen sollte und die Entfärbung der  $\text{SmI}_2$ -Lösung einige Minuten dauern kann. Reines  $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$  ist farblos, die braune Färbung entsteht durch geringe Mengen an Zersetzungsprodukten. Die Zersetzung erfolgt unter anderem lichtinduziert, weshalb die Lagerung unter Lichtausschluss erfolgen sollte.

Alternativ können auch  $[\text{Li}_2(\text{C}_8\text{H}_8)]^{[312]}$  oder Kobaltocen<sup>[187c]</sup> als Reduktionmittel eingesetzt werden.

### **$[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ 24<sup>[174]</sup>**

In zwei separaten Schlenkrohren werden 2.50 g (3.16 mmol)  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$  in 30 ml Ethanol und 0.72 g (19.0 mmol)  $\text{NaBH}_4$  in 10 ml Ethanol suspendiert und für 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Schlenkrohre werden über ein Glasstück verbunden und mit 3 bar Ethylen begast. Die Suspension des Platinkomplexes wird im Eisbad auf circa 10 °C abgekühlt und portionsweise die  $\text{NaBH}_4$ -Ethanol-Suspension zugegeben und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nun wird die Reaktionslösung in einen Autoklaven überführt und dieser 5 min mit Ethylen gespült um den Luftsauerstoff zu verdrängen. Anschließend wird der Ethylen druck auf 10 bar erhöht und das Gemisch wird 2 h bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen und Entspannen des Autoklaven wird der entstandene Niederschlag auf einen Glasfaltertiegel abfiltriert, mit je 30 ml destillierten Wasser, Ethanol und *n*-Pentan gewaschen und im Luftstrom getrocknet.

Ausbeute: 2.11 g (2.77 mmol, 88 %) eines farblosen Feststoffs.

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2.63$  ( $m_{\text{sat}}$ , 4 H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{\text{PtH}} = 60.6$  Hz), 6.94 (m, 18 H, *o*-CH, *p*-CH), 7.51 (m, 12 H, *m*-CH).

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (80.9 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 34.5$  ( $s_{\text{sat}}$ ,  $^1J_{\text{PtP}} = 3739.5$  Hz).

*Anmerkungen:*

Während des gesamten Reaktionsverlaufes, speziell bei der Zugabe des NaBH<sub>4</sub> ist eine kontinuierliche Versorgung mit Ethylen sicherzustellen, da sonst durch die Reduktion instabile Intermediate entstehen, welche sich irreversibel zersetzen.

Bei der Zugabe der NaBH<sub>4</sub>-Suspension ist es zudem wichtig, dass sich die Reaktionsmischung nicht zu stark erwärmt. Um eine bessere Dosierung zu ermöglichen, sollte deshalb ein Großteil des NaBH<sub>4</sub> als Lösung in Ethanol vorliegen.

Falls die Reaktionstemperatur kurzzeitig zu stark ansteigt oder die Ethylenversorgung unterbrochen war, färbt sich die Reaktionsmischung hellbraun. Die daraus erhaltenen Produkte sind zwar spektroskopisch rein, führen jedoch zu vermehrter Bildung von Nebenprodukten bei der nachfolgenden Umsetzung mit *i*Pr zu [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>] **A**.

Das Produkt wird zwar an Luft aufgearbeitet, sollte aber unter Argon- oder Ethylenatmosphäre gelagert werden.

***cis*-[Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] 25**

4.50 g (8.69 mmol) H<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>]·H<sub>2</sub>O (40 % Pt) und 14.0 g (53.4 mmol) PPh<sub>3</sub> werden in 60 ml Xylol suspendiert. Anschließend wird die Reaktionsmischung bei 140 °C für zwei Stunden gerührt, bis die orangene Farbe von H<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>] nicht mehr zu sehen ist. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert und mit jeweils 30 ml Ethanol, Wasser und Diethylether gewaschen. Das Produkt ist sowohl hydrolyse- als auch oxidationsstabil. Die gesamte Synthese wird an Luft durchgeführt. [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] fällt ausschließlich als *cis*-Isomer an.

Ausbeute: 6.75 g (8.54 mmol, 98 %) eines farblosen Feststoffs.

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 7.21 (m, 12 H, *m*-CH), 7.49 (m, 18 H, *o*-CH, *p*-CH).

<sup>31</sup>P-NMR (80.9 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 13.9 (s<sub>sat</sub>, <sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 3676.2 Hz).

### 4.3. Experimente zu Pr\*-substituierten Koordinationsverbindungen

#### IPr\*<sub>C-H-Akt 6</sub>

Bezeichnung nach IUPAC: 5-(Diphenylmethyl)-1-(2,6-bis{diphenylmethyl}-4-methylphenyl)-7-methyl-9,9-diphenyl-9,9a-dihydro-1*H*-imidazo[1,2- $\alpha$ ]indol.

1.00 g (1.09 mmol) IPr\* werden in 10 ml Toluol gelöst und eine Woche auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen fällt ein farbloser feinpulveriger Niederschlag aus. Dieser wird abfiltriert und zweimal mit je 2 ml kaltem Toluol sowie 5 ml *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 384 mg (421  $\mu$ mol, 38 %) eines farblosen Feststoffs.

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 2.11 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 2.14 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 4.76 (d, 1 H, CHCH, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz), 5.46 (s, 1 H, CHPh<sub>2</sub>), 5.67 (d, 1 H, CHCH, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz), 5.90 (m, 2 H, CHPh<sub>2</sub>, NCHN), 6.13 (s, 1 H, CHPh<sub>2</sub>), 6.64 (m, 7 H, CH<sub>Ar</sub>), 6.57 - 7.48 (44 H, CH<sub>Ar</sub>).

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.74 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.81 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 5.14 (d, 1 H, CHCH, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz), 5.92 (s, 1 H, CHPh<sub>2</sub>), 5.98 (d, 1 H, CHCH, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz), 6.09 (s, 1 H, CHPh<sub>2</sub>), 6.34 (s, 1 H, NCHN), 6.57 (s, 1 H, CHPh<sub>2</sub>), 6.73 (s, 1 H, *m*-CH<sub>2A</sub>), 6.75 - 7.70 (43 H, CH<sub>Ar</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 21.1 (CH<sub>3</sub>), 21.2 (CH<sub>3</sub>), 50.0 (CHPh<sub>2</sub>), 51.0 (CHPh<sub>2</sub>), 52.4 (CHPh<sub>2</sub>), 69.8 (CPh<sub>2</sub>), 99.5 (NCHN), 119.8 (CHCH), 124.6 (CHCH).

Die Kohlenstoffatome der Aromaten konnten aufgrund der zu geringen Auflösung nicht zugeordnet werden.

IR (ATR):  $\bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3102 (m, aryl- $\nu_{C-H, str}$ ), 3082 (m, aryl- $\nu_{C-H, str}$ ), 3059 (m, aryl- $\nu_{C-H, str}$ ), 3024 (s, aryl- $\nu_{C-H, str}$ ), 2963 (w,  $\nu_{C-H, str}$ ), 1949 (w), 1884 (w), 1806 (w), 1757 (w), 1704 (w), 1622 (w, aryl- $\nu_{C=C, str}$ ), 1616 (w, aryl- $\nu_{C=C, str}$ ), 1597 (s, aryl- $\nu_{C=C, str}$ ), 1577 (w, aryl- $\nu_{C=C, str}$ ), 1569 (w), 1555 (w), 1543 (w), 1516 (m), 1509 (m), 1493 (vs), 1471 (s), 1444 (vs), 1430 (m), 1419 (m), 1389 (m), 1343 (m), 1300 (w), 1261 (vs), 1218 (m), 1181 (m), 1157 (w), 1077 (vs), 1031 (vs, aryl- $\delta_{C-H, ip}$ ), 950 (w), 887 (w, aryl- $\delta_{C-H, oop}$ ), 858 (w, aryl- $\delta_{C-H, oop}$ ), 795 (vs), 776 (m), 760 (s), 749 (m), 736 (m), 716 (m).

### 4.3.1 Darstellung Pr\*-substituierter Imidoverbindungen

#### [Mo(Pr\*N)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>] 9

Die Synthese erfolgt in Anlehnung an eine Literaturvorschrift von Schrock *et al.*<sup>[122]</sup>

Zu einer Suspension von 3.00 g (8.82 mmol) Ammoniumdimolybdat in 60 ml DME werden unter Rühren nacheinander 7.14 g (70.6 mmol, 9.80 ml) Triethylamin in 10 ml DME und 16.3 g (150 mmol, 19.2 ml) Trimethylchlorsilan in 20 ml DME innerhalb von fünf Minuten hinzugegeben. Anschließend werden portionsweise 15.5 g (35.3 mmol) Pr\*NH<sub>2</sub> hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird fünf Stunden unter Rückfluss erhitzt und über Nacht bei 65 °C gerührt. Nach Abkühlen der Suspension wird der weinrote Feststoff abfiltriert. Um die entstandenen Ammoniumsalze abzutrennen, wird das Produkt mit 40 ml THF herausgewaschen und mit 50 ml *n*-Hexan gefällt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, zweimal mit je 15 ml *n*-Hexan nachgewaschen und die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 13.5 g (11.4 mmol, 65 %) eines weinroten Feststoffs.

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 1.65 (m, 8 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.20 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 3.36 (m, 8 H, OCH<sub>2</sub>), 6.41 (m, 4 H, CHPh<sub>2</sub>), 6.55 (s, 4 H, *m*-CH<sub>2A</sub>), 6.85 (m, 16 H, *o*-CH<sub>Ph</sub>), 7.09 (m, 24 H, *m*-CH<sub>Ph</sub>, *p*-CH<sub>Ph</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 22.0 (CH<sub>3</sub>), 25.9 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 50.8 (CHPh<sub>2</sub>), 70.5 (OCH<sub>2</sub>), 126.3 (*p*-CH<sub>Ph</sub>), 128.3 (*m*-CH<sub>Ph</sub>), 129.6 (*m*-CH<sub>2A</sub>), 130.2 (*o*-CH<sub>Ph</sub>), 138.0 (*p*-C<sub>2A</sub>), 140.2 (*i*-C<sub>2A</sub>), 144.3 (*i*-C<sub>Ph</sub>), 153.9 (*o*-C<sub>2A</sub>).

**Elementaranalyse** für C<sub>74</sub>H<sub>70</sub>Cl<sub>2</sub>MoN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [1186.52 g·mol<sup>-1</sup>] berechnet (gefunden): C, 74.93 (74.46); H, 5.95 (6.24); N, 2.36 (2.33).

**IR** (ATR):  $\bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3083 (m, aryl-*v*-C-H,*str*), 3059 (s, aryl-*v*-C-H,*str*), 3028 (s, aryl-*v*-C-H,*str*), 2953 (s, *v*-C-H,*str*), 2929 (s, *v*-C-H,*str*), 2857 (m, *v*-C-H,*str*), 1597 (s, aryl-*v*-C=C,*str*), 1578 (m), 1509 (m), 1493 (vs), 1448 (vs), 1427 (s), 1271 (s), 1231 (s), 1188 (m), 1143 (m), 1091 (m), 1078 (m), 1046 (vs), 1031 (s, aryl- $\delta$ -C-H,*ip*), 1021 (s, aryl- $\delta$ -C-H,*ip*), 1003 (m), 983 (m), 963 (s), 859 (vs, aryl- $\delta$ -C-H,*oop*), 827 (m), 751 (vs).

**UV/VIS** (THF):  $\nu_{\max}$  [nm] = 447.

Zur Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einer gesättigten Lösung der Verbindung in THF bei -40 °C gewonnen werden.

**[Mo(Pr\*N)<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>] 10**

Zu einer Suspension von 2.00 g (1.67 mmol) [(Pr\*N)<sub>2</sub>MoCl<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>] in 40 ml Toluol werden 10.0 ml einer Lösung von Methylmagnesiumiodid in Diethylether (4.12 mmol, 0.412 M, 2.50 eq) zugetropft. Die Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt, wobei eine rote Lösung entsteht. Diese wird mit 50 ml 1,4-Dioxan versetzt und einen weiteren Tag gerührt um die entstandenen Magnesiumsalze zu komplexieren und zu fällen. Anschließend wird die Mischung über Celite<sup>®</sup> filtriert und zweimal mit je 10 ml Toluol nachgewaschen. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit 20 ml Diethylether aufgenommen. Das Produkt wird mit 80 ml *n*-Hexan gefällt, abfiltriert, zweimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen und abschließend im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.43 g (1.20 mmol, 72 %) eines weinroten Feststoffs.

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.85 (s, 6 H, MoCH<sub>3</sub>), 1.85 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 6.48 (s, 4 H, CHPh<sub>2</sub>), 6.88 (4 H, *m*-CH<sub>2A</sub>), 6.95-7.10 (40 H, CH<sub>Ph</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 21.2 (Ar-CH<sub>3</sub>), 40.6 (MoCH<sub>3</sub>), 52.2 (CHPh<sub>2</sub>), 126.4 (C<sub>Ph</sub>, C<sub>2A</sub>), 128.1 (C<sub>Ph</sub>, C<sub>2A</sub>), 129.8 (C<sub>Ph</sub>, C<sub>2A</sub>), 130.0 (*m*-CH<sub>2A</sub>), 134.9 (C<sub>Ph</sub>, C<sub>2A</sub>), 138.1 (C<sub>Ph</sub>, C<sub>2A</sub>), 144.3 (C<sub>Ph</sub>, C<sub>2A</sub>), 153.1 (C<sub>Ph</sub>, C<sub>2A</sub>).

IR (ATR):  $\bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3084 (w, aryl- $\nu_{C-H, str}$ ), 3060 (m, aryl- $\nu_{C-H, str}$ ), 3024 (m, aryl- $\nu_{C-H, str}$ ), 2964 (m,  $\nu_{C-H, str}$ ), 2873 (m,  $\nu_{C-H, str}$ ), 1598 (m, aryl- $\nu_{C=C, str}$ ), 1493 (s), 1449 (s), 1429 (s), 1325 (m), 1288 (m), 1245 (w), 1147 (w), 1076 (m), 1030 (m, aryl- $\delta_{C-H, ip}$ ), 972 (w), 883 (w, aryl- $\delta_{C-H, oop}$ ), 862 (m), 754 (s).

UV/VIS (THF):  $\nu_{max}$  [nm] = 395, 406 (Schulter).

Aufgrund der außerordentlichen Empfindlichkeit der Verbindung konnte keine zufriedenstellende Elementaranalyse erhalten werden.

Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle können aus einer Lösung der Verbindung in Toluol durch Überschichten mit *n*-Hexan bei Raumtemperatur erhalten werden.

**[Mo(Pr\*N)<sub>2</sub>Bz<sub>2</sub>] 11**

Zu einer Suspension von 500 mg (0.42 mmol) [(Pr\*N)<sub>2</sub>MoCl<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>] in 20 ml Toluol werden 1.50 ml einer Lösung von Benzylmagnesiumbromid in Diethylether (0.90 mmol, 0.60 M, 2.10 eq) getropft. Die Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur für 48 Stunden gerührt,



wobei eine orangefarbene Lösung entsteht. Diese wird mit 50 ml 1,4-Dioxan versetzt und einen weiteren Tag gerührt um die entstandenen Magnesiumsalze zu komplexieren und zu fällen. Anschließend wird die Mischung über Celite® filtriert und zweimal mit je 5 ml Diethylether nachgewaschen. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit 20 ml Diethylether aufgenommen. Das Produkt wird mit 80 ml *n*-Hexan gefällt, abfiltriert und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 315 mg (0.27 mmol, 63 %) eines orangefarbenen Feststoffs.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.87 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 2.90 (s, 4 H, CH<sub>2</sub>Ph), 6.25 (m, 4 H, *o*-CH<sub>Bz</sub>), 6.78 (m, 8 H, CHPh<sub>2</sub>, *m*-CH<sub>Bz</sub>), 6.87 (m, 2 H, *p*-CH<sub>Bz</sub>), 6.93 (s, 4 H, *m*-CH<sub>ZA</sub>), 6.95 - 7.07 (40 H, CH<sub>Ph</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 21.3 (CH<sub>3</sub>), 51.8 (CHPh<sub>2</sub>), 52.1 (CH<sub>2</sub>Ph), 125.9 (*p*-CH<sub>Bz</sub>), 126.5 (*i*-C<sub>Bz</sub>), 128.3 (CH<sub>Ph</sub>), 128.5 (CH<sub>Ph</sub>), 128.7 (*o*-CH<sub>Bz</sub>), 130.2 (*m*-CH<sub>ZA</sub>), 132.7 (*m*-CH<sub>Bz</sub>), 134.6 (*p*-C<sub>ZA</sub>), 135.2 (CH<sub>Ph</sub>), 138.3 (*o*-C<sub>ZA</sub>), 144.9 (CH<sub>Ph</sub>), 154.2 (*i*-C<sub>ZA</sub>).

**Elementaranalyse** für C<sub>80</sub>H<sub>68</sub>MoN<sub>2</sub> [1153.40 g·mol<sup>-1</sup>] berechnet (gefunden): C, 83.31 (80.49); H, 5.94 (5.95); N, 2.43 (2.34).

**IR** (ATR):  $\bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3083 (m, aryl-*v*-C-H,*str*), 3061 (s, aryl-*v*-C-H,*str*), 3025 (s, aryl-*v*-C-H,*str*), 3002 (m, aryl-*v*-C-H,*str*), 2961 (vs, *v*-C-H,*str*), 2871 (s, *v*-C-H,*str*), 1599 (s, aryl-*v*-C=C,*str*), 1493 (vs), 1449 (vs), 1430 (s), 1320 (m), 1290 (s), 1246 (w), 1153 (w), 1076 (m), 1030 (vs, aryl- $\delta$ -C-H,*ip*), 973 (m), 880 (m, aryl- $\delta$ -C-H,*oop*), 747 (vs).

**UV/VIS** (THF):  $\nu_{\max}$  [nm] = 298, 332, 447 (Schulter).

### 4.3.2 Darstellung Pr\*DAB-stabilisierter Koordinationsverbindungen

#### [Zn(Pr\*DAB)Cl<sub>2</sub>] 4

300 mg (333  $\mu\text{mol}$ ) Pr\*DAB und 50.6 mg (337  $\mu\text{mol}$ ) ZnCl<sub>2</sub> werden in 20 ml Dichlormethan suspendiert und zwei Tage gerührt. Dabei färbt sich die anfangs gelbe Lösung orange. Falls unlösliche Bestandteile vorhanden sind, werden diese über Celite® abgetrennt. Anschließend wird die Lösung eingengt und das Produkt mit *n*-Hexan gefällt. Der erhaltene Feststoff wird filtriert, zweimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 253 mg (244  $\mu\text{mol}$ , 72 %) eines orangefarbenen Feststoffs.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 2.16 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 5.83 (s, 4 H, CHPh<sub>2</sub>), 5.85 (s, 2 H, CHCH), 6.75 (s, 4 H, *m*-CH<sub>ZA</sub>), 6.55 - 7.40 (br, 40 H, CH<sub>Ph</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 21.7 (CH<sub>3</sub>), 51.8 (CHPh<sub>2</sub>), 127.1 (br, CH<sub>Ph</sub>), 128.7 (br, CH<sub>Ph</sub>), 129.2 (br, CH<sub>Ph</sub>), 130.4 (br, CH<sub>Ph</sub>), 130.8 (*m*-CH<sub>ZA</sub>), 136.2 (*o*-C<sub>ZA</sub>), 138.6 (*p*-C<sub>ZA</sub>), 141.3 (*i*-C<sub>ZA</sub>), 143.9 (*i*-C<sub>Ph</sub>), 160.2 (CHCH).

**Elementaranalyse** für C<sub>68</sub>H<sub>56</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Zn [1037.49 g·mol<sup>-1</sup>] berechnet (gefunden): C, 78.72 (78.19); H, 5.44 (5.52); N, 2.70 (2.70).

**IR** (ATR):  $\bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3086 (w, aryl- $\nu_{\text{C-H, str}}$ ), 3063 (m, aryl- $\nu_{\text{C-H, str}}$ ), 3027 (m, aryl- $\nu_{\text{C-H, str}}$ ), 1643 (w,  $\nu_{\text{C=N, str}}$ ), 1599 (m, aryl- $\nu_{\text{C=C, str}}$ ), 1570 (w), 1544 (w), 1517 (w), 1494 (vs), 1445 (vs), 1364 (w), 1206 (m), 1131 (m), 1079 (m), 1031 (m, aryl- $\delta_{\text{C-H, ip}}$ ), 1003 (w), 935 (w), 917 (w), 859 (m, aryl- $\delta_{\text{C-H, oop}}$ ), 795 (w), 762 (m), 751 (m).

Einkristalle der Verbindung können durch Überschichten einer Lösung der Verbindung in Dichlormethan mit *n*-Hexan bei Raumtemperatur gewonnen werden.

#### [Pd(Pr\*DAB)Cl<sub>2</sub>] 12

300 mg (333  $\mu\text{mol}$ ) Pr\*DAB und 59.0 mg (333  $\mu\text{mol}$ ) PdCl<sub>2</sub> werden in 20 ml Dichlormethan suspendiert. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt wobei sie sich orange färbt. Anschließend werden unlösliche Bestandteile über Celite® abgetrennt zweimal mit je 5 ml Dichlormethan nachgewaschen und das Lösemittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wird in 5 ml Dichlormethan gelöst und mit 20 ml *n*-Pentan überschichtet woraufhin sich nach einigen Tagen rote Kristalle bilden. Diese werden abfiltriert, zweimal mit je 5 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 266 mg (246  $\mu\text{mol}$ , 74 %) eines orangefarbenen kristallinen Feststoffs.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 2.16 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 5.84 (s, 4 H, CHPh<sub>2</sub>), 6.20 (s, 2 H, CHCH), 6.75 (s, 4 H, *m*-CH<sub>zA</sub>), 6.78 (m, 8 H, *o*-CH<sub>Ph</sub>), 7.03 (m, 8 H, *m*-CH<sub>Ph</sub>), 7.13 (m, 4 H, *p*-CH<sub>Ph</sub>), 6.78 (m, 8 H, *o*-CH<sub>Ph</sub>), 7.22 – 7.31 (20 H, CH<sub>Ph</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 21.8 (CH<sub>3</sub>), 52.1 (CHPh<sub>2</sub>), 127.2 (*p*-CH<sub>Ph</sub>), 127.4 (*p*-CH<sub>Ph</sub>), 128.7 (*m*-CH<sub>Ph</sub>), 129.3 (*m*-CH<sub>Ph</sub>), 129.5 (*o*-CH<sub>Ph</sub>), 130.0 (*m*-CH<sub>zA</sub>), 130.5 (*o*-CH<sub>Ph</sub>), 136.3 (*o*-CH<sub>zA</sub>), 139.2 (*p*-CH<sub>zA</sub>), 142.4 (*i*-CH<sub>zA</sub>), 143.0 (*i*-CH<sub>Ph</sub>), 143.2 (*i*-CH<sub>Ph</sub>), 167.4 (CHCH).

**Elementaranalyse** für C<sub>68</sub>H<sub>56</sub>Cl<sub>2</sub>Pd [1078.53 g·mol<sup>-1</sup>] berechnet (gefunden): C, 75.73 (75.13); H, 5.23 (5.22); N, 2.60 (2.68).

**IR** (ATR):  $\bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3057 (s, aryl-*v*=C-H,*str*), 3026 (s, aryl-*v*=C-H,*str*), 2961 (w, *v*-C-H,*str*), 2927 (w, *v*-C-H,*str*), 1604 (m, *v*<sub>C=N</sub>,*str*), 1493 (vs), 1450 (vs), 1361 (w), 1263 (s), 1203 (w), 1182 (w), 1157 (m), 1078 (s), 1033 (s, aryl- $\delta$ =C-H,*ip*), 885 (m, aryl- $\delta$ =C-H,*oop*), 760 (s), 750 (m), 730 (vs).

Einkristalle der Verbindung können durch Überschichten einer Lösung der Verbindung in Dichlormethan mit *n*-Hexan bei Raumtemperatur gewonnen werden.

### [Ni(Pr\*DAB)Br<sub>2</sub>] 13

300 mg (333  $\mu$ mol) Pr\*DAB und 102 mg (333  $\mu$ mol) [NiBr<sub>2</sub>(dme)] werden in 20 ml Dichlormethan suspendiert. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein Farbumschlag nach rot erfolgt. Anschließend werden unlösliche Bestandteile über Celite® abgetrennt, zweimal mit je 5 ml Dichlormethan nachgewaschen und das Lösemittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wird in 5 ml Dichlormethan gelöst und mit 20 ml *n*-Pentan überschichtet, woraufhin sich nach einigen Tagen rote Kristalle bilden. Diese werden abfiltriert, zweimal mit je 5 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 254 mg (226  $\mu$ mol, 68 %) eines weinroten kristallinen Feststoffs.

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 5.27 (br), 6.73 – 7.24 (CH<sub>Ar</sub>), 7.30 (br), 17.67 (br), 21.18, 25.07.

**Elementaranalyse** für C<sub>68</sub>H<sub>56</sub>Br<sub>2</sub>Ni [1119.71 g·mol<sup>-1</sup>] berechnet (gefunden): C, 72.94 (70.81); H, 5.04 (5.06); N, 2.50 (2.53).

**IR** (ATR):  $\bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3062 (m, aryl-*v*=C-H,*str*), 3025 (m, aryl-*v*=C-H,*str*); 1622 (w, *v*<sub>C=N</sub>,*str*), 1599 (m, aryl-*v*<sub>C=C</sub>,*str*), 1577 (w), 1517 (w), 1494 (vs), 1444 (vs), 1361 (w), 1261 (w), 1205 (w), 1131 (w), 1078 (m), 1031 (m, aryl- $\delta$ =C-H,*ip*), 1003 (w), 917 (w), 899 (w), 859 (w, aryl- $\delta$ =C-H,*oop*), 795 (w), 762 (s), 742 (m).

Einkristalle können durch Überschichten einer Lösung der Verbindung in Dichlormethan mit *n*-Hexan bei Raumtemperatur gewonnen werden.

### [Ag(Pr\*DAB)]BF<sub>4</sub> 14

300 mg (333 μmol) Pr\*DAB und 64.6 mg (332 μmol) AgBF<sub>4</sub> werden in 20 ml Dichlormethan suspendiert. Die Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei sie sich von gelb nach orangefarben verfärbt. Die flüchtigen Bestandteile werden abgezogen, der Rückstand mit *n*-Hexan aufgenommen, filtriert und zweimal mit je 10 ml *n*-Hexan nachgewaschen. Abschließend wird der Rückstand *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 320 mg (292 μmol, 88 %) eines orangefarbenen Feststoffs.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 2.13 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 5.25 (s, 4 H, CHPh<sub>2</sub>), 6.62 (s, 4 H, *m*-CH<sub>2A</sub>), 6.86 (m, 16 H, *o*-CH<sub>Ph</sub>), 7.20 (m, 24 H, *m*-CH<sub>Ph</sub>, *p*-CH<sub>Ph</sub>), 8.23 (d, 2 H, CHCH, <sup>3</sup>J<sub>AgH</sub> = 7.0 Hz).

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 21.5 (CH<sub>3</sub>), 51.8 (CHPh<sub>2</sub>), 127.6 (br, *p*-CH<sub>Ph</sub>), 128.5 (br, *o*-CH<sub>Ph</sub>), 129.0 (br, *m*-CH<sub>Ph</sub>), 129.9 (br, *m*-CH<sub>2A</sub>), 133.3 (br, *i*-C<sub>2A</sub>), 136.4 (br, *p*-C<sub>2A</sub>), 142.1 (br, *i*-C<sub>Ph</sub>), 144.3 (br, *o*-C<sub>2A</sub>), 162.6 (br, CHCH).

<sup>11</sup>B-NMR (64.2 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = -1.2.

<sup>19</sup>F-NMR (126 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = -151.1 (s<sub>br</sub>, <sup>11</sup>BF<sub>4</sub>).

Im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum ist am Signal des Anions eine Schulter des Isotopomers <sup>10</sup>BF<sub>4</sub> zu erkennen.

**Elementaranalyse** für C<sub>68</sub>H<sub>56</sub>AgBF<sub>4</sub> berechnet (gefunden): C, 74.53 (74.01); H, 5.15 (5.34); N, 2.56 (2.65).

**IR** (ATR):  $\bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3059 (m, aryl-*v*-C-H,*str*), 3027 (m, aryl-*v*-C-H,*str*), 2957 (w, *v*-C-H,*str*), 2923 (w, *v*-C-H,*str*), 1643 (w, *v*-C=N,*str*), 1599 (m, aryl-*v*-C=C,*str*), 1494 (vs), 1444 (vs), 1396 (w), 1364 (w), 1255 (w), 1205 (w), 1078 (vs), 1031 (vs, aryl- $\delta$ -C-H,*ip*), 1002 (m), 919 (w), 859 (w, aryl- $\delta$ -C-H,*oop*), 763 (m), 749 (m).

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle können durch Überschichten einer Lösung der Verbindung in Dichlormethan mit *n*-Hexan erhalten werden.

### [Ru(Pr\*DAB)( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Cl] 15

300 mg (333 μmol) Pr\*DAB und 90.5 mg (83.3 μmol) [(RuCp\*Cl)<sub>4</sub>] werden in 20 ml THF suspendiert. Die violette Lösung wird drei Tage bei Raumtemperatur gerührt und

anschließend die unlöslichen Bestandteile über Celite® abgetrennt. Das Filtrat wird eingeeengt, 40 ml *n*-Hexan zugegeben und die Fällung über Nacht bei -30 °C vervollständigt. Der Niederschlag wird abfiltriert und zweimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen.

Ausbeute: 342 mg (292 µmol, 88 %) eines orangefarbenen Feststoffs.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.14 (s, 15 H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>), 1.89 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 5.48 (s, 2 H, CHPh<sub>2</sub>), 6.83 (m, 4 H, *m*-CH<sub>Ph</sub>), 6.84 (m, 2 H, *p*-CH<sub>Ph</sub>), 6.89 (m, 2 H, *p*-CH<sub>Ph</sub>), 6.97 (m, 4 H, *o*-CH<sub>Ph</sub>), 6.98 (m, 4 H, *m*-CH<sub>Ph</sub>), 7.02 (m, 2 H, *p*-CH<sub>Ph</sub>), 7.05 (m, 4 H, *m*-CH<sub>Ph</sub>), 7.09 (d, 2 H, *m*-CH<sub>ZA</sub>, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.8 Hz), 7.13 (m, 2 H, *p*-CH<sub>Ph</sub>), 7.15 (s, 2 H, CHCH), 7.30 (m, 4 H, *m*-CH<sub>Ph</sub>), 7.33 (d, 2 H, *m*-CH<sub>ZA</sub>, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.8 Hz), 7.35 (m, 4 H, *o*-CH<sub>Ph</sub>), 7.36 (m, 4 H, *o*-CH<sub>Ph</sub>), 7.74 (m, 4 H, *o*-CH<sub>Ph</sub>), 8.08 (s, 2 H, CHPh<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 10.2 (C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>), 21.1 (CH<sub>3</sub>), 49.9 (CHPh<sub>2</sub>), 50.7 (CHPh<sub>2</sub>), 93.5 (C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>), 125.9 (*p*-CH<sub>Ph</sub>), 126.2(*p*-CH<sub>Ph</sub>), 126.5 (*p*-CH<sub>Ph</sub>), 126.8 (*p*-CH<sub>Ph</sub>), 128.0 (*m*-CH<sub>Ph</sub>), 128.1 (*m*-CH<sub>Ph</sub>), 128.5 (*m*-CH<sub>Ph</sub>), 128.6 (*m*-CH<sub>Ph</sub>), 129.7 (*o*-CH<sub>Ph</sub>), 129.9 (*m*-CH<sub>ZA</sub>), 130.4 (*o*-CH<sub>Ph</sub>), 130.9 (CHCH), 131.0 (*o*-CH<sub>Ph</sub>), 131.3 (*o*-CH<sub>Ph</sub>), 134.6 (*p*-C<sub>ZA</sub>), 135.8 (*o*-C<sub>ZA</sub>), 138.9 (*o*-C<sub>ZA</sub>), 142.5 (*i*-C<sub>Ph</sub>), 145.3 (*i*-C<sub>Ph</sub>), 146.8 (*i*-C<sub>Ph</sub>), 147.7 (*i*-C<sub>Ph</sub>), 151.3 (*i*-C<sub>ZA</sub>), 163.8 (*m*-CH<sub>ZA</sub>).

**Elementaranalyse** für C<sub>78</sub>H<sub>71</sub>ClN<sub>2</sub>Ru [1172.96 g·mol<sup>-1</sup>] berechnet (gefunden): C, 78.78 (78.64); H, 6.43 (6.50); N, 2.52 (2.57).

**IR** (ATR):  $\bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3057 (m, aryl-*v*-C-H,*str*), 3027 (m, aryl-*v*-C-H,*str*), 2918 (m, *v*-C-H,*str*), 1623 (w, aryl-*v*-C=C,*str*), 1616 (w, aryl-*v*-C=C,*str*), 1597 (m, aryl-*v*-C=C,*str*), 1577 (w), 1569 (w), 1543 (w), 1533 (w), 1517 (w), 1494 (vs), 1473 (m), 1443 (vs), 1396 (w), 1375 (w), 1363 (w), 1329 (m), 1272 (m), 1198 (w), 1126 (w), 1077 (w), 1032 (m, aryl- $\delta$ -C-H,*ip*), 818 (w, aryl- $\delta$ -C-H,*oop*), 759 (m), 148 (m).

Einkristalle der Verbindung können durch Überschichten einer Lösung in THF mit *n*-Hexan bei -30 °C gewonnen werden.

### [Mg(Pr\*DAB)(thf)<sub>2</sub>] 16

2.32 g (5.55 mmol) [Mg(ant)(thf)<sub>3</sub>] und 5.00 g (5.55 mmol) Pr\*DAB werden in 100 ml THF suspendiert. Die Reaktionsmischung wird zunächst über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Es sollten nur wenige unlösliche Anteile enthalten sein. Falls größere Mengen orangefarbenen Produktes ausgefallen sind, wird die Lösung vor der Filtration erhitzt, bis das komplette Produkt in Lösung vorliegt und warm filtriert. Anschließend wird das Filtrat eingeeengt und [Mg(Pr\*<sub>2</sub>DAB)(thf)<sub>2</sub>] über Nacht bei -30 °C

auskristallisiert. Die erhaltenen Kristalle werden durch Filtration abgetrennt, je zweimal mit 5 ml warmem Toluol sowie 10 ml *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 3.02 g (1.95 mmol, 35 %) eines orangefarbenen Feststoffes.

Weitere Fraktionen können durch erneutes Einengen der Mutterlauge mit anschließender Kristallisation gewonnen werden. Die weitere Aufarbeitung erfolgt analog.

Ausbeute der zweiten Fraktion: 1.69 g (1.60 mmol, 29 %);

Gesamtausbeute: 4.71 g (3.55 mmol, 64 %).

*[Mg(Pr\*<sub>2</sub>DAB)(thf-d<sub>8</sub>)<sub>2</sub>]*

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, THF-d<sub>8</sub>): δ = 2.01 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 5.62 (s, 2 H, CHCH), 6.68 (s, 4 H, *m*-CH<sub>zA</sub>), 6.77 (s, 4 H, CHPh<sub>2</sub>), 7.06 (m, 8 H, *p*-CH<sub>Ph</sub>), 7.13 (m, 16 H, *o*-CH<sub>Ph</sub>), 7.20 (m, 16 H, *m*-CH<sub>Ph</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, THF-d<sub>8</sub>): δ = 21.0 (CH<sub>3</sub>), 50.6 (CHPh<sub>2</sub>), 122.0 (CHCH), 125.8 (*p*-CH<sub>Ph</sub>), 126.7 (*p*-C<sub>zA</sub>), 128.3 (*o*-CH<sub>Ph</sub>), 130.4 (*m*-CH<sub>zA</sub>, *m*-CH<sub>Ph</sub>), 138.9 (*o*-C<sub>zA</sub>), 147.5 (*i*-C<sub>Ph</sub>), 154.2 (*i*-C<sub>zA</sub>).

**Elementaranalyse** für C<sub>76</sub>H<sub>72</sub>MgN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [1068.54 g·mol<sup>-1</sup>] berechnet (gefunden): C, 85.33 (84.46); H, 6.78 (6.83); N, 2.62 (2.60).

**IR** (ATR):  $\bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3084 (m, aryl- $\nu_{C-H, str}$ ), 3059 (m, aryl- $\nu_{C-H, str}$ ), 3025 (s, aryl- $\nu_{C-H, str}$ ), 2974 (m,  $\nu_{C-H, str}$ ), 2872 (m,  $\nu_{C-H, str}$ ), 1623 (m, aryl- $\nu_{C=C, str}$ ), 1599 (m, aryl- $\nu_{C=C, str}$ ), 1577 (m), 1569 (w), 1556 (w), 1543 (m), 1533 (w), 1517 (m), 1509 (m), 1493 (vs), 1445 (vs), 1420 (w), 1396 (w), 1362 (m), 1273 (m), 1202 (w), 1156 (w), 1123 (w), 1068 (s), 1032 (s, aryl- $\delta_{C-H, ip}$ ), 1003 (w), 915 (w), 881 (w, aryl- $\delta_{C-H, oop}$ ), 858 (w, aryl- $\delta_{C-H, oop}$ ), 760 (m), 746 (m).

**UV/VIS** (THF):  $\nu_{max}$  [nm] = 394.

Zur Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einer gesättigten Lösung der Verbindung bei Raumtemperatur in Benzol gewonnen werden.

#### Anmerkungen:

Die erhaltenen Fraktionen können Anteile freien Anthracens enthalten. Dieses kann mit möglichst wenig warmem Toluol herausgelöst werden.

Die Verbindung ist in allen getesteten Lösemitteln außer THF unlöslich oder zersetzt sich in diesen. Da in THF-d<sub>8</sub> jedoch ein schneller Austausch der koordinierten Lösemittelmoleküle stattfindet, ist eine NMR-spektroskopische Auswertung deren Resonanzen nicht möglich. Die Integration der Signale freien Tetrahydrofurans bestätigt jedoch die Koordination zweier Lösemittelmoleküle.

Das Produkt ist sehr hydrolyse- und oxidationsempfindlich. Die Oxidation setzt gelbes Pr\*DAB frei, während die Hydrolyse zu einem farblosen Produkt führt. Die genaue Struktur des Hydrolyseproduktes konnte nicht ermittelt werden. Zum Vergleich sind hier die charakteristischen Signale dieser Verbindung im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum angegeben.

*Hydrolyseprodukt von  $[\text{Mg}(\text{Pr}^*\text{DAB})(\text{thf})_2]$*

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta = 2.06$  (s, 6 H), 4.67 (s, 4 H), 6.00 (s, 4 H), 6.65 (s, 4 H),

### **$[\text{Si}(\text{Pr}^*\text{DAB})\text{Cl}_2]$ 17**

Bezeichnung nach IUPAC: 2,2-Dichloro-1,3-bis(2,6-bis{diphenylmethyl}-4-methylphenyl)-2,3-dihydro-1,3,2-diazasilol.

Zu einer Lösung von 500 mg (468  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{Mg}(\text{Pr}^*\text{DAB})(\text{thf})_2]$  in 20 ml THF werden unter Rühren 396 mg (2.34 mmol, 268  $\mu\text{l}$ ) Tetrachlorsilan hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Lösung entfärbt. Die Mischung wird mit 1 ml 1,4-Dioxan versetzt, um die Magnesiumsalze zu komplexieren und auszufällen. Zur Vervollständigung der Fällung wird die Reaktionsmischung abermals über Nacht gerührt, anschließend abfiltriert und die flüchtigen Bestandteile im Vakuum aus dem Filtrat entfernt. Das Rohprodukt wird in 40 ml *n*-Hexan aufgenommen, wiederum abfiltriert, zweimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 253 mg (253  $\mu\text{mol}$ , 54 %) eines farblosen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.79$  (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 4.76 ( $s_{\text{sat}}$ , 2 H,  $\text{CHCH}$ ,  $^3J_{\text{SiH}} = 9.9$  Hz), 6.54 (s, 4 H,  $\text{CHPh}_2$ ), 6.96 (m, 4 H, *p*- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 7.02 (m, 4 H, *p*- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 7.04 (m, 4 H, *m*- $\text{CH}_{\text{ZA}}$ ), 7.02 - 7.07 (16 H, *m*- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 7.11 (m, 8 H, *o*- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 7.31 (m, 8 H, *o*- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 22.2$  ( $\text{CH}_3$ ), 51.8 ( $\text{CHPh}_2$ ), 114.5 ( $\text{CHCH}$ ), 126.5 (*p*- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 126.6 (*p*- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 128.5 (*m*- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 128.6 (*m*- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 130.2 (*o*- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 130.3 (*o*- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 131.3 (*m*- $\text{CH}_{\text{ZA}}$ ), 135.3 (*o*- $\text{C}_{\text{ZA}}$ ), 137.2 (*p*- $\text{C}_{\text{ZA}}$ ), 144.3 (*i*- $\text{C}_{\text{ZA}}$ ), 144.8 (*i*- $\text{C}_{\text{Ph}}$ ), 145.0 (*i*- $\text{C}_{\text{Ph}}$ ).

$^{29}\text{Si-NMR}$  (99.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -40.0$ .

**IR** (ATR):  $\bar{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3058 (m, aryl- $\nu_{\text{C-H, str}}$ ), 3025 (s, aryl- $\nu_{\text{C-H, str}}$ ), 1617 (w,  $\nu_{\text{C=N, str}}$ ), 1599 (m, aryl- $\nu_{\text{C=C, str}}$ ), 1493 (vs), 1445 (vs), 1336 (m), 1268 (m), 1204 (m), 1105 (s), 1077 (m), 1057 (m), 1031 (s, aryl- $\delta_{\text{C-H, ip}}$ ), 965 (w), 761 (s), 744 (m).

Zur Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle können durch Überschichten einer Lösung der Verbindung in THF mit *n*-Hexan bei Raumtemperatur erhalten werden.

### [Si(Pr\*DAB)Br<sub>2</sub>] 18

Bezeichnung nach IUPAC: 2,2-Dibromo-1,3-bis(2,6-bis{diphenylmethyl}-4-methylphenyl)-2,3-dihydro-1,3,2-diazasilol.

Zu einer Lösung von 500 mg (468 μmol) [Mg(Pr\*DAB)(thf)<sub>2</sub>] in 20 ml THF werden unter Rühren 815 mg (2.34 mmol, 292 μl) Tetrabromsilan hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht unter Rückfluss erhitzt, wobei sich die Lösung entfärbt. Die Mischung wird mit 1 ml 1,4-Dioxan versetzt, um die Magnesiumsalze zu komplexieren und auszufällen. Zur Vervollständigung der Fällung wird die Reaktionsmischung abermals über Nacht gerührt, anschließend abfiltriert und die flüchtigen Bestandteile im Vakuum aus dem Filtrat entfernt. Das Rohprodukt wird in 40 ml *n*-Hexan aufgenommen, wiederum abfiltriert, zweimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 330 mg (303 μmol, 65 %) eines farblosen Feststoffs.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.80 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 4.78 (s<sub>sat</sub>, 2 H, CHCH, <sup>3</sup>J<sub>SiH</sub> = 10.3 Hz), 6.60 (s, 4 H, CHPh<sub>2</sub>), 6.85 - 7.39 (44 H, CH<sub>Ar</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 21.2 (CH<sub>3</sub>), 51.9 (CHPh<sub>2</sub>), 120.3 (CHCH), 126.5 (*p*-CHPh), 126.6 (*p*-CHPh), 128.5 (CH<sub>Ar</sub>), 128.5 (CH<sub>Ar</sub>), 130.3 (CH<sub>Ar</sub>), 130.5 (CH<sub>Ar</sub>), 131.3 (CH<sub>Ar</sub>), 135.3 (C<sub>Ar</sub>), 137.3 (C<sub>Ar</sub>), 144.3 (C<sub>Ar</sub>), 145.0 (C<sub>Ar</sub>)

<sup>29</sup>Si-NMR (99.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -62.75.

**Elementaranalyse** für C<sub>68</sub>H<sub>56</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Si [1089.10 g·mol<sup>-1</sup>] berechnet (gefunden): C, 74.99 (73.99); H, 5.18 (5.45); N, 2.57 (2.47).

**IR** (ATR):  $\bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3057 (m, aryl- $\nu_{C-H, str}$ ), 3027 (m, aryl- $\nu_{C-H, str}$ ), 2959 (m,  $\nu_{C-H, str}$ ), 1703 (w), 1621 (w,  $\nu_{C=N, str}$ ), 1598 (m, aryl- $\nu_{C=C, str}$ ), 1510 (w), 1493 (vs), 1446 (vs), 1419 (w), 1376 (w), 1335 (m), 1251 (m), 1179 (m), 1126 (m), 1078 (s), 1032 (s, aryl- $\delta_{C-H, ip}$ ), 1003 (w), 969 (w), 914 (w), 865 (w, aryl- $\delta_{C-H, oop}$ ), 763 (m), 746 (m).

### [Si(Pr\*DAB)ClH] 19

Bezeichnung nach IUPAC: 2-Chloro-1,3-bis(2,6-bis{diphenylmethyl}-4-methylphenyl)-2,3-dihydro-1,3,2-diazasilol.



Zu einer Lösung von 500 mg (468  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{Mg}(\text{Pr}^*\text{DAB})(\text{thf})_2]$  in 20 ml THF werden unter Rühren 317 mg (2.34 mmol, 236  $\mu\text{l}$ ) Trichlorsilan hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Lösung entfärbt. Die Mischung wird mit 1 ml 1,4-Dioxan versetzt, um die Magnesiumsalze zu komplexieren und auszufällen. Zur Vervollständigung der Fällung wird die Reaktionsmischung abermals über Nacht gerührt, anschließend abfiltriert und die flüchtigen Bestandteile im Vakuum aus dem Filtrat entfernt. Das Rohprodukt wird in 40 ml *n*-Hexan aufgenommen, wiederum abfiltriert, zweimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 271 mg (303  $\mu\text{mol}$ , 65 %) eines farblosen Feststoffs.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.79$  (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 4.81 ( $d_{\text{sat}}$ , 2 H,  $\text{CHCH}$ ,  $^3J_{\text{SiH}} = 7.2$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.0$  Hz), 6.13 ( $t_{\text{sat}}$ , 1 H,  $\text{SiH}$ ,  $^1J_{\text{SiH}} = 331.0$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.0$  Hz), 6.22 (s, 2 H,  $\text{CHPh}_2$ ), 6.65 (s, 2 H,  $\text{CHPh}_2$ ), 6.80 - 7.24 (40 H  $\text{CHPh}$ ,  $m\text{-CH}_{2\text{A}}$ ), 7.31 (m, 4 H,  $o\text{-CHPh}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 21.2$  ( $\text{CH}_3$ ), 51.9 ( $\text{CHPh}_2$ ), 52.0 ( $\text{CHPh}_2$ ), 119.2 ( $\text{CHCH}$ ), 126.3 ( $p\text{-CHPh}$ ), 126.4 ( $p\text{-CHPh}$ ), 126.5 ( $p\text{-CHPh}$ ), 126.6 ( $p\text{-CHPh}$ ), 128.6 ( $m\text{-CHPh}$ ), 128.7 ( $m\text{-CHPh}$ ), 128.8 ( $m\text{-CHPh}$ ), 128.9 ( $m\text{-CHPh}$ ), 130.1 ( $o\text{-CHPh}$ ), 130.2 ( $o\text{-CHPh}$ ), 130.3 ( $o\text{-CHPh}$ ), 130.3 ( $o\text{-CHPh}$ ), 136.8 ( $p\text{-C}_{2\text{A}}$ ), 136.6, 143.2, 144.3, 144.4, 144.4, 144.9, 145.9 ( $i\text{-CPh}$ ,  $i\text{-C}_{2\text{A}}$ ,  $o\text{-C}_{2\text{A}}$ ).

**$^{29}\text{Si-NMR}$**  (99.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -33.2$ .

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{68}\text{H}_{57}\text{ClN}_2\text{Si}$  [ $965.75 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] berechnet (gefunden): C, 84.57 (81.23); H, 5.95 (6.16), N 2.90 (2.77).

