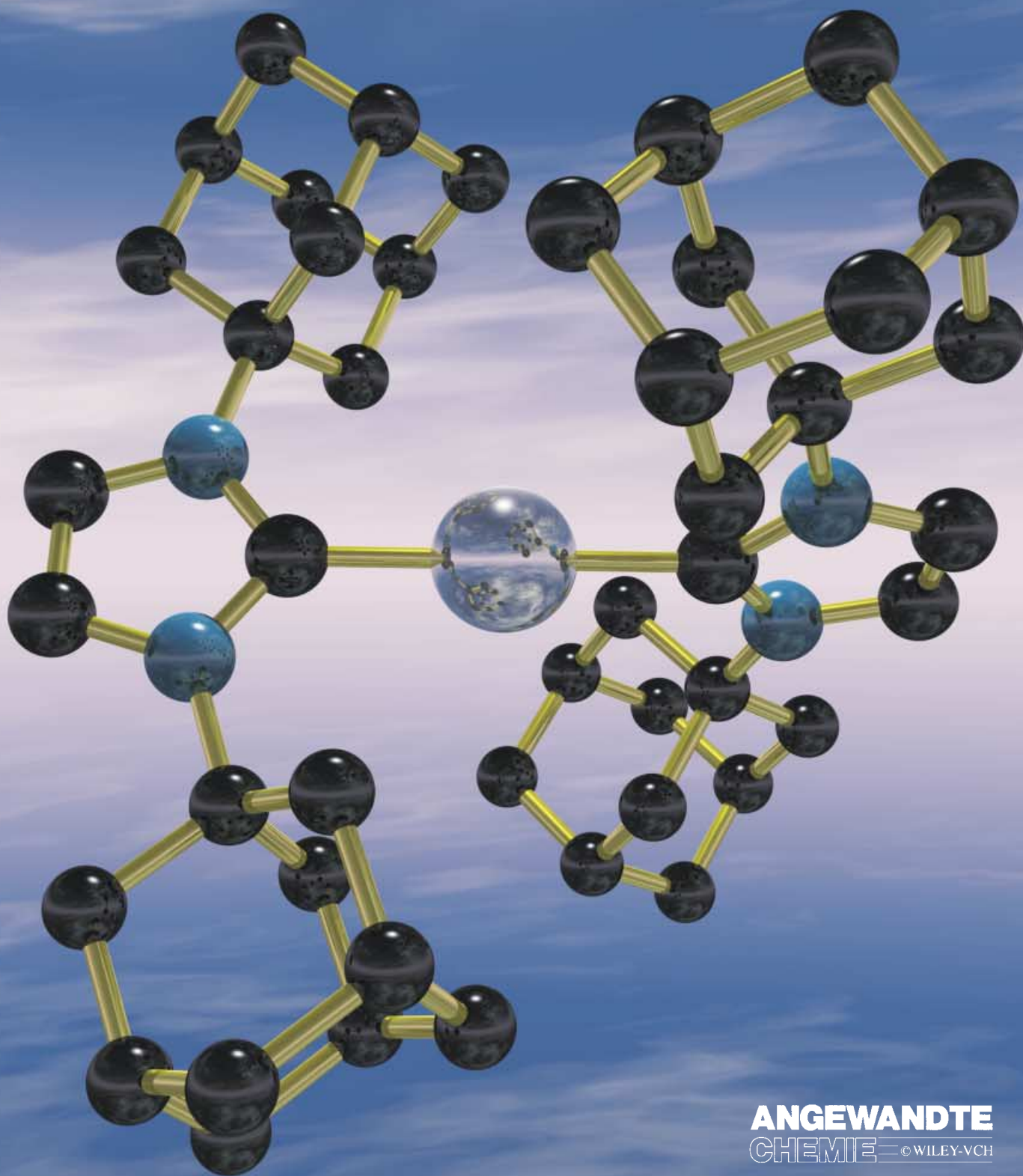


N-Heterocyclische Carbene als Liganden  
für Metallkomplexe – eine Alternative zu  
Phosphanliganden in der homogenen Katalyse