**IR** (ATR):  $\bar{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3059$  (m,  $\text{aryl-}v_{\text{C-H, str}}$ ), 3026 (s,  $\text{aryl-}v_{\text{C-H, str}}$ ), 2921 (m,  $v_{\text{C-H, str}}$ ), 2852 (m,  $v_{\text{C-H, str}}$ ), 2281 (w,  $v_{\text{Si-H, str}}$ ), 1693 (m,  $v_{\text{C=N, str}}$ ), 1623 (m,  $\text{aryl-}v_{\text{C=C, str}}$ ), 1617 (m,  $\text{aryl-}v_{\text{C=C, str}}$ ), 1598 (m,  $\text{aryl-}v_{\text{C=C, str}}$ ), 1577 (w), 1510 (m), 1494 (vs), 1446 (vs), 1419 (w), 1388 (w), 1328 (w), 1259 (m), 1123 (s,  $\text{aryl-}\delta_{\text{C-H, ip}}$ ), 1077 (s), 1032 (s), 857 (m,  $\text{aryl-}\delta_{\text{C-H, oop}}$ ), 763 (m), 746 (s).

Zur Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle können durch Überschichten einer Lösung der Verbindung in Toluol und 1,4-Dioxan mit *n*-Pentan bei Raumtemperatur erhalten werden.

### **$[\text{P}(\text{Pr}^*\text{DAB})\text{Cl}] 20$**

Bezeichnung nach IUPAC: 2-Chloro-1,3-bis(2,6-bis{diphenylmethyl}-4-methylphenyl)-2,3-dihydro-1,3,2-diazaphosphol.

Zu einer Lösung von 500 mg (468  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{Mg}(\text{Pr}^*\text{DAB})(\text{thf})_2]$  in 20 ml THF werden unter Rühren 321 mg (2.34 mmol, 204  $\mu\text{l}$ ) Phosphortrichlorid hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird

über Nacht unter Rückfluss erhitzt, wobei sich die Lösung entfärbt. Die Mischung wird mit 1 ml 1,4-Dioxan versetzt, um die Magnesiumsalze zu komplexieren und auszufällen. Zur Vervollständigung der Fällung wird die Reaktionsmischung abermals über Nacht gerührt, anschließend abfiltriert und die flüchtigen Bestandteile im Vakuum aus dem Filtrat entfernt. Das Rohprodukt wird in 40 ml *n*-Hexan aufgenommen, wiederum abfiltriert, zweimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 331 mg (342 mmol, 73 %) eines farblosen Feststoffs.

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.75 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 5.06 (s, 2 H, CHCH), 6.85 - 7.40 (44 H, CH<sub>Ph</sub>, *m*-CH<sub>zA</sub>, CHPh<sub>2</sub>), 7.52 (m, 4 H, *o*-CH<sub>Ph</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 22.2 (CH<sub>3</sub>), 51.6 (CHPh<sub>2</sub>), 121.1 (d, CHCH, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 8.3 Hz), 126.3 (*p*-CH<sub>Ph</sub>), 130.7 (*o*-CH<sub>Ph</sub>), 131.4 (*m*-CH<sub>Ph</sub>).

Nicht angegebene Resonanzen im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum konnten aufgrund von Überlagerungen und Signalverbreiterungen nicht ausgewertet werden.

**<sup>31</sup>P-NMR** (202 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 145.6.

**IR** (ATR):  $\bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3061 (m, aryl-*v*-C-H,*str*), 3027 (m, aryl-*v*-C-H,*str*), 2957 (w, *v*-C-H,*str*), 2923 (m, *v*-C-H,*str*), 2857 (w, *v*-C-H,*str*), 1623 (w, aryl-*v*C=C,*str*), 1600 (m, aryl-*v*C=C,*str*), 1570 (w), 1544 (w), 1533 (w), 1517 (w), 1509 (w), 1494 (vs), 1445 (vs), 1334 (m), 1250 (vs), 1194 (w), 1124 (m, aryl- $\delta$ -C-H,*ip*), 1078 (s), 1032 (s), 1003 (w), 763 (s), 744 (m).

### [P(Pr\*DAB)Ph] 21

Bezeichnung nach IUPAC: 2-Phenyl-1,3-bis(2,6-bis{diphenylmethyl}-4-methylphenyl)-2,3-dihydro-1,3,2-diazaphosphol.

Zu einer Lösung von 500 mg (468  $\mu$ mol) [Mg(Pr\*DAB)(thf)<sub>2</sub>] in 20 ml THF werden unter Rühren 419 mg (2.34 mmol, 317  $\mu$ l) Dichlorphenylphosphan hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht unter Rückfluss erhitzt, wobei sich die Lösung entfärbt. Die Mischung wird mit 1 ml 1,4-Dioxan versetzt, um die Magnesiumsalze zu komplexieren und auszufällen. Zur Vervollständigung der Fällung wird die Reaktionsmischung abermals über Nacht gerührt, anschließend abfiltriert und die flüchtigen Bestandteile im Vakuum aus dem Filtrat entfernt. Das Rohprodukt wird in 40 ml *n*-Hexan aufgenommen, wiederum abfiltriert, zweimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 334 mg (331 mmol, 71 %) eines orangefarbenen Feststoffs.

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.70$  (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 5.22 (d, 2 H,  $\text{CHCH}$ ,  $^3J_{\text{PH}} = 2.6$  Hz), 6.30 (s, 2 H,  $\text{CHPh}_2$ ), 6.34 (m, 4 H,  $o\text{-CHPh}$ ), 6.48 (m, 4 H,  $m\text{-CHPh}$ ), 6.59 (s, 2 H,  $\text{CHPh}_2$ ), 6.80 - 7.24 (35 H,  $\text{CHPh}$ ,  $m\text{-CH}_{\text{ZA}}$ ,  $o\text{-CH}_{\text{PPH}}$ ,  $p\text{-CH}_{\text{PPH}}$ ), 7.52 (m, 4 H,  $o\text{-CHPh}$ ), 8.18 (m, 2 H,  $m\text{-CH}_{\text{PPH}}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 21.0$  ( $\text{CH}_3$ ), 51.4 (d,  $\text{CHPh}_2$ ,  $^4J_{\text{PC}} = 4.2$  Hz), 52.7 ( $\text{CHPh}_2$ ), 121.0 (d,  $\text{CHCH}$ ,  $^2J_{\text{PC}} = 5.1$  Hz), 126.0 ( $p\text{-CHPh}$ ), 126.2 ( $p\text{-CHPh}$ ), 126.4 ( $p\text{-CHPh}$ ), 126.6 ( $p\text{-CHPh}$ ), 127.9 ( $m\text{-CHPh}$ ), 128.0 ( $m\text{-CHPh}$ ), 128.4 ( $m\text{-CHPh}$ ), 128.5 ( $m\text{-CHPh}$ ), 129.0 (d,  $m\text{-CH}_{\text{PPH}}$ ,  $^3J_{\text{PC}} = 7.1$  Hz), 129.8 ( $o\text{-CHPh}$ ), 130.0 ( $o\text{-CHPh}$ ), 130.2 ( $o\text{-CHPh}$ ), 130.8 (d,  $o\text{-CHPh}$ ,  $^6J_{\text{PC}} = 3.4$  Hz), 131.9 ( $m\text{-CH}_{\text{ZA}}$ ), 132.2 (d,  $o\text{-CH}_{\text{PPH}}$ ,  $^2J_{\text{PC}} = 16.3$  Hz), 132.5 ( $p\text{-CH}_{\text{PPH}}$ ), 136.3 (d,  $p\text{-C}_{\text{ZA}}$ ,  $^5J_{\text{PC}} = 1.5$  Hz), 138.4 (d,  $i\text{-C}_{\text{ZA}}$ ,  $^2J_{\text{PC}} = 13.2$  Hz), 143.8 ( $i\text{-CPh}$ ), 144.0 (d,  $o\text{-C}_{\text{ZA}}$ ,  $^3J_{\text{PC}} = 2.2$  Hz), 144.6 ( $i\text{-CPh}$ ), 145.4 (d,  $i\text{-C}_{\text{PPH}}$ ,  $^1J_{\text{PC}} = 60.4$  Hz), 145.8 ( $i\text{-CPh}$ ), 146.8 ( $i\text{-CPh}$ ).

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (202 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 106.7$ .

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{74}\text{H}_{61}\text{N}_2\text{P}$  [ $1009.29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] berechnet (gefunden): C, 88.06 (86.94); H, 6.09 (6.65); N, 2.78 (3.10).

**IR** (ATR):  $\bar{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3059 (m,  $\text{aryl-}v_{\text{C-H, str}}$ ), 3024 (m,  $\text{aryl-}v_{\text{C-H, str}}$ ), 2908 (w,  $v_{\text{C-H, str}}$ ), 1616 (w,  $v_{\text{C=N, str}}$ ), 1598 (m,  $\text{aryl-}v_{\text{C=C, str}}$ ), 1576 (w), 1543 (w), 1516 (w), 1509 (w), 1493 (vs), 1473 (m), 1459 (s), 1445 (vs), 1326 (s), 1261 (s), 1220 (m), 1189 (m), 1142 (m), 1086 (vs), 1031 (m,  $\text{aryl-}\delta_{\text{C-H, ip}}$ ), 915 (w), 885 (w,  $\text{aryl-}\delta_{\text{C-H, oop}}$ ), 771 (s), 761 (m), 742 (s).

Zur Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle können durch Übersichten einer Lösung der Verbindung in Toluol und 1,4-Dioxan mit *n*-Pentan bei Raumtemperatur erhalten werden.

### 4.3.3 Darstellung IPr\*-stabilisierter Übergangsmetallkomplexe

#### [Pd(IPr\*)(dba)] 22

1.00 g (1.09 mmol) [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>] und 2.09 g (2.29 mmol) IPr\* werden in 40 ml DMF suspendiert und die Mischung drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Dabei tritt ein Farbumschlag von tiefrot zu tiefblau ein. Die flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 60 ml Toluol gelöst. Daraufhin werden alle unlöslichen Anteile über Celite® abgetrennt und das Lösemittel abgezogen. Der Rückstand wird mit *n*-Hexan aufgenommen, filtriert und zweimal mit je 10 ml *n*-Hexan gewaschen. Der erhaltene blaue Feststoff enthält noch geringe Mengen an IPr\*<sub>C-H-Akt</sub>. Zur weiteren Reinigung kann das Rohprodukt erneut in möglichst wenig Toluol aufgenommen und wie beschrieben nochmals aufgearbeitet werden.

Ausbeute: 1.79 g (1.43 mmol, 65 %) eines blaugrünen Feststoffs.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.64 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 5.35 (s, 2 H, CHCH), 5.76 (s, 4 H, CHPh<sub>2</sub>), 6.75 - 7.75 (58 H, CH<sub>Ar</sub>, CHCH<sub>dba</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 21.3 (CH<sub>3</sub>), 51.8 (CHPh<sub>2</sub>), 122.6 (CHCH), 126.5 (CH<sub>Ar</sub>), 127.0 (br, CH<sub>Ar</sub>), 128.3 (br, CH<sub>Ar</sub>), 128.4 (CH<sub>Ar</sub>), 128.6 (br, CH<sub>Ar</sub>), 128.9, (CH<sub>Ar</sub>) 129.7 (*m*-CH<sub>zA</sub>), 129.8 (br, CH<sub>Ar</sub>), 130.8 (br, CH<sub>Ar</sub>), 136.1 (*o*-C<sub>zA</sub>), 139.2 (*p*-C<sub>zA</sub>), 141.3 (br, *i*-C), 144.0 (br, *i*-C), 144.2 (br, *i*-C), 184.5 (CO), 193.2 (NCN).

Eine vollständige Zuordnung der Signale der Aromaten sowie der Olefineinheiten des Dibenzylidenacetons war aufgrund von Signalverbreiterungen und Überlagerungen nicht möglich.

**Elementaranalyse** für C<sub>86</sub>H<sub>70</sub>N<sub>2</sub>OPd [1253.94 g·mol<sup>-1</sup>] berechnet (gefunden): C, 82.38 (82.66); H, 5.63 (5.73); N, 2.23 (2.46).

**IR** (ATR):  $\bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3060 (m, aryl-*v*-C-H,*str*), 3024 (m, aryl-*v*-C-H,*str*), 1641 (m, *v*<sub>C=O,*str*</sub>), 1616 (w, aryl-*v*<sub>C=C,*str*</sub>), 1599 (s, aryl-*v*<sub>C=C,*str*</sub>), 1577 (m), 1517 (m), 1493 (vs), 1468 (m), 1445 (vs), 1419 (w), 1396 (w), 1303 (m), 1271 (m), 1271 (w), 1232 (w), 1181 (m), 1153 (w), 1078 (m), 1031 (m, aryl- $\delta$ -C-H,*ip*), 971 (w), 939 (w), 918 (w), 885 (w, aryl- $\delta$ -C-H,*oop*), 857 (w, aryl- $\delta$ -C-H,*oop*), 786 (w), 761 (s), 715 (s).

Zur Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle der Verbindung können durch Überschichten einer Lösung der Verbindung in Toluol mit *n*-Hexan bei Raumtemperatur erhalten werden.

**[Ni(IPr\*)( $\eta^2$ -H<sub>2</sub>CCHPh)<sub>2</sub>] 23**

Zu einer Suspension von 100.0 mg (362  $\mu$ mol) [Ni(cod)<sub>2</sub>] in 5 ml THF werden unter Rühren 996 mg (8.68 mmol, 1.00 ml) Styrol gegeben. Dabei färbt sich die Mischung orange. Nach 15 min werden 326 mg (362  $\mu$ mol) IPr\* in 5 ml THF zugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Aus der erhaltenen gelben Suspension werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird in *n*-Hexan suspendiert, filtriert und zweimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen.

Ausbeute: 293 mg (248  $\mu$ mol, 76 %) eines hellgelben Feststoffs.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 2.33 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 2.73 (dd, 2 H, *E*-CH<sub>2</sub>CH, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9.4 Hz), 2.99 (dd, 2 H, *Z*-CH<sub>2</sub>CH, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 12.9 Hz), 3.13 (dd, 2 H, CH<sub>2</sub>CH, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 12.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9.4 Hz), 5.10 (s, 2 H, CHCH), 5.31 (s, 2 H, CHPh<sub>2</sub>), 6.27 (s, 2 H, CHPh<sub>2</sub>), 6.37 (m, 4 H, Styrol-*o*-CH<sub>Ph</sub>), 6.50 (m, 4 H, *o*-CH<sub>Ph</sub>), 6.68 (m, 4 H, *o*-CH<sub>Ph</sub>), 6.77 - 7.19 (38 H, CH<sub>Ar</sub>), 7.25 (m, 4 H, *o*-CH<sub>Ph</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 21.5 (CH<sub>3</sub>), 51.4 (CH<sub>2</sub>CH), 51.6 (CHPh<sub>2</sub>), 52.7 (CHPh<sub>2</sub>), 72.8 (CH<sub>2</sub>CH), 123.7 (CHCH), 123.8 (Styrol-*p*-CH<sub>Ph</sub>), 124.9 (Styrol-*o*-CH<sub>Ph</sub>), 126.9 (*p*-CH<sub>Ph</sub>), 127.0 (*p*-CH<sub>Ph</sub>), 127.0 (*p*-CH<sub>Ph</sub>), 127.1 (*p*-CH<sub>Ph</sub>), 128.2 (Styrol-*m*-CH<sub>Ph</sub>), 128.4 (*m*-CH<sub>Ph</sub>), 128.6 (*m*-CH<sub>Ph</sub>), 128.9 (*m*-CH<sub>Ph</sub>), 129.1 (*m*-CH<sub>Ph</sub>), 129.9 (*o*-CH<sub>Ph</sub>), 130.1 (*o*-CH<sub>Ph</sub>), 130.5 (*m*-CH<sub>zA</sub>), 130.8 (*o*-CH<sub>Ph</sub>), 131.0 (*o*-CH<sub>Ph</sub>), 131.7 (*m*-CH<sub>zA</sub>), 137.9 (*i*-C<sub>zA</sub>), 139.1 (*p*-C<sub>zA</sub>), 141.3 (*o*-C<sub>zA</sub>), 144.0 (*i*-C<sub>Ph</sub>), 144.1 (*i*-C<sub>Ph</sub>), 144.1 (*i*-C<sub>Ph</sub>), 144.1 (*o*-C<sub>zA</sub>), 145.8 (*i*-C<sub>Ph</sub>), 146.4 (Styrol-*i*-C<sub>Ph</sub>), 202.6 (NCN).

**Elementaranalyse** für C<sub>85</sub>H<sub>72</sub>N<sub>2</sub>Ni [1180.22 g·mol<sup>-1</sup>] berechnet (gefunden): C, 86.50 (85.02); H, 6.15 (6.40); N, 2.37 (2.45).

**IR** (ATR):  $\bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3087 (w, aryl-*v*=C-*H*,*str*), 3053 (m, aryl-*v*=C-*H*,*str*), 3026 (m, aryl-*v*=C-*H*,*str*), 2954 (w, *v*-C-*H*,*str*), 2924 (w, *v*-C-*H*,*str*), 1623 (m, aryl-*v*C=C,*str*), 1617 (w, aryl-*v*C=C,*str*), 1598 (m, aryl-*v*C=C,*str*), 1576 (w), 1570 (w), 1550 (w), 1543 (m), 1533 (w), 1517 (m), 1508 (m), 1493 (vs), 1464 (s), 1445 (vs), 1419 (w), 1389 (m), 1295 (w), 1267 (w), 1233 (m), 1154 (w, aryl- $\delta$ =C-*H*,*ip*), 1077 (m), 1031 (m), 934 (w), 765 (s), 734 (w), 723 (w).

Zur Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle der Verbindung können durch Überschichten einer Lösung der Verbindung in THF mit *n*-Hexan bei Raumtemperatur erhalten werden.

#### 4.4. Darstellung *i*Pr-stabilisierter Verbindungen des Platins und Palladiums

##### [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>] A

In einem Schlenkrohr mit Spindelhahn werden 1.82 g (2.43 mmol) [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)] in 20 ml *n*-Hexan suspendiert und 1.48 ml (1.48 g, 9.72 mmol) *i*Pr zugegeben. Die Reaktionslösung wird für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert, zweimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.88 g (1.76 mmol, 73 %) eines gelben Feststoffs.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.33 (d, 24 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 6.26 (sept, 4 H, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 6.40 (s<sub>sat</sub>, 4 H, CHCH, <sup>4</sup>J<sub>PtH</sub> = 19.0 Hz).

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, THF-*d*<sub>3</sub>): δ = 1.42 (d, 24 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 5.83 (sept, 4 H, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 6.81 (s<sub>sat</sub>, 4 H, CHCH, <sup>4</sup>J<sub>PtH</sub> = 19.3 Hz).

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 23.1 (CH<sub>3</sub>), 52.2 (sat, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PtC</sub> = 108.5 Hz), 113.7 (sat, CHCH, <sup>3</sup>J<sub>PtC</sub> = 45.1 Hz), 197.7 (NCN).

<sup>195</sup>Pt-NMR (107 MHz, 23.0 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -5942.

**Elementaranalyse** für C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>Pt [499.57 g·mol<sup>-1</sup>] berechnet (gefunden): C, 43.28 (43.68); H, 6.46 (6.39); N, 11.22 (11.05).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3162 (m, *v*-C-H, *str*), 3113 (m, *v*-C-H, *str*), 3056 (m, *v*-C-H, *str*), 2973 (vs, *v*-C-H, *str*), 2932 (s, *v*-C-H, *str*), 2870 (s, *v*-C-H, *str*), 2022 (w), 1658 (w), 1640 (w), 1630 (w), 1564 (w), 1465 (m), 1457 (s), 1425 (vs), 1410 (vs), 1393 (s), 1369 (s), 1339 (w), 1304 (s), 1271 (s), 1218 (vs, NHC-γ=C-H, *oop*), 1169 (w), 1131 (m), 1109 (w), 1078 (w), 1064 (w), 1020 (s), 995 (w), 874 (w), 791 (m), 739 (w), 723 (m), 703 (s).

[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>] kann alternativ auch durch Reduktion von *cis*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], *trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] oder [Pt(*i*Pr)<sub>3</sub>Cl]Cl beziehungsweise eines Gemisches dieser Verbindungen dargestellt werden.

Dazu werden 350 mg (570 μmol) [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] **31a**, **31b** und 231 mg (1.71 μmol) Kaliumgraphit in 5 ml THF suspendiert und vier Tage bei Raumtemperatur gerührt. Dabei färbt sich die Lösung gelb und es entsteht schwarzer Graphit. Die Reaktionsmischung wird über Celite® abfiltriert bis keine Trübung durch Graphit oder kolloidales Platin mehr erkennbar ist (dicke Celiteschicht verwenden). Von der nun klaren gelben Lösung wird das Lösemittel *in vacuo*

entfernt. Abschließend wird der Rückstand in *n*-Hexan suspendiert auf einer Glasfritte aufgefangen und zweimal mit je 2 ml *n*-Hexan gewaschen.

Ausbeute: 232 mg (465  $\mu$ mol, 82 %) eines gelben Feststoffs.

Ausgehend von [Pt(*i*Pr)<sub>3</sub>Cl]Cl **30**:

Ansatzgröße: 651 mg (899  $\mu$ mol) [Pt(*i*Pr)<sub>3</sub>Cl]Cl, 425 mg (3.15 mmol) K<sub>2</sub>C<sub>8</sub>.

Ausbeute: 233 mg (467  $\mu$ mol, 51.9 %) eines gelben Feststoffs.

Als Nebenprodukt entsteht bei beiden Reaktionsführungen in unterschiedlichen Mengen der ionische Komplex [Pt(*i*Pr)<sub>3</sub>H](SiMe<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>OH **26**.

#### [Pt(*i*Pr)<sub>3</sub>H](SiMe<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>OH **26**

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = -7.48 (s<sub>sat</sub>, 1 H, PtH, <sup>1</sup>J<sub>PtH</sub> = 918.1 Hz), 0.59 (s<sub>sat</sub>, 6 H, (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), <sup>2</sup>J<sub>SiH</sub> = 7.3 Hz), 0.63 (s<sub>sat</sub>, 12 H, (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), <sup>2</sup>J<sub>SiH</sub> = 7.0 Hz), 0.86 (d, 18 H, *cis*-CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 1.04 (d, 12 H, *trans*-CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 1.12 (d, 12 H, *cis*-CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 4.84 (sept, 2 H, *trans*-CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 5.01 (sept, 4 H, *cis*-CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 6.84 (s<sub>sat</sub>, 4 H, *cis*-CHCH, <sup>4</sup>J<sub>PtH</sub> = 10.0 Hz), 8.24 (s<sub>sat</sub>, 2 H, *trans*-CHCH, <sup>4</sup>J<sub>PtH</sub> = 7.1 Hz).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = -7.96 (s<sub>sat</sub>, 1 H, PtH, <sup>1</sup>J<sub>PtH</sub> = 920.2 Hz), 1.04 (d, 18 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 1.16 (d, 12 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 1.39 (d, 12 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 4.99 (m, 6 H, CHMe<sub>2</sub>), 5.01 (sept, 4 H, *cis*-CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 7.06 (s<sub>sat</sub>, 4 H, *cis*-CHCH, <sup>4</sup>J<sub>PtH</sub> = 10.8 Hz), 7.11 (s<sub>sat</sub>, 2 H, *trans*-CHCH, <sup>4</sup>J<sub>PtH</sub> = 7.5 Hz).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 2.4 ((Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)), 3.7 ((Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)), 21.8 (*cis*-CH<sub>3</sub>), 22.6 (*trans*-CH<sub>3</sub>), 23.1 (*cis*-CH<sub>3</sub>), 52.0 (*trans*-CHMe), 52.5 (*cis*-CHMe<sub>2</sub>), 117.3 (*cis*-CHCH), 120.7 (*trans*-CHCH), 167.7 (*cis*-NCN), 172.5 (*trans*-NCN).

**<sup>29</sup>Si-NMR** (99.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = -23.2 ((Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)), -22.9 ((Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)).

Das sauerstoffgebundene Wasserstoffatom konnte nicht detektiert werden.

Das Anion wird in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nicht detektiert, da es zu schnell durch Chlorid ersetzt wird.

**Elementaranalyse** für C<sub>33</sub>H<sub>68</sub>N<sub>6</sub>PtO<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> [892.28 g·mol<sup>-1</sup>] berechnet (gefunden): C, 44.42 (45.12); H, 7.68 (7.54); N, 9.42 (10.11).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3678 (w,  $\nu$ -O-H, str), 3165 (w,  $\nu$ -C-H, str), 3060 (m,  $\nu$ -C-H, str), 2971 (vs,  $\nu$ -C-H, str), 2014 (s,  $\nu$  Pt-H, str), 1658 (w), 1566 (m), 1457 (s), 1408 (s), 1393 (s), 1371 (s), 1302 (s), 1273 (w), 1220 (vs, NHC- $\gamma$ -C-H, oop), 1132 (m), 1006 (vs), 928 (w), 881 (w), 799 (s), 778 (s), 764 (m), 743 (w), 710 (s).

### [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>Cl)Cl] 27

30.0 mg (60.0  $\mu$ mol) Pt(*i*Pr)<sub>2</sub> werden in 2 ml Dichlormethan gelöst, wodurch eine farblose Lösung entsteht. Die flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 3 ml *n*-Pentan suspendiert. Abschließend wird die Lösung abdekantiert, der Waschvorgang nochmal wiederholt und der Rückstand im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 29.0 mg (49.6  $\mu$ mol, 83 %) eines farblosen Feststoffs.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.26 (d, 12 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 1.46 (d, 12 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 4.27 (s<sub>sat</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>PtH</sub> = 59.1 Hz), 5.95 (sept, 4 H, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 6.35 (s<sub>sat</sub>, 4 H, CHCH, <sup>4</sup>J<sub>PtH</sub> = 9.0 Hz).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 13.5 (CH<sub>2</sub>), 22.8 (CH<sub>3</sub>), 23.8 (CH<sub>3</sub>), 51.8 (sat, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PtC</sub> = 38.3 Hz), 115.6 (sat, CHCH, <sup>3</sup>J<sub>PtC</sub> = 30.0 Hz), 176.8 (NCN).

**Elementaranalyse** für C<sub>19</sub>H<sub>34</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Pt [584.49 g·mol<sup>-1</sup>] berechnet (gefunden): C, 39.04 (40.62); H, 5.86 (5.95); N, 9.59 (9.26).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3054 (m,  $\nu$ -C-H, str), 2973 (vs,  $\nu$ -C-H, str), 2935 (m,  $\nu$ -C-H, str), 2875 (w,  $\nu$ -C-H, str), 1431 (s), 1411 (s), 1371 (s), 1302 (m), 1215 (vs, NHC- $\gamma$ -C-H, oop), 1134 (m), 1030 (w), 710 (w).

Die Reaktion läuft im NMR-Maßstab quantitativ ab. Dazu werden in einem NMR-Rohr 10.0 mg (20.0  $\mu$ mol) [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>] und 3.42 mg (20.0  $\mu$ mol, 2.62  $\mu$ l) Dichlormethan 0.60 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gelöst.

Diese Reaktion kann auch verwendet werden um den Reinheitsgrad des Edukts [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>] zu ermitteln, da sich alle bei dessen Synthese entstehenden Nebenprodukte gut in Dichlormethan lösen. Dazu wird ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>] in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und aufgenommen und dieses als [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(CD<sub>2</sub>Cl)Cl] detektiert.



**[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(CD<sub>2</sub>Cl)Cl]**

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 1.49 (d, 12 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 1.52 (d, 12 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 5.64 (sept, 4 H, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 6.97 (s<sub>sat</sub>, 4 H, CHCH, <sup>4</sup>J<sub>PtH</sub> = 9.0 Hz).

***trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(*i*Pr-Im)H] 28**

250 mg (335 μmol) [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)] **24** werden in 20 ml Toluol gelöst und 203 mg (1.34 mmol, 203 μl) *i*Pr zugegeben. Die Lösung wird für vier Tage auf 90 °C erhitzt. Anschließend werden alle unlöslichen Bestandteile über Celite® abfiltriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird in *n*-Hexan suspendiert, filtriert, zweimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 37.5 mg (61.6 μmol, 18 %) eines farblosen Feststoffs.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -6.11 (s<sub>sat</sub>, 1 H, PtH, <sup>1</sup>J<sub>PtH</sub> = 802.7 Hz), 1.06 (d, 6 H, Im-CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 1.20 (d, 24 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 5.18 (sept, 1 H, Im-CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 5.98 (sept, 4 H, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 6.38 (s<sub>sat</sub>, 4 H, CHCH, <sup>4</sup>J<sub>PtH</sub> = 6.8 Hz), 7.00 (d, 1 H, Im-CHCH, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.2 Hz), 7.55 (d, 1 H, Im-CHCH, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.2 Hz).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 22.8 (CH<sub>3</sub>), 24.3 (Im-CH<sub>3</sub>), 48.2 (sat, Im-CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PtC</sub> = 35.8 Hz), 52.0 (sat, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PtC</sub> = 52.8 Hz), 111.3 (sat, Im-CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PtC</sub> = 10.2 Hz), 115.0 (sat, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PtC</sub> = 29.6 Hz), 131.4 (sat, Im-CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PtC</sub> = 64.2 Hz), 172.5 (Im-NCN), 175.8 (NCN).

**<sup>195</sup>Pt-NMR** (107 MHz, 23.0 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -4465 (m<sub>br</sub>).

**Elementaranalyse** für C<sub>24</sub>H<sub>42</sub>N<sub>6</sub>Pt [609.73 g·mol<sup>-1</sup>] berechnet (gefunden): C, 47.28 (47.50); H, 6.94 (6.94); N, 13.78 (13.28).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3168 (w, *v*-C-H, *str*), 3124 (w, *v*-C-H, *str*), 3090 (w, *v*-C-H, *str*), 3058 (w, *v*-C-H, *str*), 2968 (*vs*, *v*-C-H, *str*), 2933 (m, *v*-C-H, *str*), 2870 (m, *v*-C-H, *str*), 1927 (s, *v*<sub>Pt-H</sub>, *str*), 1611 (w), 1565 (w), 1472 (m), 1465 (m), 1458 (m), 1448 (w), 1426 (s), 1410 (s), 1394 (s), 1368 (s), 1339 (w), 1302 (s), 1262 (m), 1213 (*vs*, NHC-*γ*-C-H, *oop*), 1175 (w), 1132 (s), 1086 (s), 1018 (s), 882 (w), 801 (m), 735 (w), 720 (w).

**[Pt(*i*Pr)<sub>3</sub>Cl]Cl 30**

Es werden 500 mg (1.87 mmol) PtCl<sub>2</sub> in 50 ml THF suspendiert, 1.14 g (7.48 mmol, 1.14 ml) *i*Pr zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Dabei bildet sich ein farbloser

Niederschlag, welcher abfiltriert und zweimal mit je 10 ml *n*-Hexan gewaschen wird. Das Produkt ist sowohl hydrolyse- als auch luftstabil.

Ausbeute: 876 mg (1.21 mmol, 65 %) eines farblosen Feststoffs.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.96 (d, 12 H, *trans*-CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.5 Hz), 1.12 (d, 12 H, *cis*-CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz), 1.45 (d, 12 H, *cis*-CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz), 4.81 (sept, 2 H, *trans*-CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.5 Hz), 5.04 (sept, 4 H, *cis*-CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.5 Hz), 7.65 (s, 4 H, *cis*-CHCH), 7.74 (s, 2 H, *trans*-CHCH).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 1.04 (d, 12 H, *trans*-CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz), 1.17 (d, 12 H, *cis*-CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz), 1.54 (d, 12 H, *cis*-CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz), 4.93 (sept, 2 H, *trans*-CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz), 5.17 (sept, 4 H, *cis*-CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz), 7.12 (s, 4 H, *cis*-CHCH), 7.42 (s, 2 H, *trans*-CHCH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  = 21.4 (*cis*-CH<sub>3</sub>), 21.7 (*trans*-CH<sub>3</sub>), 24.2 (*cis*-CH<sub>3</sub>), 51.8 (*cis*-CHMe<sub>2</sub>), 52.0 (*trans*-CHMe<sub>2</sub>), 118.8 (*cis*-CHCH), 119.3 (*trans*-CHCH), 141.3 (*trans*-NCN), 161.6 (*cis*-NCN).

**Elementaranalyse** für C<sub>27</sub>H<sub>48</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>6</sub>Pt [722.71 g·mol<sup>-1</sup>] berechnet (gefunden): C, 44.68 (44.18); H, 7.08 (7.53); N, 11.58 (11.23).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3164 (vw), 3127 (w, *v*-C-H,*str*), 3094 (w, *v*-C-H,*str*), 3054 (vw, *v*-C-H,*str*), 2975 (s, *v*-C-H,*str*), 2936 (w, *v*-C-H,*str*), 2875 (w, *v*-C-H,*str*), 2160 (w), 1658 (vw), 1565 (vw), 1473 (w), 1457 (w), 1434 (m), 1415 (m), 1395 (m), 1372 (m), 1305 (w), 1282 (w), 1215 (vs, NHC- $\gamma$ -C-H,*oop*), 1179 (w), 1136 (w), 744 (w), 713 (m).

Zur Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle der Verbindung können durch langsames Abdampfen des Lösemittels aus einer Lösung der Verbindung in Dichlormethan bei Raumtemperatur erhalten werden.

Alternativ ist [Pt(*i*Pr)<sub>3</sub>Cl]Cl **30** auch aus K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>] zugänglich. Dazu werden 1.00 g (2.41 mmol) K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>] in 100 ml THF suspendiert und 1.49 g (9.64 mmol, 1.49 ml) *i*Pr zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für ungefähr vier Tage bei 65 °C gerührt, woraufhin ein farbloser Feststoff ausfällt. Zur Kontrolle der Umsetzung wird der Rührer ausgeschaltet. Wenn nach Absetzen des Niederschlages im Kolben kein rotes K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>] mehr zu erkennen ist, wird die Reaktion abgebrochen. Der Niederschlag wird abfiltriert, erst mit 10 ml THF und anschließend mit *n*-Hexan gewaschen, bis die Waschlösung keine Färbung mehr aufweist. Um verbleibendes K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>] sowie Kaliumchlorid abzutrennen wird der Filterkuchen dreimal mit je 20 ml

Dichlormethan extrahiert und das Filtrat aufgefangen. Die flüchtigen Bestandteile werden entfernt, das Rohprodukt in 20 ml *n*-Hexan suspendiert und abfiltriert.

Ausbeute: 1.15 g (1.59 mmol, 66 %) eines farblosen Feststoffs.

### [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] **31**

Zu einer Suspension von 1.00 g (3.76 mmol) PtCl<sub>2</sub> in 40 ml THF wird eine Lösung von 1.15 g (7.52 mmol, 1.15 ml) in 10 ml THF zugetropft. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein farbloser Feststoff entsteht. Dieser wird abfiltriert, zweimal mit je 10 ml *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Das Produkt entsteht als Gemisch der Stereoisomere *cis*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] und *trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], wobei das *trans*-Isomer stets das Hauptprodukt darstellt. Ferner sind beide Verbindungen sowohl hydrolyse als auch oxidationsstabil.

Ausbeute: 1.48 g (2.59 mmol, 69 %) eines farblosen Feststoffs.

#### *cis*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] **31a**

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 1.16 (d, 12 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 1.51 (d, 12 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 5.45 (sept, 4 H, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 6.96 (s, 4 H, CHCH, <sup>4</sup>J<sub>PtH</sub> = 12.7 Hz).

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 22.6 (CH<sub>3</sub>), 24.5 (CH<sub>3</sub>), 54.5 (sat, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PtC</sub> = 38.2 Hz), 117.6 (sat, CHCH, <sup>3</sup>J<sub>PtC</sub> = 38.8 Hz), 144.9 (sat, NCN, <sup>1</sup>J<sub>PtC</sub> = 1479.6 Hz).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3157 (w, *v*-C-H,*str*), 3118 (m, *v*-C-H,*str*), 3100 (m, *v*-C-H,*str*), 2974 (vs, *v*-C-H,*str*), 2936 (m, *v*-C-H,*str*), 2876 (m, *v*-C-H,*str*), 1572 (w), 1457 (s), 1430 (s), 1413 (s), 1376 (s), 1302 (m), 1216 (vs, NHC- $\gamma$ -C-H,*oop*), 1180 (m), 1134 (m), 1066 (w), 1034 (w), 747 (m), 734 (m), 711 (s).

Zur Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle der Verbindung können durch Überschichten einer Lösung der Verbindung in Dichlormethan mit Diethylether bei Raumtemperatur erhalten werden.

#### *trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] **31b**

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 1.55 (d, 24 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 5.78 (sept, 4 H, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz), 6.95 (s, 4 H, CHCH, <sup>4</sup>J<sub>PtH</sub> = 5.4 Hz).

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = 1.47 (d, 24 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 5.65 (sept, 4 H, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz), 7.35 (s, 4 H, CHCH, <sup>4</sup>J<sub>PtH</sub> = 5.4 Hz).

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 23.3 (CH<sub>3</sub>), 51.7 (CHMe<sub>2</sub>), 116.3 (CHCH), 167.3 (NCN).

**Elementaranalyse** für  $C_{18}H_{32}Cl_2N_4Pt$  [ $570.47 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] berechnet (gefunden): C, 37.90 (37.42); H, 5.65 (6.01); N, 9.82 (9.80).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3163 (vw,  $\nu\text{-C-H, str}$ ), 3126 (w,  $\nu\text{-C-H, str}$ ), 3095 (w,  $\nu\text{-C-H, str}$ ), 2975 (m,  $\nu\text{-C-H, str}$ ), 2936 (w,  $\nu\text{-C-H, str}$ ), 2874 (vw,  $\nu\text{-C-H, str}$ ), 2156 (vw), 1665 (vw), 1563 (vw), 1457 (w), 1434 (m), 1415 (m), 1395 (w), 1372 (m), 1306 (w), 1215 (vs, NHC- $\gamma\text{-C-H,oop}$ ), 1180 (w), 1136 (w), 882 (vw), 743 (w), 715 (m).

Zur Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle der Verbindung können durch langsames Abdampfen des Lösemittels aus einer Lösung der Verbindung in Dichlormethan bei Raumtemperatur erhalten werden.

*cis*-[Pt(*i*Pr) $_2$ Cl $_2$ ] ist selektiv auch aus [Pt(cod)Cl $_2$ ] darstellbar. Dazu werden 300 mg (0.80 mmol) [Pt(cod)Cl $_2$ ] in 20 ml Diethylether suspendiert und 258 mg (1.70 mmol, 258  $\mu$ l) *i*Pr zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht unter Rückfluss erhitzt, wobei ein grauer Niederschlag ausfällt. Dieser wird abfiltriert, zweimal mit je 2 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 152 mg (212  $\mu$ mol, 27 %) eines hellgrauen Feststoffs.

### [Pd(*i*Pr) $_3$ Cl]Cl 32

In einem Schlenkrohr werden 2.00 g (11.3 mmol) PdCl $_2$  in 40 ml Tetrahydrofuran suspendiert und 6.88 ml (6.88 g, 45.2 mmol, 4.00 eq) *i*Pr zugetropft. Die Reaktionsmischung über Nacht bei einer Temperatur von 65 °C gerührt, wobei ein grauer Feststoff entsteht. Dieser wird abfiltriert, zweimal mit je 20 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die graue Farbe rührt eventuell aus der Bildung kolloidalen Palladiums. Diese Verunreinigung kann durch Lösen der Verbindung in Dichlormethan größtenteils abgetrennt werden. Das Produkt ist sowohl hydrolyse- als auch oxidationsstabil.

Ausbeute: 5.36 g (8.45 mmol, 75 %) eines hellgrauen Feststoffs.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 0.97 (d, 12 H, *trans*-CH $_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.7 Hz), 1.13 (d, 12 H, *cis*-CH $_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.7 Hz), 1.48 (d, 12 H, *cis*-CH $_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.7 Hz), 4.69 (sept, 2 H, *trans*-CHMe $_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.7 Hz), 4.94 (sept, 4 H, *cis*-CHMe $_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.7 Hz), 7.65 (s, 4 H, *cis*-CHCH), 7.81 (s, 2 H, *trans*-CHCH).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 1.04 (d, 12 H, *trans*-CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz), 1.18 (d, 12 H, *cis*-CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz), 1.54 (d, 12 H, *cis*-CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz), 4.93 (sept, 2 H, *trans*-CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz), 5.17 (sept, 4 H, *cis*-CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz), 7.12 (s, 4 H, *cis*-CHCH), 7.42 (s, 2 H, *trans*-CHCH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  = 21.5 (*cis*-CH<sub>3</sub>), 21.9 (*trans*-CH<sub>3</sub>), 24.2 (*cis*-CH<sub>3</sub>), 52.5 (*cis*-CHMe<sub>2</sub>), 52.9 (*trans*-CHMe<sub>2</sub>), 119.1 (*cis*-CHCH), 120.2 (*trans*-CHCH), 155.4 (*trans*-NCN), 165.6 (*cis*-NCN).

**Elementaranalyse** für C<sub>27</sub>H<sub>48</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>6</sub>Pd [634.04 g·mol<sup>-1</sup>] berechnet (gefunden): C, 51.15 (50.27); H, 7.63 (7.64); N, 13.25 (12.94).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3054 (s, *v*-C-H,*str*), 2976 (vs, *v*-C-H,*str*), 2936 (m, *v*-C-H,*str*), 2877 (m, *v*-C-H,*str*), 2037 (m), 1928 (m), 1844 (vw), 1792 (vw), 1734 (w), 1717 (w), 1699 (w), 1684 (w), 1653 (w), 1635 (w), 1457 (m), 1428 (s), 1398 (s), 1372 (s), 1300 (m), 1282 (w), 1213 (vs, NHC- $\gamma$ -C-H,*oop*), 1180 (w), 1131 (m), 817 (m), 779 (w), 740 (m), 704 (m).

Zur Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle der Verbindung können durch langsames Abdampfen des Lösemittels aus einer Lösung der Verbindung in Dichlormethan bei Raumtemperatur erhalten werden.

### [Pd(*i*Pr)<sub>2</sub>] B

720 mg (1.13 mmol) [Pd(*i*Pr)<sub>3</sub>Cl]Cl **32** und 458 mg (3.39 mmol) Kaliumgraphit werden in 10 ml THF suspendiert und vier Tage bei Raumtemperatur gerührt. Dabei färbt sich die Lösung gelb und es entsteht schwarzer Graphit. Die Reaktionsmischung wird über Celite® abfiltriert bis keine Trübung durch Graphit oder kolloidales Palladium mehr erkennbar ist (dicke Celiteschicht verwenden). Von der nun klaren gelben Lösung wird das Lösemittel *in vacuo* entfernt. Abschließend wird das Rohprodukt in *n*-Hexan suspendiert, abfiltriert und zweimal mit je 2 ml *n*-Hexan gewaschen.

Ausbeute: 281 mg (683  $\mu$ mol, 60 %) eines gelb-orangefarbenen Feststoffs.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.34 (d, 24 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz), 6.03 (sept, 4 H, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz), 6.46 (s, 4 H, CHCH).

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  = 1.42 (d, 24 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz), 5.62 (sept, 4 H, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz), 6.83 (s, 4 H, CHCH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 23.6 (CH<sub>3</sub>), 52.8 (CHMe<sub>2</sub>), 114.0 (CHCH), 196.4 (NCN).

**Elementaranalyse** für  $C_{18}H_{32}N_4Pd$  [ $410.90 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] berechnet (gefunden): C, 52.62 (52.80); H, 7.85 (7.93); N, 13.64 (13.45).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3159$  (w,  $\nu\text{-C-H, str}$ ),  $3072$  (w,  $\nu\text{-C-H, str}$ ),  $2972$  (vs,  $\nu\text{-C-H, str}$ ),  $2934$  (s,  $\nu\text{-C-H, str}$ ),  $2869$  (m,  $\nu\text{-C-H, str}$ ),  $2040$  (w),  $1659$  (w),  $1650$  (w),  $1642$  (w),  $1591$  (w),  $1467$  (w),  $1422$  (m),  $1412$  (m),  $1393$  (m),  $1367$  (m),  $1320$  (w),  $1301$  (w),  $1269$  (m),  $1220$  (vs, NHC- $\gamma\text{-C-H, oop}$ ),  $1168$  (w),  $1130$  (m),  $1107$  (w),  $1014$  (m),  $828$  (w),  $792$  (w),  $719$  (m).

## 4.5. Reaktivitätsuntersuchungen an $[\text{Pt}(\text{I}^i\text{Pr})_2]$ und $[\text{Pd}(\text{I}^i\text{Pr})_2]$

### 4.5.1 Umsetzungen von $[\text{Pt}(\text{I}^i\text{Pr})_2]$ mit klassischen organischen und anorganischen Reagenzien

#### $[\text{Pt}(\text{I}^i\text{Pr})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ 33

In einem Young® NMR-Rohr werden 10.0 mg (20.0  $\mu\text{mol}$ )  $\text{Pt}(\text{I}^i\text{Pr})_2$  in 0.60 ml  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst. Die Lösung mittels ‚pump-freeze‘-Zyklen entgast und unter eine Ethylenatmosphäre (2 bar) gesetzt. Dabei hellt sich die gelbe Lösung leicht auf. Die Reaktion läuft im NMR-Maßstab quantitativ ab, jedoch zerfällt der erhaltene Komplex nach Entfernen der Ethylenatmosphäre im Vakuum wieder in die Edukte.

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.04$  (d, 24 H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz), 1.99 ( $s_{\text{sat}}$ , 4 H,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $^2J_{\text{PtH}} = 54.7$  Hz), 5.48 (sept, 4 H,  $\text{CHMe}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz), 6.47 ( $s_{\text{sat}}$ , 4 H,  $\text{CHCH}$ ,  $^4J_{\text{PtH}} = 11.3$  Hz).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (50.3 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 13.3$  (sat,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{PtC}} = 253.8$  Hz), 22.9 ( $\text{CH}_3$ ), 50.72 (sat,  $\text{CHMe}_2$ ,  $^4J_{\text{PtC}} = 46.4$  Hz), 114.6 (sat,  $\text{CHCH}$ ,  $^4J_{\text{PtC}} = 32.4$  Hz), 192.4 (NCN).

#### $[\text{Pt}(\text{I}^i\text{Pr})_2(\eta^2\text{-PhCCPh})]$ 34

30.0 mg (60.0  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{Pt}(\text{I}^i\text{Pr})_2]$  und 11.8 mg (66.0  $\mu\text{mol}$ ) Tolan werden in 5 ml Toluol gelöst und die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wird *in vacuo* entfernt und der gelbe Rückstand in 2 ml *n*-Pentan suspendiert. Die Waschlösung wird abdekantiert und der Waschvorgang analog wiederholt. Abschließend wird der Niederschlag im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 28.0 mg (41.3  $\mu\text{mol}$ , 69 %) eines gelben Feststoffs.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.97$  (d, 24 H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz), 5.52 (sept, 4 H,  $\text{CHMe}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz), 6.48 ( $s_{\text{sat}}$ , 4 H,  $\text{CHCH}$ ,  $^4J_{\text{PtH}} = 11.3$  Hz), 7.02 (m, 2 H, *p*- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 7.21 (m, 4 H, *m*- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 7.91 (m, 4 H, *o*- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 22.9$  ( $\text{CH}_3$ ), 51.3 (sat,  $\text{CHMe}_2$ ,  $^4J_{\text{PtC}} = 42.0$  Hz), 100.2 ( $\text{PhCCPh}$ ), 114.9 (sat,  $\text{CHCH}$ ,  $^4J_{\text{PtC}} = 31.3$  Hz), 124.3 (*p*- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 128.4 (*m*- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 130.0 (*o*- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 138.5 (*i*- $\text{C}_{\text{Ph}}$ ), 185.0 (NCN).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3052 (vs, *v*-C-H,*str*), 2974 (w, *v*-C-H,*str*), 1692 (s, *v*<sub>C=C</sub>,*str*), 1585 (m), 1467 (w), 1457 (w), 1415 (m), 1391 (m), 1368 (m), 1301 (m), 1282 (s), 1259 (m), 1213 (vs, NHC- $\gamma$ -C-H,*oop*), 1133 (s), 1023 (vs, aryl- $\delta$ -C-H,*ip*), 797 (m), 755 (m).

Die Reaktion läuft im NMR-Maßstab quantitativ ab. Dazu werden in einem NMR-Rohr werden 10.0 mg (20.0  $\mu$ mol) Pt(*i*Pr)<sub>2</sub> und 3.57 mg (20.0  $\mu$ mol) Tolan in 0.60 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gelöst.

### [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>( $\eta^2$ -PhCCH)] 35

30.0 mg (60.0  $\mu$ mol) [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>] und 6.74 mg (66.0  $\mu$ mol, 7.25  $\mu$ l) Phenylacetylen werden in 5 ml Toluol gelöst und die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wird *in vacuo* entfernt und der gelbe Rückstand in 2 ml *n*-Pentan suspendiert. Die Waschlösung wird abdekantiert und der Waschvorgang analog wiederholt. Abschließend wird der Niederschlag im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 11.0 mg (18.1  $\mu$ mol, 30 %) eines gelben Feststoffs.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.97 (d, 12 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 1.01 (d, 12 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 5.53 (sept, 2 H, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 5.58 (sept, 2 H, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 6.48 (s<sub>sat</sub>, 2 H, CHCH, <sup>4</sup>J<sub>PtH</sub> = 11.0 Hz), 6.50 (s<sub>sat</sub>, 2 H, CHCH, <sup>4</sup>J<sub>PtH</sub> = 11.0 Hz), 7.06 (m, 1 H, *p*-CH<sub>Ph</sub>), 7.24 (m, 2 H, *m*-CH<sub>Ph</sub>), 7.87 (m, 2 H, *o*-CH<sub>Ph</sub>), 8.02 (s<sub>sat</sub>, 1 H, CCH, <sup>2</sup>J<sub>PtH</sub> = 16.4 Hz).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 22.8 (CH<sub>3</sub>), 22.9 (CH<sub>3</sub>), 51.05 (sat, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PtC</sub> = 42.6 Hz), 51.3 (s<sub>sat</sub>, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PtC</sub> = 44.2 Hz), 114.7 (CCH), 114.8 (CHCH), 114.9 (CHCH), 124.4 (*p*-CH<sub>Ph</sub>), 128.3 (*m*-CH<sub>Ph</sub>), 131.3 (*o*-CH<sub>Ph</sub>), 132.4 (CCH), 137.1 (*i*-C<sub>Ph</sub>), 184.8 (NCN), 184.9 (NCN).

Die Reaktion läuft im NMR-Maßstab quantitativ ab. Dazu werden in einem NMR-Rohr 10.0 mg (20.0  $\mu$ mol) Pt(*i*Pr)<sub>2</sub> und 2.05 mg (20.0  $\mu$ mol, 2.20  $\mu$ l) Phenylacetylen in 0.60 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gelöst.

### Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>( $\eta^2$ -MeCCMe) 36

In einem NMR-Rohr werden 10.0 mg (20.0  $\mu$ mol) Pt(*i*Pr)<sub>2</sub> und 1.19 mg (22.0  $\mu$ mol, 1.60  $\mu$ l) 2-Butin in 0.60 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gelöst. Innerhalb einiger Stunden hellt sich die Lösung leicht auf. Die Reaktion verläuft jedoch nicht quantitativ, sondern es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>( $\eta^2$ -MeCCMe)] und den Edukten im ungefähren Verhältnis von 2/1 ein.



**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.01 (d, 24 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 2.96 (s<sub>sat</sub>, 4 H, CH<sub>3</sub>CCCH<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>PtH</sub> = 54.7 Hz), 5.66 (sept, 4 H, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 6.48 (s<sub>sat</sub>, 4 H, CHCH, <sup>4</sup>J<sub>PtH</sub> = 11.3 Hz).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 14.2 (CH<sub>3</sub>CCCH<sub>3</sub>), 22.8 (CH<sub>3</sub>), 50.9 (sat, CHMe<sub>2</sub>, <sup>4</sup>J<sub>PtC</sub> = 43.2 Hz), 114.5 (sat, CHCH, <sup>4</sup>J<sub>PtC</sub> = 30.8 Hz), 115.6 (MeCCMe), 187.5 (NCN).

Nach einigen Wochen kann eine Umlagerung zum Allenkomplex [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>( $\eta^2$ -H<sub>2</sub>CCCHMe)] **36a** beobachtet werden.

[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>( $\eta^2$ -H<sub>2</sub>CCCHMe)] **36a**

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.00 (d, 12 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 1.02 (d, 12 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 2.06 (m<sub>sat</sub>, 2 H, =CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>PtH</sub> = 54.2 Hz), 2.57 (dt, 3 H, =CHCH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.0 Hz, <sup>5</sup>J<sub>HH</sub> = 1.8 Hz), 5.41 (sept, 2 H, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 5.51 (sept, 2 H, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 6.02 (m<sub>sat</sub>, 1 H, =CH, <sup>3</sup>J<sub>PtH</sub> = 47.0 Hz), 6.43 (s<sub>sat</sub>, 2 H, CHCH, <sup>4</sup>J<sub>PtH</sub> = 9.7 Hz), 6.44 (s<sub>sat</sub>, 2 H, CHCH, <sup>4</sup>J<sub>PtH</sub> = 11.0 Hz).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = -4.3 (=CH<sub>2</sub>), 22.9 (CH<sub>3</sub>), 23.0 (CH<sub>3</sub>), 24.3 (=CHCH<sub>3</sub>), 51.0 (sat, CHMe<sub>2</sub>, <sup>4</sup>J<sub>PtC</sub> = 45.4 Hz), 51.0 (sat, CHMe<sub>2</sub>, <sup>4</sup>J<sub>PtC</sub> = 43.5 Hz), 104.5 (=CH), 114.9 (sat, CHCH, <sup>4</sup>J<sub>PtC</sub> = 32.0 Hz), 114.9 (sat, CHCH, <sup>4</sup>J<sub>PtC</sub> = 27.0 Hz), 158.4 (H<sub>2</sub>C=C), 189.6 (NCN), 191.3 (NCN).

### Umsetzung von [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>] mit Kohlenstoffmonoxid

In einem Young<sup>®</sup>-NMR-Rohr werden 10.0 mg (20.0 μmol) [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>] in 0.60 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gelöst und die gelbe Lösung wird mit Kohlenstoffmonoxid (2 bar) begast. Die Reaktionslösung färbt sich dabei sofort orange. Wird die CO-Atmosphäre entfernt, zerfällt der erhaltene Komplex quantitativ in die Edukte.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.02 (d, 12 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 5.27 (sept<sub>br</sub>, 2 H, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 6.48 (s<sub>br</sub>, 2 H, CHCH).

Die angegebenen Integrale beziehen sich auf einen *i*Pr-Liganden.

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): δ = 23.1 (br, CH<sub>3</sub>), 52.4 (sat, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PtC</sub> = 35.2 Hz), 115.4 (CHCH).

Die Resonanzen der Carben- und Carbonylkohlenstoffatome konnten aufgrund von Signalverbreiterungen nicht detektiert werden.

**IR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2970 (vs, *v*-C-H, *str*), 2931 (s, *v*-C-H, *str*), 2872 (m, *v*-C-H, *str*), 1962 (s, *v*-C≡O, *str*), 1885 (vs, *v*-C≡O, *str*), 1748 (vs, *v*>C≡O, *str*), 1464 (s), 1415 (s), 1368 (s), 1299 (s), 1279 (s), 1214 (vs, NHC-γ=C-H, *oop*), 1160 (m), 1132 (m), 1013 (m), 879 (w), 687 (m), 671 (m).

### Umsetzung von [Pd(*i*Pr)<sub>2</sub>] mit Kohlenstoffmonoxid

In einem Young<sup>®</sup>-NMR-Rohr werden 10.0 mg (24.3 μmol) [Pd(*i*Pr)<sub>2</sub>] in 0.60 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gelöst und die orangefarbene Lösung wird mit Kohlenstoffmonoxid (2 bar) begast. Die Reaktionslösung färbt sich dabei sofort orange. Wird die CO-Atmosphäre entfernt, zerfällt der erhaltene Komplex quantitativ in die Edukte.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.17 (d, 12 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 5.08 (br, 2 H, CHMe<sub>2</sub>), 6.50 (s<sub>br</sub>, 2 H, CHCH).

Die angegebenen Integrale beziehen sich auf einen *i*Pr-Liganden.

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): δ = 23.5 (br, CH<sub>3</sub>), 23.9 (br, CH<sub>3</sub>), 52.3 (br, CHMe<sub>2</sub>), 115.3 (CHCH).

Die Resonanzen der Carben- und Carbonylkohlenstoffatome konnten aufgrund von Signalverbreiterungen nicht detektiert werden.

**IR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2972 (s, *v*-C-H, *str*), 2932 (m, *v*-C-H, *str*), 2871 (w, *v*-C-H, *str*), 1897 (s, *v*-C≡O, *str*), 1790 (vs, *v*>C≡O, *str*), 1463 (m), 1415 (w), 1399 (m), 1368 (m), 1276 (w), 1214 (s, NHC-γ=C-H, *oop*), 1162 (w), 1132 (w), 1014 (w), 879 (w), 797 (m), 707 (m).

**[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>] 37**

In einem Young<sup>®</sup>-NMR-Rohr werden 20.0 mg (40.0  $\mu$ mol) [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>] in 0.70 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gelöst und unter eine Wasserstoffatmosphäre (3 bar) gesetzt. Die Reaktionslösung hellt sich dabei leicht auf. Es entsteht zunächst das H–H-Aktivierungsprodukt [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>] in *cis*-Konfiguration.

***cis*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>] 37a**

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = -5.75 (*s*<sub>sat</sub>, 2 H, PtH, <sup>1</sup>*J*<sub>PtH</sub> = 895.9 Hz), 1.01 (d, 24 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 5.66 (sept, 4 H, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 6.40 (*s*, 4 H, CHCH, <sup>4</sup>*J*<sub>PtH</sub> = 8.4 Hz).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 22.6 (CH<sub>3</sub>), 51.4 (*sat*, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>*J*<sub>PtC</sub> = 51.8 Hz), 114.8 (*sat*, CHCH, <sup>3</sup>*J*<sub>PtC</sub> = 21.3 Hz), 185.8 (NCN).

*cis*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>] lagert in Benzol sehr langsam zum entsprechenden Stereoisomer um *trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>] um.

***trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>] 37b**

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = -2.90 (*s*<sub>sat</sub>, 2 H, PtH, <sup>1</sup>*J*<sub>PtH</sub> = 888.3 Hz), 1.30 (d, 24 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 5.85 (sept, 4 H, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 6.50 (*s*<sub>sat</sub>, 4 H, CHCH, <sup>4</sup>*J*<sub>PtH</sub> = 10.8 Hz).

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 22.7 (CH<sub>3</sub>), 52.5 (CHMe<sub>2</sub>), 114.5 (CHCH), 180.3 (NCN).

Wird statt Benzol THF als Lösemittel verwendet, vollzieht sich die Umlagerung deutlich schneller. Die Reaktionsführung geschieht dabei analog. Nach 14 Tagen stellt sich ein Gleichgewicht zwischen *cis*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>] und *trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>] ein.

***cis*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>] 37a**

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  = -7.03 (*s*<sub>sat</sub>, 2 H, PtH, <sup>1</sup>*J*<sub>PtH</sub> = 889.2 Hz), 1.20 (d, 24 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 5.43 (sept, 4 H, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 7.00 (*s*<sub>sat</sub>, 4 H, CHCH, <sup>4</sup>*J*<sub>PtH</sub> = 8.5 Hz).

***trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>] 37b**

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  = -3.81 (*s*<sub>sat</sub>, 2 H, PtH, <sup>1</sup>*J*<sub>PtH</sub> = 888.2 Hz), 1.39 (d, 24 H, CH<sub>3</sub>), 5.45 (sept, 4 H, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 6.99 (*s*, 4 H, CHCH, <sup>4</sup>*J*<sub>PtH</sub> = 10.6 Hz).

Bei Durchführung der Reaktion im Schlenkrohr wurde nahezu ausschließlich *trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>] **37b** erhalten.

In einem Schlenkrohr werden 50.0 mg (0.10 mmol) [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>] in 10 ml Tetrahydrofuran suspendiert und unter eine Wasserstoffatmosphäre (3 bar) gesetzt. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösemittel entfernt. Das Rohprodukt wird in 10 ml *n*-Hexan suspendiert, zentrifugiert und das Lösemittel abdekantiert. Dieser Vorgang wird analog mit 3 ml *n*-Hexan wiederholt und danach der Feststoff im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 34.9 mg (69.5 μmol, 69.5 %) eines farblosen Feststoffs.

**Elementaranalyse** für C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>Pt [501.58 g·mol<sup>-1</sup>] berechnet (gefunden): C, 43.10 (43.26); H, 6.83 (6.46); N, 11.17 (11.22).

#### *trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>C(O)Ph)H] **38**

In einem NMR-Rohr werden 20.0 mg (40.0 μmol) [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>] und 4.81 mg (40.0 μmol, 4.66 μL) Acetophenon in 0.60 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gelöst. Das abgeschmolzene NMR-Rohr wird über Nacht auf 80 °C erhitzt, wobei sich die Lösung aufhellt. Die Reaktion läuft im NMR-Maßstab zwar quantitativ ab, jedoch zerfällt das isolierte Produkt in Lösung in Benzol langsam zu den Edukten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -10.11 (t<sub>sat</sub>, 1 H, PtH, <sup>1</sup>J<sub>PtH</sub> = 1133.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.1 Hz), 1.24 (d, 24 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz), 3.22 (d<sub>sat</sub>, 2 H, PtCH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>PtH</sub> = 70.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.1 Hz), 5.55 (sept, 2 H, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz), 6.40 (s<sub>sat</sub>, 4 H, CHCH, <sup>4</sup>J<sub>PtH</sub> = 10.1 Hz), 7.13 (m, 3 H, *m*-CH<sub>Ph</sub>, *p*-CH<sub>Ph</sub>), 8.18 (m, 2 H, *o*-CH<sub>Ph</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 23.0 (br, CH<sub>3</sub>), 27.9 (sat, PtCH<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J<sub>PtC</sub> = 245.4 Hz), 51.6 (sat, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PtC</sub> = 48.6 Hz), 115.1 (sat, CHCH, <sup>3</sup>J<sub>PtC</sub> = 29.4 Hz), 128.2 (*o*-CH<sub>Ph</sub>), 129.0 (*m*-CH<sub>Ph</sub>, *p*-CH<sub>Ph</sub>), 142.2 (*i*-C<sub>Ph</sub>), 178.8 (sat, NCN, <sup>1</sup>J<sub>PtC</sub> = 1036.7 Hz), 200.0 (sat, CO, <sup>2</sup>J<sub>PtC</sub> = 38.6 Hz).

#### *cis*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(C(O)Ph)H] **39**

In einem NMR-Rohr werden 20.0 mg (40.0 μmol) [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>] und 4.33 mg (40.0 μmol, 4.12 μL) Benzaldehyd in 0.60 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gelöst. Dabei entfärbt sich die Lösung umgehend und es fällt ein hellbrauner Feststoff aus. Die C–H-Aktivierung führt ausschließlich zum *cis*-konfigurierten Komplex.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -5.70$  ( $s_{\text{sat}}$ , 1 H, PtH,  $^1J_{\text{PtH}} = 1046.9$  Hz), 0.95 (d, 12 H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz), 1.05 (br, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 5.55 (sept, 2 H,  $\text{CHMe}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz), 5.84 (sept, 2 H,  $\text{CHMe}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz), 6.27 ( $s_{\text{sat}}$ , 2 H,  $\text{CHCH}$ ,  $^4J_{\text{PtH}} = 7.9$  Hz), 6.37 ( $s_{\text{sat}}$ , 2 H,  $\text{CHCH}$ ,  $^4J_{\text{PtH}} = 7.1$  Hz), 7.04 (m, 1 H,  $p\text{-CH}$ ), 7.38 (m, 2 H,  $m\text{-CH}$ ), 8.80 (m, 2 H,  $o\text{-CH}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 21.6$  ( $\text{CH}_3$ ), 22.2 (br,  $\text{CH}_3$ ), 51.0 ( $\text{CHMe}_2$ ), 50.6 ( $\text{CHMe}_2$ ), 114.5 ( $\text{CHCH}$ ), 114.7 ( $\text{CHCH}$ ), 126.7 ( $m\text{-CH}_{\text{Ph}}$ ), 127.7 ( $p\text{-CH}_{\text{Ph}}$ ), 128.5 ( $o\text{-CH}_{\text{Ph}}$ ), 154.9 ( $i\text{-C}_{\text{Ph}}$ ), 178.6 (CO), 181.3 (NCN), 181.4 (NCN).

### *cis*-[Pt(*i*Pr) $_2$ (C(O)Pr)H] 40

In einem NMR-Rohr werden 20.0 mg (40.0  $\mu\text{mol}$ ) [Pt(*i*Pr) $_2$ ] und 4.33 mg (40.0  $\mu\text{mol}$ , 4.12  $\mu\text{L}$ ) Benzaldehyd in 0.60 ml  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst. Dabei entfärbt sich die Lösung umgehend und es fällt ein hellbrauner Feststoff aus. Die C–H-Aktivierung führt ausschließlich zum *cis*-konfigurierten Komplex.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -5.77$  ( $s_{\text{sat}}$ , 1 H, PtH,  $^1J_{\text{PtH}} = 1054.7$  Hz), 0.96 (d, 12 H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz), 1.33 (br, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.48 (d, 6 H,  $\text{C(O)CH(CH}_3)_2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz), 2.78 (d, 6 H,  $\text{C(O)CH(CH}_3)_2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz), 5.55 (sept, 2 H,  $\text{CHMe}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz), 5.91 (sept, 2 H,  $\text{CHMe}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz), 6.34 (s, 2 H,  $\text{CHCH}$ ), 6.38 (s, 2 H,  $\text{CHCH}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 18.9$  ( $\text{C(O)CH(CH}_3)_2$ ), 22.6 ( $\text{CH}_3$ ), 22.9 (br,  $\text{CH}_3$ ), 50.9 ( $\text{CHMe}_2$ ), 51.4 ( $\text{CHMe}_2$ ), 57.3 ( $\text{C(O)CH(CH}_3)_2$ ), 114.5 ( $\text{CHCH}$ ), 114.7 ( $\text{CHCH}$ ), 180.5 (NCN), 182.0 (NCN).

Das Carbonylkohlenstoffatom wurde nicht detektiert. Aufgrund von Überlagerungen mit Zersetzungsprodukten sind keine  $^{195}\text{Pt}$ -Kopplungen angegeben.

### *cis*-[Pt(*i*Pr) $_2$ (Bpin) $_2$ ] 41

30.0 mg (60.0  $\mu\text{mol}$ ) [Pt(*i*Pr) $_2$ ] und 16.8 mg (66.0  $\mu\text{mol}$ ) Bispinakatodiboran werden in 5 ml Toluol gelöst. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf circa 1 ml eingengt. Daraufhin wird mit 5 ml *n*-Pentan überschichtet und die Fällung über Nacht bei  $-30$  °C vervollständigt. Die Mutterlauge wird abdekantiert und der Niederschlag im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 32.0 mg (42.4  $\mu\text{mol}$ , 71 %) eines farblosen Feststoffs.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.95$  (d<sub>br</sub>, 12 H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz), 1.22 (s, 24 H, pin- $\text{CH}_3$ ), 1.48 (s<sub>br</sub>, 12 H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz), 5.62 (sept, 4 H,  $\text{CHMe}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz), 6.46 (s<sub>sat</sub>, 2 H,  $\text{CHCH}$ ,  $^4J_{\text{PtH}} = 6.6$  Hz).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 23.6$  ( $\text{CH}_3$ ), 24.5 ( $\text{CH}_3$ ), 26.0 (pin- $\text{CH}_3$ ), 50.6 (sat,  $\text{CHMe}_2$ ,  $^3J_{\text{PtC}} = 41.6$  Hz), 79.5 (sat, pin- $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ,  $^3J_{\text{PtC}} = 34.6$  Hz), 114.5 (sat,  $\text{CHCH}$ ,  $^3J_{\text{PtC}} = 16.1$  Hz), 195.9 (NCN).

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 45.8$  (br).

**IR** (ATR):  $\bar{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2972 (vs,  $\nu_{\text{-C-H, str}}$ ), 2929 (s,  $\nu_{\text{-C-H, str}}$ ), 2874 (m,  $\nu_{\text{-C-H, str}}$ ), 1462 (m), 1417 (m), 1392 (m), 1370 (s), 1209 (vs,  $\text{NHC-}\gamma_{\text{-C-H, oop}}$ ), 1132 (vs), 1084 (vs), 1017 (s), 863 (m), 796 (m).

Die Reaktion läuft im NMR-Maßstab quantitativ ab. Dazu werden in einem NMR-Rohr 10.0 mg (20.0  $\mu\text{mol}$ )  $\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2$  und 2.56 mg (20.0  $\mu\text{mol}$ ) Bispinakolatodiboran in 0.60 ml  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst.

#### ***cis*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(Bpin)H] 42**

30.0 mg (60.0  $\mu\text{mol}$ )  $\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2$  und 8.45 mg (66.0  $\mu\text{mol}$ , 9.58  $\mu\text{l}$ ) Pinakolboran werden in 5 ml Toluol gelöst. Die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und auf circa 1 ml eingengt. Anschließend wird mit 5 ml *n*-Pentan überschichtet und die Fällung über Nacht bei  $-30$  °C vervollständigt. Die Mutterlauge wird abdekantiert und der Niederschlag im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 34.0 mg (54.2  $\mu\text{mol}$ , 90 %) eines farblosen Feststoffs.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -4.42$  (s<sub>sat</sub>, 1 H,  $^1J_{\text{PtH}} = 927.9$  Hz), 0.95 (d, 12 H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz), 1.15 (br, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.28 (s, 12 H, pin- $\text{CH}_3$ ), 5.50 (sept, 2 H,  $\text{CHMe}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz), 5.76 (sept, 2 H,  $\text{CHMe}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz), 6.39 (s, 2 H,  $\text{CHCH}$ ), 6.41 (s, 2 H,  $\text{CHCH}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 22.8$  ( $\text{CH}_3$ ), 23.1 (br,  $\text{CH}_3$ ), 26.2 (pin- $\text{CH}_3$ ), 51.1 ( $\text{CHMe}_2$ ), 51.2 ( $\text{CHMe}_2$ ), 79.5 (pin- $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 114.9 ( $\text{CHCH}$ ), 115.0 ( $\text{CHCH}$ ), 187.9 (NCN), 194.6 (NCN).

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 44.1$  (br).

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{24}\text{H}_{45}\text{BN}_4\text{O}_2\text{Pt}$  [ $627.54$  g·mol<sup>-1</sup>] berechnet (gefunden): C, 45.94 (45.38); H, 7.23 (7.57); N, 8.93 (8.54).

**IR** (ATR):  $\bar{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3055 (s,  $\nu_{\text{-C-H, str}}$ ), 2973 (vs,  $\nu_{\text{-C-H, str}}$ ), 2933 (s,  $\nu_{\text{-C-H, str}}$ ), 2875 (m,  $\nu_{\text{-C-H, str}}$ ), 2011 (s,  $\nu_{\text{Pt-H, str}}$ ), 1631 (w), 1565 (w), 1457 (m), 1426 (s), 1408 (s), 1393 (s), 1370 (s), 1302 (m), 1253 (w), 1216 (vs,  $\text{NHC-}\gamma_{\text{-C-H, oop}}$ ), 1131 (s), 797 (m), 733 (w).

Die Reaktion läuft im NMR-Maßstab quantitativ ab. Dazu werden in einem NMR-Rohr 10.0 mg (20.0  $\mu\text{mol}$ )  $\text{Pt}(\text{I}^i\text{Pr})_2$  und 2.56 mg (20.0  $\mu\text{mol}$ , 2.90  $\mu\text{l}$ ) Pinakolboran in 0.60 ml  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst.

Daneben werden als Zersetzungsprodukte das *cis*- und das *trans*-Isomer des Dihydridokomplexes  $[\text{Pt}(\text{I}^i\text{Pr})_2\text{H}_2]$  **37** detektiert.

### Umsetzungen von $[\text{Pt}(\text{I}^i\text{Pr})_2]$ und $[\text{Pd}(\text{I}^i\text{Pr})_2]$ mit Mesitylboran

In einem NMR-Rohr werden 10.0 mg (20.0  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{Pt}(\text{I}^i\text{Pr})_2]$  bzw. 10.0 mg (24.3  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{Pd}(\text{I}^i\text{Pr})_2]$  und 2.64 mg (20.0  $\mu\text{mol}$ ) bzw. 3.21 mg (24.3  $\mu\text{mol}$ ) Mesitylboran in 0.60 ml  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst. Beide Reaktionsmischungen färben sich nach kurzer Zeit grauschwarz, was auf die Bildung elementaren Metalls hindeutet. NMR-spektroskopisch kann in beiden Fällen lediglich das Carben-Boranaddukt  $\text{I}^i\text{Pr}\cdot\text{BMesH}_2$  detektiert werden.

#### $\text{I}^i\text{Pr}\cdot\text{BMesH}_2$ **43**

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.84$  (d, 12 H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz), 2.36 (s, 3 H, *p*- $\text{CH}_3$ ), 2.56 (s, 6 H, *o*- $\text{CH}_3$ ), 3.05 (q, 2 H,  $\text{BH}_2$ ,  $^1J_{\text{BH}} = 84.6$  Hz), 5.08 (sept, 2 H,  $\text{CHMe}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz), 6.15 (s, 2 H,  $\text{CHCH}$ ), 7.04 (s, 2 H, *m*- $\text{CH}$ ).

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (64.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -27.7$  (t,  $^1J_{\text{BH}} = 84.6$  Hz).

### Umsetzung von $[\text{Pt}(\text{I}^i\text{Pr})_2]$ mit Trifluorbrommethan **44**

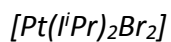
In einem Young<sup>®</sup>-NMR-Rohr werden 10.0 mg (20.0  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{Pt}(\text{I}^i\text{Pr})_2]$  in 0.70 ml  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst und mit Trifluorbrommethan begast. Die Lösung entfärbt sich umgehend.

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.28$  (d, 24 H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz), 1.42 (d, 24 H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz), 5.92 (sept, 4 H,  $\text{CHMe}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz), 6.32 (s, 4 H,  $\text{CHCH}$ ).

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (188 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -12.4$  ( $s_{\text{sat}}$ ,  $^2J_{\text{PtF}} = 924.9$  Hz).

Aus der Reaktionslösung bilden sich bei Raumtemperatur farblose Kristalle des C–Br-Aktivierungsproduktes  $[\text{Pt}(\text{I}^i\text{Pr})_2\text{Br}(\text{CF}_3)]$ .

Daneben wird im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum noch ein zweiter Signalsatz detektiert, der dem Dismutierungsprodukt  $[\text{Pt}(\text{I}^i\text{Pr})_2\text{Br}_2]$  zugeordnet werden kann.

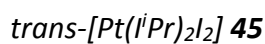


**$^1H$ -NMR** (500 MHz,  $CD_3CN$ ):  $\delta = 1.38$  (d, 24 H,  $CH_3$ ,  $^3J_{HH} = 6.8$  Hz), 6.15 (sept, 4 H,  $CHMe_2$ ,  $^3J_{HH} = 6.8$  Hz), 6.30 (s, 4 H,  $CHCH$ ).

### Umsetzung von $[Pt(iPr)_2]$ mit Pentafluoridethan

In einem Young<sup>®</sup>-NMR-Rohr werden 10.0 mg (20.0  $\mu$ mol)  $\{Pt(iPr)_2\}$  in 0.70 ml  $C_6D_6$  gelöst und mit Pentafluoridethan begast. Die Lösung entfärbt sich umgehend.

Nach einem Tag bei Raumtemperatur bilden sich farblose Kristalle des Dismutierungsproduktes *trans*- $[Pt(iPr)_2I_2]$ .



**$^1H$ -NMR** (500 MHz,  $CD_3CN$ ):  $\delta = 0.98$  (d, 24 H,  $CH_3$ ,  $^3J_{HH} = 6.8$  Hz), 5.62 (sept, 4 H,  $CHMe_2$ ,  $^3J_{HH} = 6.8$  Hz), 7.12 (s, 4 H,  $CHCH$ ).

**$^{13}C$ -NMR** (126 MHz,  $CD_3CN$ ):  $\delta = 22.6$  ( $CH_3$ ), 52.4 ( $CHMe_2$ ), 118.0 ( $CHCH$ ).

Die Resonanz des Carbenkohlenstoffatoms konnte aufgrund der zu geringen Konzentration nicht detektiert werden.



#### 4.5.2 Untersuchungen zur Reaktivität von $[Pt(i^iPr)_2]$ gegenüber Hydrosilanen

##### *cis*- $[Pt(i^iPr)_2(SiPhH_2)H]$ **46**

In einem NMR-Rohr werden 20.0 mg (40.0  $\mu$ mol)  $[Pt(i^iPr)_2]$  und 4.31 mg (40.0  $\mu$ mol, 4.90  $\mu$ L) Phenylsilan in 0.60 ml  $C_6D_6$  gelöst. Dabei entfärbt sich die Lösung umgehend.  $[Pt(i^iPr)_2]$  wird vollständig umgesetzt und das Si–H-Aktivierungsprodukt entsteht ausschließlich in *cis*-Konfiguration.

**$^1H$ -NMR** (500 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = -5.41$  ( $t_{sat}$ , 1 H,  $PtH$ ,  $^1J_{PtH} = 804.0$  Hz,  $^{1,2}J_{SiH} = 43.3$  Hz,  $^3J_{HH} = 2.1$  Hz), 0.80 (br, 6 H,  $CH_3$ ), 0.96 (d, 12 H,  $CH_3$ ,  $^3J_{HH} = 6.8$  Hz), 1.20 (br, 6 H,  $CH_3$ ), 5.32 (sept, 2 H,  $CHMe_2$ ,  $^3J_{HH} = 6.8$  Hz), 5.41 ( $d_{sat}$ , 4 H,  $CHMe_2$ ,  $SiH_2$ ,  $^1J_{SiH} = 151.2$  Hz,  $^3J_{HH} = 2.1$  Hz), 6.36 ( $s_{sat}$ , 2 H,  $CHCH$ ,  $^4J_{PtH} = 8.7$  Hz), 6.38 ( $s_{sat}$ , 2 H,  $CHCH$ ,  $^4J_{PtH} = 7.8$  Hz), 7.20 (m, 1 H, *p*- $CH_{Ph}$ ), 7.33 (m, 2 H, *m*- $CH_{Ph}$ ), 8.37 (m, 2 H, *o*- $CH_{Ph}$ ).

**$^{13}C$ -NMR** (126 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 22.5$  (br,  $CH_3$ ), 22.6 ( $CH_3$ ), 23.8 (br,  $CH_3$ ), 51.5 ( $CHMe_2$ ), 51.7 ( $CHMe_2$ ), 115.5 (sat,  $CHCH$ ,  $^3J_{PtC} = 19.5$  Hz), 115.7 (sat,  $CHCH$ ,  $^3J_{PtC} = 23.0$  Hz), 126.4 (*p*- $CH_{Ph}$ ), 127.1 (*m*- $CH_{Ph}$ ), 137.8 (sat, *o*- $CH_{Ph}$ ,  $^3J_{PtC} = 36.3$  Hz), 146.8 (sat, *i*- $C_{Ph}$ ,  $^2J_{PtC} = 37.7$  Hz), 186.4 (NCN), 189.2 (NCN).

**$^{29}Si$ -NMR** (99.4 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = -45.7$  (sat,  $^1J_{PtSi} = 1191.0$  Hz).

Daneben können noch die Dismutierungsprodukte *cis*- $[Pt(i^iPr)_2H_2]$  **37a**, *trans*- $[Pt(i^iPr)_2H_2]$  **37b** und *cis*- $[Pt(i^iPr)_2(SiPhH_2)_2]$  **46a** detektiert werden.

##### *cis*- $[Pt(i^iPr)_2(SiPhH_2)_2]$ **46a**

**$^1H$ -NMR** (500 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 0.73$  (d, 12 H,  $CH_3$ ,  $^3J_{HH} = 6.8$  Hz), 1.07 (d, 12 H,  $CH_3$ ,  $^3J_{HH} = 6.8$  Hz), 5.05 ( $s_{sat}$ , 4 H,  $SiH_2$ ,  $^2J_{PtH} = 43.6$  Hz), 5.13 (sept, 4 H,  $CHMe_2$ ,  $^3J_{HH} = 6.8$  Hz), 6.34 ( $s_{sat}$ , 4 H,  $CHCH$ ,  $^4J_{HH} = 7.6$  Hz), 7.03 (m, 2 H, *p*- $CH_{Ph}$ ), 7.20 (m, 4 H, *m*- $CH_{Ph}$ ), 7.95 (m, 4 H, *o*- $CH_{Ph}$ ).

**$^{13}C$ -NMR** (126 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 22.8$  ( $CH_3$ ), 23.5 ( $CH_3$ ), 51.6 ( $CHMe_2$ ), 116.5 (sat,  $CHCH$ ,  $^3J_{PtC} = 20.8$  Hz), 125.5 (*p*- $CH_{Ph}$ ), 126.6 (*m*- $CH_{Ph}$ ), 137.2 (sat, *o*- $CH_{Ph}$ ,  $^3J_{PtC} = 25.6$  Hz), 145.3 (*i*- $C_{Ph}$ ), 189.1 (NCN).

**$^{29}Si$ -NMR** (99.4 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = -35.6$  (sat,  $^1J_{PtSi} = 1071.7$  Hz).

***cis*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(SiPh<sub>2</sub>H)H] 47**

In einem NMR-Rohr werden 20.0 mg (40.0  $\mu\text{mol}$ ) [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>] und 7.37 mg (40.0  $\mu\text{mol}$ , 7.42  $\mu\text{L}$ ) Diphenylsilan in 0.60 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gelöst. Dabei entfärbt sich die Lösung umgehend. [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>] wird vollständig umgesetzt und das Si–H-Aktivierungsprodukt entsteht ausschließlich in *cis*-Konfiguration.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = -5.16 (s<sub>sat</sub>, 1 H, PtH, <sup>1</sup>J<sub>PtH</sub> = 817.1 Hz, <sup>1,2</sup>J<sub>SiH</sub> = 43.2 Hz), 0.93 (br, 6 H, CH<sub>3</sub>), 0.99 (d, 12 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz), 1.10 (br, 6 H, CH<sub>3</sub>), 5.32 (m, 4 H, CHMe<sub>2</sub>), 5.40 (s<sub>sat</sub>, 1 H, SiH, <sup>2</sup>J<sub>PtH</sub> = 41.2 Hz), 6.34 (s<sub>sat</sub>, 2 H, CHCH, <sup>4</sup>J<sub>PtH</sub> = 7.8 Hz), 6.39 (s<sub>sat</sub>, 2 H, CHCH, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz), 7.18 (m, 2 H, *p*-CH<sub>Ph</sub>), 7.33 (m, 4 H, *m*-CH<sub>Ph</sub>), 8.33 (m, 4 H, *o*-CH<sub>Ph</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 22.3 (br, CH<sub>3</sub>), 22.6 (CH<sub>3</sub>), 23.6 (br, CH<sub>3</sub>), 51.5 (CHMe<sub>2</sub>), 51.7 (CHMe<sub>2</sub>), 115.5 (sat, CHCH, <sup>3</sup>J<sub>PtC</sub> = 18.7 Hz), 115.7 (sat, CHCH, <sup>3</sup>J<sub>PtC</sub> = 23.4 Hz), 126.6 (*p*-CH<sub>Ph</sub>), 127.2 (*m*-CH<sub>Ph</sub>), 137.5 (sat, *o*-CH<sub>Ph</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PtC</sub> = 33.8 Hz), 149.3 (sat, *i*-C<sub>Ph</sub>, <sup>2</sup>J<sub>PtC</sub> = 49.0 Hz), 186.4 (NCN), 189.4 (NCN).

**<sup>29</sup>Si-NMR** (99.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = -1.8 (sat, <sup>1</sup>J<sub>PtSi</sub> = 1230.7 Hz).

Daneben können noch die Dismutierungsprodukte *cis*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>] **37a** und *trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>] **37b** detektiert werden.

***cis*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>H(SiPh<sub>3</sub>)] 48**

30.0 mg (60.0  $\mu\text{mol}$ ) Pt(*i*Pr)<sub>2</sub> und 17.2 mg (66.0  $\mu\text{mol}$ ) Triphenylsilan in 0.60 ml werden in 5 ml Toluol gelöst. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und auf circa 1 ml eingengt. Anschließend wird mit 5 ml *n*-Pentan überschichtet und die Fällung über Nacht bei -30 °C vervollständigt. Die Mutterlauge wird abdekantiert und der Niederschlag im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 25.0 mg (32.9  $\mu\text{mol}$ , 55 %) eines farblosen Feststoffs.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = -5.53 (s<sub>sat</sub>, 1 H, PtH, <sup>1</sup>J<sub>PtH</sub> = 799.1 Hz, <sup>1,2</sup>J<sub>SiH</sub> = 43.2 Hz), 0.73 (d, 6 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz), 0.82 (d, 6 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 1.00 (d, 12 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 5.27 (sept, 2 H, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 5.31 (sept, 2 H, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz), 6.30 (s<sub>sat</sub>, 2 H, CHCH, <sup>4</sup>J<sub>PtH</sub> = 8.2 Hz), 6.39 (s<sub>sat</sub>, 2 H, CHCH, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz), 7.15 (m, 2 H, *p*-CH<sub>Ph</sub>), 7.27 (m, 4 H, *m*-CH<sub>Ph</sub>), 7.93 (m, 4 H, *o*-CH<sub>Ph</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 22.2 (CH<sub>3</sub>), 22.6 (CH<sub>3</sub>), 23.2 (CH<sub>3</sub>), 51.5 (sat, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PtC</sub> = 44.4 Hz), 51.6 (sat, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PtC</sub> = 39.6 Hz), 115.5 (sat, CHCH, <sup>3</sup>J<sub>PtC</sub> = 19.2 Hz), 115.6 (sat, CHCH, <sup>3</sup>J<sub>PtC</sub> = 25.6 Hz), 126.4 (*p*-CH<sub>Ph</sub>), 127.0 (*m*-CH<sub>Ph</sub>), 137.6 (sat, *o*-CH<sub>Ph</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PtC</sub> = 25.5 Hz), 150.3 (sat, *i*-C<sub>Ph</sub>, <sup>2</sup>J<sub>PtC</sub> = 52.1 Hz), 187.7 (NCN), 189.6 (NCN).

**<sup>29</sup>Si-NMR** (99.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 5.4 (sat, <sup>1</sup>J<sub>PtSi</sub> = 1013.0 Hz).

**Elementaranalyse** für C<sub>36</sub>H<sub>48</sub>N<sub>4</sub>PtSi [759.98 g·mol<sup>-1</sup>] berechnet (gefunden): C, 56.90 (55.14); H, 6.37 (6.64); N, 7.37 (8.16).

**IR** (ATR):  $\bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3058 (s, *v*-C-H,*str*), 2972 (vs, *v*-C-H,*str*), 2875 (m, *v*-C-H,*str*), 2816 (w, *v*-C-H,*str*), 2009 (s, *v*<sub>Pt-H,*str*</sub>), 1565 (w), 1463 (m), 1425 (vs), 1408 (vs), 1391 (s), 1370 (s), 1301 (m), 1260 (w), 1211 (vs, NHC- $\gamma$ -C-H,*oop*), 1101 (vs), 1039 (s, aryl- $\delta$ -C-H,*ip*), 1021 (s, aryl- $\delta$ -C-H,*ip*), 881 (w, aryl- $\delta$ -C-H,*oop*), 796 (w), 740 (m).

Die Reaktion läuft im NMR-Maßstab quantitativ ab. Dazu werden in einem NMR-Rohr 20.0 mg (40.0  $\mu$ mol) [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>] und 10.4 mg (40.0  $\mu$ mol) Triphenylsilan in 0.60 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gelöst.

#### *cis*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>H(SiMePh<sub>2</sub>)] 49

In einem NMR-Rohr werden 10.0 mg (20.0  $\mu$ mol) [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>] und 3.98 mg (20.0  $\mu$ mol, 4.00  $\mu$ l) Methylidiphenylsilan in 0.60 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gelöst. Dabei entfärbt sich die Lösung umgehend. Die Reaktion läuft im NMR-Maßstab quantitativ ab, wobei ausschließlich das *cis*-Si-H-Aktivierungsprodukt entsteht.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = -5.24 (s<sub>sat</sub>, 1 H, PtH, <sup>1</sup>J<sub>PtH</sub> = 825.3 Hz, <sup>1,2</sup>J<sub>SiH</sub> = 39.6 Hz), 0.79 (d, 6 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 0.93 (s<sub>sat</sub>, 3 H, SiCH<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>SiH</sub> = 5.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PtH</sub> = 29.6 Hz), 0.97 (d, 6 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 0.99 (d, 12 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 5.30 (sept, 2 H, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 5.32 (sept, 2 H, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 6.31 (s<sub>sat</sub>, 2 H, CHCH, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 8.6 Hz), 6.39 (s<sub>sat</sub>, 2 H, CHCH, <sup>4</sup>J<sub>PtH</sub> = 7.2 Hz), 7.20 (m, 2 H, *p*-CH<sub>Ph</sub>), 7.33 (m, 4 H, *m*-CH<sub>Ph</sub>), 8.14 (m, 4 H, *o*-CH<sub>Ph</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 5.8 (sat, SiCH<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>PtC</sub> = 77.8 Hz), 22.6 (CH<sub>3</sub>), 22.8 (CH<sub>3</sub>), 23.1 (CH<sub>3</sub>), 51.3 (sat, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PtC</sub> = 46.4 Hz), 51.6 (sat, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PtC</sub> = 40.5 Hz), 126.2 (*p*-CH<sub>Ph</sub>), 127.0 (*m*-CH<sub>Ph</sub>), 136.4 (sat, *o*-CH<sub>Ph</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PtC</sub> = 28.0 Hz), 152.6 (sat, *i*-C<sub>Ph</sub>, <sup>2</sup>J<sub>PtC</sub> = 58.2 Hz), 188.6 (NCN), 191.1 (NCN).

**<sup>29</sup>Si-NMR** (99.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = -1.1 (sat, <sup>1</sup>J<sub>PtSi</sub> = 1269.4 Hz).

***cis*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>H(SiEt<sub>2</sub>H)] 50**

In einem NMR-Rohr werden 20.0 mg (40.0 μmol) [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>] und 3.54 mg (40.0 μmol, 5.20 μl) Diethylsilan in 0.60 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gelöst. Dabei entfärbt sich die Lösung umgehend. Die Reaktion läuft im NMR-Maßstab quantitativ ab, wobei ausschließlich das *cis*-Si-H-Aktivierungsprodukt entsteht.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -5.31 (s<sub>sat</sub>, 1 H, PtH, <sup>1</sup>J<sub>PtH</sub> = 838.9 Hz, <sup>1,2</sup>J<sub>SiH</sub> = 43.2 Hz), 0.88 (br, 6 H, CH<sub>3</sub>), 0.98 (d, 12 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 1.32 (br, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.33 (m, 4 H, SiCH<sub>2</sub>), 1.65 (t<sub>sat</sub>, 6 H, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>SiH</sub> = 6.7 Hz), 4.58 (quint<sub>sat</sub>, 1 H, SiH, <sup>1</sup>J<sub>SiH</sub> = 139.3 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PtH</sub> = 47.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.0 Hz), 5.53 (sept, 4 H, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 6.38 (m, 4 H, CHCH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 11.7 (sat, SiCH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>PtC</sub> = 70.5 Hz), 13.1 (sat, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PtC</sub> = 42.7 Hz), 22.62 (CH<sub>3</sub>), 23.8 (CH<sub>3</sub>), 51.2 (sat, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PtC</sub> = 49.9 Hz), 51.5 (sat, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PtC</sub> = 41.9 Hz), 115.2 (sat, CHCH, <sup>3</sup>J<sub>PtC</sub> = 16.8 Hz), 115.4 (sat, CHCH, <sup>3</sup>J<sub>PtC</sub> = 23.6 Hz), 188.4 (NCN), 192.5 (NCN).

**<sup>29</sup>Si-NMR** (99.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -5.5 (s<sub>sat</sub>, <sup>1</sup>J<sub>PtSi</sub> = 1144.8 Hz).

**[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>H(Si<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>Cl)] 51**

In einem NMR-Rohr werden 20.0 mg (40.0 μmol) [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>] und 7.15 mg (40.0 μmol, 8.09 μl) Di-*tert*-butylchlorsilan in 0.60 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gelöst. Dabei entfärbt sich die Lösung umgehend. [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>] wird vollständig umgesetzt und das Si-H-Aktivierungsprodukt entsteht ausschließlich in *cis*-Konfiguration.

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -6.56 (s<sub>sat</sub>, 1 H, PtH, <sup>1</sup>J<sub>PtH</sub> = 770.0 Hz, <sup>1,2</sup>J<sub>SiH</sub> = 41.3 Hz), 0.84 (d, 6 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz), 1.43 (d, 6 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz), 1.67 (s<sub>sat</sub>, 18 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, <sup>4</sup>J<sub>SiH</sub> = 5.4 Hz), 5.23 (sept, 2 H, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz), 5.48 (sept, 2 H, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz), 6.36 (s<sub>sat</sub>, 2 H, CHCH, <sup>4</sup>J<sub>PtH</sub> = 8.8 Hz), 6.41 (s<sub>sat</sub>, 2 H, CHCH, <sup>4</sup>J<sub>PtH</sub> = 7.2 Hz).

**<sup>13</sup>C-NMR** (50.3 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 23.4 (CH<sub>3</sub>), 23.9 (CH<sub>3</sub>), 27.1 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 30.9 (sat, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>PtC</sub> = 17.1 Hz), 51.0, (sat, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PtC</sub> = 38.4 Hz), 51.4 (sat, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PtC</sub> = 42.5 Hz), 115.5 (sat, CHCH, <sup>3</sup>J<sub>PtC</sub> = 18.0 Hz), 115.7 (sat, CHCH, <sup>3</sup>J<sub>PtC</sub> = 26.1 Hz), 186.6 (NCN), 189.7 (NCN).

**<sup>29</sup>Si-NMR** (99.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 77.9 (sat, <sup>1</sup>J<sub>PtSi</sub> = 1508.2 Hz).

Als Zersetzungsprodukt wird der Hydrido-Chlorokomplex *trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>ClH] **52** nachgewiesen.

*trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>ClH] **52**

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -17.90 (s<sub>sat</sub>, 1 H, PtH, <sup>1</sup>J<sub>PtH</sub> = 1550.0 Hz), 1.32 (d, 24 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 5.96 (sept, 4 H, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 6.36 (s<sub>sat</sub>, 2 H, CHCH, <sup>4</sup>J<sub>PtH</sub> = 8.8 Hz), 6.40 (s, 4 H, CHCH).

<sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 23.1 (CH<sub>3</sub>), 52.0 (CHMe<sub>2</sub>), 115.3 (CHCH), 176.7 (NCN).

### 4.5.3 Untersuchungen zur Reaktivität von $[Pt(iPr)_2]$ und $[Pd(iPr)_2]$ gegenüber Hydrophosphanen

#### $[Pt(iPr)_2(PPh_2)H]$ **53**

Zu einer Lösung von 30.0 mg (60.0  $\mu$ mol)  $[Pt(iPr)_2]$  in 2 ml Toluol werden 11.2 mg (60.0  $\mu$ mol, 10.5  $\mu$ l) Diphenylphosphan gegeben. Die farblose Reaktionslösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend die flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wird zweimal in je 3 ml *n*-Pentan suspendiert und das Lösemittel abdekantiert. Nach Trocknung im Vakuum wird  $[Pt(iPr)_2(PPh_2)H]$  **53** als Gemisch seiner beiden Stereoisomere erhalten.

Ausbeute: 28.0 mg (40.9  $\mu$ mol, 68 %) eines farblosen Feststoffs.

#### *cis*- $[Pt(iPr)_2(PPh_2)H]$ **53a**

**$^1H$ -NMR** (500 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = -7.05 ( $d_{sat}$ , 1 H, PtH,  $^1J_{PtH}$  = 844.6 Hz,  $^2J_{PH}$  = 9.8 Hz), 0.69 (d, 6 H,  $CH_3$ ,  $^3J_{HH}$  = 6.8 Hz), 0.88 (d, 12 H,  $CH_3$ ,  $^3J_{HH}$  = 6.8 Hz), 1.14 (d, 6 H,  $CH_3$ ,  $^3J_{HH}$  = 6.8 Hz), 5.39 (sept, 2 H,  $CHMe_2$ ), 5.61 (septd, 2 H,  $CHMe_2$ ,  $^3J_{HH}$  = 6.8 Hz,  $^5J_{PH}$  = 2.4 Hz), 6.26 (s, 2 H,  $CHCH$ ), 6.31 (s, 2 H,  $CHCH$ ), 6.98 (m, 2 H, *p*- $CH_{Ph}$ ), 7.16 (m, 4 H, *m*- $CH_{Ph}$ ), 8.08 (m, 4 H, *o*- $CH_{Ph}$ ).