# N-Heterocyclische Carbene: ein neues Konzept in der metallorganischen Katalyse\*\*

Wolfgang A. Herrmann\*

*In memoriam John Osborn*

N-Heterocyclische Carbene sind zu universellen Liganden in der metallorganischen und anorganischen Koordinationschemie geworden. Sie gehen nicht nur mit nahezu jedem Übergangsmetall, sei es in niedriger oder hoher Oxidationsstufe, eine Bindung ein, sondern auch mit Hauptgruppenelementen wie Beryllium, Schwefel oder Iod. Ihre besondere Koordinationschemie erlaubt es, dass N-heterocyclische Carbene auf Metallzentren sowohl stabilisierend als auch aktivie-

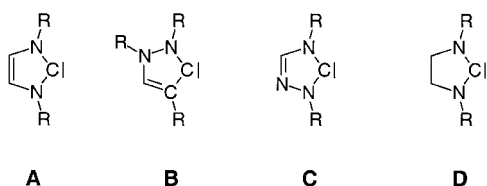
rend wirken in einer Vielzahl katalytischer Schlüsselschritte der organischen Synthese, z.B. bei der C-H-Aktivierung und der C-C-, C-H-, C-O- oder C-N-Bindungsknüpfung. Mittlerweile ist vielfach belegt, dass die etablierte Klasse der Organophosphanliganden in der kommenden Generation metallorganischer Katalysatoren durch N-heterocyclische Carbene ergänzt und zum Teil ersetzt werden wird. In den letzten Jahren war diese Chemie der Schauplatz eines lebhaften

wissenschaftlichen Wettbewerbs, in dem zuvor nie erwartete Erfolge in wichtigen Bereichen der homogenen Katalyse erzielt wurden. Aus Arbeiten in zahlreichen wissenschaftlichen Labors und in den Forschungslaboratorien der chemischen Industrie zeichnet sich eine revolutionäre Wende in der metallorganischen Katalyse ab.

**Stichwörter:** Carbene • Carbenliganden • Heterocyclen • Homogene Katalyse

## 1. Einleitung

Seit dem ersten Bericht von Öfele im Jahr 1968<sup>[1a]</sup> hat die Koordinationschemie der N-heterocyclischen Carbene **A**, **B** und **C**, abgeleitet von Imidazol, Pyrazol bzw. 1,2,4-Triazol, in



unserem Laboratorium eine lange Tradition. Zahlreiche Metallverbindungen mit diesen Liganden wurden hergestellt und charakterisiert, bevor die freien Carbenliganden durch die wichtigen Arbeiten von Arduengo et al. zugänglich wurden.<sup>[2]</sup> Eine Reihe von Dissertationen<sup>[3, 4]</sup> führte zu einer großen Anzahl von Publikationen. Die verwandten C-C-

gesättigten Carbene **D** (z.B. R = Neopentyl) resultieren aus den „Wanzlick-Dimeren“,<sup>[5]</sup> und ihre metallorganische Chemie wurde von Lappert und seinen Kollegen untersucht.<sup>[6]</sup>

Bei den Ylidenen **A–D** handelt es sich um nucleophile Singulettcarbene. Sie wurden, ausgehend von den korrespondierenden Azoliumsalzen (**A–D**) oder auch von „Wanzlick-Dimeren“ (**D**), an Metalle gebunden, seit die Pionierarbeiten von Öfele<sup>[1a]</sup> und Wanzlick<sup>[1b]</sup> in der Literatur erschienen waren. Seit N-heterocyclische Carbene nun als „in Flaschen abfüllbare“ Verbindungen zugänglich sind (ein phenylsubstituiertes Ylid von Typ **C**<sup>[21]</sup> ist als erstes Carben kommerziell erhältlich<sup>[\*\*\*]</sup>), hat ihre anorganische und metallorganische Chemie enorm an Vielseitigkeit und Tiefe gewonnen.<sup>[7]</sup>