**$^{13}C$ -NMR** (126 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 22.4 ( $CH_3$ ), 22.8 ( $CH_3$ ), 23.7 ( $CH_3$ ), 51.2 (d,  $CHMe_2$ ,  $^4J_{PC}$  = 7.0 Hz), 51.8 ( $CHMe_2$ ), 115.4 ( $CHCH$ ), 116.0 ( $CHCH$ ), 123.9 (*p*- $CH_{Ph}$ ), 127.1 (d, *m*- $CH_{Ph}$ ,  $^3J_{PC}$  = 5.4 Hz), 135.3 (d, *o*- $CH_{Ph}$ ,  $^2J_{PC}$  = 16.9 Hz), 153.2 (d, *m*- $CH_{Ph}$ ,  $^3J_{PC}$  = 24.7 Hz), 178.1 (NCN), 184.2 (NCN).

**$^{31}P$ -NMR** (202 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 2.81 ( $d_{sat}$ ,  $^1J_{PtP}$  = 1164.4 Hz,  $^2J_{PH}$  = 9.8 Hz).

#### *trans*- $[Pt(iPr)_2(PPh_2)H]$ **53b**

**$^1H$ -NMR** (500 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = -5.73 ( $d_{sat}$ , 1 H, PtH,  $^1J_{PtH}$  = 1066.2 Hz,  $^2J_{PH}$  = 94.5 Hz), 1.18 (br, 24 H,  $CH_3$ ), 5.69 (septd, 4 H,  $CHMe_2$ ,  $^3J_{HH}$  = 6.8 Hz,  $^5J_{PH}$  = 2.3 Hz), 6.33 ( $s_{sat}$ , 2 H,  $CHCH$ ,  $^4J_{PtH}$  = 7.8 Hz), 6.88 (m, 2 H, *p*- $CH_{Ph}$ ), 7.00 (m, 4 H, *m*- $CH_{Ph}$ ), 7.49 (m, 4 H, *o*- $CH_{Ph}$ ).

**$^{13}C$ -NMR** (126 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 22.9 (br,  $CH_3$ ), 52.0 ( $CHMe_2$ ), 115.2 ( $CHCH$ ), 123.6 (*p*- $CH_{Ph}$ ), 127.1 (sat, *m*- $CH_{Ph}$ ,  $^3J_{PC}$  = 5.8 Hz), 134.2 (sat, *o*- $CH_{Ph}$ ,  $^2J_{PC}$  = 16.7 Hz), 151.1 (sat, *m*- $CH_{Ph}$ ,  $^3J_{PC}$  = 29.6 Hz), 176.4 (d, NCN,  $^2J_{PC}$  = 30.2 Hz).

**$^{31}P$ -NMR** (202 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 6.28 ( $d_{sat}$ ,  $^1J_{PtP}$  = 619.5 Hz,  $^2J_{PH}$  = 94.5 Hz).

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3053 (w,  $\nu_{\text{-C-H, str}}$ ), 2966 (m,  $\nu_{\text{-C-H, str}}$ ), 1903 (m,  $\nu_{\text{Pt-H, str}}$ ), 1572 (w), 1465 (w), 1416 (s), 1370 (m), 1303 (m), 1258 (s), 1210 (vs, NHC- $\gamma_{\text{-C-H, oop}}$ ), 1049 (m, aryl- $\delta_{\text{-C-H, ip}}$ ), 974 (w), 868 (w, aryl- $\delta_{\text{-C-H, oop}}$ ).

Die Umsetzung läuft im NMR-Maßstab quantitativ ab. Dazu werden in einem NMR-Rohr 10.0 mg (20.0  $\mu\text{mol}$ ) [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>] und 3.72 mg (20.0  $\mu\text{mol}$ , 3.48  $\mu\text{l}$ ) Diphenylphosphan in 0.60 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gelöst. Die Reaktionsmischung hellt sich auf. Es bildet sich zuerst das *cis*-konfigurierte P–H-Aktivierungsprodukt, welches mit der Zeit zum entsprechenden *trans*-Hydrido-Phosphidokomplex umlagert.

### ***trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] 57**

In einem NMR-Rohr werden 10.0 mg (20.0  $\mu\text{mol}$ ) [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>] und 7.37 mg (20.0  $\mu\text{mol}$ ) 1,1,2,2-Tetraphenyldiphosphan in 0.60 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gelöst. Die Reaktionsmischung entfärbt sich und die Umsetzung verläuft im NMR-Maßstab quantitativ, wobei ausschließlich das *trans*-konfigurierte P–P-Aktivierungsprodukt entsteht.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.06 (d, 24 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz), 5.60 (sept, 4 H, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz), 6.33 (s, 4 H, CHC, <sup>4</sup>J<sub>PtH</sub> = 9.9 Hz), 6.90 (m, 4 H, *p*-CH<sub>Ph</sub>), 6.98 (m, 8 H, *m*-CH<sub>Ph</sub>), 7.31 (m, 8 H, *o*-CH<sub>Ph</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 23.3 (CH<sub>3</sub>), 52.1 (CHMe<sub>2</sub>), 116.5 (CHCH), 124.6 (*p*-CH<sub>Ph</sub>), 127.5 (*m*-CH<sub>Ph</sub>), 135.1 (vt, *o*-CH<sub>Ph</sub>, N = |<sup>2</sup>J<sub>PC</sub> + <sup>4</sup>J<sub>PC</sub>| = 19.2 Hz), 149.0 (vt, *i*-CH<sub>Ph</sub>, N = |<sup>1</sup>J<sub>PC</sub> + <sup>3</sup>J<sub>PC</sub>| = 33.9 Hz), 172.7 (NCN).

**<sup>31</sup>P-NMR** (202 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.34 (s<sub>sat</sub>, <sup>2</sup>J<sub>PtP</sub> = 532.1 Hz).

### **[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(PPh)<sub>2</sub>H] 54**

Zu einer Lösung von 30.0 mg (60.0  $\mu\text{mol}$ ) [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>] in 2 ml Toluol werden 6.61 mg (60.0  $\mu\text{mol}$ , 6.61  $\mu\text{l}$ ) Phenylphosphan gegeben. Die farblose Reaktionslösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend die flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wird zweimal in je 3 ml *n*-Pentan suspendiert und das Lösemittel abdekantiert. Nach Trocknung im Vakuum wird [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(PPh)<sub>2</sub>H] **54** als Gemisch seiner beiden Stereoisomere erhalten.

Ausbeute: 25.0 mg (41.0  $\mu\text{mol}$ , 68 %) eines farblosen Feststoffs.

*cis*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(PPh)<sub>2</sub>H] **54a**

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -6.80 (dd<sub>sat</sub>, 1 H, PtH, <sup>1</sup>J<sub>PtH</sub> = 836.5 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 17.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.3 Hz), 0.74 (d, 6 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 0.89 (d, 12 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 1.27 (d, 6 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 4.46 (dd<sub>sat</sub>, 1 H, PH, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 203.8 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PtH</sub> = 43.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.3 Hz), 5.42 (m, 2 H, CHMe<sub>2</sub>), 5.61 (m, 2 H, CHMe<sub>2</sub>), 6.31 (s<sub>sat</sub>, 2 H, CHCH, <sup>4</sup>J<sub>PtH</sub> = 10.0 Hz), 6.35 (s<sub>sat</sub>, 2 H, CHCH, <sup>4</sup>J<sub>PtH</sub> = 7.5 Hz), 6.94 (m, 1 H, *p*-CH<sub>Ph</sub>), 7.12 (m, 2 H, *m*-CH<sub>Ph</sub>), 7.97 (m, 2 H, *o*-CH<sub>Ph</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 22.3 (CH<sub>3</sub>), 22.4 (CH<sub>3</sub>), 24.0 (CH<sub>3</sub>), 51.1 (d<sub>sat</sub>, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PtC</sub> = 34.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 4.2 Hz), 51.5 (sat, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PtC</sub> = 48.0 Hz), 115.2 (d<sub>sat</sub>, CHCH, <sup>3</sup>J<sub>PtC</sub> = 22.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 1.5 Hz), 115.9 (sat, CHCH, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 20.8 Hz), 122.4 (*p*-CH<sub>Ph</sub>), 127.3 (d, *m*-CH<sub>Ph</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 3.4 Hz), 133.1 (d, *o*-CH<sub>Ph</sub>, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 12.7 Hz), 151.8 (d, *i*-C<sub>Ph</sub>, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 24.6 Hz), 178.0 (NCN), 184.3 (NCN).

<sup>31</sup>P-NMR (202 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -73.3 (dd<sub>sat</sub>, <sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 929.7 Hz, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 203.5 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 17.5 Hz).

*trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(PPh)<sub>2</sub>H] **54b**

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -4.93 (dd<sub>sat</sub>, 1 H, PtH, <sup>1</sup>J<sub>PtH</sub> = 1081.0 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 82.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.6 Hz), 1.23 (d, 24 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz), 3.54 (dd<sub>sat</sub>, 1 H, PH, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 196.0 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PtH</sub> = 37.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.6 Hz), 5.65 (sept, 4 H, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz), 6.41 (s<sub>sat</sub>, 4 H, CHCH, <sup>4</sup>J<sub>PtH</sub> = 10.0 Hz), 6.83 (m, 1 H, *p*-CH<sub>Ph</sub>), 6.91 (m, 2 H, *m*-CH<sub>Ph</sub>), 7.19 (m, 2 H, *o*-CH<sub>Ph</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 22.6 (CH<sub>3</sub>), 51.9 (d<sub>sat</sub>, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PtC</sub> = 49.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 2.8 Hz), 115.3 (CHCH, <sup>4</sup>J<sub>PtC</sub> = 30.4 Hz), 122.1 (*p*-CH<sub>Ph</sub>), 127.2 (d, *m*-CH<sub>Ph</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 4.3 Hz), 131.6 (d, *o*-CH<sub>Ph</sub>, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 13.1 Hz), 152.2 (d, *i*-C<sub>Ph</sub>, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 30.3 Hz), 177.5 (d, NCN, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 5.3 Hz).

<sup>31</sup>P-NMR (202 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -66.5 (dd<sub>sat</sub>, <sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 456.0 Hz, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 195.9 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 81.3 Hz).

IR (ATR):  $\bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3055 (w, *v*-C-H,*str*), 2969 (s, *v*-C-H,*str*), 2236 (w, *v*<sub>P-H</sub>,*str*), 2013 (w, *v*<sub>Pt-H</sub>,*str*), 1563 (w), 1464 (w), 1425 (s), 1392 (w), 1369 (m), 1303 (m), 1262 (m), 1209 (vs, NHC- $\gamma$ -C-H,*oop*), 1122 (w), 1047 (s, aryl- $\delta$ -C-H,*ip*), 976 (m), 931 (w), 881 (m, aryl- $\delta$ -C-H,*oop*), 802 (s), 737 (m).

Die Umsetzung läuft im NMR-Maßstab quantitativ ab. Dazu werden in einem NMR-Rohr 10.0 mg (20.0  $\mu$ mol) [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>] und 2.19 mg (20.0  $\mu$ mol, 2.19  $\mu$ l) Phenylphosphan in 0.60 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gelöst. Die Reaktionsmischung hellt sich auf. Es bildet sich zuerst das *cis*-konfigurierte P-H-Aktivierungsprodukt, welches mit der Zeit zum entsprechenden *trans*-Hydrido-Phosphidokomplex umlagert. Daneben kann nach zwölf Tagen im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der Bis-Phosphidokomplex *trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(PPh)<sub>2</sub>] **56** beobachtet werden.



*trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(PPh)<sub>2</sub>] **56**

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (202 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -61.3 (s<sub>sat</sub>, <sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 451.3 Hz).

Zur Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle können durch Überschichten einer Lösung von [Pd(*i*Pr)<sub>2</sub>] in Toluol mit einer Lösung von Phenylphosphan in *n*-Hexan erhalten werden.

[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(PH<sub>2</sub>)H] **55**

Das für diese Reaktion benötigte Phosphangas wird *in situ* erzeugt. Dazu wird in ein Schlenkrohr ein Überschuss LiAlH<sub>4</sub> in THF suspendiert und dazu langsam Triphenylphosphit zugetropft. Das so erzeugte Phosphan wird durch einen leichten Argonstrom aus der Suspension ausgetrieben und über einen Teflonschlauch durch eine Lösung von 10.0 mg (20.0 μmol) [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>] in 1 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> in einem Young<sup>®</sup>-NMR-Rohr geleitet. Dabei entfärbt sich diese im Laufe der Zeit. Der Argonstrom muss sehr moderat gewählt werden, da sonst das Lösemittel aus dem NMR-Rohr herausschäumt. Um überschüssiges Phosphan beziehungsweise einkondensiertes THF zu entfernen, wird die Probe nach der ersten NMR-spektroskopischen Untersuchung abschließend im Vakuum getrocknet und erneut in 0.60 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gelöst.

Bei der Reaktion entsteht zuerst der *cis*-angeordnete Hydrido-Phosphidokomplex *cis*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>H(PH<sub>2</sub>)] **55a**, welcher mit der Zeit in den entsprechenden *trans*-Komplex *trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>H(PH<sub>2</sub>)] **55b** umlagert. Das Verhältnis *cis/trans* beträgt eine Stunde nach Zugabe 7.1/1, nach elf Stunden 6.4/1, nach fünf Tagen 3.9/1 und nach 36 Tagen 0.4/1 (ermittelt durch Integration der <sup>1</sup>H-NMR-Resonanzen der metallgebundenen Wasserstoffatome).

*cis*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(PH<sub>2</sub>)H] **55a**

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -6.78 (dt<sub>sat</sub>, 1 H, PtH, <sup>1</sup>J<sub>PtH</sub> = 827.5 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 17.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.8 Hz), 0.78 (d<sub>br</sub>, 6 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 0.92 (d, 12 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 1.32 (d<sub>br</sub>, 6 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 2.13 (dd<sub>sat</sub>, 2 H, PH<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 181.4 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PtH</sub> = 57.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.8 Hz), 5.52 (sept, 2 H, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 5.67 (septd, 2 H, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, <sup>5</sup>J<sub>PH</sub> = 1.4 Hz), 6.33 (s<sub>sat</sub>, 2 H, CHCH), 6.36 (s<sub>sat</sub>, 2 H, CHCH).

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 22.3 (br, CH<sub>3</sub>), 22.5 (CH<sub>3</sub>), 24.4 (br, CH<sub>3</sub>), 50.9 (CHMe<sub>2</sub>), 51.0 (CHMe<sub>2</sub>), 115.1 (CHCH), 115.7 (CHCH), 179.6 (NCN), 185.1 (NCN).

<sup>31</sup>P-NMR (202 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -214.7 (td<sub>sat</sub>, <sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 753.0 Hz, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 181.4 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 17.8 Hz).

*trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(PH<sub>2</sub>)H] **55b**

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -3.78 (dt<sub>sat</sub>, 1 H, PtH, <sup>1</sup>J<sub>PtH</sub> = 1057.6 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 72.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.8 Hz), 1.30 (d, 24 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 1.49 (dd<sub>sat</sub>, 2 H, PH<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 169.1 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PtH</sub> = 47.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.8 Hz), 5.80 (septd, 4 H, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, <sup>5</sup>J<sub>PH</sub> = 0.9 Hz), 6.42 (s<sub>sat</sub>, 4 H, CHCH, <sup>4</sup>J<sub>PtH</sub> = 10.1 Hz).

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 22.8 (CH<sub>3</sub>), 50.9 (sat, CHMe<sub>2</sub>, <sup>4</sup>J<sub>PtC</sub> = 53.8 Hz), 115.2 (d<sub>sat</sub>, CHCH, <sup>4</sup>J<sub>PtC</sub> = 29.0 Hz, <sup>5</sup>J<sub>PC</sub> = 2.6 Hz), 185.1 (d<sub>sat</sub>, NCN, <sup>1</sup>J<sub>PtC</sub> = 983.5 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 4.1 Hz).

<sup>31</sup>P-NMR (202 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -204.5 (td<sub>sat</sub>, <sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 422.6 Hz, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 169.1 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 72.1 Hz).

*trans*-[Pd(*i*Pr)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>)H] **58**

In einem NMR-Rohr werden 10.0 mg (24.3 μmol) [Pd(*i*Pr)<sub>2</sub>] und 4.52 mg (24.3 μmol, 4.22 μl) Diphenylphosphan in 0.60 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gelöst. Die Reaktionsmischung färbt sich orange. Das P–H-Aktivierungsprodukt wird ausschließlich in *trans*-Konfiguration detektiert.

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -6.44 (d, 1 H, PdH, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 115.4 Hz), 1.21 (d, 24 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 5.48 (sept, 4 H, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, <sup>5</sup>J<sub>PH</sub> = 2.2 Hz), 6.39 (s, 4 H, CHCH), 7.06 (m, 6 H, *m*-CH<sub>Ph</sub>, *p*-CH<sub>Ph</sub>), 7.49 (m, 4 H, *o*-CH<sub>Ph</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 22.7 (CH<sub>3</sub>), 52.4 (d, CHMe<sub>2</sub>, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 5.2 Hz), 115.6 (CHCH), 122.9 (*p*-CH<sub>Ph</sub>), 127.2 (d, *m*-CH<sub>Ph</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 5.6 Hz), 133.6 (d, *o*-CH<sub>Ph</sub>, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 16.3 Hz), 152.1 (d, *i*-C<sub>Ph</sub>, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 32.7 Hz), 184.2 (d, NCN, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 8.9 Hz).

<sup>31</sup>P-NMR (80.9 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 11.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 115.4 Hz).

Daneben werden nach einiger Zeit die Zersetzungsprodukte *trans*-[Pd(*i*Pr)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] **61** und *i*PrH<sub>2</sub> **64** nachgewiesen.

*trans*-[Pd(*i*Pr)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] **61**

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.08 (d, 24 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz), 5.49 (sept, 4 H, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz), 6.38 (s, 4 H, CHCH), 6.89 (m, 4 H, *p*-CH<sub>Ph</sub>), 6.95 (m, 8 H, *m*-CH<sub>Ph</sub>), 7.27 (m, 8 H, *o*-CH<sub>Ph</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 23.5 (CH<sub>3</sub>), 52.6 (d, CHMe<sub>2</sub>, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 3.9 Hz), 117.5 (CHCH), 124.2 (*p*-CH<sub>Ph</sub>), 127.5 (vt, *m*-CH<sub>Ph</sub>, N = |<sup>3</sup>J<sub>PC</sub> + <sup>5</sup>J<sub>PC</sub>| = 5.1 Hz), 134.8 (vt, *o*-CH<sub>Ph</sub>, N = |<sup>2</sup>J<sub>PC</sub> + <sup>4</sup>J<sub>PC</sub>| = 19.1 Hz), 149.9 (vt, *i*-C<sub>Ph</sub>, N = |<sup>1</sup>J<sub>PC</sub> + <sup>3</sup>J<sub>PC</sub>| = 38.2 Hz), 172.7 (t, NCN, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 11.2 Hz).

<sup>31</sup>P-NMR (202 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 16.1 (s).

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3055 (w, *v*-C-H,*str*), 2964 (s, *v*-C-H,*str*), 1572 (w), 1469 (w), 1428 (s), 1367 (w), 1303 (m), 1260 (m), 1213 (vs, NHC- $\gamma$ -C-H,*oop*), 1044 (s, aryl- $\delta$ -C-H,*ip*), 976 (m), 881 (m, aryl- $\delta$ -C-H,*oop*), 792 (s), 737 (m).

Zur Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle sind durch langsames Abdampfen des Lösemittels aus einer Lösung der Verbindung in THF bei Raumtemperatur erhalten werden.

Verbindung **61** ist auch selektiv durch P–P-Bindungsaktivierung an 1,1,2,2-Tetraphenyldiphosphan zugänglich. Dazu werden 50.0 mg (122  $\mu$ mol) [Pd(*i*Pr)<sub>2</sub>] und 44.7 mg (122  $\mu$ mol) (PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> in 2 ml Toluol gelöst. Die farblose Reaktionslösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend die flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wird in 1 ml THF gelöst und mit 5 ml *n*-Pentan überschichtet. Die Fällung wird über Nacht bei -30 °C vervollständigt, die Mutterlauge abdekantiert und der Niederschlag im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 71.6 mg (91.6  $\mu$ mol, 75 %) eines farblosen Feststoffs.

#### *i*PrH<sub>2</sub> **64**

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.94 (d, 12 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.4 Hz), 2.49 (sept, 2 H, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.4 Hz), 3.99 (s, 2 H, CHCH), 5.51 (s, 2H, CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 21.3 (CH<sub>3</sub>), 52.6 (CHMe<sub>2</sub>), 73.9 (CH<sub>2</sub>), 117.5 (CHCH).

#### *trans*-[Pd(*i*Pr)<sub>2</sub>(PPh)<sub>2</sub>]H **59**

In einem NMR-Rohr werden 10.0 mg (24.3  $\mu$ mol) [Pd(*i*Pr)<sub>2</sub>] und 2.68 mg (24.3  $\mu$ mol, 2.68  $\mu$ l) Diphenylphosphan in 0.60 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gelöst. Die Reaktionsmischung färbt sich dunkelrot. Das P–H-Aktivierungsprodukt wird ausschließlich in *trans*-Konfiguration detektiert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = -5.63 (dd, 1 H, PdH, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 101.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.9 Hz), 1.25 (d, 24 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 3.36 (dd, 1 H, PH, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 189.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.9 Hz), 5.45 (septd, 4 H, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, <sup>5</sup>J<sub>PH</sub> = 1.0 Hz), 6.44 (s, 4 H, CHCH), 6.83 (m, 1 H, *p*-CH<sub>Ph</sub>), 6.93 (m, 2 H, *m*-CH<sub>Ph</sub>), 7.20 (m, 2 H, *o*-CH<sub>Ph</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 22.9 (CH<sub>3</sub>), 52.5 (d, CHMe<sub>2</sub>, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 2.7 Hz), 115.8 (CHCH), 121.4 (*p*-CH<sub>Ph</sub>), 127.2 (d, *m*-CH<sub>Ph</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 4.6 Hz), 131.4 (d, *o*-CH<sub>Ph</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 13.2 Hz), 154.1 (d, *i*-C<sub>Ph</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 33.0 Hz), 185.5 (d, NCN, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 8.1 Hz).

**<sup>31</sup>P-NMR** (202 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -64.5$  (dd,  $^1J_{\text{PH}} = 189.5$  Hz,  $^2J_{\text{PH}} = 101.0$  Hz)

Daneben werden nach einiger Zeit die Zersetzungsprodukte *trans*-[Pd(*i*Pr)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] **61** und *i*PrH<sub>2</sub> **64** nachgewiesen.

*trans*-[Pd(*i*Pr)<sub>2</sub>(PPh)<sub>2</sub>] **62**

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 1.21$  (d, 24 H, CH<sub>3</sub>,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz), 3.36 (dvt, 1 H, PH, N =  $|^1J_{\text{PH}} + ^3J_{\text{PH}}| = 189.4$  Hz), 5.42 (m, 4 H, CHMe<sub>2</sub>), 6.75 - 7.25 (m, CH<sub>Ph</sub>), 7.12 (s, 4 H, CHCH).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>):  $\delta = 1.30$  (d, 24 H, CH<sub>3</sub>,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz), 2.82 (dvt, 2 H, PH, N =  $|^1J_{\text{PH}} + ^3J_{\text{PH}}| = 189.2$  Hz), 5.26 (sept, 4 H, CHMe<sub>2</sub>,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz), 6.63 (m, 10 H, CH<sub>Ph</sub>), 7.12 (s, 4 H, CHCH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>):  $\delta = 23.1$  (CH<sub>3</sub>), 52.9 (d, CHMe<sub>2</sub>,  $^4J_{\text{CP}} = 2.2$  Hz), 117.6 (CHCH), 122.4 (*p*-CH<sub>Ph</sub>), 127.4 (vt, *m*-CH<sub>Ph</sub>, N =  $|^3J_{\text{PC}} + ^5J_{\text{PC}}| = 3.0$  Hz), 131.9 (vt, *o*-CH<sub>Ph</sub>, N =  $|^2J_{\text{PC}} + ^4J_{\text{PC}}| = 14.7$  Hz), 151.2 (*i*-C<sub>Ph</sub>), 182.6 (NCN).

**<sup>31</sup>P-NMR** (202 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>):  $\delta = -55.3$  (tvt, N =  $|^1J_{\text{PH}} + ^3J_{\text{PH}}| = 189.2$  Hz).

*trans*-[Pd(*i*Pr)<sub>2</sub>(PH<sub>2</sub>)H] **60**

Die Reaktionsführung erfolgt analog zur Darstellung von Verbindung **55**. Dazu werden 10.0 mg (24.3  $\mu\text{mol}$ ) [Pd(*i*Pr)<sub>2</sub>] eingesetzt und die Reaktionslösung färbt sich nach Zugabe des Phosphans rot.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -4.87$  (dt, 1 H, PdH,  $^2J_{\text{PH}} = 88.2$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 3.2$  Hz), 1.31 (d, 24 H, CH<sub>3</sub>,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz), 0.86 (dd, 2 H, PH<sub>2</sub>,  $^1J_{\text{PH}} = 166.2$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 3.2$  Hz), 5.60 (septd, 4 H, CHMe<sub>2</sub>,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^5J_{\text{PH}} = 0.8$  Hz), 6.45 (s, 4 H, CHCH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 23.0$  (CH<sub>3</sub>), 52.4 (d, CHMe<sub>2</sub>,  $^4J_{\text{PC}} = 2.5$  Hz), 115.7 (CHCH), 186.8 (d, NCN,  $^2J_{\text{PC}} = 6.4$  Hz).

**<sup>31</sup>P-NMR** (202 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -210.7$  (td,  $^1J_{\text{PH}} = 166.2$  Hz,  $^3J_{\text{PH}} = 88.2$  Hz).

Aus der Reaktionslösung in Benzol bilden sich nach einem Tag bei Raumtemperatur farblose Kristalle des Zersetzungsproduktes *trans*-[Pd(*i*Pr)<sub>2</sub>(PH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] **63**. Zudem weisen die NMR-Spektren *i*PrH<sub>2</sub> **64** und noch weitere Zersetzungsprodukte auf, deren Zusammensetzung nicht geklärt werden konnte.

*trans*-[Pd(*i*Pr)<sub>2</sub>(PH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] **63**

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.32 (d, 24 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 1.45 (dvt, 4 H, PH<sub>2</sub>, N = |<sup>1</sup>J<sub>PH</sub> + <sup>3</sup>J<sub>PH</sub>| = 194.7 Hz), 5.64 (sept, 4 H, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 6.39 (s, 4 H, CHCH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 23.2 (CH<sub>3</sub>), 52.3 (t, CHMe<sub>2</sub>, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 1.5 Hz), 114.9 (CHCH), 184.9 (t, NCN, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 7.1 Hz).

**<sup>31</sup>P-NMR** (202 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  = -201.2 (dvt, N = |<sup>1</sup>J<sub>PH</sub> + <sup>3</sup>J<sub>PH</sub>| = 194.7 Hz).

#### 4.5.4 Untersuchungen zur Reaktivität von $[Pt(iPr)_2]$ und $[Pd(iPr)_2]$ gegenüber Fluoraromaten

Die Resonanzen der Kohlenstoffatome fluorierter Arylreste konnten, wenn nicht angegeben, aufgrund multipler  $^{19}F$ -Kopplungen nicht detektiert werden.

##### ***trans*- $[Pt(iPr)_2(C_6F_5)F]$ 66**

In einem NMR-Rohr werden 10.0 mg (20.0  $\mu$ mol)  $[Pt(iPr)_2]$  und 3.72 mg (20.0  $\mu$ mol, 2.31  $\mu$ l) Hexafluorbenzol in 0.60 ml THF- $d_8$  gelöst. Die Reaktionslösung entfärbt sich umgehend und es fällt ein farbloser Feststoff aus. Der Eduktkomplex wird im NMR-Rohr vollständig umgesetzt, es kommt jedoch zur Bildung eines Neben- oder Zerfallsproduktes. Das *cis*-konfigurierte C-F-Aktivierungsprodukt wird nicht detektiert.

$^1H$ -NMR (500 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  = 1.24 (br, 12 H,  $CH_3$ ), 1.45 (br, 12 H,  $CH_3$ ), 5.71 (sept, 4 H,  $CHMe_2$ ,  $^3J_{HH}$  = 6.8 Hz), 7.11 (s, 4 H,  $CHCH$ ).

$^{13}C$ -NMR (126 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  = 22.2 (br,  $CH_3$ ), 23.9 (br,  $CH_3$ ), 52.0 ( $CHMe_2$ ), 116.6 ( $CHCH$ ), 171.7 (NCN).

$^{19}F$ -NMR (188 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  = -316.0 (m, 1 F, PtF), -168.0 (m, 3 F, *m*-CF, *p*-CF), -119.5 ( $m_{sat}$ , 2 F, *o*-CF,  $^3J_{PtF}$  = 529.6 Hz).

Zur Auflösung der verbreiterten Signale wurde eine Probe der Verbindung in Schritten von 10 °C von Raumtemperatur auf -50 °C abgekühlt und jeweils ein  $^1H$ -NMR-Spektrum aufgenommen.

$^1H$ -NMR (200 MHz, THF- $d_8$ , -50 °C):  $\delta$  = 1.17 (d, 12 H,  $CH_3$ ,  $^3J_{HH}$  = 6.7 Hz), 1.44 (d, 12 H,  $CH_3$ ,  $^3J_{HH}$  = 6.7 Hz), 5.66 (sept, 4 H,  $CHMe_2$ ,  $^3J_{HH}$  = 6.7 Hz), 7.29 (s, 4 H,  $CHCH$ ).

##### *Nebenprodukt:*

$^1H$ -NMR (500 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  = 1.28 (d, 12 H,  $CH_3$ ,  $^3J_{HH}$  = 6.7 Hz), 1.50 (d, 12 H,  $CH_3$ ,  $^3J_{HH}$  = 6.7 Hz), 5.97 (sept, 4 H,  $CHMe_2$ ,  $^3J_{HH}$  = 6.7 Hz), 7.12 (s, 4 H,  $CHCH$ ).

$^{13}C$ -NMR (126 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  = 22.8 (br,  $CH_3$ ), 23.7 (br,  $CH_3$ ), 51.9 ( $CHMe_2$ ), 116.9 ( $CHCH$ ), 171.6 (NCN).

$^{19}F$ -NMR (188 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  = -167.7 (m, 6 F, *m*-CF, *p*-CF), -119.0 ( $m_{sat}$ , 4 F, *o*-CF,  $^3J_{PtF}$  = 501.8 Hz).

***trans*-[Pd(*i*Pr)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)F] 67**

In einem NMR-Rohr werden 10.0 mg (24.3  $\mu$ mol) [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>] und 4.53 mg (24.3  $\mu$ mol, 2.81  $\mu$ l) Hexafluorbenzol in 0.60 ml THF-*d*<sub>8</sub> gelöst. Die Reaktionslösung färbt sich umgehend hellbraun und es fällt ein brauner Feststoff aus. Der Eduktkomplex wird im NMR-Rohr vollständig umgesetzt, es kommt jedoch zur Bildung eines Neben- oder Zerfallsproduktes. Das *cis*-konfigurierte C–F-Aktivierungsprodukt wird nicht detektiert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  = 1.37 (br, 24 H, CH<sub>3</sub>), 5.63 (sept, 4 H, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 7.12 (s, 4 H, CHCH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  = 23.3 (br, CH<sub>3</sub>), 52.7 (CHMe<sub>2</sub>), 116.9 (CHCH), 174.6 (NCN).

**<sup>19</sup>F-NMR** (188 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  = -321.4 (s, 1 F, PdF), -166.5 (m, 2 F, *m*-CF), -165.8 (m, 1 F, *p*-CF), -115.2 (m, 2 F, *o*-CF).

Zur Auflösung der verbreiterten Signale wurde ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei -50 °C aufgenommen.

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, -50 °C):  $\delta$  = 1.19 (d<sub>br</sub>, 12 H, CH<sub>3</sub>), 1.42 (d<sub>br</sub>, 12 H, CH<sub>3</sub>), 5.59 (br, 4 H, CHMe<sub>2</sub>), 7.30 (br, 4 H, CHCH).

***trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(2,3,5,6-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>H)F] 68**

In einem NMR-Rohr werden 10.0 mg (20.0  $\mu$ mol) [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>] und 3.36 mg (20.0  $\mu$ mol, 2.22  $\mu$ l) Pentafluorbenzol in 0.60 ml THF-*d*<sub>8</sub> gelöst. Die Reaktionslösung entfärbt sich umgehend und es fällt ein farbloser Feststoff aus. Der Eduktkomplex wird im NMR-Rohr vollständig umgesetzt, es kommt jedoch zur Bildung eines Neben- oder Zerfallsproduktes. Das *cis*-konfigurierte C–F-Aktivierungsprodukt wird nicht detektiert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  = 1.20 (br, 12 H, CH<sub>3</sub>), 1.45 (br, 12 H, CH<sub>3</sub>), 5.75 (sept, 4 H, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 6.54 (m, 1 H, *p*-CH<sub>Ar</sub>), 7.09 (s, 4 H, CHCH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  = 22.3 (br, CH<sub>3</sub>), 23.8 (br, CH<sub>3</sub>), 52.0 (CHMe<sub>2</sub>), 98.4 (*p*-CH<sub>Ar</sub>), 116.3 (CHCH), 172.1 (NCN).

**<sup>19</sup>F-NMR** (188 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  = -314.7 (t<sub>sat</sub>, 1 F, PtF, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 9.6 Hz, <sup>1</sup>J<sub>PtF</sub> = 69.2 Hz), -144.9 (m, 2 F, *m*-CF), -121.4 (m<sub>sat</sub>, 2 F, *o*-CF, <sup>3</sup>J<sub>PtF</sub> = 506.2 Hz).

Zur Auflösung der verbreiterten Signale wurde ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei -50 °C aufgenommen.

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz, THF- $d_8$ ,  $-50\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.15$  (d, 12 H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz), 1.43 (d, 12 H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz), 5.70 (sept<sub>br</sub>, 4 H,  $\text{CHMe}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz), 7.26 (s, 4 H,  $\text{CHCH}$ ).

### ***trans*-[Pd(*i*Pr)<sub>2</sub>(2,3,5,6-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>H)F] 69**

In einem NMR-Rohr werden 10.0 mg (24.3  $\mu\text{mol}$ ) [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>] und 4.08 mg (24.3  $\mu\text{mol}$ , 2.69  $\mu\text{l}$ ) Pentafluorbenzol in 0.60 ml THF- $d_8$  gelöst. Die Reaktionslösung färbt sich umgehend hellbraun und es fällt ein brauner Feststoff aus. Der Eduktkomplex wird im NMR-Rohr vollständig umgesetzt, es kommt jedoch zur Bildung eines Neben- oder Zerfallsproduktes. Das *cis*-konfigurierte C–F-Aktivierungsprodukt wird nicht detektiert.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta = 1.35$  (br, 24 H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz), 5.67 (sept, 4 H,  $\text{CHMe}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz), 6.57 (m, 1 H, *p*-CH<sub>Ar</sub>), 7.11 (s, 4 H,  $\text{CHCH}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta = 23.2$  (br,  $\text{CH}_3$ ), 52.6 ( $\text{CHMe}_2$ ), 99.9 (*p*-CH<sub>Ar</sub>), 116.8 ( $\text{CHCH}$ ), 175.3 (NCN).

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (188 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta = -320.0$  (m, 1 F, PdF),  $-144.2$  (m, 2 F, *m*-CF),  $-117.3$  (m, 2 F, *o*-CF).

Zur Auflösung der verbreiterten Signale wurde ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  aufgenommen.

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz, THF- $d_8$ ,  $-50\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.17$  (d, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.41 (d, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 5.61 (br, 4 H,  $\text{CHMe}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz), 7.31 (s, 4 H,  $\text{CHCH}$ ).

### **Umsetzung von [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>] mit 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol**

In einem NMR-Rohr werden 10.0 mg (20.0  $\mu\text{mol}$ ) [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>] und 3.00 mg (24.3  $\mu\text{mol}$ , 2.23  $\mu\text{l}$ ) 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol in 0.60 ml THF- $d_8$  gelöst. Das abgeschmolzene NMR-Rohr wird drei Tage auf  $65\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Neben Zersetzungsprodukten zum *trans*-konfigurierten C–F-Aktivierungsprodukt detektiert werden.

### ***trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(2,4,5-C<sub>6</sub>F<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)F] 70**

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (188 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta = -314.3$  ( $d_{\text{sat}}$ , 1 F, PtF,  $^1J_{\text{PtF}} = 190.3$  Hz,  $^4J_{\text{FF}} = 7.2$  Hz),  $-149.7$  (m, 1 F, *m*-CF),  $-149.0$  (m, 1 F, *p*-CF),  $-96.6$  (m, 1 F, *o*-CF).

Aufgrund zu geringer Konzentration und Überlagerungen mit den Zersetzungsprodukten konnte das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht sicher ausgewertet werden.



### Umsetzung von [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>] mit 1,3,5-Trifluorbenzol

In einem NMR-Rohr werden 10.0 mg (20.0 μmol) [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>] und 2.64 mg (24.3 μmol, 2.07 μl) 1,3,5-Trifluorbenzol in 0.60 ml THF-*d*<sub>8</sub> gelöst.

Das abgeschmolzene NMR-Rohr wird drei Tage auf 65 °C erhitzt. Neben Zersetzungsprodukten kann ein geringer Umsatz zu *trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(3,5-C<sub>6</sub>F<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)(F)] **12** detektiert werden.

#### *trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(3,5-C<sub>6</sub>F<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)F] **71**

<sup>19</sup>F-NMR (188 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): δ = -316.8 (s<sub>sat</sub>, 1 F, PtF, <sup>1</sup>J<sub>PtF</sub> = 303.0 Hz), -121.3 (m, 2 F, *m*-CF).

Aufgrund zu geringer Konzentration und Überlagerungen mit den Zersetzungsprodukten konnte das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nicht sicher ausgewertet werden.

### Umsetzung von [Pd(*i*Pr)<sub>2</sub>] mit 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol

In einem NMR-Rohr werden 10.0 mg (24.3 μmol) [Pd(*i*Pr)<sub>2</sub>] und 3.65 mg (24.3 μmol, 2.72 μl) 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol in 0.60 ml THF-*d*<sub>8</sub> gelöst. Zu Reaktionsbeginn bilden sich gleichzeitig *cis*-[Pd(*i*Pr)<sub>2</sub>(2,3,5,6-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>H)H] und *trans*-[Pd(*i*Pr)<sub>2</sub>(2,3,5,6-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>H)H]. Bei fortschreitender Reaktionszeit bleibt die Konzentration von *cis*-[Pd(*i*Pr)<sub>2</sub>(2,3,5,6-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>H)H] konstant niedrig, während *trans*-[Pd(*i*Pr)<sub>2</sub>(2,3,5,6-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>H)H] sich in der Mischung anreichert. Zudem fällt ein orangefarbener Feststoff aus.

#### *cis*-[Pd(*i*Pr)<sub>2</sub>(2,3,5,6-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>H)H] **72a**

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): δ = -9.33 (m, 1 H, PdH), 1.08 (d, 12 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 1.27 (d, 12 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 5.23 (sept, 2 H, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 5.27 (sept, 2 H, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 6.39 (m, 2 H, CH<sub>Ar</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (188 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): δ = -145.3 (m, 2 F, *m*-CF), -112.8 (m, 2 F, *o*-CF).

Aufgrund zu geringer Konzentration und Überlagerungen konnten im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von die Protonensignale des Rückgrates von *cis*-[Pd(*i*Pr)<sub>2</sub>(2,3,5,6-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>H)H] nicht sicher ausgewertet werden.

#### *trans*-[Pd(*i*Pr)<sub>2</sub>(2,3,5,6-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>H)H] **72b**

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): δ = -8.85 (m, 1 H, PdH), 1.32 (d, 24 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 5.44 (sept, 4 H, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz), 6.39 (m, 2 H, CH<sub>Ar</sub>), 7.07 (s, 4 H, CHCH).

<sup>19</sup>F-NMR (188 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): δ = -143.7 (m, 2 F, *m*-CF), -114.3 (m, 2 F, *o*-CF).

$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden aufgrund der zu geringen Konzentrationen der Verbindungen nicht ausgewertet.

***trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(4-(CF<sub>3</sub>)-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>)F] 73**

In einem NMR-Rohr werden 10.0 mg (20.0  $\mu\text{mol}$ ) [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>] und 2.64 mg (24.3  $\mu\text{mol}$ , 2.07  $\mu\text{l}$ ) Octafluortoluol in 0.60 ml THF-*d*<sub>8</sub> gelöst. Die Reaktionslösung entfärbt sich umgehend und es fällt ein farbloser Feststoff aus. Der Eduktkomplex wird im NMR-Rohr vollständig umgesetzt, es kommt jedoch zur Bildung eines Neben- oder Zerfallsproduktes. Das *cis*-konfigurierte C–F-Aktivierungsprodukt wird nicht detektiert.

**$^1\text{H}$ -NMR** (500 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  = 1.29 (br, 12 H, CH<sub>3</sub>), 1.45 (br, 12 H, CH<sub>3</sub>), 5.72 (sept, 4 H, CHMe<sub>2</sub>,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.7 Hz), 7.14 (s<sub>sat</sub>, 4 H, CHMe<sub>2</sub>,  $^4J_{\text{PtH}}$  = 7.6 Hz).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (126 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  = 22.2 (br, CH<sub>3</sub>), 23.9 (br, CH<sub>3</sub>), 52.2 (sat, CHMe<sub>2</sub>,  $^3J_{\text{PtC}}$  = 39.8 Hz), 116.8 (CHCH), 171.0 (m, NCN).

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (188 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  = - 312.9 (s, 1 F, PtF), -147.9 (m, 2 F, *m*-CF), -119.3 (m<sub>sat</sub>, 2 F, *o*-CF,  $^2J_{\text{PtF}}$  = 510.4 Hz), -56.4 (t, 3 F, CF<sub>3</sub>,  $^4J_{\text{FF}}$  = 21.2 Hz).

***trans*-[Pd(*i*Pr)<sub>2</sub>(4-(CF<sub>3</sub>)-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>)F] 74**

In einem NMR-Rohr werden 10.0 mg (24.3  $\mu\text{mol}$ ) [Pd(*i*Pr)<sub>2</sub>] und 17.2 mg (24.3  $\mu\text{mol}$ , 10.3  $\mu\text{l}$ ) Pentafluorpyridin in 0.60 ml THF-*d*<sub>8</sub> gelöst. Die Reaktionslösung färbt sich umgehend hellbraun und es fällt ein brauner Feststoff aus. Der Eduktkomplex wird im NMR-Rohr vollständig umgesetzt, es kommt jedoch zur Bildung eines Neben- oder Zerfallsproduktes. Das *cis*-konfigurierte C–F-Aktivierungsprodukt wird nicht detektiert.

**$^1\text{H}$ -NMR** (200 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  = 1.33 (d, 12 H, CH<sub>3</sub>,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.8 Hz), 1.42 (d, 12 H, CH<sub>3</sub>,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.8 Hz), 5.62 (sept, 4 H, CHMe<sub>2</sub>,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.8 Hz), 7.12 (s, 4 H, CHMe<sub>2</sub>).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (126 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  = 22.7 (CH<sub>3</sub>), 23.7 (br, CH<sub>3</sub>), 52.5 (CHMe<sub>2</sub>), 117.0 (CHCH), 184.4 (m, NCN).

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (188 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  = - 318.3 (s<sub>br</sub>, 1 F, PdF), -146.3 (m, 2 F, *m*-CF), -112.3 (m, 2 F, *o*-CF), -56.3 (t, 3 F, CF<sub>3</sub>,  $^4J_{\text{FF}}$  = 21.3 Hz).

***trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)F] 75**

In einem NMR-Rohr werden 10.0 mg (20.0  $\mu\text{mol}$ ) [Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>] und 3.36 mg (20.0  $\mu\text{mol}$ , 2.18  $\mu\text{l}$ ) Pentafluorpyridin in 0.60 ml THF-*d*<sub>8</sub> gelöst. Die Reaktionslösung entfärbt sich umgehend und es fällt ein farbloser Feststoff aus. Der Eduktkomplex wird im NMR-Rohr vollständig umgesetzt, es kommt jedoch zur Bildung eines Neben- oder Zerfallsproduktes. Das *cis*-konfigurierte C–F-Aktivierungsprodukt wird nicht detektiert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  = 1.35 (br, 24 H, CH<sub>3</sub>), 5.69 (sept, 4 H, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz), 7.15 (s<sub>sat</sub>, 4 H, CHCH, <sup>4</sup>J<sub>PtH</sub> = 7.5 Hz).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  = 22.2 (br, CH<sub>3</sub>), 23.9 (br, CH<sub>3</sub>), 52.2 (sat, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PtC</sub> = 35.2 Hz), 116.9 (CHCH), 170.7 (m, NCN).

**<sup>19</sup>F-NMR** (188 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  = -312.5 (s, 1 F, PtF), -126.2 (m<sub>sat</sub>, 2 F, *o*-CF, <sup>2</sup>J<sub>PtF</sub> = 457.2 Hz), -102.0 (m, 2 F, *m*-CF).

***trans*-[Pd(*i*Pr)<sub>2</sub>(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)F] 76**

In einem NMR-Rohr werden 10.0 mg (24.3  $\mu\text{mol}$ ) [Pd(*i*Pr)<sub>2</sub>] und 4.07 mg (24.3  $\mu\text{mol}$ , 2.64  $\mu\text{l}$ ) Pentafluorpyridin in 0.60 ml THF-*d*<sub>8</sub> gelöst. Die Reaktionslösung färbt sich umgehend hellbraun und es fällt ein brauner Feststoff aus. Der Eduktkomplex wird im NMR-Rohr vollständig umgesetzt, es kommt jedoch zur Bildung eines Neben- oder Zerfallsproduktes. Das *cis*-konfigurierte C–F-Aktivierungsprodukt wird nicht detektiert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  = 1.41 (br, 24 H, CH<sub>3</sub>), 5.62 (sept, 4 H, CHMe<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz), 7.16 (s<sub>sat</sub>, 4 H, CHCH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 22.6 (br, CH<sub>3</sub>), 23.6 (br, CH<sub>3</sub>), 52.2 (CHMe<sub>2</sub>), 115.9 (CHCH), 183.5 (m, NCN).

**<sup>19</sup>F-NMR** (188 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  = -319.4 (s, 1 F, PdF), -122.0 (m, 2 F, *o*-CF), -101.3 (m, 2 F, *m*-CF).

## 5. KRISTALLOGRAPHISCHER TEIL

### 5.1. Allgemeine Bemerkungen

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 Anode oder einer Drehanode mit Mo- $K_{\alpha}$ -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  $10^\circ < 2\theta < 25^\circ$ .*
  - b) *Von 500 - 1500 Reflexen im gesamten Messbereich aus mehreren Aufnahmen bei verschiedenen Drehwinkeln  $\varphi$ .*
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.<sup>[313]</sup> Lösung der Kristallstruktur mittels direkter Methoden und anschließender Differenz-Fourier-Synthese; Optimierung der Atomparameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F_0^2$  für die gesamte Matrix. Zur Lösung wurde die graphische Oberfläche SHELXLE genutzt.<sup>[314]</sup>*

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.<sup>[315]</sup> Mit dem Debye-Waller-Korrekturfaktor  $B$  ergibt sich für den temperaturabhängigen Atomfaktor  $f$ :

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

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

$\bar{u}$  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 5.1:** Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $[Pd(iPr)_2] B$ 

Summenformel	$C_{18}H_{32}N_4Pd$
Molekülmasse [ $g \cdot mol^{-1}$ ]	410.88
Temperatur [K]	168(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
$a$ [Å]	9.5147(10)
$b$ [Å]	8.7236(9)
$c$ [Å]	12.2763(13)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	96.210(2)
$\gamma$ [°]	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1012.98(18)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [ $g \cdot cm^{-3}$ ]	1.347
Absorptionskoeffizient [ $mm^{-1}$ ]	0.921
$F(000)$	428
Messbereich $\vartheta$ [°]	2.15 - 26.15
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 11,$ $-10 \leq k \leq 10,$ $-15 \leq l \leq 15$
gemessene Reflexe	18723
unabhängige Reflexe	2018
beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	1775
$R_{int}$	0.0283
zur Verfeinerung benutzt	2018
Einschränkungen	0
verfeinerte Parameter	110
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0211 / 0.0568
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für alle Daten	0.0254 / 0.0598
Restelektronendichte [ $e \cdot \text{Å}^{-3}$ ]	0.397 / -0.215
Goof	1.074

**Tabelle 5.2:** Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von *Pr\*NH<sub>2</sub> 1*

Summenformel	C <sub>33</sub> H <sub>29</sub> N
Molekülmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	439.57
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	9.6169(19)
<i>b</i> [Å]	11.378(2)
<i>c</i> [Å]	22.313(5)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	93.46(3)
$\gamma$ [°]	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1750.8(7)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.198
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.068
<i>F</i> (000)	936
Messbereich $\vartheta$ [°]	1.83 - 26.18
Indexbereich	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, 0 ≤ <i>k</i> ≤ 14, 0 ≤ <i>l</i> ≤ 27
gemessene Reflexe	4867
unabhängige Reflexe	4867
beobachtete Reflexe [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	4160
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0403
zur Verfeinerung benutzt	4867
Einschränkungen	0
verfeinerte Parameter	316
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0.0415 / 0.1007
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für alle Daten	0.0493 / 0.1062
Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.241 / -0.182
Goof	1.026



**Tabelle 5.3:** Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von *Pr\*DAB 2*

Summenformel	C <sub>68</sub> H <sub>56</sub> N <sub>2</sub>
Molekülmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	901.14
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	9.1078(9)
<i>b</i> [Å]	10.4122(11)
<i>c</i> [Å]	13.6597(12)
$\alpha$ [°]	99.687(3)
$\beta$ [°]	103.655(3)
$\gamma$ [°]	98.947(3)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1214.8(2)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	1
Röntgenographische Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.232
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.070
<i>F</i> (000)	478
Messbereich $\vartheta$ [°]	1.570 - 26.064
Indexbereich	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 16
gemessene Reflexe	7738
unabhängige Reflexe	4676
beobachtete Reflexe [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	2892
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0346
zur Verfeinerung benutzt	4676
Einschränkungen	0
verfeinerte Parameter	317
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0.0575 / 0.1203
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für alle Daten	0.1097 / 0.1404
Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.348 / -0.224
Goof	1.002

**Tabelle 5.4:** Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $[Zn(Pr^*DAB)Cl_2] \cdot 4$

Summenformel	$C_{68}H_{56}Cl_2N_2Zn \cdot CH_2Cl_2$
Molekülmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	1037.49
Temperatur [K]	168(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
$a$ [Å]	10.330(2)
$b$ [Å]	12.612(3)
$c$ [Å]	25.822(5)
$\alpha$ [°]	99.56(3)
$\beta$ [°]	95.06(3)
$\gamma$ [°]	113.23(3)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	3004.3(13)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.241
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.628
$F(000)$	1168
Messbereich $\vartheta$ [°]	2.449 – 29.144
Indexbereich	$-14 \leq h \leq 14,$ $-17 \leq k \leq 17,$ $-35 \leq l \leq 35$
gemessene Reflexe	43793
unabhängige Reflexe	14823
beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	8348
$R_{int}$	0.0555
zur Verfeinerung benutzt	14823
Einschränkungen	0
verfeinerte Parameter	688
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0540 / 0.1444
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für alle Daten	0.0906 / 0.1598
Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.600 / -0.888
Goof	0.970

**Tabelle 5.5:** Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  
*IPr\* 5*

Summenformel	$C_{69}H_{56}N_2 \cdot C_7H_8$
Molekülmasse [ $g \cdot mol^{-1}$ ]	913.22
Temperatur [K]	168(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
$a$ [Å]	12.533(3)
$b$ [Å]	15.819(4)
$c$ [Å]	15.941(3)
$\alpha$ [°]	73.78(2)
$\beta$ [°]	68.06(3)
$\gamma$ [°]	82.37(3)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2813.7(12)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [ $g \cdot cm^{-3}$ ]	1.187
Absorptionskoeffizient [ $mm^{-1}$ ]	0.068
$F(000)$	1068
Messbereich $\vartheta$ [°]	2.447 – 29.271
Indexbereich	$-17 \leq h \leq 17,$ $-21 \leq k \leq 21,$ $-21 \leq l \leq 21$
gemessene Reflexe	41247
unabhängige Reflexe	13966
beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	6506
$R_{int}$	0.0671
zur Verfeinerung benutzt	13966
Einschränkungen	0
verfeinerte Parameter	706
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0411 / 0.0837
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für alle Daten	0.1116 / 0.1027
Restelektronendichte [ $e\text{Å}^{-3}$ ]	0.199 / -0.225
Goof	0.811

**Tabelle 5.6:** Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $[Mo(NPr^*)_2Cl_2(thf)_2]$  **9**

Summenformel	$C_{74}H_{70}Cl_2MoN_2O_2$
Molekülmasse [ $g \cdot mol^{-1}$ ]	1186.16
Temperatur [K]	168(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
$a$ [Å]	13.7292(14)
$b$ [Å]	13.9473(15)
$c$ [Å]	18.648(2)
$\alpha$ [°]	72.571(2)
$\beta$ [°]	80.037(2)
$\gamma$ [°]	61.351(2)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2987.9(5)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [ $g \cdot cm^{-3}$ ]	1.318
Absorptionskoeffizient [ $mm^{-1}$ ]	0.358
$F(000)$	1240
Messbereich $\vartheta$ [°]	1.811 - 26.163
Indexbereich	$-16 \leq h \leq 16,$ $-17 \leq k \leq 17,$ $-23 \leq l \leq 23$
gemessene Reflexe	33342
unabhängige Reflexe	11876
beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	9519
$R_{int}$	0.0586
zur Verfeinerung benutzt	11876
Einschränkungen	0
verfeinerte Parameter	732
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0491 / 0.1003
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für alle Daten	0.0664 / 0.1090
Restelektronendichte [ $e\text{Å}^{-3}$ ]	0.578 / -0.423
Goof	1.089

**Tabelle 5.7:** Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $[Mo(NPr^*)_2Me_2]$  **10**

Summenformel	$C_{68}H_{60}MoN$
Molekülmasse [ $g \cdot mol^{-1}$ ]	1001.12
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
$a$ [Å]	19.836(4)
$b$ [Å]	14.319(3)
$c$ [Å]	19.257(4)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	100.56(3)
$\gamma$ [°]	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	5376.9(19)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [ $g \cdot cm^{-3}$ ]	1.237
Absorptionskoeffizient [ $mm^{-1}$ ]	0.287
$F(000)$	2096
Messbereich $\vartheta$ [°]	1.764 - 26.208
Indexbereich	$0 \leq h \leq 27,$ $-17 \leq k \leq 0,$ $-23 \leq l \leq 23$
gemessene Reflexe	10740
unabhängige Reflexe	10740
beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	8911
$R_{int}$	0.0453
zur Verfeinerung benutzt	10740
Einschränkungen	0
verfeinerte Parameter	644
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0363 / 0.0902
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für alle Daten	0.0470 / 0.0966
Restelektronendichte [ $e\text{Å}^{-3}$ ]	0.556 / -0.278
Goof	1.034

**Tabelle 5.8:** Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $[Mo(NPr^*)_2Bz_2]$  **11**

Summenformel	$C_{80}H_{68}MoN_2$
Molekülmasse [ $g \cdot mol^{-1}$ ]	1153.30
Temperatur [K]	168(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
$a$ [Å]	13.7280(12)
$b$ [Å]	14.5100(13)
$c$ [Å]	15.1513(13)
$\alpha$ [°]	86.4840(10)
$\beta$ [°]	85.7310(10)
$\gamma$ [°]	83.8490(10)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2988.0(5)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [ $g \cdot cm^{-3}$ ]	1.282
Absorptionskoeffizient [ $mm^{-1}$ ]	0.268
$F(000)$	1208
Messbereich $\vartheta$ [°]	1.414 - 26.266
Indexbereich	$-16 \leq h \leq 17,$ $-17 \leq k \leq 18,$ $0 \leq l \leq 18$
gemessene Reflexe	11996
unabhängige Reflexe	11996
beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	10242
$R_{int}$	0.0586
zur Verfeinerung benutzt	11996
Einschränkungen	0
verfeinerte Parameter	750
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0353 / 0.0843
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für alle Daten	0.0444 / 0.0894
Restelektronendichte [ $e\text{Å}^{-3}$ ]	0.453 / -0.412
Goof	1.036

**Tabelle 5.9:** Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $[Pd(Pr^*DAB)Cl_2] \mathbf{12}$

Summenformel	$C_{68}H_{56}Br_2N_2Pd \cdot 3 CH_2Cl_2$
Molekülmasse [ $g \cdot mol^{-1}$ ]	1078.53
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
$a$ [Å]	10.9790(5)
$b$ [Å]	12.3691(5)
$c$ [Å]	23.7107(11)
$\alpha$ [°]	85.8190(14)
$\beta$ [°]	79.4120(14)
$\gamma$ [°]	72.9450(12)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	3025.3(2)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [ $g \cdot cm^{-3}$ ]	1.464
Absorptionskoeffizient [ $mm^{-1}$ ]	0.706
$F(000)$	1368
Messbereich $\vartheta$ [°]	1.722 - 26.117
Indexbereich	$-13 \leq h \leq 13,$ $-15 \leq k \leq 13,$ $-29 \leq l \leq 29$
gemessene Reflexe	24944
unabhängige Reflexe	11923
beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	10113
$R_{int}$	0.0241
zur Verfeinerung benutzt	11923
Einschränkungen	0
verfeinerte Parameter	681
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0521 / 0.1293
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für alle Daten	0.0626 / 0.1377
Restelektronendichte [ $e\text{Å}^{-3}$ ]	3.391 / -1.989
Goof	1.036

**Table 5.10:** Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $[\text{Ni}(\text{Pr}^*\text{DAB})\text{Br}_2] \mathbf{13}$

Summenformel	$\text{C}_{68}\text{H}_{56}\text{Br}_2\text{N}_2\text{Ni} \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$
Molekülmasse [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	1119.71
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [ $\text{Å}$ ]	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
$a$ [ $\text{Å}$ ]	10.3641(6)
$b$ [ $\text{Å}$ ]	13.3843(8)
$c$ [ $\text{Å}$ ]	22.8480(14)
$\alpha$ [°]	89.169(2)
$\beta$ [°]	86.350(2)
$\gamma$ [°]	72.710(2)
Volumen [ $\text{Å}^3$ ]	3020.0(3)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	1.326
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	1.689
$F(000)$	1252
Messbereich $\vartheta$ [°]	1.786 - 26.083
Indexbereich	$-12 \leq h \leq 12,$ $-16 \leq k \leq 16,$ $-28 \leq l \leq 28$
gemessene Reflexe	39151
unabhängige Reflexe	11958
beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	9056
$R_{\text{int}}$	0.0365
zur Verfeinerung benutzt	11958
Einschränkungen	16
verfeinerte Parameter	728
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0367 / 0.0799
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für alle Daten	0.0591 / 0.885
Restelektronendichte [ $\text{e}\text{Å}^{-3}$ ]	1.011 / -0.651
Goof	1.015



**Tabelle 5.11:** Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $[Ag(Pr^*DAB)]BF_4$  **14**

Summenformel	$C_{68}H_{55}AgN_2 \cdot BF_4$
Molekülmasse [ $g \cdot mol^{-1}$ ]	1094.87
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
$a$ [Å]	26.327(5)
$b$ [Å]	14.510(13)
$c$ [Å]	18.311(4)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	110.91(3)
$\gamma$ [°]	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	6220(2)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [ $g \cdot cm^{-3}$ ]	1.169
Absorptionskoeffizient [ $mm^{-1}$ ]	0.375
$F(000)$	2260
Messbereich $\vartheta$ [°]	1.69 - 26.24
Indexbereich	$-31 \leq h \leq 32,$ $-17 \leq k \leq 17,$ $-22 \leq l \leq 22$
gemessene Reflexe	25027
unabhängige Reflexe	6121
beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	4969
$R_{int}$	0.0359
zur Verfeinerung benutzt	6121
Einschränkungen	0
verfeinerte Parameter	359
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0432 / 0.1253
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für alle Daten	0.0530 / 0.1317
Restelektronendichte [ $e \cdot \text{Å}^{-3}$ ]	0.515 / -0.435
Goof	1.083

**Tabelle 5.12:** Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $[Ru(Pr^*DAB)Cp^*Cl] 15$

Summenformel	$C_{78}H_{71}ClN_2Ru$
Molekülmasse [ $g \cdot mol^{-1}$ ]	1172.89
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$I4_1$
$a$ [Å]	31.3134(13)
$b$ [Å]	31.3134(13)
$c$ [Å]	12.9728(6)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	90
$\gamma$ [°]	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	12720.2(10)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	8
Röntgenographische Dichte [ $g \cdot cm^{-3}$ ]	1.225
Absorptionskoeffizient [ $mm^{-1}$ ]	0.333
$F(000)$	4912
Messbereich $\vartheta$ [°]	1.30 - 26.05
Indexbereich	$-38 \leq h \leq 38,$ $-38 \leq k \leq 30,$ $-14 \leq l \leq 15$
gemessene Reflexe	36844
unabhängige Reflexe	12101
beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	10012
$R_{int}$	0.0585
zur Verfeinerung benutzt	12101
Einschränkungen	1
verfeinerte Parameter	747
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0476 / 0.0909
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für alle Daten	0.0635 / 0.0953
Restelektronendichte [ $e\text{Å}^{-3}$ ]	0.517 / -0.453
Goof	1.031

**Tabelle 5.13:** Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $[Mg(Pr^*DAB)(thf)_2] \mathbf{16}$ 

Summenformel	2 C <sub>76</sub> H <sub>72</sub> MgN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> · 6 C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
Molekülmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	1069.73
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	12.4250(9)
<i>b</i> [Å]	24.2167(19)
<i>c</i> [Å]	25.221(2)
$\alpha$ [°]	80.610(3)
$\beta$ [°]	81.690(3)
$\gamma$ [°]	75.450(3)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	7204.3(10)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	8
Röntgenographische Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.202
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.078
<i>F</i> (000)	2784
Messbereich $\vartheta$ [°]	1.65 - 26.02
Indexbereich	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -29 ≤ <i>k</i> ≤ 29, -0 ≤ <i>l</i> ≤ 31
gemessene Reflexe	28259
unabhängige Reflexe	28259
beobachtete Reflexe [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	13737
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0623
zur Verfeinerung benutzt	28289
Einschränkungen	0
verfeinerte Parameter	1787
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0.1121 / 0.2205
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für alle Daten	0.2160 / 0.2539
Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.400 / -0.619
Goof	1.025

**Tabelle 5.14:** Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $[Si(Pr^*DAB)Cl_2]$  **17**

Summenformel	$C_{68}H_{56}Cl_2N_2Si$
Molekülmasse [ $g \cdot mol^{-1}$ ]	1000.14
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
$a$ [Å]	30.854(15)
$b$ [Å]	17.677(9)
$c$ [Å]	24.342(12)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	108.569(16)
$\gamma$ [°]	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	12585(11)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	8
Röntgenographische Dichte [ $g \cdot cm^{-3}$ ]	1.056
Absorptionskoeffizient [ $mm^{-1}$ ]	0.160
$F(000)$	4208
Messbereich $\vartheta$ [°]	1.346 - 26.149
Indexbereich	$-37 \leq h \leq 37,$ $-21 \leq k \leq 21,$ $-30 \leq l \leq 30$
gemessene Reflexe	81260
unabhängige Reflexe	12379
beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	9461
$R_{int}$	0.0506
zur Verfeinerung benutzt	12379
Einschränkungen	0
verfeinerte Parameter	660
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0577 / 0.1422
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für alle Daten	0.0773 / 0.1513
Restelektronendichte [ $e\text{Å}^{-3}$ ]	0.879 / -0.656
Goof	1.040

**Tabelle 5.15:** Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $[(Pr^*DAB)(SiCl_3)_2]$  **17a**

Summenformel	$C_{68}H_{56}Cl_6N_2Si_2 \cdot C_6H_{14}$
Molekülmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	1170.08
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
$a$ [Å]	11.303(3)
$b$ [Å]	12.902(3)
$c$ [Å]	13.246(3)
$\alpha$ [°]	71.043(3)
$\beta$ [°]	71.657(4)
$\gamma$ [°]	64.843(3)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1618.2(7)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	1
Röntgenographische Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.287
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.347
$F(000)$	656
Messbereich $\vartheta$ [°]	1.789 - 26.211
Indexbereich	-13 ≤ $h$ ≤ 14, -14 ≤ $k$ ≤ 13, -16 ≤ $l$ ≤ 9
gemessene Reflexe	7053
unabhängige Reflexe	5785
beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	4703
$R_{int}$	0.0211
zur Verfeinerung benutzt	5785
Einschränkungen	0
verfeinerte Parameter	381
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0624 / 0.1306
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für alle Daten	0.0790 / 0.1440
Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.594 / -0.536
Goof	1.108

**Table 5.16:** Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von [Si(Pr\*DAB)ClH] 19

Summenformel	C <sub>68</sub> H <sub>57</sub> ClN <sub>2</sub> Si · 2 C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
Molekülmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	965.68
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Cmc2 <sub>1</sub>
<i>a</i> [Å]	59.177(6)
<i>b</i> [Å]	16.7773(16)
<i>c</i> [Å]	15.9985(15)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	90
$\gamma$ [°]	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	15884(3)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	8
Röntgenographische Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	0.937
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.100
<i>F</i> (000)	4744
Messbereich $\vartheta$ [°]	1.792 - 26.087
Indexbereich	-69 ≤ <i>h</i> ≤ 72, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
gemessene Reflexe	45726
unabhängige Reflexe	15495
beobachtete Reflexe [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	12328
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0593
zur Verfeinerung benutzt	15495
Einschränkungen	1
verfeinerte Parameter	730
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0.0725 / 0.1751
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für alle Daten	0.0888 / 0.1863
Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.759 / -0.479
Goof	1.030

**Tabelle 5.17:** Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  
 $[(Pr^*DAB)(PCl_2)_2] 20a$

Summenformel	$C_{68}H_{56}Cl_4N_2P_2$
Molekülmasse [ $g \cdot mol^{-1}$ ]	1104.89
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
$a$ [Å]	10.759(2)
$b$ [Å]	11.329(2)
$c$ [Å]	13.082(3)
$\alpha$ [°]	98.559(6)
$\beta$ [°]	103.200(6)
$\gamma$ [°]	108.957(6)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1424.5(5)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	1
Röntgenographische Dichte [ $g \cdot cm^{-3}$ ]	1.288
Absorptionskoeffizient [ $mm^{-1}$ ]	0.308
$F(000)$	576
Messbereich $\vartheta$ [°]	1.65 - 26.10
Indexbereich	$-13 \leq h \leq 13,$ $-13 \leq k \leq 13,$ $-16 \leq l \leq 16$
gemessene Reflexe	18897
unabhängige Reflexe	5636
beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	4831
$R_{int}$	0.0386
zur Verfeinerung benutzt	5636
Einschränkungen	0
verfeinerte Parameter	344
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0335 / 0.0826
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für alle Daten	0.0407 / 0.0874
Restelektronendichte [ $e\text{Å}^{-3}$ ]	0.284 / -0.275
Goof	1.036

**Tabelle 5.18:** Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von *[P(Pr\*DAB)Ph] 21*

Summenformel	C <sub>74</sub> H <sub>61</sub> ClN <sub>2</sub> P
Molekülmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	1009.21
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca
<i>a</i> [Å]	17.807(2)
<i>b</i> [Å]	24.980(3)
<i>c</i> [Å]	26.001(3)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	90
$\gamma$ [°]	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	11566(2)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	8
Röntgenographische Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.159
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.093
<i>F</i> (000)	4272
Messbereich $\vartheta$ [°]	1.566 - 26.132
Indexbereich	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 22, -30 ≤ <i>k</i> ≤ 30, -32 ≤ <i>l</i> ≤ 32
gemessene Reflexe	129701
unabhängige Reflexe	11434
beobachtete Reflexe [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	7759
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0738
zur Verfeinerung benutzt	11434
Einschränkungen	0
verfeinerte Parameter	696
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0.0941 / 0.2583
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für alle Daten	0.1349 / 0.3010
Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	2.031 / -0.882
Goof	1.030



**Tabelle 5.19:** Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $[Pd(IPr^*)(dba)] \mathbf{22}$ 

Summenformel	$C_{86}H_{70}N_2OPd \cdot C_7H_8$
Molekülmasse [ $g \cdot mol^{-1}$ ]	1253.83
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
$a$ [Å]	13.594(3)
$b$ [Å]	23.319(5)
$c$ [Å]	22.484(5)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	98.14(3)
$\gamma$ [°]	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	7056(2)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [ $g \cdot cm^{-3}$ ]	1.267
Absorptionskoeffizient [ $mm^{-1}$ ]	0.315
$F(000)$	2816
Messbereich $\vartheta$ [°]	1.75 - 26.20
Indexbereich	$-16 \leq h \leq 16,$ $-28 \leq k \leq 28,$ $-27 \leq l \leq 27$
gemessene Reflexe	70401
unabhängige Reflexe	13919
beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	10534
$R_{int}$	0.0650
zur Verfeinerung benutzt	13919
Einschränkungen	0
verfeinerte Parameter	877
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0742 / 0.1853
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für alle Daten	0.0988 / 0.2047
Restelektronendichte [ $e\text{Å}^{-3}$ ]	1.943 / -1.163
Goof	1.077

**Tabelle 5.20:** Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  
 $[Ni(IPr^*)(\eta^2-H_2CCHPh)]$  **23**

Summenformel	C <sub>85</sub> H <sub>72</sub> N <sub>2</sub> Ni
Molekülmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	1180.16
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
<i>a</i> [Å]	17.29(2)
<i>b</i> [Å]	20.27(3)
<i>c</i> [Å]	19.37(3)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	96.28(4)
$\gamma$ [°]	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	6748(16)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.162
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.334
<i>F</i> (000)	2496
Messbereich $\vartheta$ [°]	1.80 - 26.64
Indexbereich	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 21, -25 ≤ <i>k</i> ≤ 25, -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24
gemessene Reflexe	40742
unabhängige Reflexe	7086
beobachtete Reflexe [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	5457
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0690
zur Verfeinerung benutzt	7086
Einschränkungen	0
verfeinerte Parameter	399
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0.0831 / 0.1737
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für alle Daten	0.1046 / 0.1818
Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.689 / -0.505
Goof	1.045

**Tabelle 5.21:** Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  
 $[Pt(iPr)_3H]((SiMe_2O)_3OH)$  **26**

Summenformel	$C_{27}H_{49}N_6Pt \cdot C_6H_{19}O_4Si_3 \cdot 0.5 H_2O$
Molekülmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	892.28
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
$a$ [Å]	9.4106(9)
$b$ [Å]	13.6511(13)
$c$ [Å]	17.6834(19)
$\alpha$ [°]	104.246(3)
$\beta$ [°]	92.258(3)
$\gamma$ [°]	92.638(3)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2196.5(4)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.363
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	3.316
$F(000)$	930
Messbereich $\vartheta$ [°]	2.169 - 26.090
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 10,$ $-16 \leq k \leq 15,$ $-21 \leq l \leq 21$
gemessene Reflexe	17125
unabhängige Reflexe	8367
beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	6835
$R_{int}$	0.0508
zur Verfeinerung benutzt	8367
Einschränkungen	5
verfeinerte Parameter	468
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0440 / 0.0844
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für alle Daten	0.0632 / 0.0906
Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	1.238 / -1.735
Goof	1.014

**Tabelle 5.22:** Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $[Pt(iPr)_2(iPr-Im)H] 28$

Summenformel	$C_{24}H_{42}N_6Pt$
Molekülmasse [ $g \cdot mol^{-1}$ ]	609.73
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
$a$ [Å]	10.048(2)
$b$ [Å]	15.062(3)
$c$ [Å]	18.621(6)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	107.87(3)
$\gamma$ [°]	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2682.2(12)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [ $g \cdot cm^{-3}$ ]	1.510
Absorptionskoeffizient [ $mm^{-1}$ ]	5.252
$F(000)$	1224
Messbereich $\vartheta$ [°]	1.774 - 26.092
Indexbereich	$-12 \leq h \leq 12,$ $-18 \leq k \leq 18,$ $-23 \leq l \leq 23$
gemessene Reflexe	28494
unabhängige Reflexe	5328
beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	4750
$R_{int}$	0.0413
zur Verfeinerung benutzt	5328
Einschränkungen	0
verfeinerte Parameter	294
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0200 / 0.0473
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für alle Daten	0.0239 / 0.0484
Restelektronendichte [ $e\text{Å}^{-3}$ ]	0.758 / -0.538
Goof	1.050

**Tabelle 5.23:** Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  
 $[Pt(i^iPr)(PPh_3)(\eta^2-C_2H_4)]$  **29**

Summenformel	C <sub>29</sub> H <sub>35</sub> N <sub>2</sub> Pt
Molekülmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	637.65
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	9.863(2)
<i>b</i> [Å]	14.948(3)
<i>c</i> [Å]	17.860(4)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	92.716(8)
$\gamma$ [°]	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2630.4(10)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.610
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	5.414
<i>F</i> (000)	1264
Messbereich $\vartheta$ [°]	1.78 - 26.22
Indexbereich	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
gemessene Reflexe	32199
unabhängige Reflexe	5215
beobachtete Reflexe [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	4110
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.1069
zur Verfeinerung benutzt	5215
Einschränkungen	0
verfeinerte Parameter	302
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0.0316 / 0.0842
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für alle Daten	0.0485 / 0.1030
Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.839 / -1.231
Goof	1.051

**Tabelle 5.24:** Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $[\text{Pt}(\text{iPr})_3\text{Cl}]\text{Cl}$  **30**

Summenformel	$\text{C}_{27}\text{H}_{48}\text{ClN}_6\text{Pt} \cdot \text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$
Molekülmasse [ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]	723.68
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
$a$ [Å]	9.552(2)
$b$ [Å]	12.739(3)
$c$ [Å]	14.817(3)
$\alpha$ [°]	81.240(3)
$\beta$ [°]	83.001(3)
$\gamma$ [°]	80.936(3)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1750.8(7)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ]	1.532
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	4.339
$F(000)$	812
Messbereich $\vartheta$ [°]	2.00 - 26.38
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 11,$ $-15 \leq k \leq 15,$ $-18 \leq l \leq 18$
gemessene Reflexe	18011
unabhängige Reflexe	7003
beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	6346
$R_{\text{int}}$	0.0534
zur Verfeinerung benutzt	7003
Einschränkungen	0
verfeinerte Parameter	364
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0514 / 0.1124
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für alle Daten	0.0587 / 0.1161
Restelektronendichte [ $\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$ ]	2.305 / -2.671
Goof	1.053

**Tabelle 5.25:** Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von *cis*-[Pt(<sup>11</sup>Pr)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] **31a**

Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Pt
Molekülmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	570.46
Temperatur [K]	168(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
<i>a</i> [Å]	8.6775(8)
<i>b</i> [Å]	13.0430(12)
<i>c</i> [Å]	18.9916(18)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	90
$\gamma$ [°]	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2149.5(3)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.763
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	6.785
<i>F</i> (000)	1120
Messbereich $\vartheta$ [°]	1.894 - 26.198
Indexbereich	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
gemessene Reflexe	48275
unabhängige Reflexe	4304
beobachtete Reflexe [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	4260
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0386
zur Verfeinerung benutzt	4304
Einschränkungen	0
verfeinerte Parameter	234
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0.0134 / 0.0325
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für alle Daten	0.0137 / 0.0326
Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	1.081 / -0.795
Goof	1.095

**Tabelle 5.26:** Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von *trans*-[Pt(<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] **31b**

Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Pt
Molekülmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	570.46
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	13.6662(9)
<i>b</i> [Å]	10.3621(7)
<i>c</i> [Å]	15.8183(11)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	103.305(2)
$\gamma$ [°]	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2179.9(3)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.738
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	6.690
<i>F</i> (000)	1120
Messbereich $\vartheta$ [°]	1.531 - 26.075
Indexbereich	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
gemessene Reflexe	22900
unabhängige Reflexe	4293
beobachtete Reflexe [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	2736
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0354
zur Verfeinerung benutzt	4293
Einschränkungen	0
verfeinerte Parameter	237
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0.0193 / 0.0368
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für alle Daten	0.0137 / 0.0439
Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.483 / -0.518
GooF	1.010



**Tabelle 5.27:** Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $[Pd(i^iPr)_3Cl]Cl$  **32**

Summenformel	$C_{27}H_{48}ClN_6Pd \cdot Cl \cdot CH_2Cl_2$
Molekülmasse [ $g \cdot mol^{-1}$ ]	634.01
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
$a$ [Å]	9.5437(6)
$b$ [Å]	19.9675(16)
$c$ [Å]	14.7569(10)
$\alpha$ [°]	81.229(2)
$\beta$ [°]	83.044(2)
$\gamma$ [°]	81.137(2)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1731.26(19)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [ $g \cdot cm^{-3}$ ]	1.379
Absorptionskoeffizient [ $mm^{-1}$ ]	0.871
$F(000)$	748
Messbereich $\vartheta$ [°]	2.464 - 26.113
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 11,$ $-15 \leq k \leq 15,$ $-18 \leq l \leq 18$
gemessene Reflexe	16737
unabhängige Reflexe	6825
beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	5808
$R_{int}$	0.0348
zur Verfeinerung benutzt	6825
Einschränkungen	0
verfeinerte Parameter	364
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0340 / 0.0732
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für alle Daten	0.0444 / 0.0777
Restelektronendichte [ $e\text{Å}^{-3}$ ]	0.540 / -0.658
Goof	1.042

**Tabelle 5.28:** Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von *trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>Br(CF<sub>3</sub>)] **44**

Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> BrF <sub>3</sub> N <sub>4</sub> Pt · C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
Molekülmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	648.48
Temperatur [K]	168(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/m
<i>a</i> [Å]	11.1228(12)
<i>b</i> [Å]	13.8925(15)
<i>c</i> [Å]	9.2607(10)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	98.8280(10)
$\gamma$ [°]	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1414.0(3)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.714
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	6.840
<i>F</i> (000)	713
Messbereich $\vartheta$ [°]	2.23 - 26.17
Indexbereich	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -11 ≤ <i>l</i> ≤ 11
gemessene Reflexe	15923
unabhängige Reflexe	1479
beobachtete Reflexe [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	1479
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0247
zur Verfeinerung benutzt	1479
Einschränkungen	0
verfeinerte Parameter	103
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0.0117 / 0.0300
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für alle Daten	0.0117 / 0.0300
Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.482 / -0.329
Goof	1.077

**Table 5.29:** Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von *trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>] **45**

Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> I <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Pt C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
Molekülmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	753.37
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/m
<i>a</i> [Å]	11.305(2)
<i>b</i> [Å]	14.116(3)
<i>c</i> [Å]	9.256(2)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	100.854(6)
$\gamma$ [°]	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1450.7(5)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.904
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	6.981
<i>F</i> (000)	788
Messbereich $\vartheta$ [°]	2.24 - 26.20
Indexbereich	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -11 ≤ <i>l</i> ≤ 11
gemessene Reflexe	6965
unabhängige Reflexe	1509
beobachtete Reflexe [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	1375
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0473
zur Verfeinerung benutzt	1509
Einschränkungen	0
verfeinerte Parameter	81
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0339 / 0.0851
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für alle Daten	0.0392 / 0.0874
Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	1.346 / -1.950
Goof	1.135

**Tabelle 5.30:** Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von *trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(PPhH)<sub>2</sub>] **56**

Summenformel	C <sub>30</sub> H <sub>44</sub> N <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Pt
Molekülmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	717.72
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	12.2296(5)
<i>b</i> [Å]	15.8407(6)
<i>c</i> [Å]	16.7880(7)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	105.2890(10)
$\gamma$ [°]	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	3137.2(2)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.520
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	4.599
<i>F</i> (000)	1440
Messbereich $\vartheta$ [°]	1.73 - 26.12
Indexbereich	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
gemessene Reflexe	40829
unabhängige Reflexe	6225
beobachtete Reflexe [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	5591
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0381
zur Verfeinerung benutzt	6225
Einschränkungen	0
verfeinerte Parameter	350
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0.0185 / 0.0392
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für alle Daten	0.0226 / 0.0407
Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.866 / -0.383
GooF	1.033

**Tabelle 5.31:** Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von *trans*- $[Pd(iPr)_2(PPh_2)_2]$  **61**

Summenformel	2 C <sub>42</sub> H <sub>54</sub> N <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Pd
Molekülmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	783.23
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	10.0794(8)
<i>b</i> [Å]	19.9675(16)
<i>c</i> [Å]	20.1381(17)
$\alpha$ [°]	104.744(3)
$\beta$ [°]	93.364(3)
$\gamma$ [°]	90.301(3)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	3911.9(6)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.330
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.591
<i>F</i> (000)	1640
Messbereich $\vartheta$ [°]	1.666 - 26.090
Indexbereich	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -24 ≤ <i>k</i> ≤ 24, -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24
gemessene Reflexe	46869
unabhängige Reflexe	15427
beobachtete Reflexe [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	11411
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0571
zur Verfeinerung benutzt	15427
Einschränkungen	0
verfeinerte Parameter	915
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0.0392 / 0.0684
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für alle Daten	0.0660 / 0.0760
Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.450 / -0.707
GooF	1.025

**Tabelle 5.32:** Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von *trans*- $[Pd(i^iPr)_2(PPhH)_2]$  **62**

Summenformel	$C_{30}H_{44}N_4P_2Pd \cdot 2 C_6D_6$
Molekülmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	629.08
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
$a$ [Å]	12.0728(19)
$b$ [Å]	15.763(3)
$c$ [Å]	11.9367(18)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	117.766(5)
$\gamma$ [°]	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2010.1(6)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.297
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.575
$F(000)$	824
Messbereich $\vartheta$ [°]	1.91 - 26.21
Indexbereich	$-14 \leq h \leq 14,$ $-19 \leq k \leq 19,$ $-14 \leq l \leq 14$
gemessene Reflexe	20791
unabhängige Reflexe	4020
beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	2894
$R_{int}$	0.0917
zur Verfeinerung benutzt	4020
Einschränkungen	0
verfeinerte Parameter	231
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0336 / 0.0680
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für alle Daten	0.0615 / 0.0767
Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.641 / -0.583
Goof	0.974

**Tabelle 5.33:** Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von *trans*-  
[Pd(<sup>1</sup>Pr)<sub>2</sub>(PH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] 63

Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Pd · C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
Molekülmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	476.88
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/m
<i>a</i> [Å]	11.1891(18)
<i>b</i> [Å]	13.626(2)
<i>c</i> [Å]	9.3589(15)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	99.841(4)
$\gamma$ [°]	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1405.9(4)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.311
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.791
<i>F</i> (000)	580
Messbereich $\vartheta$ [°]	2.21 - 26.39
Indexbereich	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -11 ≤ <i>l</i> ≤ 11
gemessene Reflexe	8508
unabhängige Reflexe	1474
beobachtete Reflexe [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	1452
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0540
zur Verfeinerung benutzt	1474
Einschränkungen	0
verfeinerte Parameter	85
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0.0327 / 0.0830
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für alle Daten	0.0332 / 0.0834
Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.1415 / -1.171
Goof	1.047

**Tabelle 5.34:** Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von  $[Pd(PPh_2H)_4]$  **65**

Summenformel	$C_{48}H_{44}P_4Pd$
Molekülmasse [ $g \cdot mol^{-1}$ ]	851.11
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$I4_1/a$
$a$ [Å]	18.8169(10)
$b$ [Å]	18.8169(10)
$c$ [Å]	11.5759(7)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	90
$\gamma$ [°]	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	4098.7(4)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [ $g \cdot cm^{-3}$ ]	1.379
Absorptionskoeffizient [ $mm^{-1}$ ]	0.642
$F(000)$	1752
Messbereich $\vartheta$ [°]	2.99 - 26.05
Indexbereich	$-23 \leq h \leq 23,$ $-23 \leq k \leq 23,$ $-14 \leq l \leq 4$
gemessene Reflexe	8673
unabhängige Reflexe	2021
beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	1761
$R_{int}$	0.0332
zur Verfeinerung benutzt	2021
Einschränkungen	0
verfeinerte Parameter	124
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0286 / 0.0657
Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für alle Daten	0.0358 / 0.0685
Restelektronendichte [ $e\text{Å}^{-3}$ ]	0.383 / -0.775
Goof	1.059



**Tabelle 5.35:** Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von *trans*-[Pt(<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(*m*-Tol)] **66a**

Summenformel	C <sub>31</sub> H <sub>39</sub> F <sub>5</sub> N <sub>4</sub> Pt
Molekülmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	757.75
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	19.0231(11)
<i>b</i> [Å]	9.7399(6)
<i>c</i> [Å]	19.5313(11)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	109.4450(15)
$\gamma$ [°]	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	3412.4(3)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.475
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	4.163
<i>F</i> (000)	1504
Messbereich $\vartheta$ [°]	2.123 - 26.125
Indexbereich	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 23, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24
gemessene Reflexe	34589
unabhängige Reflexe	6748
beobachtete Reflexe [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	6298
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0265
zur Verfeinerung benutzt	6748
Einschränkungen	0
verfeinerte Parameter	379
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0.0273 / 0.0616
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für alle Daten	0.0301 / 0.0624
Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	1.498 / -1.398
Goof	1.199

**Tabelle 5.36:** Kristallographische Daten zur Einkristallstrukturanalyse von *trans*-[Pt(<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>(4-(CF<sub>3</sub>)-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>)F] **73**

Summenformel	C <sub>25</sub> H <sub>32</sub> F <sub>8</sub> N <sub>4</sub> Pt
Molekülmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	735.63
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	9.5113(8)
<i>b</i> [Å]	10.1768(9)
<i>c</i> [Å]	28.5024(19)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	101.606(3)
$\gamma$ [°]	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2702.5(4)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.873
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	5.430
<i>F</i> (000)	1486
Messbereich $\vartheta$ [°]	2.130 - 26.098
Indexbereich	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -35 ≤ <i>l</i> ≤ 35
gemessene Reflexe	47412
unabhängige Reflexe	5368
beobachtete Reflexe [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	4940
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.1057
zur Verfeinerung benutzt	5368
Einschränkungen	0
verfeinerte Parameter	351
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0.0265 / 0.0638
Gütefaktoren <i>R</i> 1 und <i>wR</i> 2 für alle Daten	0.0291 / 0.0650
Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	1.612 / -2.636
Goof	1.027

## 6. INFORMATIONEN ZU DEN QUANTENMECHANISCHEN BERECHNUNGEN

### 6.1. Allgemeine Angaben

Alle theoretischen Untersuchungen wurden mit der DFT Implementierung des Programmpaketes TURBOMOLE (Version 6.5, 2013) durchgeführt.<sup>[316]</sup> Für die DFT-Berechnungen wurde die Funktionale BP86<sup>[317]</sup> und B3LYP,<sup>[318]</sup> SV(P) und TZVPP Basissätze sowie die RI-J-Näherung verwendet.<sup>[319]</sup> Zur Berechnung der Schwingungsfrequenzen sowie zur Überprüfung, ob die optimierten Strukturen ein Minimum auf der Energiehyperfläche darstellen, wurden Frequenzrechnungen mit dem Programm AOFORCE und der RI-J-Näherung angefertigt.

## 6.2. Tabellarische Übersicht berechneter Energien

<i>BDE I<sup>i</sup>Pr [kJ·mol<sup>-1</sup>]</i>	<i>Ni</i>	<i>Pd</i>	<i>Pt</i>
<b>def2-SV(P)/BP86</b>			
<i>[M(I<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>] (D<sub>2d</sub>)</i>	269.0	205.1	240.6
<i>[M(I<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>] (D<sub>2h</sub>)</i>	261.8	200.6	236.5
<i>[M(I<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>] (frei)</i>	276.3	204.0	239.6
<i>[M(I<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>] (frei)</i>	124.3	20.0	4.1
<b>def2-TZVPP/BP86</b>			
<i>[M(I<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>] (D<sub>2d</sub>)</i>	222.7	198.7	243.1
<i>[M(I<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>] (D<sub>2h</sub>)</i>	213.2	194.2	238.7
<i>[M(I<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>] (frei)</i>	221.6	197.9	242.3
<i>[M(I<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>] (frei)</i>	-55.3	4.4	13.1
<i>Bildungsenergien</i>	<i>{Ni(I<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>}</i>	<i>[Pd(I<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>]</i>	<i>[Pt(I<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>]</i>
<b>Olefine</b>			
<b>def2-SV(P)/BP86</b>			
<i>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></i>	-121.0	-22.0	-7.2
<i>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub></i>	-162.3	-44.6	-31.7
<i>PhCCPh</i>	-160.1	-37.8	-25.7
<i>MeCCMe</i>	-127.6	-8.9	2.0
<i>H<sub>2</sub>CCCHMe</i>	–	–	-15.8
<i>H<sub>2</sub>CCCHMe</i>	–	–	-8.1
<b>def2-TZVPP/BP86</b>			
<i>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></i>	-66.4	-8.3	-2.8
<i>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub></i>	-102.5	-26.1	-26.8
<i>PhCCPh</i>	-94.2	-21.3	-23.0
<i>MeCCMe</i>	-66.2	6.7	4.2
<i>H<sub>2</sub>CCCHMe</i>	–	–	-14.0
<i>H<sub>2</sub>CCCHMe</i>	–	–	-4.5

Bildungsenergien	{Ni( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> }	[Pd( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> ]	[Pt( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> ]
<b>Sonstige Substrate</b>			
<b>def2-SV(P)/BP86</b>			
Cl <sub>2</sub> ( <i>cis</i> )	–	–	-343.3
Cl <sub>2</sub> ( <i>trans</i> )	–	–	-358.9
H <sub>2</sub> ( <i>cis</i> )	-24.6	27.4	5.1
H <sub>2</sub> ( <i>trans</i> )	-37.7	9.6	-15.7
2 CO	-302.8	-120.1	-89.3
PhC(O)Me ( <i>cis</i> )	-30.9	–	23.0
PhC(O)Me ( <i>trans</i> )	-47.6	–	-5.5
PhC( <u>Q</u> )Me	-119.2	–	36.4
PH <sub>3</sub> ( <i>cis</i> )	-79.3	-17.2	-30.6
PH <sub>3</sub> ( <i>trans</i> )	-97.7	-43.1	-60.4
<b>def2-TZVPP/BP86</b>			
Cl <sub>2</sub> ( <i>cis</i> )	–	–	-316.0
Cl <sub>2</sub> ( <i>trans</i> )	–	–	-334.1
2 CO	-228.5	-97.0	-87.1
H <sub>2</sub> ( <i>cis</i> )	8.6	36.7	2.5
H <sub>2</sub> ( <i>trans</i> )	-6.0	19.1	-20.7
PhC(O)Me ( <i>cis</i> )	25.2	–	23.0
PhC(O)Me ( <i>trans</i> )	3.8	–	-1.0
PhC( <u>Q</u> )Me	-57.1	–	40.7
PH <sub>3</sub> ( <i>cis</i> )	-39.8	-6.3	-31.1
PH <sub>3</sub> ( <i>trans</i> )	-60.0	-30.4	-61.8

Bildungsenergien	{Ni( <sup>i</sup> Pr) <sub>2</sub> }	[Pd( <sup>i</sup> Pr) <sub>2</sub> ]	[Pt( <sup>i</sup> Pr) <sub>2</sub> ]
<b>Fluoraromaten</b>			
<b>def2-SV(P)/BP86</b>			
C <sub>6</sub> F <sub>6</sub> (cis)	-211.9	-114.8	-125.5
C <sub>6</sub> F <sub>6</sub> (trans)	-252.2	-154.7	-162.8
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> H (C–F, cis)	-205.4	-108.1	-118.9
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> H (C–F, trans)	-247.3	-150.4	-158.1
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> H (C–H, cis)	-77.4	-2.7	-21.3
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> H (C–H, trans)	-100.3	-30.2	-50.6
C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> H <sub>2</sub> (C–F, cis)	-169.5	-72.1	-85.3
C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> H <sub>2</sub> (C–F, trans)	-202.9	-103.3	-114.1
C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> H <sub>2</sub> (C–H, cis)	-73.3	0.7	-17.7
C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> H <sub>2</sub> (C–H, trans)	-97.2	-26.5	-47.5
C <sub>6</sub> F <sub>3</sub> H <sub>2</sub> (C–F, cis)	-134.8	-35.0	-47.4
C <sub>6</sub> F <sub>3</sub> H <sub>3</sub> (C–F, trans)	-166.9	-71.2	-84.5
C <sub>6</sub> F <sub>3</sub> H <sub>3</sub> (C–H, cis)	-58.0	15.4	-4.5
C <sub>6</sub> F <sub>3</sub> H <sub>3</sub> (C–H, trans)	-81.4	-11.7	-33.4
<b>def2-TZVPP/BP86</b>			
C <sub>6</sub> F <sub>6</sub> (cis)	-145.7	-97.6	-125.3
C <sub>6</sub> F <sub>6</sub> (trans)	-183.1	-137.0	-157.3
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> H (C–F, cis)	-137.8	-89.5	-117.3
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> H (C–F, trans)	-176.9	-131.3	-151.4
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> H (C–H, cis)	-16.3	17.1	-13.9
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> H (C–H, trans)	-39.1	-9.4	-42.2
C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> H <sub>2</sub> (C–F, cis)	-105.9	-58.1	-87.0
C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> H <sub>2</sub> (C–F, trans)	-138.6	-89.6	-111.4
C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> H <sub>2</sub> (C–H, cis)	-13.0	20.8	-10.0
C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> H <sub>2</sub> (C–H, trans)	-35.9	-5.6	-39.0
C <sub>6</sub> F <sub>3</sub> H <sub>2</sub> (C–F, cis)	-76.2	-26.4	-51.9
C <sub>6</sub> F <sub>3</sub> H <sub>3</sub> (C–F, trans)	-109.2	-62.9	-87.4
C <sub>6</sub> F <sub>3</sub> H <sub>3</sub> (C–H, cis)	3.0	37.0	4.8
C <sub>6</sub> F <sub>3</sub> H <sub>3</sub> (C–H, trans)	-19.4	10.7	-23.4

### 6.3. Thermodynamische Abschätzungen

Die thermodynamischen Abschätzungen wurden mit dem Modul FREEH des Programmpaketes TURBOMOLE durchgeführt. Als Standardbedingungen wurden hierfür  $T = 298.15$  K und  $P = 0.100$  MPa verwendet. In der Tabelle sind die Energie ( $\Delta E$ , [ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]), die Enthalpie ( $\Delta H$ , [ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]), die Entropie ( $\Delta S$ , [ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ]) sowie die freie Enthalpie ( $\Delta G$ , [ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]), jeweils als Korrektursumme für die erhaltenen Nullpunktsenergien der entsprechenden Verbindungen angegeben.