## 2. Erste Meilensteine

1992/93 erkannten wir die bemerkenswerte Ähnlichkeit elektronenreicher Organophosphane  $PR_3$  und N-heterocyclischer Carbene (NHCs) bezüglich ihrer Koordinationschemie, vor allem hinsichtlich der Ligandeneigenschaften und der Metallkomplex-Synthese.<sup>[8–10]</sup> Besonders hervorzuheben ist,

[\*] Prof. Dr. W. A. Herrmann

Anorganisch-chemisches Institut

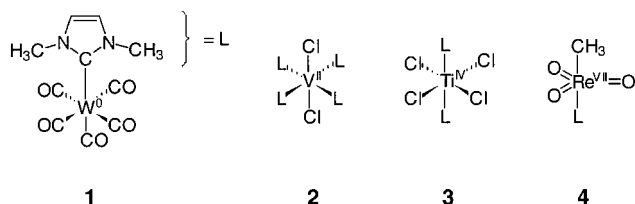
Technische Universität München

Lichtenbergstraße 4, 85747 Garching (Deutschland)

[\*\*] N-Heterocyclische Carbene, 31. Mitteilung. – 30. Mitteilung: Lit. [80]

[\*\*\*] Acros Organics, Dat. Nr. 30226-0010.

dass Übergangsmetalle sowohl in niedrigen als auch in hohen Oxidationsstufen mit den „Wanzlick-Öfele-Carbenen“[\*] kompatibel sind. Typische Beispiele sind die gut charakterisierten Spezies 1–4.



Spektroskopische Studien haben die enge Beziehung zwischen NHCs und Organophosphanen gezeigt.<sup>[9–12]</sup> Sie haben als Ligandensysteme beide einen ausgeprägten  $\sigma$ -Donor-Charakter mit nur geringer Rückbindung. Bezüglich der Theorie ihrer Bindung können die NHCs am ehesten als „Diazaallyl-Systeme“ behandelt werden, mit geringer  $\pi$ -Aromatizität in den C-C- und C-N-ungesättigten Spezies A–C.

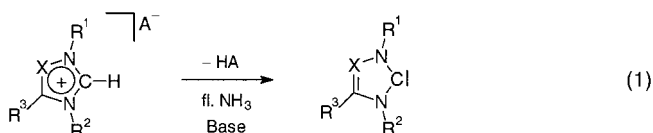
Vier erste Patente wurden mit Priorität 29. Dezember 1994 eingereicht.<sup>[13–16]</sup> Sie behandeln Übergangsmetallkomplexe von Elementen der Gruppen 8 bis 10 mit N-heterocyclischen Carbenen, einschließlich der von Imidazol und Pyrazol abgeleiteten Carbene und chelatisierenden Dicarbenliganden.<sup>[13]</sup> Ein katalytischer Prozess zur Gewinnung von Aldehyden durch Hydroformylierung mittels eines Katalysators, der N-heterocyclische Carbene enthält, wurde vom zweiten Patent offengelegt.<sup>[14]</sup> Die katalytische C-C-Kupplung zur Gewinnung aromatischer Aldehyde durch Verwendung des gleichen Katalysators (z. B. Hydroformylierung und ähnliche Kupplungsreaktionen) wurde im dritten Patent beschrieben,<sup>[15]</sup> im vierten neuartige Komplexe der Lanthanoide einschließlich Scandium und Yttrium.<sup>[16]</sup>

[\*] Hans Werner Wanzlick (Berlin) und Karl Öfele (München) beschrieben 1968 die ersten Übergangsmetallkomplexe mit N-heterocyclischen Carbenliganden (Hg bzw. Cr).<sup>[1a,b]</sup> Trotz Arduengos Durchbruch bei der Isolierung der freien Carbene (1991) benennen wir sie „Wanzlick-Öfele-Carbene“, um die unbestrittenen Pionierleistungen dieser Forscher in diesem Bereich zu würdigen.