Energie [ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	$\Delta E$	$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$
$[\text{Ni}(\text{i}^i\text{Pr})_2]$	1288.88	1291.36	0.81154	1049.40
$[\text{Pd}(\text{i}^i\text{Pr})_2]$	1290.47	1292.95	0.81236	1050.74
$[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2]$	1291.22	1293.69	0.80715	1053.04
$\text{i}^i\text{Pr}$	637.29	639.77	0.46674	500.61
$[\text{Ni}(\text{i}^i\text{Pr})_3]$	1912.07	1914.55	0.95740	1629.1
$[\text{Pd}(\text{i}^i\text{Pr})_3]$	1912.82	1915.30	0.96970	1626.18
$[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_3]$	1913.19	1915.67	0.97291	1625.60
$\text{C}_2\text{H}_4$	135.03	137.51	0.23108	68.61
$[\text{Ni}(\text{i}^i\text{Pr})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$	1419.41	1421.89	0.75849	1195.75
$[\text{Pd}(\text{i}^i\text{Pr})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$	1420.26	1422.74	0.77191	1192.59
$[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$	1420.90	1423.38	0.76699	1194.70
$\text{C}_2\text{H}_2$	71.70	74.18	0.15053	29.30
$[\text{Ni}(\text{i}^i\text{Pr})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)]$	1359.79	1362.27	0.75436	1137.36
$[\text{Pd}(\text{i}^i\text{Pr})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)]$	1359.53	1362.01	0.76661	1133.45
$[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)]$	1360.21	1362.69	0.7654	1134.48
$\text{MeCCMe}$	224.94	227.42	0.28830	141.46
$[\text{Ni}(\text{i}^i\text{Pr})_2(\eta^2\text{-MeCCMe})]$	1509.71	1512.18	0.80416	1272.42
$[\text{Pd}(\text{i}^i\text{Pr})_2(\eta^2\text{-MeCCMe})]$	1509.74	1512.22	0.81800	1268.33
$[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2(\eta^2\text{-MeCCMe})]$	1510.27	1512.75	0.81509	1269.73
$[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2(\eta^2\text{-H}_2\text{CCCHMe})]$	1509.42	1511.90	0.80780	1271.05
$[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2(\eta^2\text{-H}_2\text{CCCHMe})]$	1508.74	1511.22	0.81338	1268.71

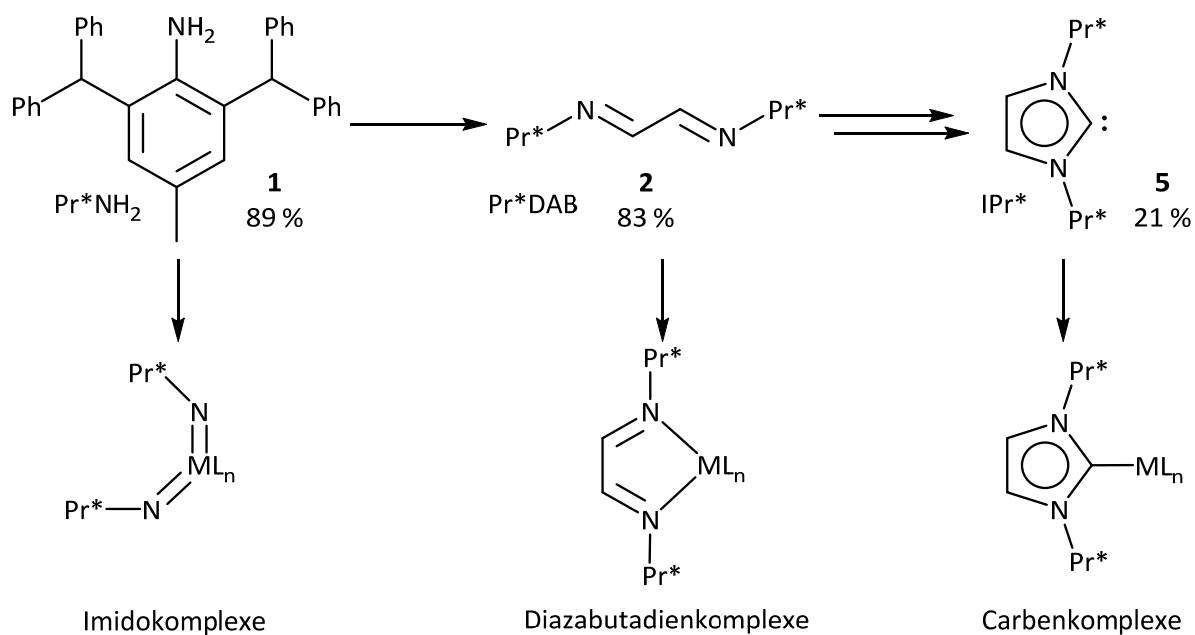




## 7. ZUSAMMENFASSUNG

Ziel vorliegender Arbeit war einerseits die Entwicklung einer Synthese eines sterisch überfrachteten NHC-Liganden, um niedervalente Komplexe der Gruppe 10 Metalle zu stabilisieren. Andererseits sollten dem jahrelang im Arbeitskreis etablierten Ni<sup>0</sup>-Synthon  $[(Ni(I^iPr)_2)(\eta^2,\eta^2-cod)]$  entsprechende Verbindungen der höheren Homologen Palladium und Platin gegenüber gestellt werden. Anhand erster Reaktivitätsuntersuchungen sollten die Unterschiede und Gemeinsamkeiten zur Chemie des Nickels herausgearbeitet werden.

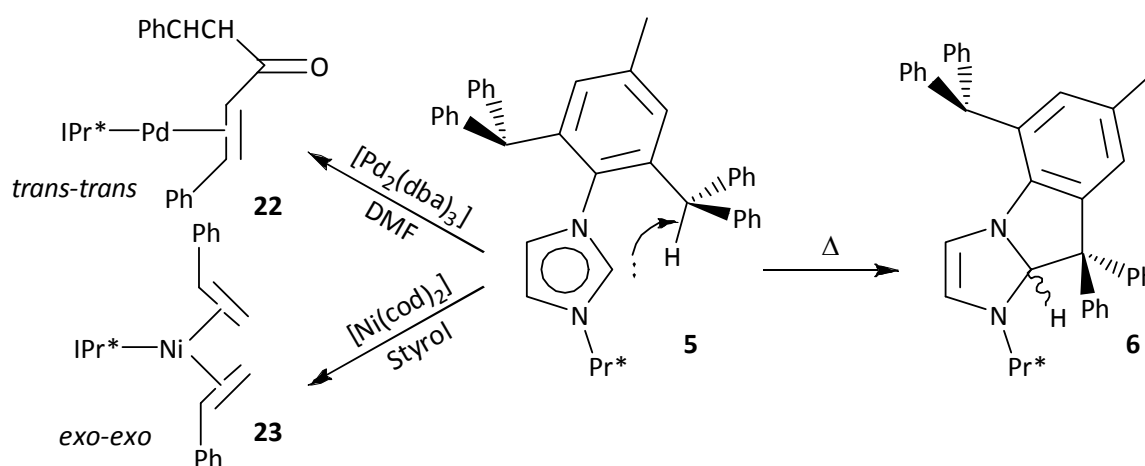
Der erste Teil dieser Arbeit befasst sich mit Untersuchungen zur Synthese und Reaktivität des *N*-heterocyclischen Carbens IPr\* sowie dessen Vorläuferverbindungen Pr\*NH<sub>2</sub> und Pr\*DAB. Das von Markó und Mitarbeitern 2010 als Substituent in der Übergangsmetallchemie vorgestellte 2,6-Bis(diphenylmethyl)-4-methylphenyl (Pr\*) vereint großen sterischen Anspruch mit einer gewissen Flexibilität und einer vergleichsweise unkomplizierten Synthese. Die Darstellung des entsprechenden *N*-heterocyclischen Carbens IPr\* **5** verläuft über das Amin Pr\*NH<sub>2</sub> **1**, das Diazabutadien Pr\*DAB **2** sowie das Imidazoliumsalz IPr\*·HCl **3**. Alle Verbindungen bieten einen Zugang zur Koordinationschemie (Schema 7.1).



Schema 7.1: Wichtige Stufen der Synthese des *N*-heterocyclischen Carbens IPr\* **5** und davon abgeleitete Koordinationsverbindungen: Imidokomplexe aus dem Amin Pr\*NH<sub>2</sub> **1** (links), Diazabutadienkomplexe aus Pr\*DAB **2** (Mitte) sowie Carbenkomplexe aus IPr\* (rechts).

Während aus dem Anilinderivat **1** Amino-, Amido- und Imidokomplexe zugänglich sind, eignet sich das Bisimin **2** als bidentater Ligand in Diazabutadienkomplexen. NHC-stabilisierte Verbindungen sind nicht nur aus dem freien Carben **5** darstellbar, sondern bereits ausgehend von dessen Vorstufe  $\text{IPr}^*\cdot\text{HCl}$ .

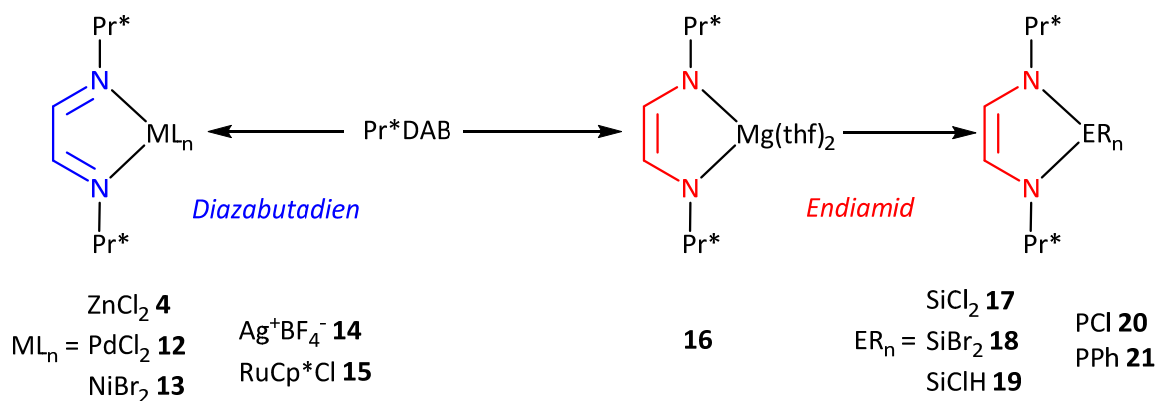
Die Synthesen von **1** und **2** wurden optimiert und sind im 100g-Maßstab anwendbar. Die Darstellung des Diazabutadienkomplexes  $[\text{Zn}(\text{Pr}^*\text{DAB})\text{Cl}_2]$  **4** beweist die Hypothese von Markó, dass Zink(II)chlorid eine Präkoordination von  $\text{Pr}^*\text{DAB}$  bewirkt und so die Zyklisierung zum Imidazoliumchlorid  $\text{IPr}^*\cdot\text{HCl}$  ermöglicht. Durch Deprotonierung mit Kaliumhexamethyldisilazid gelang es das freie Carben **5** zu erhalten und zu charakterisieren. Dieses geht bei erhöhten Temperaturen eine außergewöhnliche Abbaureaktion unter Insertion des Carbenkohlenstoffatoms in die C–H-Bindung einer der Methineinheiten eines  $\text{Pr}^*$ -Substituenten ein (Schema 7.2).



Schema 7.2: Darstellung  $\text{IPr}^*$ -stabilisierter Olefinkomplexe des nullwertigen Palladiums **22** und Nickels **23** (links) und intramolekulare C–H-Bindungsaktivierung an einer Methineinheit als Abbaureaktion von  $\text{IPr}^*$  zu  $\text{IPr}^*_{\text{C-H-Akt}}$  **6** (rechts).

Durch Umsetzung von  $\text{IPr}^*$  **5** mit  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$  beziehungsweise  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$  sind die niedervalenten Olefinkomplexe  $[\text{Pd}(\text{IPr}^*)(\text{dba})]$  **22** und  $[\text{Ni}(\text{IPr}^*)(\eta^2\text{-H}_2\text{CCHPh})_2]$  **23** zugänglich. Ausgehend von dem Anilinderivat  $\text{Pr}^*\text{NH}_2$  wurde in einer Eintopfsynthese der Bisimidokomplex  $[\text{Mo}(\text{NPr}^*)_2\text{Cl}_2(\text{thf})_2]$  **9** erhalten. Die Chloridoliganden in **9** ließen sich bereitwillig durch Grignardreagenzien substituieren wodurch die Alkylkomplexe  $[\text{Mo}(\text{NPr}^*)_2\text{Me}_2]$  **10** und  $[\text{Mo}(\text{NPr}^*)_2\text{Bz}_2]$  **11** zugänglich waren.

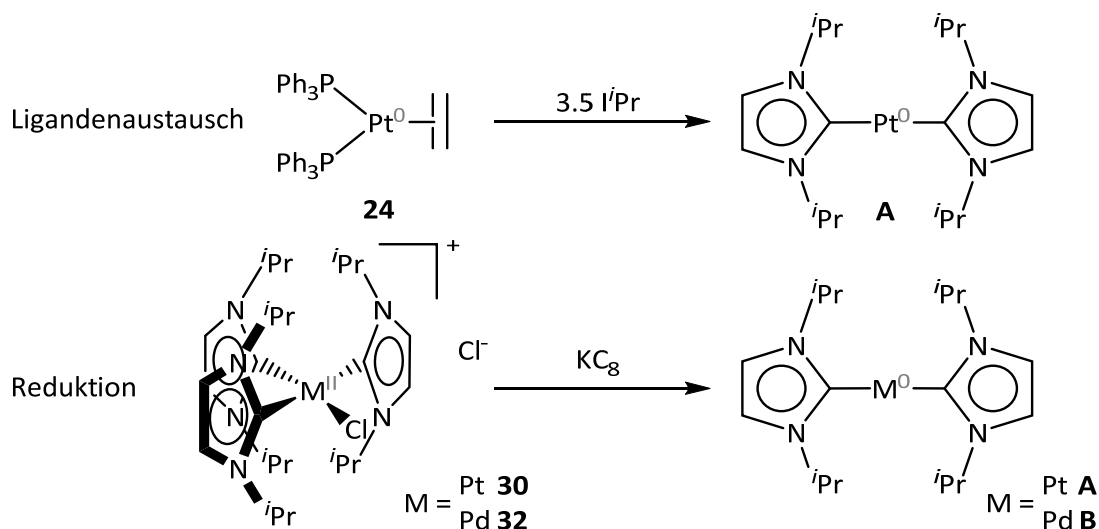
Neben dem bereits erwähnten  $[\text{Zn}(\text{Pr}^*\text{DAB})\text{Cl}_2]$  **4** gelang es aus  $\text{Pr}^*\text{DAB}$  **2** mit  $[\text{Pd}(\text{Pr}^*\text{DAB})\text{Cl}_2]$  **12**,  $[\text{Ni}(\text{Pr}^*\text{DAB})\text{Br}_2]$  **13**,  $[\text{Ag}(\text{Pr}^*\text{DAB})]\text{BF}_4$  **14**,  $[\text{Ru}(\text{Pr}^*\text{DAB})\text{Cp}^*\text{Cl}]$  **15** noch weitere Diazabutadienkomplexe darzustellen (links in Schema 7.3).



Schema 7.3: Darstellung von Übergangsmetallkomplexen (links) und Hauptgruppenelementverbindungen (rechts) ausgehend von  $\text{Pr}^*\text{DAB}$  **2**. Der Ligand kann dabei als neutrales Diazabutadien (blau) oder als dianionisches Endiamid (rot) vorliegen.

$\text{Pr}^*\text{DAB}$  ließ sich mit Magnesiumanthracen zu  $[\text{Mg}(\text{Pr}^*\text{DAB})(\text{thf})_2]$  **16** reduzieren. Durch Umsetzung von **16** mit Halogenverbindungen des Siliziums und Phosphors konnten die Sila-beziehungswise Phosphamidazolderivate **17** - **21** dargestellt und charakterisiert werden (rechts in Schema 7.3). Während  $\text{Pr}^*\text{DAB}$  in den Übergangsmetallkomplexen als neutraler Diazabutadienligand koordiniert, liegt es in den Hauptgruppenelementverbindungen als Endiamid vor.

Der zweite Teil der vorliegenden Arbeit befasst sich mit der Synthese und Reaktivität niedervalenter NHC-Komplexe des Palladiums und Platins. Während  $\{\text{Ni}(\text{I}^i\text{Pr})_2\}$  ein instabiles Komplexfragment darstellt, sind die homoleptisch zweifach NHC-stabilisierten 14-Valenzelektronenkomplexe  $[\text{Pt}(\text{I}^i\text{Pr})_2]$  **A** und  $[\text{Pd}(\text{I}^i\text{Pr})_2]$  **B** isolierbar.



Schema 7.4: Darstellung von  $[\text{Pt}(i\text{Pr})_2]$  **A** und  $[\text{Pd}(i\text{Pr})_2]$  **B** durch Ligandenaustausch (oben) und Reduktion (unten).

$[\text{Pt}(i\text{Pr})_2]$  ist sowohl in einer Ligandenaustauschreaktion ausgehend von  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **24** als auch durch Reduktion der NHC-stabilisierten Platin(II)chloride  $[\text{Pt}(i\text{Pr})_3\text{Cl}]\text{Cl}$  **30** und  $[\text{Pt}(i\text{Pr})_2\text{Cl}_2]$  **31** zugänglich (Schema 7.4). Darüber hinaus wurde mit *trans*- $[\text{Pt}(i\text{Pr})_2(i\text{Pr-Im})\text{H}]$  **28** ein Folgeprodukt charakterisiert, welches ein außergewöhnliches Koordinationsmuster aufweist. Analog ist auch  $[\text{Pd}(i\text{Pr})_2]$  durch Reduktion von  $[\text{Pd}(i\text{Pr})_3\text{Cl}]\text{Cl}$  **32** zugänglich.

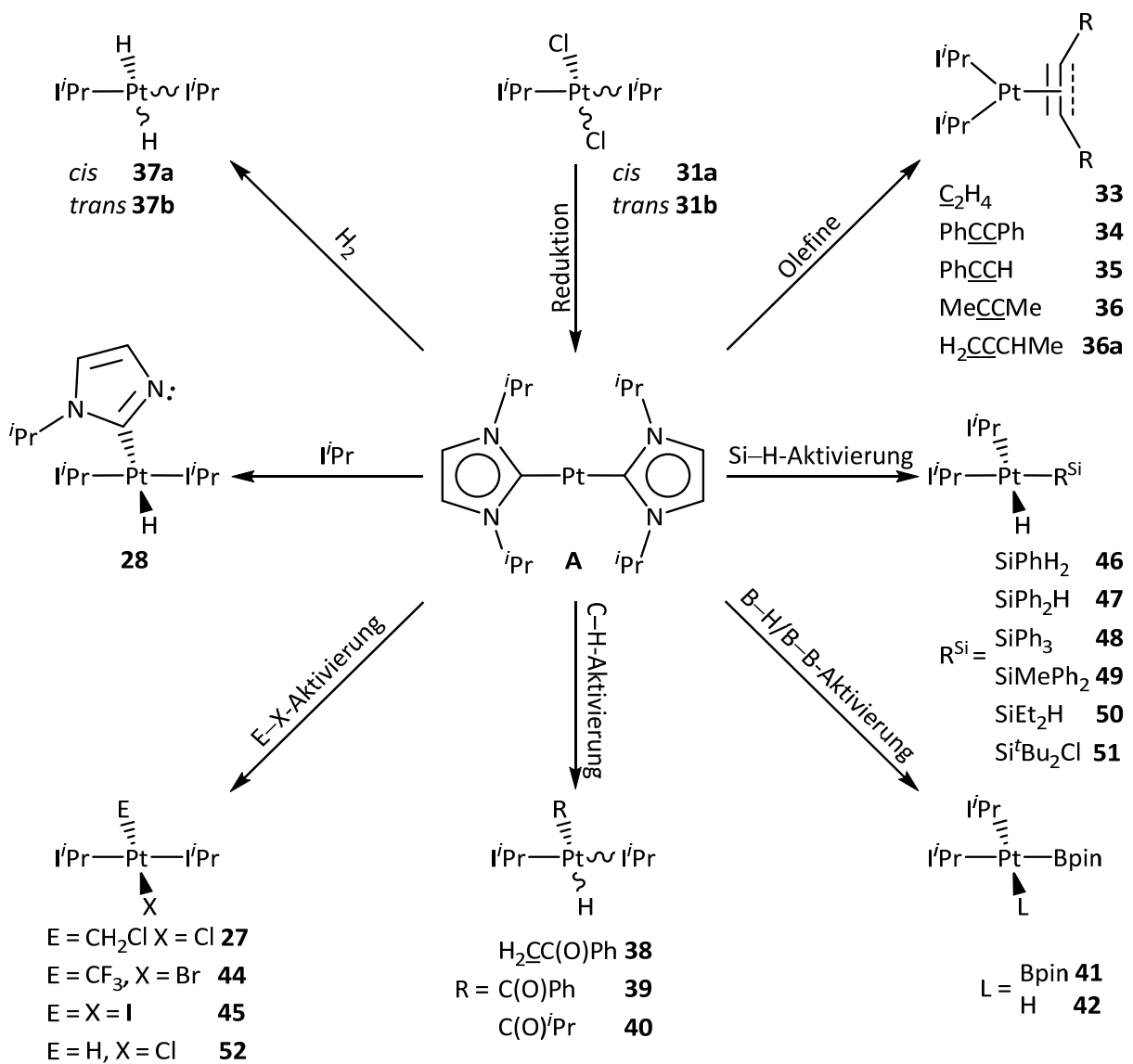
Quantenmechanische Untersuchungen ergaben, dass im Gegensatz zu den Ergebnissen der Kristallstrukturanalysen an  $[\text{Pt}(i\text{Pr})_2]$  **A** und  $[\text{Pd}(i\text{Pr})_2]$  **B** für Komplexe des Typs  $[\text{M}(i\text{Pr})_2]$  (M = Ni, Pd, Pt) eine orthogonale Anordnung der Carbenliganden ( $D_{2d}$ -Symmetrie) gegenüber der komplanaren Konformation ( $D_{2h}$ ) leicht bevorzugt ist. Die Stabilität der Metall-NHC-Bindung durchläuft am Palladium ein Minimum. Die Koordination eines weiteren *i*Pr-Liganden ist nur im Falle des Nickels möglich (Tabelle 7.1).

BDE [ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	Ni	Pd	Pt
$[\text{M}(i\text{Pr})_2]$ ( $D_{2d}$ )	222.7	198.7	243.1
$[\text{M}(i\text{Pr})_2]$ ( $D_{2h}$ )	213.2	194.2	238.7
$[\text{M}(i\text{Pr})_3]$ (frei)	55.3	-4.4	-13.1

Tabelle 7.1: Bindungsdissoziationsenergien eines *i*Pr-Liganden aus Komplexen der Typen  $[\text{M}(i\text{Pr})_2]$  und  $[\text{M}(i\text{Pr})_3]$  (M = Ni, Pd, Pt; def2-TZVPP/BP86, RIDFT).

$[\text{Pt}(i\text{Pr})_2]$  **A** weist als koordinativ ungesättigter 14-Valenzelektronenkomplex eine starke Neigung zu oxidativen Additionsreaktionen auf. Es aktiviert so zahlreiche organische und

anorganische Substrate, meist unter Ausbildung quadratisch planarer 16-Elektronenkomplexe (Schema 7.5). Auffällig ist vor allem die für Platinkomplexe typische starke Präferenz zur Koordination von Hydridoliganden, wobei die Stereoisomerie dieser Verbindungen nur schwer vorhersagbar ist. Dies beruht aus einem Gegenspiel sterischer Faktoren, welche *trans*-Komplexe bevorzugen und elektronischer Faktoren, welche die *cis*-Anordnung der NHC-Liganden begünstigen. Daher liegen Komplexe mit starken  $\pi$ -Akzeptorliganden, wie Bisboryl- oder Bissilylverbindungen ausschließlich in *cis*-Konfiguration vor.

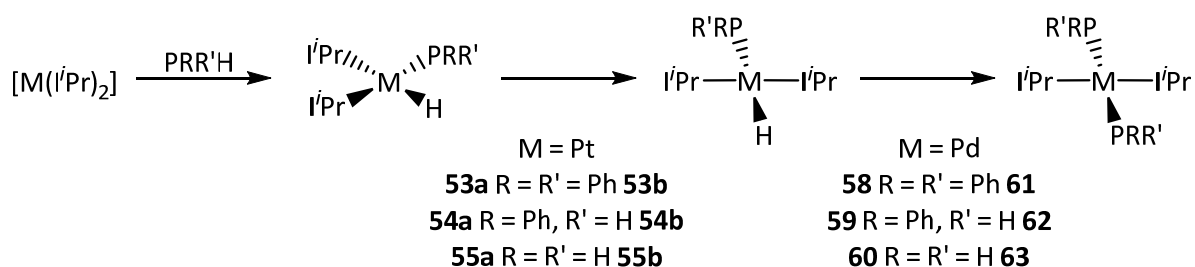


Schema 7.5: Reaktivität von  $[Pt(iPr)_2]$  **A** gegenüber einigen organischen und anorganischen Substraten.

Das Platinatom in  $[Pt(iPr)_2]$  **A** ist durch die starke  $\sigma$ -Donation der NHCs äußerst elektronenreich, was die Anlagerung weiterer Neutralliganden deutlich erschwert. Daher

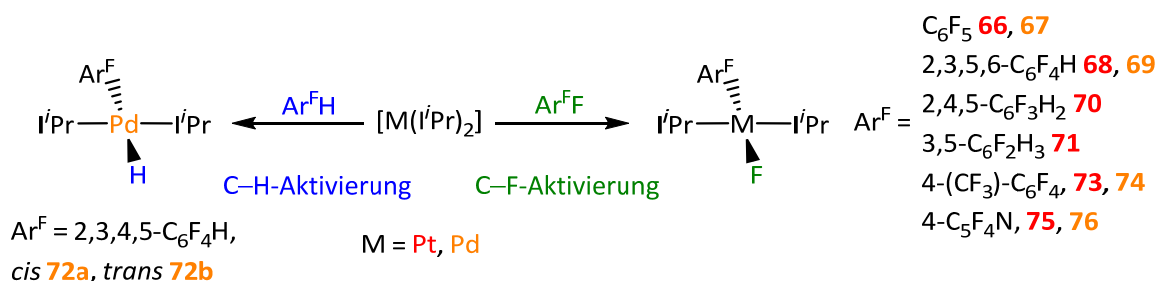
entstehen bei Umsetzung mit Kohlenstoffmonoxid, Ethylen oder 2-Butin labile Verbindungen, wobei letzteres in der Koordinationssphäre des Platins partiell zum Allen 1,2-Butadien umlagert. Lediglich mit deaktivierten Alkinen, wie Tolan oder Phenylacetylen werden stabile Komplexe gebildet. Dieses Reaktionsverhalten konnte in theoretischen Studien verifiziert werden.

Darüber hinaus inseriert sowohl  $[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2]$  **A** als auch  $[\text{Pd}(\text{i}^i\text{Pr})_2]$  **B** bei Raumtemperatur quantitativ in die P–H-Bindungen von Hydrophosphanen. Am Platin wird dabei die *cis/trans*-Isomerisierung der gebildeten Hydrido-Phosphidokomplexe aufgelöst, während am Palladium deren Zerfall zu Bisphosphidoverbindungen nachgewiesen wurde (Schema 7.6). Letztere sind alternativ auch durch P–P-Bindungsaktivierung an Diphosphanen zugänglich.



Schema 7.6: P–H-Aktivierung an Hydrophosphanen durch  $[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2]$  **A** und  $[\text{Pd}(\text{i}^i\text{Pr})_2]$  **B**. Im Falle des Platins kann die *cis/trans*-Isomerisierung der Hydrido-Phosphidokomplexe aufgelöst werden, für die Palladiumkomplexe deren Dismutierung zu Bisphosphidoverbindungen.

Ferner wurde die Reaktivität von  $[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2]$  **A** und  $[\text{Pd}(\text{i}^i\text{Pr})_2]$  **B** gegenüber per- und teilfluorierten Aromaten untersucht. Beide Komplexe spalten die C–F-Bindungen von Perfluorbenzol, Perfluortoluol, Perfluorpyridin und Pentafluorbenzol, wobei Neben- und Folgereaktionen hier eine größere Rolle spielen als bei analogen Nickelverbindungen.



Schema 7.7: C–H- und C–F-Bindungsaktivierung verschiedener Fluoraromaten durch  $[\text{Pt}(\text{i}^i\text{Pr})_2]$  **A** und  $[\text{Pd}(\text{i}^i\text{Pr})_2]$  **B**.

Mit abnehmendem Fluorierungsgrad sinkt die Reaktivität deutlich, gleichzeitig steigt die Aktivität der C–H-Bindungen. So wurde im Falle des  $[\text{Pd}(\text{I}^i\text{Pr})_2]$  eine C–H-Bindungsaktivierung an 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol nachgewiesen. Quantenchemische Untersuchungen bestätigten die experimentell beobachteten Trends.

Vorliegende Arbeit zeigt die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten des  $\text{Pr}^*$ -Substituenten in Koordinationsverbindungen mit sterisch stark abgeschirmten Molekülzentren auf. So wurden neben dem *N*-heterocyclischen Carben  $\text{IPr}^*$  auch dessen Vorläuferverbindungen  $\text{Pr}^*\text{NH}_2$  in Imidokomplexen sowie  $\text{Pr}^*\text{DAB}$  zur Stabilisierung von Übergangsmetall- und Hauptgruppenelementverbindungen als Liganden etabliert.

Die homoleptisch zweifach NHC-substituierten Komplexe  $[\text{Pd}(\text{I}^i\text{Pr})_2]$  sowie  $[\text{Pt}(\text{I}^i\text{Pr})_2]$  sind synthetisch zugänglich und im Gegensatz zu  $\{\text{Ni}(\text{I}^i\text{Pr})_2\}$  in Substanz isolierbar. Obwohl es sich bei  $[\text{Pd}(\text{I}^i\text{Pr})_2]$  und  $[\text{Pt}(\text{I}^i\text{Pr})_2]$  um niedervalente 14-Elektronenverbindungen handelt, weisen deren Addukte von Neutralliganden teils bemerkenswerte Labilität auf. Im Gegensatz dazu zeichnen sich beide Komplexe durch eine starke Neigung zur oxidativen Addition verschiedenster Substrate unter Ausbildung quadratisch-planarer Metall(II)-Verbindungen aus. So wurden in stöchiometrischen Reaktionen H–H, C–H, C–X, Si–H, B–H, B–B, P–H und P–P gespalten und die entsprechenden Aktivierungsprodukte charakterisiert.

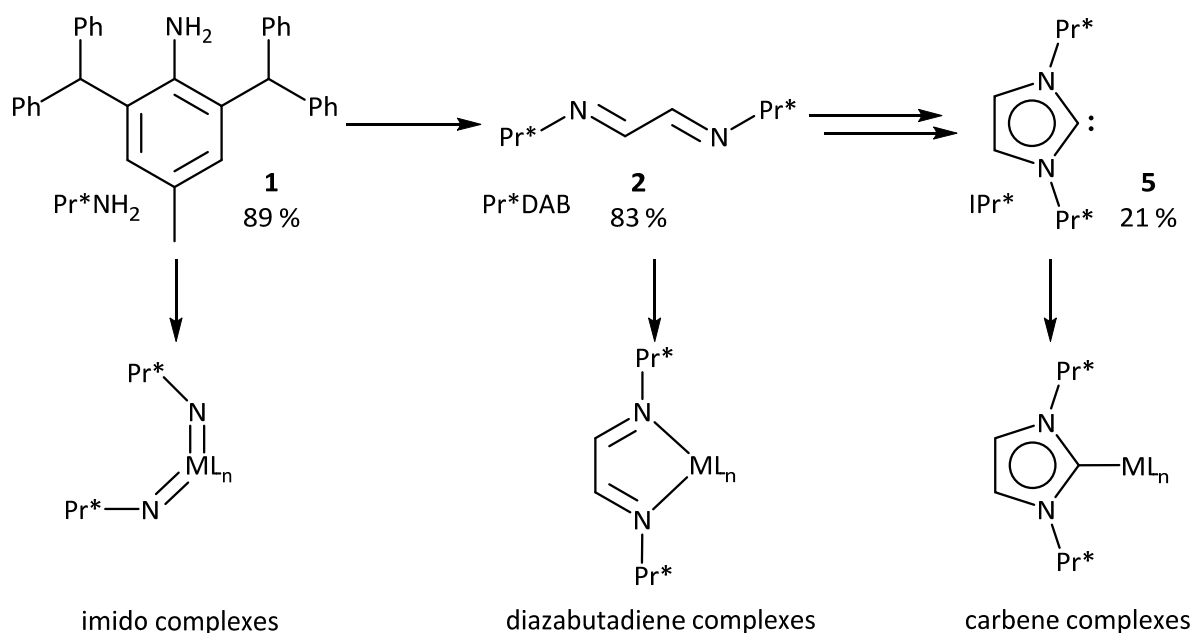




## 8. SUMMARY

The present work aims on the one hand to develop a synthetic route to a very bulky NHC-ligand be used to stabilize low-valent group 10 metal complexes. On the other hand the complex  $[(Ni(I'Pr)_2)(\eta^2, \eta^2\text{-cod})]$ , well established in our group as a  $Ni^0$  synthon was to be contrasted with corresponding compounds of the higher homologues, palladium and platinum. Particular attention was paid to comparing these complexes to nickel chemistry by means of initial reactivity studies.

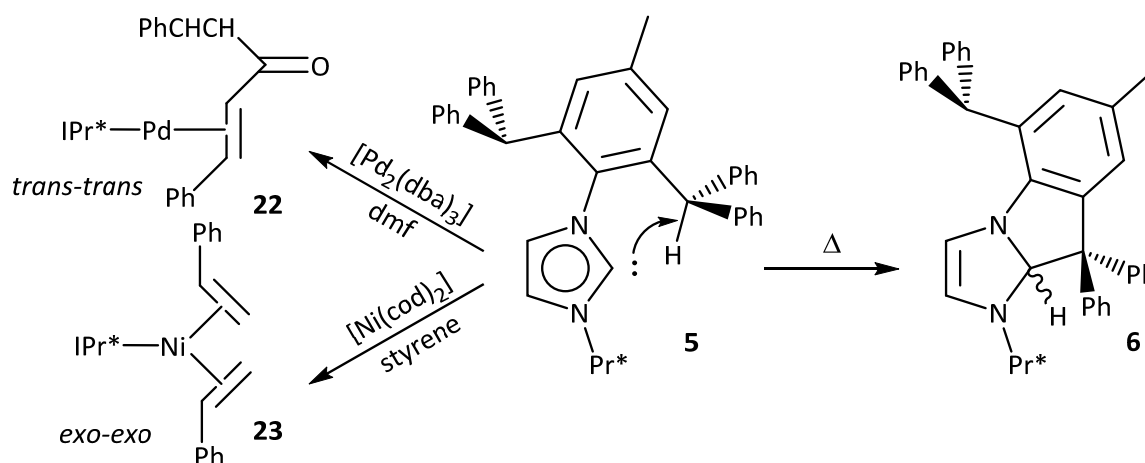
The first part is concerned with investigations into the synthesis and reactivity of the *N*-heterocyclic carbene IPr\*, as well as its precursors Pr\*NH<sub>2</sub> and Pr\*DAB. 2,6-Bis(diphenylmethyl)-4-methylphenyl (Pr\*), established as a substituent in coordination chemistry by Markó *et al.* in 2010, combines large steric bulk with a certain degree of flexibility and a straightforward synthesis. The preparation of the corresponding NHC IPr\* was successful via the aniline derivative Pr\*NH<sub>2</sub> **1**, the diazabutadiene Pr\*DAB **2** and the imidazolium salt IPr\*·HCl **3**. All of these compounds offer an entry to coordination chemistry (Scheme 8.1)



*Scheme 8.1: Key steps in the synthesis of the N-heterocyclic carbene IPr\* **5** and coordination compounds derived thereof: Imido complexes from the amine Pr\*NH<sub>2</sub> **1** (left), diazabutadiene complexes from Pr\*DAB **2** (center) and carbene complexes from IPr\* (right).*

The amine  $\text{Pr}^*\text{NH}_2$  **1** is suited for amino, amido as well as imido ligands, whereas **2** acts as a bidentate ligand in diazabutadiene complexes.  $\text{IPr}^*$  stabilized compounds can not only be obtained from the free NHC **5**, but also from its precursor  $\text{IPr}^*\cdot\text{HCl}$  **3**.

The syntheses of **1** and **2** were optimized and scaled up to a multi-hundred-gram scale. The preparation of the diazabutadiene complex  $[\text{Zn}(\text{Pr}^*\text{DAB})\text{Cl}_2]$  **4** verifies Markó's postulate that zinc chloride provides a precoordination of  $\text{Pr}^*\text{DAB}$  and thus enables the cyclization to  $\text{IPr}^*\cdot\text{HCl}$  **3**. The free NHC **5** was obtained by deprotonation with potassium bis(trimethylsilyl)amide. At elevated temperatures  $\text{IPr}^*$  undergoes an unusual decomposition reaction by insertion of the carbene carbon atom into the C–H bond of a methine unit located in one of the  $\text{Pr}^*$  substituents.

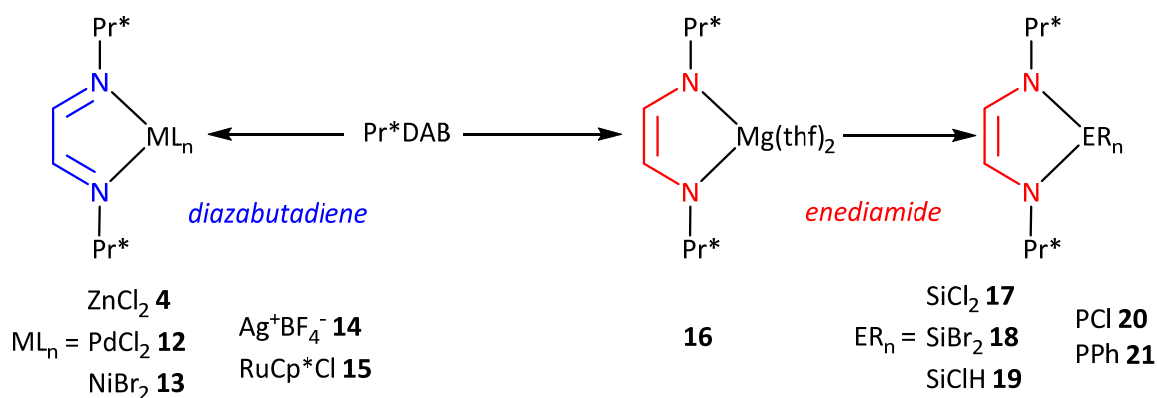


Scheme 8.2: Intramolecular C–H bond activation of a methine unit as a degradation reaction of  $\text{IPr}^*$  leading to  $\text{IPr}^*_{\text{C-H-Akt}}$  **6**.

$\text{IPr}^*$  was used to stabilize the low-coordinate olefin complexes  $[\text{Pd}(\text{IPr}^*)(\text{dba})]$  **22** and  $[\text{Ni}(\text{IPr}^*)(\eta^2\text{-H}_2\text{CCHPh})_2]$  **23** by transformation of  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$  and  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$  respectively.

Based on the aniline derivative  $\text{Pr}^*\text{NH}_2$ , the bisimido complex  $[\text{Mo}(\text{NPr}^*)_2\text{Cl}_2(\text{thf})_2]$  **9** is available in a one pot synthesis. The chloro ligands in **9** are readily displaceable by Grignard reagents yielding the alkyl complexes  $[\text{Mo}(\text{NPr}^*)_2\text{Me}_2]$  **10** and  $[\text{Mo}(\text{NPr}^*)_2\text{Bz}_2]$  **11**.

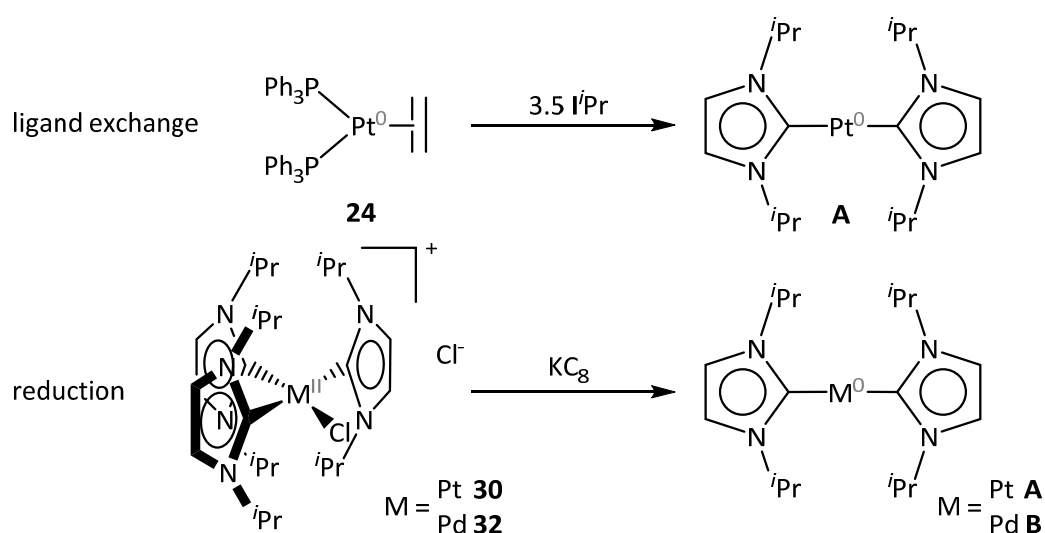
Aside from the aforementioned  $[\text{Zn}(\text{Pr}^*\text{DAB})\text{Cl}_2]$  **4**,  $\text{Pr}^*\text{DAB}$  was used to prepare the diazabutadiene complexes  $[\text{Pd}(\text{Pr}^*\text{DAB})\text{Cl}_2]$  **12**,  $[\text{Ni}(\text{Pr}^*\text{DAB})\text{Br}_2]$  **13**,  $[\text{Ag}(\text{Pr}^*\text{DAB})]\text{BF}_4$  **14** and  $[\text{Ru}(\text{Pr}^*\text{DAB})\text{Cp}^*\text{Cl}]$  **15** (left route in Scheme 8.3).



Scheme 8.3: Pr\*DAB as a ligand in transition metal and main group element chemistry. It may function as a neutral diazabutadiene (blue) as well as a dianionic enediamide (red).

Pr\*DAB was able to be reduced to an enediamide by magnesium anthracene. **16** was reacted with halide compounds of silicon and phosphorus yielding the sila- and phosphaimidazole derivatives **17 - 21**. In the complexes containing transition metals, the ligand coordinates as a neutral bidentate diazabutadiene whereas in the main group element compounds it can be described as an enediamide.

The second part of the present work is concerned with synthesis and reactivity studies on lowvalent NHC complexes of palladium and platinum. Whereas  $\{\text{Ni}(i\text{Pr})_2\}$  is an unstable fragment, the homoleptic twofold NHC stabilized 14 valence electron complexes  $[\text{Pt}(i\text{Pr})_2]$  **A** and  $[\text{Pd}(i\text{Pr})_2]$  **B** are isolable.



Scheme 8.4: Synthetic routes to  $[\text{Pt}(i\text{Pr})_2]$  **A** and  $[\text{Pd}(i\text{Pr})_2]$  **B** by ligand exchange (top) and reduction (bottom).

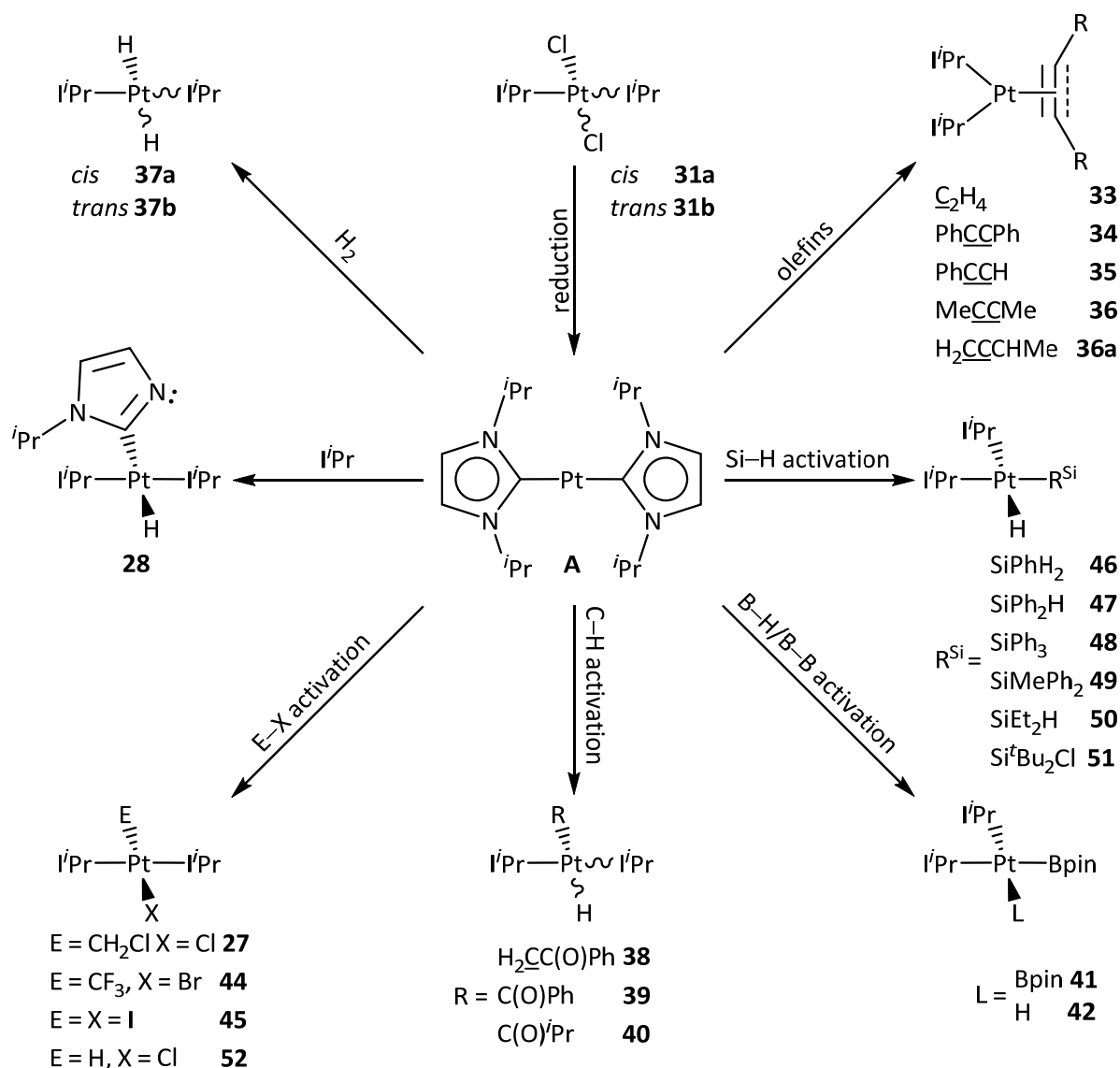
$[\text{Pt}(\text{iPr})_2]$  is accessible by a ligand exchange reaction from  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  **24** as well as by reduction of the NHC-stabilized platinum(II) chlorides  $[\text{Pt}(\text{iPr})_3\text{Cl}]\text{Cl}$  **30** and  $[\text{Pt}(\text{iPr})_2\text{Cl}_2]$  **31**. Moreover, *trans*- $[\text{Pt}(\text{iPr})_2(\text{iPr-Im})\text{H}]$  **28** was characterized as a side product, arising from a very inconvenient degradation step. Similarly,  $[\text{Pd}(\text{iPr})_2]$  can be prepared by reduction of  $[\text{Pd}(\text{iPr})_3\text{Cl}]\text{Cl}$  **32**.

In contrast to the results of X-ray diffraction studies on  $[\text{Pt}(\text{iPr})_2]$  **A** and  $[\text{Pd}(\text{iPr})_2]$  **B**, quantum chemical investigations revealed that orthogonal alignment of the carbene ligands ( $D_{2d}$ -symmetry) is slightly favored over coplanar conformation ( $D_{2h}$ ). Addition of a third iPr ligand is only feasible in the case of nickel.

<i>BDE</i> [ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	<i>Ni</i>	<i>Pd</i>	<i>Pt</i>
$[\text{M}(\text{iPr})_2]$ ( $D_{2d}$ )	222.7	198.7	243.1
$[\text{M}(\text{iPr})_2]$ ( $D_{2h}$ )	213.2	194.2	238.7
$[\text{M}(\text{iPr})_3]$ ( <i>frei</i> )	55.3	-4.4	-13.1

Table 8.1: Bond dissociation energies of one NHC ligand in  $[\text{M}(\text{iPr})_2]$  and  $[\text{M}(\text{iPr})_3]$  ( $M = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ ; def2-TZVPP/BP86, RIDFT).

$[\text{Pt}(\text{iPr})_2]$  **A**, a coordinatively unsaturated 14-electron complex, has a strong tendency to undergo oxidative addition reactions. Thus, it activates numerous organic and inorganic substrates, forming square-planar 16-electron complexes (Scheme 8.5). Worthy of note is the preference for the coordination of hydrido ligands, a typical behavior of platinum complexes. As a result of conflicting steric and electronic influences, the stereochemical outcome of these reactions is hard to predict. Since electronic effects prefer *cis* configuration of the NHC ligands, complexes bearing strong  $\pi$ -acceptors such as bisboryl or bissilyl compounds are exclusively found as *cis* isomers.

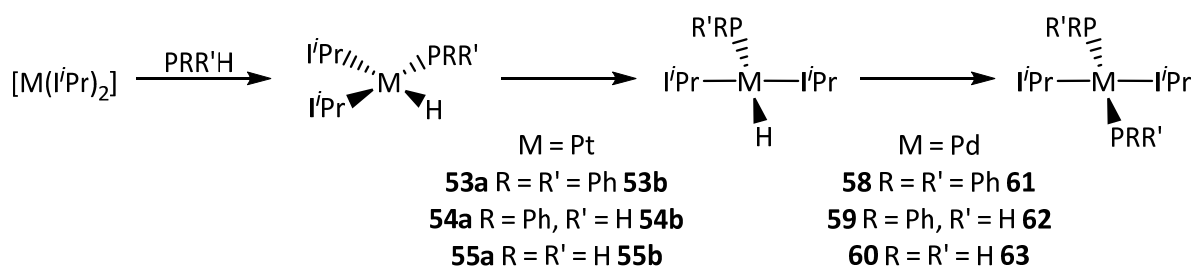


Scheme 8.5: Reactivity of  $[\text{Pt}(i\text{Pr})_2]$  **A** towards various organic and inorganic substrates.

The high  $\sigma$ -donor strength of the NHC ligands leads to an extraordinarily electron-rich platinum atom in  $[\text{Pt}(i\text{Pr})_2]$  **A**. Consequently, addition of further neutral ligands is significantly disfavored. Reactions with carbon monoxide, ethylene or 2-butyne lead to labile compounds whereas the latter rearranges to the allene 1,2-butadiene in the coordination sphere of platinum. Only electron deficient alkynes such as phenylacetylene or tolan form stable complexes with  $[\text{Pt}(i\text{Pr})_2]$ . The aforementioned behavior was confirmed by theoretical investigations on these systems.

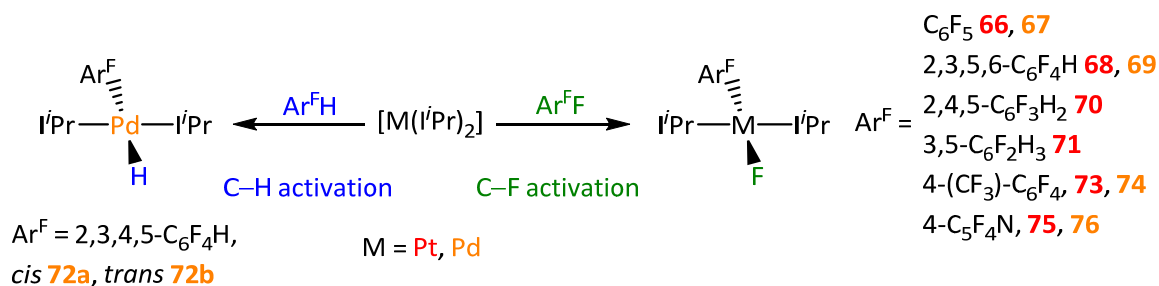
Furthermore,  $[\text{Pt}(i\text{Pr})_2]$  **A** as well as  $[\text{Pd}(i\text{Pr})_2]$  **B** quantitatively cleave the P–H bonds of hydrophosphines. In the case of platinum, *cis*/*trans* isomerization of the resulting hydrido phosphido complexes is observed, while degradation to bisphosphido complexes is

demonstrated based on the palladium compounds (Scheme 8.6). The latter are alternatively accessible by P–P bond activation of diphosphines.



*Scheme 8.6: P–H bond activation on hydrophosphines by [Pt(I'Pr)<sub>2</sub>] A and [Pd(I'Pr)<sub>2</sub>]. In the case of platinum cis/trans isomerization of the resulting hydrido phosphido complexes can be resolved whereas for the palladium complexes dismutation to bisphosphido compounds is observed.*

Moreover, the reactivity of [Pt(I'Pr)<sub>2</sub>] A and [Pd(I'Pr)<sub>2</sub>] B towards per- and partially fluorinated aromatics was investigated. Both complexes are applicable for C–F bond cleavage of hexafluorobenzene, pentafluorobenzene, pentafluoropyridine and octafluorotoluene. However, side reactions and degradation seem to play a more significant role than observed for analogous nickel compounds.



*Scheme 8.7: C–H and C–F bond activation of various fluorinated aromatics by [Pt(I'Pr)<sub>2</sub>] A and [Pd(I'Pr)<sub>2</sub>] B.*

The rate of C–F bond activation decreases for less-fluorinated aromatic systems, accompanied by rising activity of the C–H bonds. Consequently, C–H bond activation was observed when reacting [Pd(I'Pr)<sub>2</sub>] B and 1,2,4,5-tetrafluorobenzene. Again, quantum chemical investigations have confirmed the experimental data.

The present work showcases the versatile applications of Pr\* as a sterically demanding substituent. Aside from the *N*-heterocyclic carbene IPr\*, its precursors Pr\*NH<sub>2</sub>, in imido

complexes, and Pr\*DAB, in diazabutadiene compounds of transition metals as well as main group elements, were established as ligands in coordination chemistry.

The homoleptic two-fold NHC-substituted complexes  $[\text{Pd}(\text{I}^i\text{Pr})_2]$  and  $[\text{Pt}(\text{I}^i\text{Pr})_2]$  are synthetically accessible and, in contrast to the fragment  $\{\text{Ni}(\text{I}^i\text{Pr})_2\}$ , isolable compounds. Despite being low-valent 14-electron compounds, the addition of further neutral ligands to  $[\text{Pd}(\text{I}^i\text{Pr})_2]$  and  $[\text{Pt}(\text{I}^i\text{Pr})_2]$  is only slightly favored and the resulting complexes mostly decompose upon isolation. However, both compounds readily undergo oxidative addition a range of organic and inorganic substrates. In stoichiometric reactions H–H, C–H, C–X, Si–H, B–H, B–B, P–H and P–P bonds were successfully activated.

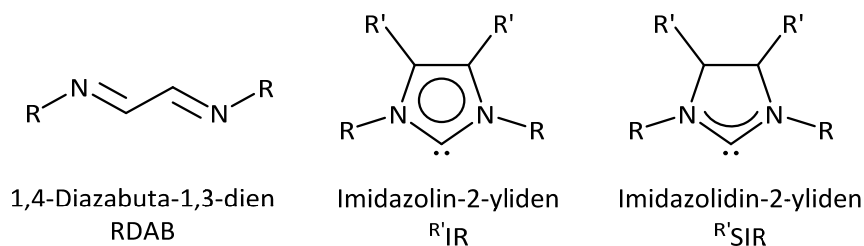




## 9. ANHANG

### 9.1. Abkürzungsverzeichnis

#### Benennung spezieller Liganden



In Übereinstimmung mit in der Literatur gängiger Nomenklatur wird IDipp als IPr bezeichnet.

#### Substituenten

Ad	Adamantyl
Ar	Aryl
Ar <sup>F</sup>	fluorierter Arylrest
Bp	2-Biphenyl
Bz	Benzyl
Cy	Cyclohexyl
Dipp	2,6-Di- <i>iso</i> -propylphenyl
Ditop	2,6-Bis(4-tolyl)phenyl
Dmp	2,6-Dimesitylphenyl
Et	Ethyl
<sup>i</sup> Pr	<i>iso</i> -Propyl
Me	Methyl
Mes	Mesityl
<sup>n</sup> Bu	<i>n</i> -Butyl
Ph	Phenyl
Pr*	2,6-Bis(diphenylmethyl)-4-methylphenyl
R <sup>Si</sup>	Silylrest
Tbt	2,4,6-Tris(bis(trimethylsilyl)methyl)phenyl

<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -Butyl
Tol	Tolyl
Ts	Tosyl ( <i>p</i> -Tolylsulfonyl)
zA	zentraler Aromat des Pr*-Substituenten

### Liganden und Verbindungen

ANT	Anthracen
BIPY	2,2'-Bipyridin
CAAC	Cyclisches-Alkyl-Amino-Carben
Cat	Catechol
COD	<i>cis,cis</i> -1,5-Cyclooctadien
COE	<i>cis</i> -Cycloocten
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
Cp <sup>BIG</sup>	Penta(4- <i>n</i> -butylphenyl)cyclopentadienyl
DAB	1,4-Diazabuta-1,3-dien
DBA	Dibenzylidenaceton
DCyPE	1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DPE	Diphosphinoethan
DPPE	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
FCKW	Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoff
I	Imidazolin-2-yliden
IPr	1,3-Bis(2,6-di- <i>iso</i> -propylphenyl)imidazolin-2-yliden
<sup>i</sup> Pr-Im	1- <i>iso</i> -Propylimidazol-2-at
KHMDS	Kaliumhexamethyldisilazid
L	Ligand
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
NHP	<i>N</i> -heterocyclisches Phosponiumion
NHSi	<i>N</i> -heterocyclisches Silylen

---

Pin	Pinakol
SI	Imidazolidin-2-yliden
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethyldiamin

**Analytik**

$\gamma$	Gerüstschwingung
$\delta$ (IR)	Deformationsschwingung
$\delta$ (NMR)	chemische Verschiebung
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
ATR	„ <i>attenuated total reflection</i> “ (abgeschwächte Totalreflexion)
br	breit
COSY	„ <i>correlation spectroscopy</i> “ (Korrelationspektroskopie)
d	Dublett
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie
HMBC	„ <i>heteronuclear multiple bond correlation</i> “ (Heteronukleare Korrelation über mehrere Bindungen)
ip	„ <i>in plane</i> “ (Schwingung in der Ebene)
m	Multiplett
NMR	„ <i>nuclear magnetic resonance</i> “ (Kernspinresonanz)
NOESY	„ <i>nuclear Overhauser enhancement spectroscopy</i> “
oop	„ <i>out of plane</i> “ (Schwingung aus der Ebene)
q	Quartett
quint	Quintett
s	Singulett
sat	Satelliten
sept	Septett
sext	Sextett
t	Triplett
v	virtuell

**Sonstige Abkürzungen**

%V <sub>Bur</sub>	„ <i>buried volume</i> “ (verdecktes Volumen)
+/-I-Effekt	positiver/negativer induktiver Effekt
+/-M-Effekt	positiver/negativer mesomerer Effekt
Å	Ångström
BDE	Bindungsdissoziationsenergie
cat	„ <i>catalyst</i> “ (Katalysator)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
ECP	„ <i>effective core potential</i> “ (ein Pseudopotential)
HOMO	„ <i>highest occupied molecular orbital</i> “ (höchstes besetztes Molekülorbital)
Goof	„ <i>Goodness of Fit</i> “
IUPAC	„ <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> “
LUMO	„ <i>lowest unoccupied molecular orbital</i> “ (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)
RT	Raumtemperatur
SCF	„ <i>self-consistent field</i> “ (selbstkonsistentes Feld)
xs	„ <i>excess</i> “ (Überschuss)

## 9.2. Liste nummerierter Verbindungen

[Pt( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> ] <b>A</b>	<i>trans</i> -[Pt( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> ( <i>i</i> Pr-Im)H] <b>28</b>
[Pd( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> ] <b>B</b>	[Pt( <i>i</i> Pr)(PPh <sub>3</sub> )( $\eta^2$ -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )] <b>29</b>
Pr* <b>NH<sub>2</sub> 1</b>	[Pt( <i>i</i> Pr) <sub>3</sub> Cl]Cl <b>30</b>
Pr* <b>DAB 2</b>	<i>cis</i> -[Pt( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] <b>31a</b>
IPr* <b>·HCl 3</b>	<i>trans</i> -[Pt( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] <b>31b</b>
[Zn(Pr*DAB)Cl <sub>2</sub> ] <b>4</b>	[Pd( <i>i</i> Pr) <sub>3</sub> Cl]Cl <b>32</b>
IPr* <b>5</b>	[Pt( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> ( $\eta^2$ -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )] <b>33</b>
IPr* <sub>C-H-Akt</sub> <b>6</b>	[Pt( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> ( $\eta^2$ -PhCCPh)] <b>34</b>
Pr*NHLi·THF <b>7</b>	[Pt( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> ( $\eta^2$ -PhCCH)] <b>35</b>
Pr*NH(SiMe <sub>3</sub> ) <b>8</b>	[Pt( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> ( $\eta^2$ -MeCCMe)] <b>36</b>
[Mo(NPr*) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (thf) <sub>2</sub> ] <b>9</b>	[Pt( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> ( $\eta^2$ -H <sub>2</sub> CCCHMe)] <b>36a</b>
[Mo(NPr*) <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> ] <b>10</b>	<i>cis</i> -[Pt( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ] <b>37a</b>
[Mo(NPr*) <sub>2</sub> Bz <sub>2</sub> ] <b>11</b>	<i>trans</i> -[Pt( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ] <b>37b</b>
[Pd(Pr*DAB)Cl <sub>2</sub> ] <b>12</b>	<i>trans</i> -[Pt( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> CC(O)Ph)H] <b>38</b>
[Ni(Pr*DAB)Br <sub>2</sub> ] <b>13</b>	<i>cis</i> -[Pt( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> (C(O)Ph)H] <b>39</b>
[Ag(Pr*DAB)]BF <sub>4</sub> <b>14</b>	<i>cis</i> -[Pt( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> (C(O) <i>i</i> Pr)H] <b>40</b>
[Ru(Pr*DAB)Cp*Cl] <b>15</b>	<i>cis</i> -[Pt( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> (Bpin) <sub>2</sub> ] <b>41</b>
[Mg(Pr*DAB)(thf) <sub>2</sub> ] <b>16</b>	<i>cis</i> -[Pt( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> (Bpin)H] <b>42</b>
[Si(Pr*DAB)Cl <sub>2</sub> ] <b>17</b>	<i>i</i> Pr·BMesH <sub>2</sub> <b>43</b>
[(Pr*DAB)(SiCl <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <b>17a</b>	<i>trans</i> -[Pt( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> (CF <sub>3</sub> )Br] <b>44</b>
[Si(Pr*DAB)Br <sub>2</sub> ] <b>18</b>	<i>trans</i> -[Pt( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> I <sub>2</sub> ] <b>45</b>
[Si(Pr*DAB)ClH] <b>19</b>	<i>cis</i> -[Pt( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> (SiPhH <sub>2</sub> )H] <b>46</b>
[P(Pr*DAB)Cl] <b>20</b>	<i>cis</i> -[Pt( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> (SiPhH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <b>46a</b>
[(Pr*DAB)(PCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <b>20a</b>	<i>cis</i> -[Pt( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> (SiPh <sub>2</sub> H)H] <b>47</b>
[P(Pr*DAB)Ph] <b>21</b>	<i>cis</i> -[Pt( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> (SiPh <sub>3</sub> )H] <b>48</b>
[Pd(IPr*)(dba)] <b>22</b>	<i>cis</i> -[Pt( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> (SiMePh <sub>2</sub> )H] <b>49</b>
[Ni(IPr*)( $\eta^2$ -H <sub>2</sub> CCCHPh) <sub>2</sub> ] <b>23</b>	<i>cis</i> -[Pt( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> (SiEt <sub>2</sub> H)H] <b>50</b>
[Pt(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( $\eta^2$ -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )] <b>24</b>	<i>cis</i> -[Pt( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> (Si <sup><i>t</i></sup> Bu <sub>2</sub> Cl)H] <b>51</b>
<i>cis</i> -[Pt(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] <b>25</b>	<i>trans</i> -[Pt( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> ClH] <b>52</b>
[Pt( <i>i</i> Pr) <sub>3</sub> H](SiMe <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> OH <b>26</b>	<i>cis</i> -[Pt( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> (PPh <sub>2</sub> )H] <b>53a</b>
<i>trans</i> -[Pt( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> Cl)Cl] <b>27</b>	<i>trans</i> -[Pt( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> (PPh <sub>2</sub> )H] <b>53b</b>

- cis*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(PPhH)H] **54a**  
*trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(PPhH)H] **54b**  
*cis*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(PH<sub>2</sub>)H] **55a**  
*trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(PH<sub>2</sub>)H] **55b**  
*trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(PPhH)<sub>2</sub>] **56**  
*trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] **57**  
*trans*-[Pd(*i*Pr)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>)H] **58**  
*trans*-[Pd(*i*Pr)<sub>2</sub>(PPhH)H] **59**  
*trans*-[Pd(*i*Pr)<sub>2</sub>(PH<sub>2</sub>)H] **60**  
*trans*-[Pd(*i*Pr)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] **61**  
*trans*-[Pd(*i*Pr)<sub>2</sub>(PPhH)<sub>2</sub>] **62**  
*trans*-[Pd(*i*Pr)<sub>2</sub>(PH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] **63**  
*i*PrH<sub>2</sub> **64**  
[Pd(PPh<sub>2</sub>H)<sub>4</sub>] **65**  
*trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)F] **66**  
*trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(*m*-Tol)] **66a**  
*trans*-[Pd(*i*Pr)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)F] **67**  
*trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(2,3,5,6-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>H)F] **68**  
*trans*-[Pd(*i*Pr)<sub>2</sub>(2,3,5,6-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>H)F] **69**  
*trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(2,4,5-C<sub>6</sub>F<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)F] **70**  
*trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(3,5-C<sub>6</sub>F<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)F] **71**  
*cis*-[Pd(*i*Pr)<sub>2</sub>(2,3,5,6-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>H)H] **72a**  
*trans*-[Pd(*i*Pr)<sub>2</sub>(2,3,5,6-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>H)H] **72b**  
*trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(4-(CF<sub>3</sub>)-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>)F] **73**  
*trans*-[Pd(*i*Pr)<sub>2</sub>(4-(CF<sub>3</sub>)-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>)F] **74**  
*trans*-[Pt(*i*Pr)<sub>2</sub>(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)F] **75**  
*trans*-[Pd(*i*Pr)<sub>2</sub>(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)F] **76**

## 10. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. H. Jacobson, *Meyer, Victor*, in *Allgemeine Deutsche Biographie, Vol. 55*, Historische Kommission bei der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, München, **1910**, 833-841.
- [2] C. Elschenbroich, *Organometallchemie, 6. Auflage*, Teubner, Wiesbaden, **2008**.
- [3] a) D. N. Andreev, N. T. Usacheva, *Zh. Obshch. Khim.* **1965**, *35*, 756; b) S. Henkel, K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 721-723; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 681-683.
- [4] a) H. Suzuki, N. Tokitoh, S. Nagase, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11578-11579; b) N. Tokitoh, N. Takeda, R. Okazaki, *Phosphorous, Sulfur and Silicon* **1994**, *95-96*, 389-390.
- [5] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4587-4589.
- [6] a) T. Nguyen, A. D. Sutton, M. Brynda, J. C. Fettingler, G. J. Long, P. P. Power, *Science* **2005**, *310*, 844-847; b) U. Radius, F. Breher, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3072-3077; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3006-3010.
- [7] a) M. M. Goodgame, W. A. Goddard, *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *54*, 661-664; b) K. Andersson, B. O. Roos, P. Å. Malmqvist, P. O. Widmark, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *230*, 391-397; c) K. Andersson, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *237*, 212-221; d) B. O. Roos, K. Andersson, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *245*, 215-223; e) B. O. Roos, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2003**, *68*, 265-274; f) G. L. Gutsev, C. W. Bauschlicher, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4755-4767.
- [8] a) A. H. Cowley, J. E. Kilduff, T. H. Newman, M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5820-5821; b) G. W. Rabe, S. Kheradmandan, L. M. Liable-Sands, I. A. Guzei, A. L. Rheingold, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1495-1497; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1404-1407; c) P. J. Murphy, H. Boeckemeier, *Sci. Synth.* **2007**, *31b*, 2057-2081; d) D. Gudat, *Sci. Synth.* **2009**, *42*, 155-220.
- [9] a) H. Schumann, A. Lentz, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1994**, *49*, 1717-1724; b) G. Dyker, J. Heiermann, M. Miura, J.-I. Inoh, S. Pivsa-Art, T. Satoh, M. Nomura, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3426-3433; c) G. B. Deacon, C. M. Forsyth, F. Jaroschik, P. C. Junk, D. L. Kay, T. Maschmeyer, A. F. Masters, J. Wang, L. D. Field, *Organometallics* **2008**, *27*, 4772-

- 4778; d) C. Ruspic, J. R. Moss, M. Schürmann, S. Harder, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2151-2156; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2121-2126; e) L. Orzechowski, D. F. J. Piesik, C. Ruspic, S. Harder, *Dalton Trans.* **2008**, 4742-4746; f) S. Harder, C. Ruspic, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1180-1184.
- [10] a) M. Schmid, R. Eberhardt, M. Klinga, M. Leskelä, B. Rieger, *Organometallics* **2001**, *20*, 2321-2330; b) A. S. Ionkin, W. J. Marshall, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 1057-1063; c) D. Meinhard, M. Wegner, G. Kipiani, A. Hearley, P. Reuter, S. Fischer, O. Marti, B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9182-9191.
- [11] M. Tanabiki, K. Tsuchiya, Y. Kumanomido, K. Matsubara, Y. Motoyama, H. Nagashima, *Organometallics* **2004**, *23*, 3976-3981.
- [12] a) J. A. R. Schmidt, J. Arnold, *Chem. Commun.* **1999**, 2149-2150; b) S. P. Green, C. Jones, P. C. Junk, K.-A. Lippert, A. Stasch, *Chem. Commun.* **2006**, 3978-3980.
- [13] J. U. Nef, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1895**, *287*, 265-359.
- [14] H. W. Wanzlick, H. J. Schönherr, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 154-154; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 141-142.
- [15] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, 42-43.
- [16] a) D. J. Cardin, B. Cetinkaya, M. F. Lappert, *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 545-574; b) B. Cetinkaya, P. Dixneuf, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 206; c) B. Cetinkaya, P. Dixneuf, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1827-1833; d) M. F. Lappert, R. K. Maskell, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *264*, 217-228.
- [17] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.
- [18] 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.
- [19] a) A. J. Arduengo III, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523-14534; b) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39-92; c) V. P. W. Bohm, C. W. K. Gstottmayr, T. Weskamp, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *595*, 186-190; d) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342-1363; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290-1309; e) B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**; f) L. Cavallo, A. Correa, C. Costabile, H. Jacobsen, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5407-5413; g) R. H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5451-5457; h) J. A. Mata, M. Poyatos, E.



- Peris, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 841-859; i) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166-3216; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122-3172; j) S. Wuertz, F. Glorius, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1523-1533; k) S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612-3676; l) T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7094-7107; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6940-6952; m) X. Bugaut, F. Glorius, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3511-3522; n) T. Rovis, S. P. Nolan, *Synlett.* **2013**, *24*, 1188-1189.
- [20] R. A. Kelly III, H. Clavier, S. Giudice, N. M. Scott, E. D. Stevens, J. Bordner, I. Samardjiev, C. D. Hoff, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2007**, *27*, 202-210.
- [21] a) R. H. Grubbs, *Handbook of Metathesis, 1. Auflage*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**; b) G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, *Chem. Rev.* **2009**, *110*, 1746-1787.
- [22] P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2179-2181; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *34*, 2039-2041.
- [23] a) M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953-956; b) J. Guerra, *Synlett.* **2003**, 423-424.
- [24] K. Sivapriya, S. Chandrasekaran, *Resonance* **2006**, *11*, 26-32.
- [25] Y. Chauvin, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3824-3831; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3740-3747.
- [26] R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3845-3850; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3760-3765.
- [27] R. R. Schrock, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3832-3844; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3748-3759.
- [28] a) A. J. Arduengo III, H. Bock, H. Chen, M. Denk, D. A. Dixon, J. C. Green, W. A. Herrmann, N. L. Jones, M. Wagner, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6641-6649; b) J. J. Song, J. T. Reeves, D. R. Fandrick, Z. Tan, N. K. Yee, C. H. Senanayake, *1,3-Di-tert-butylimidazol-2-ylidene*, in *e-EROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, New York, **2007**.
- [29] A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530-5534.
- [30] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Koecher, K. Oefele, *Hoechst A.-G., Deutschland* **1996**, DE4447066A1, 16ff.

- [31] L. Jafarpour, H.-J. Schanz, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **1999**, *18*, 5416-5419.
- [32] a) E. M. Thorsteinson, F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3929-3936; b) H. G. Schuster-Woldan, F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1657-1663.
- [33] K. A. Bunten, L. Chen, A. L. Fernandez, A. J. Poe, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *233-234*, 41-51.
- [34] a) C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2956-2965; b) C. A. Tolman, W. C. Seidel, L. W. Gosser, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 53-60.
- [35] a) E. C. Alyea, S. A. Dias, G. Ferguson, R. J. Restivo, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2329-2334; b) G. Ferguson, P. J. Roberts, E. C. Alyea, M. Khan, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2965-2967; c) E. C. Alyea, S. A. Dias, G. Ferguson, M. Parvez, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *37*, 45-52.
- [36] T. L. Brown, K. J. Lee, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *128*, 89-116.
- [37] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313-348.
- [38] a) A. C. Hillier, W. J. Sommer, B. S. Yong, J. L. Petersen, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2003**, *22*, 4322-4326; b) A. Poater, B. Cosenza, A. Correa, S. Giudice, F. Ragone, V. Scarano, L. Cavallo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1759-1766.
- [39] H. Clavier, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 841-861.
- [40] S. Patai, Z. Rappoport, *General and theoretical aspects of amidines and related compounds, 2. Auflage*, John Wiley & Sons, Chichester, **1991**.
- [41] S. G. Alexander, M. L. Cole, J. C. Morris, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 720-724.
- [42] L. Jafarpour, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *606*, 49-54.
- [43] G. Altenhoff, R. Goddard, C. W. Lehmann, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15195-15201.
- [44] M. Yamashita, K. Goto, T. Kawashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7294-7295.
- [45] S. Wurtz, C. Lohre, R. Frohlich, K. Bergander, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8344-8345.
- [46] G. D. Frey, R. D. Dewhurst, S. Kousar, B. Donnadieu, G. Bertrand, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 1674-1682.
- [47] a) V. Lavallo, Y. Canac, A. DeHope, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7402-7405; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7236-7239; b) V. Lavallo, G. Bertrand, American Chemical Society (Konferenz), **2006**.
- [48] R. Ugo, *Coord. Chem. Rev.* **1968**, *3*, 319-344.

- [49] L. Malatesta, M. Angoletta, *J. Chem. Soc.* **1957**, 1186-1188.
- [50] L. Malatesta, C. Cariello, *J. Chem. Soc.* **1958**, 2323-2328.
- [51] a) F. Tellier, R. Sauvetre, J. F. Normant, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 292, 19-28; b) B. M. Trost, S. Mignani, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 3435-3439.
- [52] a) V. D. Chinakov, G. N. Il'inich, V. N. Zudin, V. A. Likholobov, V. M. Nekipelov, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 366, 421-425; b) P. J. Stang, A. K. Datta, *Organometallics* **1989**, 8, 1024-1029.
- [53] P. Fitton, J. E. McKeon, *Chem. Commun.* **1968**, 4-6.
- [54] R. Ugo, F. Cariati, G. La Monica, *Chem. Commun.* **1966**, 868-869.
- [55] R. D. Gillard, R. Ugo, F. Cariati, S. Cenini, F. Bonati, *Chem. Commun.* **1966**, 869-870.
- [56] J. F. Hartwig, *Organotransition metal chemistry: from bonding to catalysis*, University Science Books, Sausalito, **2010**.
- [57] a) M. F. Lappert, A. R. Sanger, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 1314-1320; b) S. Otsuka, T. Yoshida, M. Matsumoto, K. Nakatsu, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 5850-5858; c) A. Immirzi, A. Musco, P. Zambelli, G. Carturan, *Inorg. Chim. Acta* **1975**, 13, L13-L14; d) K. J. Moynihan, C. Chieh, R. G. Goel, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1979**, B35, 3060-3062; e) T. Yoshida, S. Otsuka, *Inorg. Synth.* **1979**, 19, 101-107; f) 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.
- [58] a) H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, *Organometallics* **2004**, 23, 5545-5549; b) H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 1087-1090; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1066-1069; c) H. Braunschweig, K. Gruss, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 7929-7931; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7782-7784; d) H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 8796-8800; e) H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger, *Organometallics* **2008**, 27, 6005-6012; f) H. Braunschweig, H. Green, K. Radacki, K. Uttinger, *Dalton Trans.* **2008**, 3531-3534; g) H. Braunschweig, K. Radacki, K. Schwab, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 913-915; h) H. Braunschweig, K. Radacki, A. Schneider, *Science* **2010**, 328, 345-347; i) H. Braunschweig, C. Hörl, F. Hupp, K. Radacki, J. Wahler, *Organometallics* **2012**, 31, 8463-8466; j) H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, F. Hupp, J. O. C. Jimenez-Halla, K. Radacki, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 10410-10412; k) J. Bauer, H. Braunschweig, A. Damme, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 10173-10176; *Angew. Chem. Int. Ed.*

- 2012**, *51*, 10030-10033; l) N. Arnold, H. Braunschweig, P. Brenner, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kupfer, K. Radacki, *Organometallics* **2012**, *31*, 1897-1907; m) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Kraft, S. Östreicher, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2225-2228; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2183-2186; n) H. Braunschweig, Q. Ye, A. Damme, K. Radacki, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 7593-7595; o) J. Bauer, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Radacki, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 8797-8805.
- [59] J. Bauer, H. Braunschweig, P. Brenner, K. Kraft, K. Radacki, K. Schwab, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11985-11992.
- [60] A. J. Arduengo III, S. F. Gamper, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4391-4394.
- [61] G. C. Fortman, N. M. Scott, A. Linden, E. D. Stevens, R. Dorta, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1050-1052.
- [62] P. L. Arnold, F. G. N. Cloke, T. Geldbach, P. B. Hitchcock, *Organometallics* **1999**, *18*, 3228-3233.
- [63] a) A. Berndt, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1034-1058; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *45*, 985-1009; b) W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2256-2282; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2162-2187; c) A. J. Arduengo III, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913-921; d) R. W. Alder, M. E. Blake, L. Chaker, J. N. Harvey, F. Paolini, J. Schütz, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6020-6036; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5896-5911; e) N. M. Scott, S. P. Nolan, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 1815-1828; f) F. E. Hahn, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1374-1378; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1348-1352.
- [64] a) D. A. Dixon, A. J. Arduengo III, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4180-4182; b) C. Heinemann, W. Thiel, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *217*, 11-16; c) C. Heinemann, T. Müller, Y. Apeloig, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2023-2038; d) C. Boehme, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2039-2046.
- [65] a) M. J. Clarke, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1397-1403; b) C. Boehme, G. Frenking, *Organometallics* **1998**, *17*, 5801-5809; c) D. V. Deubel, *Organometallics* **2002**, *21*, 4303-4305; d) A. T. Termaten, M. Schakel, A. W. Ehlers, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3577-3582; e) X. Hu, Y. Tang, P. Gantzel, K. Meyer, *Organometallics* **2003**, *22*, 612-614; f) X. Hu, I. Castro-Rodriguez, K. Olsen, K. Meyer, *Organometallics* **2004**, *23*, 755-764; g) D. Nemcsok, K. Wichmann, G. Frenking, *Organometallics* **2004**, *23*, 3640-3646; h) N. M. Scott, R. Dorta, E. D. Stevens, A. Correa,

- L. Cavallo, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3516-3526; i) G. Frenking, M. Solà, S. F. Vyboishchikov, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 6178-6204; j) S. K. Schneider, G. R. Julius, C. Loschen, H. G. Raubenheimer, G. Frenking, W. A. Herrmann, *Dalton Trans.* **2006**, 1226-1233; k) M. D. Sanderson, J. W. Kamplain, C. W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16514-16515; l) S. Díez-González, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 874-883; m) R. Tonner, G. Heydenrych, G. Frenking, *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 1555-1567; n) A. Kausamo, H. M. Tuononen, K. E. Krahulic, R. Roesler, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1145-1154; o) D. M. Khramov, E. L. Rosen, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2299-2302; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2267-2270; p) H. Jacobsen, A. Correa, A. Poater, C. Costabile, L. Cavallo, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 687-703.
- [66] U. Radius, F. M. Bickelhaupt, *Organometallics* **2008**, *27*, 3410-3414.
- [67] U. Radius, F. M. Bickelhaupt, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 678-686.
- [68] G. Berthon-Gelloz, M. A. Siegler, A. L. Spek, B. Tinant, J. N. H. Reek, I. E. Marko, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1444-1446.
- [69] R. E. Moskalyk, J. L. Malicky, *J. Pharm. Sci.* **1975**, *64*, 292-294.
- [70] a) J. Gavenonis, T. D. Tilley, *Organometallics* **2002**, *21*, 5549-5563; b) F. Reiss, A. Schulz, A. Villinger, N. Weding, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9962-9972.
- [71] F. H. Howell, *Ciba-Geigy A.-G.* **1983**, EP69065A1.
- [72] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770-12779.
- [73] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 186-197.
- [74] P. Pyykkö, S. Riedel, M. Patzschke, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3511-3520.
- [75] D. Dange, S. L. Choong, C. Schenk, A. Stasch, C. Jones, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9304-9315.
- [76] H. tom Dieck, I. W. Renk, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 110-130.
- [77] G. A. Abakumov, V. K. Cherkasov, A. V. Piskunov, O. Y. Trofimova, G. V. Romanenko, *Dokl. Chem.* **2010**, *434*, 237-240.
- [78] L. C. Ferreira, C. A. L. Filgueiras, L. C. Visentin, J. Bordinhaõ, M. Hörner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1225-1230.
- [79] E. Wissing, M. Kaupp, J. Boersma, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **1994**, *13*, 2349-2356.
- [80] R. W. Alder, P. R. Allen, S. J. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1267-1268.
- [81] A. M. Magill, K. J. Cavell, B. F. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8717-8724.

- [82] Y. Chu, H. Deng, J.-P. Cheng, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 7790-7793.
- [83] A. Gómez-Suárez, R. S. Ramón, O. Songis, A. M. Z. Slawin, C. S. J. Cazin, S. P. Nolan, *Organometallics* **2011**, *30*, 5463-5470.
- [84] J. Balogh, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Organometallics* **2012**, *31*, 3259-3263.
- [85] A. L. Seligson, W. C. Trogler, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2520-2527.
- [86] T. R. Bailey, *Sci. Synth.* **2005**, *21*, 811-831.
- [87] a) W. A. Nugent, B. L. Haymore, *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *31*, 123-175; b) T. R. Cundari, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7879-7888; c) M. G. Cowan, S. Brooker, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 2944-2971.
- [88] a) W. A. Nugent, J. M. Mayer, *Metal-ligand multiple bonds: the chemistry of transition metal complexes containing oxo, nitrido, imido, alkylidene, or alkylidyne ligands*, Wiley, New York, **1988**; b) J. S. J. Hargreaves, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 2015-2031; c) A. L. Hector, W. Levason, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 1945.
- [89] a) F. S. Stephens, *J. Chem. Soc.* **1969**, *14*, 2081-2087; b) A. P. Smith, C. L. Fraser, *Bipyridine ligands*, in *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Elsevier Ltd., Amsterdam, **2004**, 1-23.
- [90] a) A. D. Allen, C. V. Senoff, *Chem. Commun.* **1965**, 621-622; b) C. V. Senoff, *J. Chem. Educ.* **1990**, *67*, 368; c) M. D. Fryzuk, S. A. Johnson, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200-202*, 379-409.
- [91] C. L. Litterst, *Agents Actions* **1984**, *15*, 520-524.
- [92] a) A. Inagaki, M. Akita, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1220-1239; b) C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322-5363.
- [93] R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4703-4703; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4592-4633.
- [94] T. Chivers, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 1841-1850.
- [95] F. A. Cotton, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6. Auflage, Wiley, New York, **1999**.
- [96] a) Y. Nakajima, S. Sakaki, Y. Nakao, H. Suzuki, *Organometallics* **2012**, *31*, 5342-5348; b) T. Kimura, K. Ishiwata, S. Kuwata, T. Ikariya, *Organometallics* **2012**, *31*, 1204-1207; c) B. L. Yonke, A. J. Keane, P. Y. Zavalij, L. R. Sita, *Organometallics* **2012**, *31*, 345-355.
- [97] J. T. Ciszewski, J. F. Harrison, A. L. Odom, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3605-3617.
- [98] a) B. L. Haymore, E. A. Maatta, R. A. D. Wentworth, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2063-2068; b) D. E. Wigley, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *42*, 239-482; c) T. I. Gountchev, T. D.

- Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12831-12841; d) P. Barrie, T. A. Coffey, G. D. Forster, G. Hogarth, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 4519-4528; e) P. E. Collier, S. M. Pugh, H. S. C. Clark, J. B. Love, A. J. Blake, F. G. N. Cloke, P. Mountford, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2001-2005; f) D. N. Zarubin, N. A. Ustynyuk, *Russ. Chem. Rev.* **2006**, *75*, 671-707.
- [99] S. Gambarotta, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *270*, C49-C52.
- [100] V. C. Gibson, C. Redshaw, G. L. P. Walker, J. A. K. Howard, V. J. Hoy, J. M. Cole, L. G. Kuzmina, D. S. de Silva, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 161-166.
- [101] A. W. Edelblut, R. A. D. Wentworth, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2006-2010.
- [102] a) A. D. Horton, R. R. Schrock, J. H. Freudenberger, *Organometallics* **1987**, *6*, 893-894; b) P. J. Walsh, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8729-8731; c) J. L. Bennett, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2179-2180; d) T. R. Cundari, T. R. Klinckman, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1481-1487.
- [103] D. A. Evans, M. M. Faul, M. T. Bilodeau, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6744-6746.
- [104] a) J. L. Polse, R. A. Andersen, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13405-13414; b) P. J. Walsh, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *Organometallics* **1993**, *12*, 3705-3723; c) J. A. Bodkin, M. D. McLeod, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2002**, 2733-2746; d) K. Muniz, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 166-174.
- [105] H. H. Fox, M. O. Wolf, R. O'Dell, B. L. Lin, R. R. Schrock, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2827-2843.
- [106] Y. S. Vygodskii, A. S. Shaplov, E. I. Lozinskaya, P. S. Vlasov, I. A. Malyshkina, N. D. Gavrilova, P. S. Kumar, M. R. Buchmeiser, *Macromolecules* **2008**, *41*, 1919-1928.
- [107] a) J. T. Anhaus, T. P. Kee, M. H. Schofield, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1642-1643; b) D. S. Glueck, J. C. Green, R. I. Michelman, I. N. Wright, *Organometallics* **1992**, *11*, 4221-4225; c) J. Sundermeyer, D. Runge, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1328-1331; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 1255-1257.
- [108] a) M. H. Schofield, T. P. Kee, J. T. Anhaus, R. R. Schrock, K. H. Johnson, W. M. Davis, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3595-3604; b) T. R. Cundari, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10557-10563; c) K. A. Joergensen, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1521-1522.
- [109] a) M. R. Kesti, G. W. Coates, R. M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9679-9680; b) H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.*

- 1995**, 107, 1255-1283; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1143-1170; c) K. Soga, T. Shiono, *Prog. Polym. Sci.* **1997**, 22, 1503-1546.
- [110] a) A. D. Poole, V. C. Gibson, W. Clegg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 237-239; b) P. W. Dyer, V. C. Gibson, J. A. K. Howard, B. Whittle, C. Wilson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1666-1668; c) J. K. Cockcroft, V. C. Gibson, J. A. K. Howard, A. D. Poole, U. Siemeling, C. Wilson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1668-1670.
- [111] D. N. Williams, J. P. Mitchell, A. D. Poole, U. Siemeling, W. Clegg, D. C. R. Hockless, P. A. O'Neil, V. C. Gibson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 739-751.
- [112] A. F. Clifford, C. S. Kobayashi, *Inorg. Synth.* **1960**, 6, 204-208.
- [113] C. A. Laskowski, A. J. M. Miller, G. L. Hillhouse, T. R. Cundari, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 771-773.
- [114] P. A. Shapley, Z. Yuan Own, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 335, 269-276.
- [115] a) D. S. Glueck, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2719-2721; b) D. S. Glueck, J. Wu, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2041-2054; c) D. J. Arney, M. A. Bruck, S. R. Huber, D. E. Wigley, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3749-3755.
- [116] a) R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3875-3886; b) C. J. Carmalt, A. C. Newport, I. P. Parkin, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 4055-4059; c) K. Muniz, *New J. Chem.* **2005**, 29, 1371-1385.
- [117] J. Chatt, B. A. L. Crichton, J. R. Dilworth, P. Dahlstrom, R. Gutkoska, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 2383-2391.
- [118] R. Breslow, W. Chu, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2165-2165.
- [119] W. B. Renfrow Jr., C. R. Hauser, *Org. Synth.* **1939**, 19, 83.
- [120] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, *Organic Chemistry, 2. Auflage*, Oxford University Press, Oxford, **2012**.
- [121] J. Li, A. Stasch, C. Schenk, C. Jones, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 10448-10456.
- [122] H. H. Fox, K. B. Yap, J. Robbins, S. Cai, R. R. Schrock, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 2287-2289.
- [123] a) A. Bell, W. Clegg, P. W. Dyer, M. R. J. Elsegood, V. C. Gibson, E. L. Marshall, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2547-2548; b) V. C. Gibson, C. Redshaw, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3207-3212.



- [124] B. L. Edelbach, A. K. Fazlur Rahman, R. J. Lachicotte, W. D. Jones, *Organometallics* **1999**, *18*, 3170-3177.
- [125] B. M. Kraft, R. J. Lachicotte, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10973-10979.
- [126] B. M. Kraft, W. D. Jones, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *658*, 132-140.
- [127] a) A. Castineiras, A. G. Sicilia-Zafra, J. M. Gonzalez-Perez, D. Choquesillo-Lazarte, J. Niclos-Gutierrez, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6956-6958; b) C. S. Consorti, G. Ebeling, F. Rodembusch, V. Stefani, P. R. Livotto, F. Rominger, F. H. Quina, C. Yihwa, J. Dupont, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 530-536; c) D. J. Harding, D. Sertphon, P. Harding, *Acta Cryst.* **2012**, *68*, 450.
- [128] W. R. H. Wright, A. S. Batsanov, A. M. Messinis, J. A. K. Howard, R. P. Tooze, M. J. Hanton, P. W. Dyer, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 5502-5511.
- [129] a) M. R. Buchmeiser, C. Schmidt, D. Wang, *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, *212*, 1999-2008; b) S. Naumann, J. Unold, M. R. Buchmeiser, *Regioselective cyclopolymerization of 1,7-octadiynes*, American Chemical Society (Konferenz), **2012**.
- [130] a) B. Jandeleit, D. J. Schaefer, T. S. Powers, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2648-2689; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2494-2532; b) S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169-1203; c) N. M. G. Franssen, J. N. H. Reek, B. B. de, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 422-431; d) D. Takeuchi, *Polym. J.* **2012**, *44*, 919-928; e) Z. Ye, L. Xu, Z. Dong, P. Xiang, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6235-6255.
- [131] a) K. G. Van, K. Vrieze, *Adv. Organomet. Chem.* **1982**, *21*, 151-239; b) K. Vrieze, K. G. Van, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *100*, 79-96; c) G. W. De, J. Boersma, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, K. G. Van, *Organometallics* **1989**, *8*, 2907-2917; d) R. van Asselt, C. J. Elsevier, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, R. Benedix, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1994**, *113*, 88-98; e) E. Rijnberg, B. Richter, K.-H. Thiele, J. Boersma, N. Veldman, A. L. Spek, G. van Koten, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 56-63.
- [132] S. D. Ittel, S. D. Arthur, J. D. Citron, *E. I. Du Pont de Nemours & Co.* **1999**, WO9950273A1.
- [133] a) J. C. M. Sinnema, G. H. B. Fendesak, H. tom Dieck, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *390*, 237-250; b) H. tom Dieck, C. Munz, C. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *384*, 243-255; c) H. Liu, W. Zhao, X. Hao, C. Redshaw, W. Huang, W.-H. Sun, *Organometallics* **2011**, *30*, 2418-2424.

- [134] H. tom Dieck, R. Diercks, L. Stamp, H. Bruder, T. Schuld, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1943-1950.
- [135] a) T. Schaub, U. Radius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 807-813; b) M. J. Sgro, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5786-5794.
- [136] N. M. Comerlato, G. L. Crossetti, R. A. Howie, P. C. D. Tibultino, J. L. Wardell, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2001**, *57*, m295-m297.
- [137] R. Guo, J. L. Portscher, V. W. Day, H. C. Malinakova, *Organometallics* **2007**, *26*, 3874-3883.
- [138] P. A. Petrov, T. S. Sukhikh, D. A. Piryazev, A. V. Virovets, S. N. Konchenko, *Russ. J. Coord. Chem.* **2013**, *39*, 11-22.
- [139] G. B. Jameson, H. R. Oswald, H. R. Beer, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1669-1675.
- [140] J. L. Rhinehart, L. A. Brown, B. K. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16316-16319.
- [141] T. K. Panda, H. Kaneko, K. Pal, H. Tsurugi, K. Mashima, *Organometallics* **2010**, *29*, 2610-2615.
- [142] J. Scholz, B. Richter, R. Goddard, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 57-61.
- [143] a) J. R. Bocarsly, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Organometallics* **1986**, *5*, 2380-2383; b) L. R. Chamberlain, L. D. Durfee, P. E. Fanwick, L. M. Kobriger, S. L. Latesky, A. K. McMullen, B. D. Steffey, I. P. Rothwell, K. Foltin, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6068-6076; c) B. Hessen, J. E. Bol, J. L. de Boer, A. Meetsma, J. H. Teuben, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1276-1277; d) H. tom Dieck, H. J. Rieger, G. Fendesak, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *177*, 191-197; e) L. Kloppenburg, J. L. Petersen, *Organometallics* **1997**, *16*, 3548-3556; f) H. Kawaguchi, Y. Yamamoto, K. Asaoka, K. Tatsumi, *Organometallics* **1998**, *17*, 4380-4386; g) T. Spaniel, H. Görls, J. Scholz, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1962-1966; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1862-1865; h) F. Amor, P. Gomez-Sal, P. Royo, J. Okuda, *Organometallics* **2000**, *19*, 5168-5173; i) P. J. Daff, M. Etienne, B. Donnadieu, S. Z. Knottenbelt, J. E. McGrady, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3818-3819; j) T. Turki, T. Guerfel, F. Bouachir, *Polyhedron* **2006**, *25*, 1142-1146; k) C. Stanciu, M. E. Jones, P. E. Fanwick, M. M. Abu-Omar, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12400-12401.
- [144] a) K. Mashima, Y. Matsuo, K. Tani, *Chem. Lett.* **1997**, *26*, 767-768; b) K. Mashima, Y. Matsuo, K. Tani, *Organometallics* **1999**, *18*, 1471-1481; c) H. Tsurugi, T. Ohno, T. Yamagata, K. Mashima, *Organometallics* **2006**, *25*, 3179-3189; d) H. Tsurugi, T. Ohno,

- T. Kanayama, R. o. A. Arteaga-Müller, K. Mashima, *Organometallics* **2009**, *28*, 1950-1960.
- [145] a) F. G. N. Cloke, H. C. de Lemos, A. A. Sameh, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1344-1345; b) H. Görls, B. Neumüller, A. Scholz, J. Scholz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 732-735; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 673-676.
- [146] W. H. Scholz, *Gas Sep. Purif.* **1993**, *7*, 131-139.
- [147] a) P. J. Bailey, C. M. Dick, S. Fabre, S. Parsons, L. J. Yellowlees, *Dalton Trans.* **2006**, 1602-1610; b) I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, V. A. Chudakova, G. K. Fukin, S. Dechert, H. Schumann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3336-3346; c) J. Gao, Y. Liu, Y. Zhao, X.-J. Yang, Y. Sui, *Organometallics* **2011**, *30*, 6071-6077; d) Y. Liu, P. Yang, J. Yu, X.-J. Yang, J. D. Zhang, Z. Chen, H. F. Schaefer, B. Wu, *Organometallics* **2008**, *27*, 5830-5835; e) V. Lorenz, K. H. Thiele, B. Neumueller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 691-696.
- [148] a) R. J. Baker, R. D. Farley, C. Jones, M. Kloth, D. M. Murphy, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3844-3850; b) R. J. Baker, C. Jones, D. P. Mills, G. A. Pierce, M. Waugh, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 427-435; c) G. J. Moxey, C. Jones, A. Stasch, P. C. Junk, G. B. Deacon, W. D. Woodul, P. R. Drago, *Dalton Trans.* **2009**, 2630-2636; d) M. Asay, C. Jones, M. Driess, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 354-396.
- [149] a) M. Driess, S. Yao, M. Brym, W. C. Van, D. Lentz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9628-9629; b) P. Zark, A. Schaefer, A. Mitra, D. Haase, W. Saak, R. West, T. Mueller, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 398-408; c) S. S. Sen, D. Stern, J. Henn, D. Stalke, H. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1123-1126; d) K. Junold, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7126-7129; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7020-7023.
- [150] a) K.-I. Tada, K. Iwanaga, T. Yamamoto, A. Maniwa, *Tosoh Corporation, Japan; Sagami Chemical Research Institute* **2011**, *WO2011155353A1*, 115ff; b) H. Cui, Y. Shao, X. Li, L. Kong, C. Cui, *Organometallics* **2009**, *28*, 5191-5195; c) H. tom Dieck, M. Zettlitzer, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 795-801; d) M. Zettlitzer, H. tom Dieck, L. Stamp, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1986**, *41B*, 1230-1238.
- [151] D. Gudat, A. Haghverdi, H. Hupfer, M. Nieger, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3414-3425.
- [152] S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, J. Tirree, *Dalton Trans.* **2007**, 1891-1897.
- [153] a) A. H. Cowley, R. A. Kemp, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 367-382; b) S. Burck, J. Daniels, T. Gans-Eichler, D. Gudat, K. Naettinen, M. Nieger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1403-

- 1412; c) G. Reeske, A. H. Cowley, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1426-1430; d) C. A. Caputo, J. T. Price, M. C. Jennings, R. McDonald, N. D. Jones, *Dalton Trans.* **2008**, 3461-3469; e) J. W. Dube, G. J. Farrar, E. L. Norton, K. L. S. Szekely, B. F. T. Cooper, C. L. B. MacDonald, *Organometallics* **2009**, *28*, 4377-4384; f) D. Schmid, D. Bubrin, D. Foerster, M. Nieger, E. Roeben, S. Strobel, D. Gudat, *C. R. Chim.* **2010**, *13*, 998-1005; g) D. Gudat, *Top. Heterocycl. Chem.* **2010**, *21*, 63-102; h) B. Pan, Z. Xu, M. W. Bezpalko, B. M. Foxman, C. M. Thomas, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 4170-4179.
- [154] a) S. Fleming, M. K. Lupton, K. Jekot, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2534-2540; b) B. E. Maryanoff, R. O. Hutchins, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 3475-3480.
- [155] H. M. Tuononen, R. Roesler, J. L. Dutton, P. J. Ragogna, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10693-10706.
- [156] S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, C. A. Schalley, T. Weilandt, *Dalton Trans.* **2008**, 3478-3485.
- [157] S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4905-4908; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1521-3773.
- [158] a) D. Gudat, A. Haghverdi, M. Nieger, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3211-3214; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3084-3086; b) S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, M. W.-W. Du, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3946-3955; c) O. Puntigam, D. Foerster, N. A. Giffin, S. Burck, J. Bender, F. Ehret, A. D. Hendsbee, M. Nieger, J. D. Masuda, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2041-2050.
- [159] a) X.-l. Ma, S. Sun, Y. Yang, *Wuji Huaxue Xuebao* **2013**, *29*, 1295-1301; b) W. Yang, M. Zhang, G. Liu, Y. Ding, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2009**, *65*, 625-626; c) L. Kong, J. Zhang, H. Song, C. Cui, *Dalton Trans.* **2009**, 5444-5446; d) H. tom Dieck, B. Bruder, K. D. Franz, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 136-145.
- [160] a) T. Schaub, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5024-5030; b) T. Schaub, P. Fischer, A. Steffen, T. Braun, U. Radius, A. Mix, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9304-9317.
- [161] E. Lee, D. V. Yandulov, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 4095-4103.
- [162] a) C. G. Pierpont, M. C. Mazza, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1891-1895; b) T. Ukai, H. Kawazura, Y. Ishii, J. J. Bonnet, J. A. Ibers, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *65*, 253-266.
- [163] W. A. Herrmann, W. R. Thiel, C. Broimer, K. Öfele, T. Priermeier, W. Scherer, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *461*, 51-60.
- [164] C. G. Pierpont, R. M. Buchanan, H. H. Downs, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *124*, 103-112.

- [165] a) M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, 71-79; b) J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939-2947.
- [166] W. J. Sommer, M. Weck, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 2101-2113.
- [167] W. A. Herrmann, J. Fischer, M. Elison, C. Koecher, *Hoechst AG* **1996**, EP719758A1.
- [168] D. Schmidt, *N-Heterocyclische Carbene und NHC stabilisierte Nickelkomplexe in der Aktivierung von Element-Element- und Element-Wasserstoff-Bindungen*, Dissertation Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2013**.
- [169] M. J. Iglesias, J. F. Blandez, M. R. Fructos, A. Prieto, E. Álvarez, T. R. Belderrain, M. C. Nicasio, *Organometallics* **2012**, *31*, 6312-6316.
- [170] a) B. M. Prince, T. R. Cundari, *Organometallics* **2012**, *31*, 1042-1048; b) S. Manzini, B. C. A. Urbina, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Organometallics* **2012**, *31*, 6514-6517; c) S. Meiries, A. Chartoire, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Organometallics* **2012**, *31*, 3402-3409; d) A. Chartoire, X. Frogneux, A. Boreux, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Organometallics* **2012**, *31*, 6947-6951; e) E. Brule, V. Guerineau, P. Vermaut, F. Prima, J. Balogh, L. Maron, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, C. M. Thomas, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 2414-2423; f) A. Collado, A. Gomez-Suarez, A. R. Martin, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5541-5543; g) C. Dash, A. Das, M. Yousufuddin, H. V. R. Dias, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 1584-1590; h) A. Gomez-Suarez, Y. Oonishi, S. Meiries, S. P. Nolan, *Organometallics* **2013**, *32*, 1106-1111; i) A. R. Martin, Y. Makida, S. Meiries, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Organometallics* **2013**, *32*, 6265-6270; j) A. Poater, L. Falivene, C. A. Urbina-Blanco, S. Manzini, S. P. Nolan, L. Cavallo, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 7433-7439; k) O. Santoro, A. Collado, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, C. S. J. Cazin, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10483-10485; l) Y. Hoshimoto, Y. Hayashi, H. Suzuki, M. Ohashi, S. Ogoshi, *Organometallics* **2014**, *33*, 1276-1282; m) D. Guest, M.-T. Chen, G. J. Tizzard, S. J. Coles, M. L. Turner, O. Navarro, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 2200-2203; n) Y. D. Bidal, F. Lazreg, C. S. J. Cazin, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 1564-1569; o) D. J. Nelson, A. Collado, S. Manzini, S. Meiries, A. M. Z. Slawin, D. B. Cordes, S. P. Nolan, *Organometallics* **2014**, *33*, 2048-2058; p) S. R. Patrick, A. Gomez-Suarez, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Organometallics* **2014**, *33*, 421-424.
- [171] a) L. Malatesta, R. Ugo, S. Cenini, *Adv. Chem. Ser.* **1967**, *62*, 318-356; b) D. T. Rosevear, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc.* **1968**, 164-167; c) F. G. A. Stone, *Inorg. Chim. Acta* **1981**, *50*, 33-42; d) R. B. King, P. N. Kapoor, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1524-1527.

- [172] Y. Yamaguchi, T. Kashiwabara, K. Ogata, Y. Miura, Y. Nakamura, K. Kobayashi, T. Ito, *Chem. Commun.* **2004**, 2160-2161.
- [173] a) C. D. Cook, G. S. Jauhal, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1967**, 3, 31-33; b) C. A. Tolman, W. C. Seidel, D. H. Gerlach, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 2669-2676; c) D. M. Blake, D. M. Roundhill, *Inorg. Synth.* **1978**, 18, 120-124; d) R. A. Head, *Inorg. Synth.* **1986**, 24, 213-216; e) R. A. Head, *Inorg. Synth.* **1990**, 28, 132-135.
- [174] U. Nagel, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 1998-1999.
- [175] G. Ferguson, R. McCrindle, A. J. McAlees, M. Parvez, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1982**, B38, 2679-2681.
- [176] G. K. Anderson, H. C. Clark, J. A. Davies, G. Ferguson, M. Parvez, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1982**, 12, 449-458.
- [177] D. Drew, J. R. Doyle, *Inorg. Synth.* **1990**, 28, 346-349.
- [178] a) D. Vagedes, G. Erker, G. Kehr, R. Froehlich, S. Grimme, C. Mueck-Lichtenfeld, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2003**, 58, 305-310; b) K. J. Hawkes, K. J. Cavell, B. F. Yates, *Organometallics* **2008**, 27, 4758-4771; c) H. Wagner, E. Langkopf, R. Streicher, M. Eckhardt, A. Schuler-Metz, A. Pautsch, C. Schölch, *Boehringer Ingelheim Pharma GmbH & Co. KG, Deutschland* **2008**, WO2008099000A2, 397ff; d) K. Yagi, R. Takeda, T. Ise, I. Kinoshita, T. Murakami, *Fujifilm Corporation, Japan* **2009**, JP2009267170A, 106ff; e) M. A. Huertos, J. Pérez, L. Riera, J. Díaz, R. López, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 6553-6556; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6409-6412; f) M. Brill, J. Diaz, M. A. Huertos, R. Lopez, J. Perez, L. Riera, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 8584-8595.
- [179] 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.
- [180] a) S. Burling, M. F. Mahon, R. E. Powell, M. K. Whittlesey, J. M. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 13702-13703; b) L. J. L. Haller, M. J. Page, S. Erhardt, S. A. MacGregor, M. F. Mahon, M. A. Naser, A. Velez, M. K. Whittlesey, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 18408-18416.
- [181] a) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. L. Pye, S. Thomas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 1929-1942; b) R. F. R. Jazzar, S. A. Macgregor, M. F. Mahon, S. P. Richards, M. K. Whittlesey, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 4944-4945; c) K. Abdur-Rashid, T. Fedorkiw, A. J. Lough, R. H. Morris, *Organometallics* **2004**, 23, 86-94; d) S. Burling, M. F. Mahon, B. M. Paine, M. K. Whittlesey, J. M. J. Williams, *Organometallics* **2004**, 23, 4537-4539;

- e) S. Burling, B. M. Paine, D. Nama, V. S. Brown, M. F. Mahon, T. J. Prior, P. S. Pregosin, M. K. Whittlesey, J. M. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1987-1995; f) Y. Tanabe, F. Hanasaka, K.-I. Fujita, R. Yamaguchi, *Organometallics* **2007**, *26*, 4618-4626; g) S. Burling, E. Mas-Marza, J. E. V. Valpuesta, M. F. Mahon, M. K. Whittlesey, *Organometallics* **2009**, *28*, 6676-6686; h) L. J. L. Haller, M. J. Page, S. A. MacGregor, M. F. Mahon, M. K. Whittlesey, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4604-4605; i) S. P. Reade, A. L. Acton, M. F. Mahon, T. A. Martin, M. K. Whittlesey, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1774-1785; j) R. Wolf, M. Plois, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4419-4422; k) R. Wolf, M. Plois, A. Hepp, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 918-925; l) J. E. Wheatley, C. A. Ohlin, A. B. Chaplin, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 685-687.
- [182] a) M. Würtemberger, T. Ott, C. Döring, T. Schaub, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 405-415; b) M. Würtemberger, *Untersuchungen zur Synthese und Reaktivität NHC-substituierter Ruthenium- und Eisen-Komplexe*, Dissertation Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2012**.
- [183] A. M. Oertel, J. Freudenreich, J. Gein, V. Ritleng, L. F. Veiros, M. J. Chetcuti, *Organometallics* **2011**, *30*, 3400-3411.
- [184] L. Canovese, F. Visentin, C. Levi, A. Dolmella, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 966-981.
- [185] S. Fantasia, A. Pasini, S. P. Nolan, *Dalton Trans.* **2009**, 8107-8110.
- [186] a) D. S. McGuinness, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, *Organometallics* **1999**, *18*, 1596-1605; b) N. D. Clement, K. J. Cavell, L.-I. Ooi, *Organometallics* **2006**, *25*, 4155-4165.
- [187] a) M. Green, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 271-277; b) R. M. Atkins, R. Mackenzie, P. L. Timms, T. W. Turney, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 764a-764a; c) W. A. Herrmann, A. Salzer, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry, 1. Auflage*, Thieme, Stuttgart, **1996**.
- [188] A. M. Voutchkova, M. Feliz, E. Clot, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12834-12846.
- [189] J. Chamizo, J. Morgado, S. Bernès, *Transition Met. Chem.* **2000**, *25*, 161-165.
- [190] S. Caddick, F. G. N. Cloke, G. K. B. Clentsmith, P. B. Hitchcock, D. McKerrecher, L. R. Titcomb, M. R. V. Williams, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 635-639.
- [191] M. M. Konnick, I. A. Guzei, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10212-10213.

- [192] a) L. R. Titcomb, S. Caddick, F. G. N. Cloke, D. J. Wilson, D. McKerrecher, *Chem. Commun.* **2001**, 1388-1389; b) C. W. K. Gstottmayr, V. P. W. Bohm, E. Herdtweck, M. Grosche, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1421-1423; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1363-1365; c) G. Altenhoff, R. Goddard, C. W. Lehmann, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3818-3821; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3690-3693; d) S. Fantasia, S. P. Nolan, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 6987-6993.
- [193] A. A. Danopoulos, D. Pugh, *Dalton Trans.* **2008**, 30-31.
- [194] a) K. Matsubara, S. Miyazaki, Y. Koga, Y. Nibu, T. Hashimura, T. Matsumoto, *Organometallics* **2008**, *27*, 6020-6024; b) D. P. Hruszkewycz, J. Wu, N. Hazari, C. D. Incarvito, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3280-3283.
- [195] T. J. Siciliano, M. C. Deblock, K. M. Hindi, S. Durmus, M. J. Panzner, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 1066-1071.
- [196] A. M. Clark, A. G. Oliver, C. E. F. Rickard, L. J. Wright, W. R. Roper, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2000**, *56*, 26-27.
- [197] a) V. J. Catalano, M. A. Malwitz, A. O. Etogo, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5714-5724; b) X.-Y. Yu, B. O. Patrick, B. R. James, *Organometallics* **2006**, *25*, 2359-2363; c) R. A. Haque, H. Z. Zulikha, M. Z. Ghdayeb, S. Budagumpi, A. W. Salman, *Heteroat. Chem.* **2012**, *23*, 486-497.
- [198] P. Fischer, T. Linder, U. Radius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 1491-1496.
- [199] T. Schaub, *Neuartige Nickel-Carbenkomplexe und deren Anwendung in Element-Element-Aktivierungsreaktionen*, Dissertation Universität Karlsruhe (TH), Culliver, Göttingen, **2007**.
- [200] N. Carr, L. Mole, A. G. Orpen, J. L. Spencer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 2653-2662.
- [201] T. A. Albright, R. Hoffmann, J. C. Thibeault, D. L. Thorn, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3801-3812.
- [202] G. Frenking, N. Fröhlich, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 717-774.
- [203] a) K. Kitaura, S. Sakaki, K. Morokuma, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2292-2297; b) T. Ziegler, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1547-1552; c) J. Li, G. Schreckenbach, T. Ziegler, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3245-3252.
- [204] a) V. C. Gibson, G. Parkin, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1991**, *10*, 220-231; b) H. Werner, P. Schwab, N. Mahr, J. Wolf, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2641-2650; c) R. A. Baillie,



- R. W. Y. Man, M. V. Shree, C. Chow, M. E. Thibault, W. S. McNeil, P. Legzdins, *Organometallics* **2011**, *30*, 6201-6217; d) G. P. Lefevre, R. A. Baillie, D. Fabulyak, P. Legzdins, *Organometallics* **2013**, *32*, 5561-5572.
- [205] a) J. Benaim, J. Y. Merour, J. L. Roustan, *C. R. Acad. Sci., Ser. C* **1971**, *272*, 789-791; b) D. W. Lichtenberg, A. Wojcicki, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8271-8273; c) D. W. Lichtenberg, A. Wojcicki, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *94*, 311-326; d) B. Foxman, D. Marten, A. Rosan, S. Raghu, M. Rosenblum, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2160-2165; e) J. L. Roustan, J. Y. Merour, C. Charrier, J. Benaim, P. Cadot, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *168*, 61-86; f) J. Wolf, H. Werner, *Organometallics* **1987**, *6*, 1164-1169; g) J. Wolf, R. Zolk, U. Schubert, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *340*, 161-178; h) J. Pu, T. S. Peng, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1992**, *11*, 3232-3241; i) D. Schneider, H. Werner, *Organometallics* **1993**, *12*, 4420-4430.
- [206] a) J. A. Osborn, *Chem. Commun.* **1968**, 1231-1232; b) S. Otsuka, A. Nakamura, K. Tani, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *14*, 30-32; c) M. Kadonaga, N. Yasuoka, N. Kasai, *J. Chem. Soc. D.* **1971**, 1597; d) D. Lentz, N. Nickelt, S. Willemsen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1205-1217.
- [207] a) P. Schützenberger, *Ann. Chim. Phys.* **1868**, *15*, 100-106; b) L. Mond, C. Langer, F. Quincke, *J. Chem. Soc., Trans.* **1890**, *57*, 749-753.
- [208] a) W. C. Roberts-Austen, *Nature* **1898**, *59*, 63-64; b) W. Crookes, *The Chemical News and Journal of Industrial Science*, Science Center Library, London, **1898**; c) A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [209] H. Huber, P. Kuendig, M. Moskovits, G. A. Ozin, *Nature, Phys. Sci.* **1972**, *235*, 98-100.
- [210] W. A. Herrmann, *Chem. unserer Zeit* **1988**, *22*, 113-122.
- [211] P. Chini, G. Longoni, *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical* **1970**, 1542-1546.
- [212] E. Riedel, E. Alsfasser, C. Janiak, T. M. Kalpötke, H.-J. M. Meyer, *Moderne Anorganische Chemie*, 3. Auflage, de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [213] a) J. Chatt, P. Chini, *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical* **1970**, 1538-1542; b) S. C. Tripathi, S. C. Srivastava, R. P. Mani, A. K. Shrimal, *Inorg. Chim. Acta* **1976**, *17*, 257-290; c) G. Booth, J. Chatt, P. Chini, *Chem. Commun.* **1965**, 639-640.

- [214] a) R. E. Harmon, S. K. Gupta, D. J. Brown, *Chem. Rev.* **1973**, *73*, 21-52; b) H. Kelm, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem* **1974**, *78*, 620-620; c) J. Halpern, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *200*, 133-144; d) G. J. Kubas, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 120-128; e) G. J. Kubas, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *635*, 37-68; f) G. J. Kubas, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *751*, 33-49.
- [215] H. Arakawa, M. Aresta, J. N. Armor, M. A. Barteau, E. J. Beckman, A. T. Bell, J. E. Bercaw, C. Creutz, E. Dinjus, D. A. Dixon, K. Domen, D. L. DuBois, J. Eckert, E. Fujita, D. H. Gibson, W. A. Goddard, D. W. Goodman, J. Keller, G. J. Kubas, H. H. Kung, J. E. Lyons, L. E. Manzer, T. J. Marks, K. Morokuma, K. M. Nicholas, R. Periana, L. Que, J. Rostrup-Nielson, W. M. H. Sachtler, L. D. Schmidt, A. Sen, G. A. Somorjai, P. C. Stair, B. R. Stults, W. Tumas, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 953-996.
- [216] J. N. Armor, *Catal. Lett.* **2005**, *101*, 131-135.
- [217] A. L. Kenward, W. E. Piers, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 38-42; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 38-41.
- [218] G. J. Kubas, R. R. Ryan, B. I. Swanson, P. J. Vergamini, H. J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 451-452.
- [219] J. A. Chopoorian, J. Lewis, R. S. Nyholm, *Nature* **1961**, *190*, 528-529.
- [220] D. H. Gerlach, A. R. Kane, G. W. Parshall, J. P. Jesson, E. I. Muetttert, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3543-3544.
- [221] K. Kudo, M. Hidai, Y. Uchida, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *56*, 413-418.
- [222] M. Green, J. A. Howard, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 3-4.
- [223] a) L. Malatesta, R. Ugo, *J. Chem. Soc.* **1963**, 2080-2082; b) B. L. Shaw, M. F. Uttley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 918-919; c) T. Yoshida, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2134-2140; d) H. C. Clark, A. B. Goel, C. S. Wong, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *152*, 45-47; e) D. L. Packett, W. C. Trogler, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1768-1775.
- [224] a) C. J. Moulton, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 365-366; b) T. Yoshida, T. Yamagata, T. H. Tulip, J. A. Ibers, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2063-2073; c) A. Scrivanti, R. Campostrini, G. Carturan, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *142*, 187-189; d) A. Klein, W. Kaim, F. M. Hornung, J. Fiedler, S. Zalis, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *264*, 269-278.
- [225] R. S. Paonessa, W. C. Trogler, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1138-1140.

- [226] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 8. Auflage, Thieme, Stuttgart, **2012**.
- [227] P. S. Pregosin, *Group 10: Nickel to Platinum*, in *Transition Metal Nuclear Magnetic Resonance*, Elsevier, Amsterdam, **1991**.
- [228] N. Juranic, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1537-1540.
- [229] a) A. W. Kaplan, R. G. Bergman, *Organometallics* **1998**, *17*, 5072-5085; b) L. Schwartsburd, M. A. Iron, L. Konstantinovski, Y. Diskin-Posner, G. Leitus, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Organometallics* **2010**, *29*, 3817-3827; c) S. D. Ittel, C. A. Tolman, A. D. English, J. P. Jesson, *Adv. Chem. Ser.* **1979**, *173*, 67-80.
- [230] a) S. Murai, F. Kakiuchi, S. Sekine, Y. Tanaka, A. Kamatani, M. Sonoda, N. Chatani, *Nature* **1993**, *366*, 529-531; b) F. Kakiuchi, S. Murai, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 826-834; c) Q.-Z. Zheng, N. Jiao, *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 1121-1126.
- [231] a) I. Beletskaya, A. Pelter, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 4957-5026; b) H. Braunschweig, M. Colling, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 1-51; c) G. C. Fu, *Transition Metal-Catalyzed Hydroboration of Olefins*, in *Transition Metals for Organic Synthesis*, Wiley-VCH, New York, **2008**, 193-198.
- [232] T. B. Marder, N. C. Norman, *Top. Catal.* **1998**, *5*, 63-73.
- [233] a) G. J. Irvine, M. J. G. Lesley, T. B. Marder, N. C. Norman, C. R. Rice, E. G. Robins, W. R. Roper, G. R. Whittell, L. J. Wright, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2685-2722; b) S. Aldridge, D. L. Coombs, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 535-559; c) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, A. Schneider, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3924-3957.
- [234] a) D. Adhikari, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, *Chem. Commun.* **2007**, 4489-4491; b) B. L. Tran, D. Adhikari, H. Fan, M. Pink, D. J. Mindiola, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 358-360.
- [235] a) T. Ishiyama, N. Matsuda, N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11018-11019; b) C. N. Iverson, M. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4403-4404; c) G. Lesley, P. Nguyen, N. J. Taylor, T. B. Marder, A. J. Scott, W. Clegg, N. C. Norman, *Organometallics* **1996**, *15*, 5137-5154; d) W. Clegg, F. J. Lawlor, G. Lesley, T. B. Marder, N. C. Norman, A. G. Orpen, M. J. Quayle, C. R. Rice, A. J. Scott, F. E. S. Souza, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *550*, 183-192; e) A. Kerr, T. B. Marder, N. C. Norman, A. G. Orpen, M. J. Quayle, C. R. Rice, P. L. Timms, G. R. Whittell, *Chem. Commun.* **1998**, 319-320; f) T. Sagawa, Y. Asano, F. Ozawa, *Organometallics* **2002**, *21*, 5879-5886; g) T. Haberer, H. Nöth, *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, *17*, 525-538; h) H. Braunschweig,

- M. Lutz, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5792-5796; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5647-5651; i) H. Braunschweig, C. Kollann, D. Rais, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5380-5400; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5254-5274.
- [236] D. Ertler, *Untersuchungen zur Synthese und Reaktivität NHC-stabilsierter Kobaltkomplexe*, Dissertation Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2013**.
- [237] a) D. G. Musaev, K. Morokuma, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6509-6517; b) A. A. Dickinson, D. J. Willock, R. J. Calder, S. Aldridge, *Organometallics* **2002**, *21*, 1146-1157; c) T. R. Cundari, Y. Zhao, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *345*, 70-80; d) K. C. Lam, W. H. Lam, Z. Lin, T. B. Marder, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2541-2547; e) H. Braunschweig, K. Radacki, F. Seeler, G. R. Whittell, *Organometallics* **2004**, *23*, 4178-4180; f) H. Braunschweig, K. Radacki, F. Seeler, G. R. Whittell, *Organometallics* **2006**, *25*, 4605-4610.
- [238] U. Paul, *Neuartige Bor-Phosphorverbindungen*, Diplomarbeit Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2012**.
- [239] a) Z. Rappoport, Y. Apeloig (Ed.), *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, *1. Auflage*, John Wiley & Sons, Chichester, **1989**; b) Z. Rappoport, Y. Apeloig (Ed.), *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, *2. Auflage*, John Wiley & Sons, Chichester, **1998**; c) Z. Rappoport, Y. Apeloig (Ed.), *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, *3. Auflage*, John Wiley & Sons, Chichester, **2001**; d) J. Y. Corey, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 863-1071.
- [240] a) U. Deschler, P. Kleinschmit, P. Panster, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 237-253; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 236-252; b) D. Seyferth, *Organometallics* **2001**, *20*, 4978-4992; c) D. Trögel, J. Stohrer, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1440-1459.
- [241] a) R. D. Miller, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1773-1780; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 1733-1740; b) R. D. Miller, J. Michl, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1359-1410; c) U. Schubert, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *30*, 151-187; d) B. Marciniak, *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*, Pergamon Press Oxford, **1992**; e) J. A. Reichl, D. H. Berry, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, *43*, 197-265; f) H. Ogino, H. Tobita, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, *42*, 223-290; g) J. Y. Corey, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, *51*, 1-52; h) B. Marciniak, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2374-2390; i) S. P. Nolan, *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**; j) R. Waterman, P. G. Hayes, T. D. Tilley, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 712-719; k) A. K. Roy, *Adv. Organomet. Chem.* **2008**,

- 55, 1-59; l) B. Marciniak, *Hydrosilylation - A Comprehensive Review on Recent Advances*, Springer, Houten, **2009**; m) D. V. Gutsulyak, A. van der Est, G. I. Nikonov, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1420-1423; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1384-1387.
- [242] J. L. Speier, J. A. Webster, G. H. Barnes, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 974-979.
- [243] B. D. Karstedt, *General Electric Co.* **1968**, FR1548775, 14ff.
- [244] A. J. Chalk, J. F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 16-21.
- [245] M. A. Schroeder, M. S. Wrighton, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *128*, 345-358.
- [246] a) S. Sakaki, M. Ogawa, Y. Musashi, T. Arai, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7258-7265; b) S. Sakaki, N. Mizoe, M. Sugimoto, *Organometallics* **1998**, *17*, 2510-2523; c) S. Sakaki, N. Mizoe, Y. Musashi, B. Biswas, M. Sugimoto, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 8027-8036; d) S. Sakaki, N. Mizoe, M. Sugimoto, Y. Musashi, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190-192*, 933-960; e) S. Sakaki, N. Mizoe, Y. Musashi, M. Sugimoto, *J. Mol. Struct. Theochem.* **1999**, *461-462*, 533-546; f) G. Giorgi, F. D. Angelis, N. Re, A. Sgamellotti, *J. Mol. Struct. Theochem.* **2003**, *623*, 277-288.
- [247] a) I. E. Marko, S. Sterin, O. Buisine, G. Mignani, P. Branlard, B. Tinant, J. P. Declercq, *Science* **2002**, *298*, 204-206; b) I. E. Markó, S. Stérin, O. Buisine, G. Berthon, G. Michaud, B. Tinant, J.-P. Declercq, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1429-1434; c) O. Buisine, G. Berthon-Gelloz, J.-F. Briere, S. Sterin, G. Mignani, P. Branlard, B. Tinant, J.-P. Declercq, I. E. Marko, *Chem. Commun.* **2005**, 3856-3858; d) G. Berthon-Gelloz, O. Buisine, J. F. Briere, G. Michaud, S. Sterin, G. Mignani, B. Tinant, J. P. Declercq, D. Chapon, I. E. Marko, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 6156-6168; e) G. De Bo, G. Berthon-Gelloz, B. Tinant, I. E. Markó, *Organometallics* **2006**, *25*, 1881-1890.
- [248] T. Zell, *NHC-stabilisierte Nickel-Komplexe in der stöchiometrischen und katalytischen Element-Element-Bindungsaktivierung*, Dissertation Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2011**.
- [249] T. Zell, T. Schaub, K. Radacki, U. Radius, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1852-1854.
- [250] a) P. G. Leviston, M. G. H. Wallbridge, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *110*, 271-279; b) P. S. Pregosin, H. Rieger, *Inorg. Chim. Acta* **1981**, *54*, L59-L60; c) J. R. Phillips, W. C. Trogler, M. Brammer, D. L. Packett, *Inorg. Synth.* **1992**, *29*, 189-192.
- [251] A. Languérand, S. S. Barnes, G. Bélanger-Chabot, L. Maron, P. Berrouard, P. Audet, F.-G. Fontaine, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6823-6826; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6695-6698.

- [252] 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.
- [253] a) R. H. Crabtree, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 828-845; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 789-805; b) A. Kawachi, Y. Tanaka, K. Tamao, *Organometallics* **1997**, *16*, 5102-5107; c) J. Y. Corey, J. Braddock-Wilking, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 175-292; d) Z. Lin, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 239-245; e) A. D. Sadow, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9462-9475; f) G. I. Nikonov, *Adv. Organomet. Chem.* **2005**, *53*, 217-309; g) S. Lachaize, S. Sabo-Etienne, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2115-2127; h) V. M. Iluc, G. L. Hillhouse, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 7577-7582; i) S. Sauerbrey, P. K. Majhi, J. Daniels, G. Schnakenburg, G. M. Brändle, K. Scherer, R. Streubel, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 793-799; j) 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.
- [254] a) J. F. Harrod, Y. Mu, E. Samuel, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1239-1245; b) T. J. Clark, K. Lee, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8634-8648; c) H. Braunschweig, C. Claes, F. Güthlein, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *706-707*, 144-145; d) R. Waterman, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5629-5641; e) M. A. Huertos, A. S. Weller, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1881-1888.
- [255] a) K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1179-1191; b) M. Nobis, B. Drießen-Hölscher, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4105-4108; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3983-3985; c) F. Pohlki, S. Doye, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 104-114; d) K. K. Hii, *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 341-349; e) R. Severin, S. Doye, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1407-1420; f) T. E. Müller, K. C. Hultsch, M. Yus, F. Foubelo, M. Tada, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3795-3892; g) Z. Huang, J. Zhou, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11458-11460; h) J. L. Klinkenberg, J. F. Hartwig, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 88-98; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 86-95; i) J. Hannedouche, E. Schulz, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 4972-4985.
- [256] a) 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; b) 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; c) L.-B. Han, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13698-13699; d) M. Kamitani, M. Itazaki, C. Tamiya, H. Nakazawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11932-11935.

- [257] a) F. R. Hartley, *The Chemistry of Organophosphorous Compounds*, 1. Auflage, John Wiley & Sons, Chichester, **1990**; b) D. Marcel, R. Engel (Ed.), *Handbook of Organophosphorous Chemistry*, 1. Auflage, New York, **1992**; c) D. H. Valentine Jr., J. H. Hillhouse, *Synthesis* **2003**, 317-334; d) J. L. Methot, W. R. Roush, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 1035-1050; e) D. W. Allen, J. C. Tebby (Ed.), *Organophosphorus Chemistry*, 35. Auflage, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2006**; f) N. K. Gusarova, S. N. Arbuzova, B. A. Trofimov, *Pure Appl. Chem.* **2012**, 84, 439-459.
- [258] a) E. A. V. Ebsworth, R. O. Gould, R. A. Mayo, M. Walkinshaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 2831-2838; b) P. G. Pringle, M. B. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1701-1702; c) Z. Hou, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10088-10089; d) S. Xin, H. G. Woo, J. F. Harrod, E. Samuel, A.-M. Lebuis, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5307-5313; e) Y. Ohki, H. Suzuki, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3250-3252; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3120-3122; f) V. P. W. Böhm, M. Brookhart, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4832-4834; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4694-4696; g) M. Driess, J. Aust, K. Merz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2961-2964; h) M. Itazaki, Y. Nishihara, K. Osakada, *Organometallics* **2004**, 23, 1610-1621; i) M. P. Shaver, M. D. Fryzuk, *Organometallics* **2005**, 24, 1419-1427; j) C. A. Jaska, A. J. Lough, I. Manners, *Dalton Trans.* **2005**, 326-331; k) A. Kondoh, H. Yorimitsu, K. Oshima, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 4099-4104; l) R. Waterman, *Organometallics* **2007**, 26, 2492-2494; m) S. Greenberg, D. W. Stephan, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1482-1489; n) R. Waterman, *Dalton Trans.* **2009**, 18-26.
- [259] Z. Hou, T. L. Breen, D. W. Stephan, *Organometallics* **1993**, 12, 3158-3167.
- [260] J. Ellermann, F. Poersch, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 380-380; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, 6, 355-356.
- [261] J. Ho, D. W. Stephan, *Organometallics* **1992**, 11, 1014-1016.
- [262] a) J. Ho, D. W. Stephan, *Organometallics* **1991**, 10, 3001-3003; b) J. Ho, R. Rousseau, D. W. Stephan, *Organometallics* **1994**, 13, 1918-1926; c) J. Ho, T. L. Breen, A. Ozarowski, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 865-870; d) M. C. Fermin, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12645-12646; e) T. L. Breen, D. W. Stephan, *Organometallics* **1996**, 15, 4509-4514; f) N. Etkin, A. J. Hoskin, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11420-11424; g) D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 322-338; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 314-329; h) 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.

- [263] a) S. N. MacMillan, J. M. Tanski, R. Waterman, *Chem. Commun.* **2007**, 4172-4174; b) R. Waterman, *Curr. Org. Chem.* **2008**, *12*, 1322-1339; c) A. J. Roering, S. E. Leshinski, S. M. Chan, T. Shalumova, S. N. MacMillan, J. M. Tanski, R. Waterman, *Organometallics* **2010**, *29*, 2557-2565; d) M. B. Ghebreab, T. Shalumova, J. M. Tanski, R. Waterman, *Polyhedron* **2010**, *29*, 42-45; e) M. B. Ghebreab, D. K. Newsham, R. Waterman, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 7683-7685; f) R. Waterman, *Curr. Org. Chem.* **2012**, *10*, 1313-1331; g) 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.
- [264] I. V. Kourkine, M. D. Sargent, D. S. Glueck, *Organometallics* **1998**, *17*, 125-127.
- [265] E. J. Derrah, C. Martin, S. Mallet-Ladeira, K. Miqueu, G. Bouhadir, D. Bourissou, *Organometallics* **2013**, *32*, 1121-1128.
- [266] M. A. Zhuravel, N. S. Grewal, D. S. Glueck, K.-C. Lam, A. L. Rheingold, *Organometallics* **2000**, *19*, 2882-2890.
- [267] a) R. G. Hayter, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3046-3053; b) J. Chatt, J. M. Davidson, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2433-2445; c) P. Leoni, *Organometallics* **1993**, *12*, 2432-2434; d) A. Bader, T. Nullmeyers, M. Pabel, G. Salem, A. C. Willis, S. B. Wild, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 384-389.
- [268] O. Kühn, *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy, 1. Auflage*, Springer, Berlin, **2008**.
- [269] a) H. Hashimoto, Y. Sekiguchi, T. Iwamoto, C. Kabuto, M. Kira, *Organometallics* **2002**, *21*, 454-456; b) M. B. Smith, *Platinum Met. Rev.* **2008**, *52*, 215-221.
- [270] a) G. Frenking, K. Wichmann, N. Fröhlich, C. Loschen, M. Lein, J. Frunzke, V. M. Rayón, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *238-239*, 55-82; b) A. Krapp, F. M. Bickelhaupt, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 9196-9216.
- [271] a) I. P. Parkin, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, J. D. Woollins, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *172*, 159-163; b) I. V. Kourkine, M. B. Chapman, D. S. Glueck, K. Eichele, R. E. Wasylshen, G. P. A. Yap, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1478-1485; c) C. A. Jaska, A. J. Lough, I. Manners, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2004**, *60*, 1653-1655; d) A. Albinati, P. Leoni, F. Marchetti, L. Marchetti, M. Pasquali, S. Rizzato, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4092-4100.
- [272] C. A. Jaska, H. Dorn, A. J. Lough, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 271-281.
- [273] A. J. Deeming, B. R. Cockerton, S. Doherty, *Polyhedron* **1997**, *16*, 1945-1956.



- [274] M. K. Denk, J. M. Rodezno, S. Gupta, A. J. Lough, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617-618, 242-253.
- [275] a) C. W. Weston, G. W. Bailey, J. H. Nelson, H. B. Jonassen, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1972**, 34, 1752-1755; b) R. Giannandrea, P. Mastrorilli, C. F. Nobile, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, 284, 116-118.
- [276] P. Kirsch, *Modern Fluoroorganic Chemistry, 1. Auflage*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [277] A. R. Ravishankara, S. Solomon, A. A. Turnipseed, R. F. Warren, *Science* **1993**, 259, 194-199.
- [278] a) V. Ramanathan, *Science* **1975**, 190, 50-52; b) M. J. Molina, F. S. Rowland, *Nature* **1974**, 249, 810-812.
- [279] V. Ramanathan, Y. Feng, *Atmos. Environ.* **2009**, 43, 37-50.
- [280] K. M. Sarma, G. M. Bankobeza, *The Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer*, United Nations Environment Programme (UNEP), Nairobi, **2000**.
- [281] a) J. Burdeniuc, B. Jedlicka, R. H. Crabtree, *Chem. Ber.-Recl.* **1997**, 130, 145-154; b) H. Amii, K. Uneyama, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 2119-2183; c) E. Clot, O. Eisenstein, N. Jasim, S. A. MacGregor, J. E. McGrady, R. N. Perutz, *Acc. Chem. Res.* **2011**, 44, 333-348; d) A. Nova, R. Mas-Balleste, A. Lledos, *Organometallics* **2012**, 31, 1245-1256; e) T. Stahl, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *ACS Catal.* **2013**, 3, 1578-1587.
- [282] a) 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, 3387-3389; b) F. Mongin, L. Mojovic, B. Guillaumet, F. Trécourt, G. Quéguiner, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 8991-8994; c) J. Terao, A. Ikumi, H. Kuniyasu, N. Kambe, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 5646-5647; d) J. Terao, H. Watabe, N. Kambe, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3656-3657; e) H. Guo, F. Kong, K.-i. Kanno, J. He, K. Nakajima, T. Takahashi, *Organometallics* **2006**, 25, 2045-2048.
- [283] a) D. A. Widdowson, R. Wilhelm, *Chem. Commun.* **2003**, 578-579; b) Y. M. Kim, S. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1696-1697; c) S. Bahmanyar, B. C. Borer, Y. M. Kim, D. M. Kurtz, S. Yu, *Org. Lett.* **2005**, 7, 1011-1014.
- [284] D. R. Fahey, J. E. Mahan, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 2501-2508.
- [285] I. Bach, K.-R. Pörschke, R. Goddard, C. Kopiske, C. Krüger, A. Ruffinowska, K. Seevogel, *Organometallics* **1996**, 15, 4959-4966.
- [286] P. Hofmann, G. Unfried, *Chem. Ber.-Recl.* **1992**, 125, 659-661.

- [287] a) T. Schaub, M. Backes, U. Radius, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15964-15965; b) T. Schaub, P. Fischer, T. Meins, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 3122-3126.
- [288] a) S. A. Johnson, C. W. Huff, F. Mustafa, M. Saliba, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17278-17280; b) S. A. Johnson, E. T. Taylor, S. J. Cruise, *Organometallics* **2009**, *28*, 3842-3855.
- [289] P. K. Fischer, *Synthese NHC-stabilsierter Nickel-Komplexe und deren Einsatz in der Kohlenstoff-Fluor-Bindungsaktivierung*, Dissertation Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2012**.
- [290] J. Fornies, M. Green, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1006-1009.
- [291] N. A. Jasim, R. N. Perutz, A. C. Whitwood, T. Braun, J. Izundu, B. Neumann, S. Rothfeld, H.-G. Stammer, *Organometallics* **2004**, *23*, 6140-6149.
- [292] A. Nova, S. Erhardt, N. A. Jasim, R. N. Perutz, S. A. Macgregor, J. E. McGrady, A. C. Whitwood, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15499-15511.
- [293] a) O. Blum, F. Frolow, D. Milstein, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 258-259; b) M. Jakt, L. Johannissen, H. S. Rzepa, D. A. Widdowson, R. Wilhelm, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2002**, 576-581; c) M. Reinhold, J. E. McGrady, R. N. Perutz, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5268-5276.
- [294] S. Erhardt, S. A. Macgregor, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15490-15498.
- [295] P. Fischer, K. Götz, A. Eichhorn, U. Radius, *Organometallics* **2012**, *31*, 1374-1383.
- [296] B. Zarzycki, *Element-Element-Bindungsaktivierung an  $[Ni(iPr_2Im)_2]$  und  $[(\eta^5-C_5H_5)Co(iPr_2Im)]$* , Dissertation Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2013**.
- [297] C. L. L. Chai, W. L. F. Armaregon, *Purification of Laboratory Chemicals*, 6. Auflage, Butterworth Heinemann, Oxford, **2009**.
- [298] a) J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnik, *Schwingungsspektroskopie: Eine Einführung*, 2. Auflage, Thieme, Stuttgart, **1988**; b) Z. Rappoport, *CRC Handbook of Tables for Organic Compound Identification*, 3. Auflage, CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, **2000**; c) P. B. E. Pletsch, C. Affolter, M. Badertscher, *Spektroskopische Daten zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen*, 6. Auflage, Springer, Berlin/Heidelberg, **2010**; d) G. Sokrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies, Tables and Charts*, 6. Auflage, Wiley-VCH, New York, **2001**.
- [299] a) R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. C. d. Menezes, R. Goodfellow, P. Ggranger, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 1795-1818; b) H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.*

- 1997**, 62, 7512-7515; c) 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.
- [300] a) R. K. Harris, *Can. J. Chem.* **1964**, 2275-2281; b) R. K. Harris, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 701-702.
- [301] B. Bogdanovic, S.-T. Liao, R. Mynott, K. Schlichte, U. Westeppe, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 1378-1392.
- [302] a) A. Fürstner, H. Weidmann, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 354, 15-21; b) W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 516, 147-154.
- [303] L. McElwee-White, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 3466-3474.
- [304] C. J. F. Du, H. Hart, K. K. D. Ng, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 3162-3165.
- [305] T. H. Kress, M. R. Leanna, *Synthesis* **1988**, 803-805.
- [306] R. J. Kern, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1962**, 24, 1105-1109.
- [307] P. S. Hallman, T. A. Stephenson, G. Wilkinson, *Inorg. Syn.* **1970**, 12, 237-240.
- [308] U. Kölle, B.-S. Kang, U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 386, 267-273.
- [309] a) D. R. Coulson, *Inorg. Syn.* **1971**, 13, 121-124; b) D. R. Coulson, *Inorg. Synth.* **1990**, 28, 107-109.
- [310] a) R. Ugo, F. Cariati, G. La Monica, *Inorg. Synth.* **1968**, 11, 105-108; b) R. Ugo, F. Cariati, G. La Monica, *Inorg. Synth.* **1990**, 28, 123-126.
- [311] S. Ogoshi, M. Morita, K. Inoue, H. Kurosawa, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 662-665.
- [312] a) J. L. Spencer, *Inorg. Synth.* **1979**, 19, 213-218; b) L. E. Crascall, J. L. Spencer, *Inorg. Synth.* **1990**, 28, 126-132.
- [313] a) G. M. Sheldrick, ShelXTL-97, Program for Solution of Crystal Structures, Universität Göttingen, **1997**; b) G. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, 64, 112-122.
- [314] C. B. Hubschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, 44, 1281-1284.
- [315] a) P. Debye, *Ann. Phys.* **1914**, 43, 49-95; b) I. Waller, *Ann. Phys.* **1927**, 388, 153-183.
- [316] a) M. Häser, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1989**, 10, 104-111; b) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 162, 165-169; c) M. Von Arnim, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1998**, 19, 1746-1757; d) F. Furche, R. Ahlrichs, C. Hättig, W. Klopper, M. Sierka, F. Weigend, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2014**, 4, 91-100.

- [317] a) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822-8824; *erratum*: Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 7406; b) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098-3100.
- [318] a) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
- [319] a) A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571-2577; b) F. Haase, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 907-912; c) O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346-354; d) K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 283-290; e) K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652-660; f) K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119-124; g) F. Weigend, M. Häser, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 331-340; h) F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143-152; i) M. von Arnim, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 9183-9190.

## 11. DANKSAGUNG

Als erstes kommt natürlich der Chef. Udo, vielen Dank für deine immerwährende Unterstützung während meiner Zeit in deinem Arbeitskreis und das in mich gesetzte Vertrauen. Die Art wie du dir immer für deine Mitarbeiter Zeit nimmst und gleichzeitig eine freie Bearbeitung des Themas ermöglichst, hat mich wirklich beeindruckt. Insbesondere möchte ich dir dafür danken, dass du mir am Ende nochmals ein neues interessantes Projekt anvertraut und somit meine weitere Finanzierung sichergestellt hast. Ich weiß, dass so etwas keinesfalls selbstverständlich ist.

Bei allen Mitgliedern des Arbeitskreises, namentlich Toni, Jing, Heidi, Rumpel, Sabrina und ULLIII, danke ich für die sensationelle Arbeitsatmosphäre. Das Exillabor mit Matti und Shorty sowie der Haili als Außenstelle im Computerraum gehören dazu. Ihr sorgt dafür, dass man doch immer wieder gerne zur Arbeit geht und den grauen Kasten oft auch erst deutlich nach Feierabend verlässt. An dieser Stelle sind natürlich auch die ehemaligen der Karlsruher Connection Peter, Thomas und Max sowie der ersten Generation Würzburg Oaschla, Schnurres und Baddosch nicht zu vergessen. Ihr alle habt den Arbeitskreis zu etwas Besonderem gemacht und einen einzigartigen Ruf aufgebaut. Mein Dank geht auch an die Stockkollegen auf der anderen Seite: Maik, Arke, Jimbob, Michel, Landmann, Drisch und Marius. Wir haben es nicht bereut euch damals „reingelassen“ zu haben.

Für das Korrekturlesen dieser Arbeit gilt mein Dank Antonius Eichhorn, Heidi Schneider, Ursula Paul, Dr. Rian Dewhurst und speziell Sabrina Pietsch. Zudem geht mein Dank an die Teilnehmer der Ak Radius typischen Korrektursession, Toni, Heidi, Ulli, Rumpel, Michel, Shorty und Schnurres. Meinem Kristallographenteam (Max, Oaschla, Schnurres, Rumpel, Toni, Heidi Rumpel und vor allem der Ulli) danke ich für die Zeit, die sie wegen mir in einem saukalten Raum verbracht und teilweise auch ihre Wochenenden dafür geopfert haben. Dr. „DJ Waschmaschine“ Daniel Ertler danke ich dafür, dass mir jeglicher Baulärm mein Leben lang nichts mehr ausmachen wird. Meinem Partner im Kompetenzteam Hä/ering danke ich für das Wort des Jahres sowie das schönste und roteste Steuerrad aller Zeiten. Fische können sowas selbstredend einfach. Dank gebührt auch meinen wechselnden Laborkollegen Peter, Daniel,

Rumpel, Heidi und Matti dafür, dass ihr es mit mir ausgehalten habt und das Großraumlabor von einer ehemals verwaisten Zone in das Zentrum des Arbeitskreises verwandelt habt.

Den vier verbliebenen Begleitern aus den ersten Semestern David, Daniel, Charlotte und Floflo (wer bitte ist denn Flo1?) sowie allen anderen die zwischenzeitlich abgewandert sind, danke ich für die gemeinsame Zeit während Studium und Promotion. Es waren einfach zehn tolle Jahre in Würzburg.

Bei Dr. Krzysztof Radacki bedanke ich mich für alle Hilfestellungen in Sachen Kristallographie, Rechnerei und allgemeiner Computerprobleme. Marie-Luise Schäfer und Dr. Rüdiger Bertermann danke ich für zahlreiche NMR-Messungen und Hilfestellungen hierzu. Cornelia Walter und Loretta Tietze gilt mein Dank für ihre Unterstützung in organisatorischen Dingen, vor allem bei den zahlreichen Bestellungen. Den Glasbläsern Berthold Fertig und Jonathan Landeck danke ich neben der Reparatur der Glasgeräte auch für die stets sehr unterhaltsame Atmosphäre in euren Werkstätten. Es hat sich immer gelohnt nach einem Besuch des Außenbereiches noch einen kurzen Abstecher zu machen. Den Mitarbeitern der Werkstätten Alois Ruf, Manfred Reinhart, Michael Ramold und Wolfgang Obert sowie den viermaldievier-Jungs und Alfred Schertzer danke ich ihre umfangreiche Hilfe bei Aufbau und Instandhaltung unserer Labore.

Bei Péter „Stellios“ Varga, Falco Claus, Paul Schmid, Johanna Lutz, Max „Freiherr von und zu“ Kuntze-Fechner, Engelbert Reusch und Stefan Breitenbach möchte ich mich für die präparative Unterstützung bedanken. Ihr habt mir wirklich enorm weitergeholfen und maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Zu guter Letzt gilt mein ergebenster Dank meiner Familie. Vielen Dank, dass ihr mir das Studium und die Promotion ermöglicht habt. Ihr wart immer für mich da und habt mich bei allen Vorhaben bedingungslos unterstützt. DANKE SCHÖN!