Etwas später wurde die Gewinnung und Synthese größerer Mengen reiner N-heterocyclischer Carbene beschrieben („Ammoniak-Methode“):

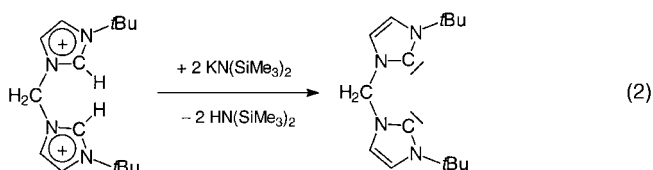
- Flüssiger Ammoniak sowie dessen Mischung mit organischen Aminen oder polar-aprotischen Lösungsmitteln wurde als Lösungsmittel eingesetzt,
- um die korrespondierenden Azoliumsalze unter schonenden Bedingungen und quantitativ zu deprotonieren,
- mit Reagentien wie Metallhydriden, -amiden, -alkoxiden und -carboxylaten
- bei Temperaturen zwischen  $-75$  und  $0^\circ\text{C}$ .<sup>[17]</sup>

Diese Technik gemäß Gleichung (1) ist auch für Synthesen in größerem Maßstab geeignet. Sie verwendet Deprotonie-



X = N oder CR<sup>4</sup>

rungsmittel wie die käuflich erhältlichen Amide  $\text{K}^+[(\text{CH}_3)_3\text{SiNSi}(\text{CH}_3)_3]^-$  und  $\text{Li}^+[\text{N}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2]^-$ , die beispielsweise selektiv chelatisierende Dicarbene generieren, jedoch Methylen- und andere Kohlenwasserstoffbrücken intakt lassen [Gl. (2)].<sup>[18]</sup> Die in hohen Ausbeuten durchführbare



Synthese neuartiger, funktionalisierter N-heterocyclischer Carbene in flüssigem Ammoniak wurde im Jahr 1996 als Standardtechnik detailliert beschrieben.<sup>[19]</sup> Andere Techniken verwenden Kaliumhydrid oder Kalium-*tert*-butoxid in THF, um die Azolium-Vorstufen-Kationen zu deprotonieren.<sup>[2c]</sup> Bei der Wahl des Deprotonierungsmittels ist jedoch Sorgfalt geboten, da bestimmte Hydride Imidazolidine ( $+ \text{H}^-$ ) an Stelle des Carbens erzeugen.<sup>[2c]</sup>



Wolfgang A. Herrmann, geboren 1948, erhielt seine akademische Ausbildung zum Metallorganiker bei E. O. Fischer in München, H. Brunner in Regensburg und P. S. Skell in Pennsylvania. Er wurde 1979 Professor in Regensburg und 1982 in Frankfurt. 1985 übernahm er den Lehrstuhl für Anorganische Chemie an der Technischen Universität München als Nachfolger von E. O. Fischer. Seine Forschung konzentriert sich auf die Homogenkatalyse mit Betonung auf Synthese- und Strukturchemie sowie Spektroskopie. Er verfasste ca. 550 Originalpublikationen und eine Reihe von Übersichtsartikeln, ist Inhaber zahlreicher Patente und betreute bisher 85 Dissertationen. Ehrendoktorwürden, Gastprofessuren und zahlreiche wissenschaftliche Auszeichnungen wurden ihm verliehen, u. a. der Leibniz-Preis der DFG, der Wilhelm-Klemm-Preis der GDCh, der deutsch-französische Alexander-von-Humboldt-Preis, der Max-Planck-Forschungspreis, das Bundesverdienstkreuz und der Ordre d'Honneur des französischen Staatspräsidenten. Professor Herrmann ist Mitglied des Kuratoriums der Angewandten Chemie.

### 3. Einfacher Zugang

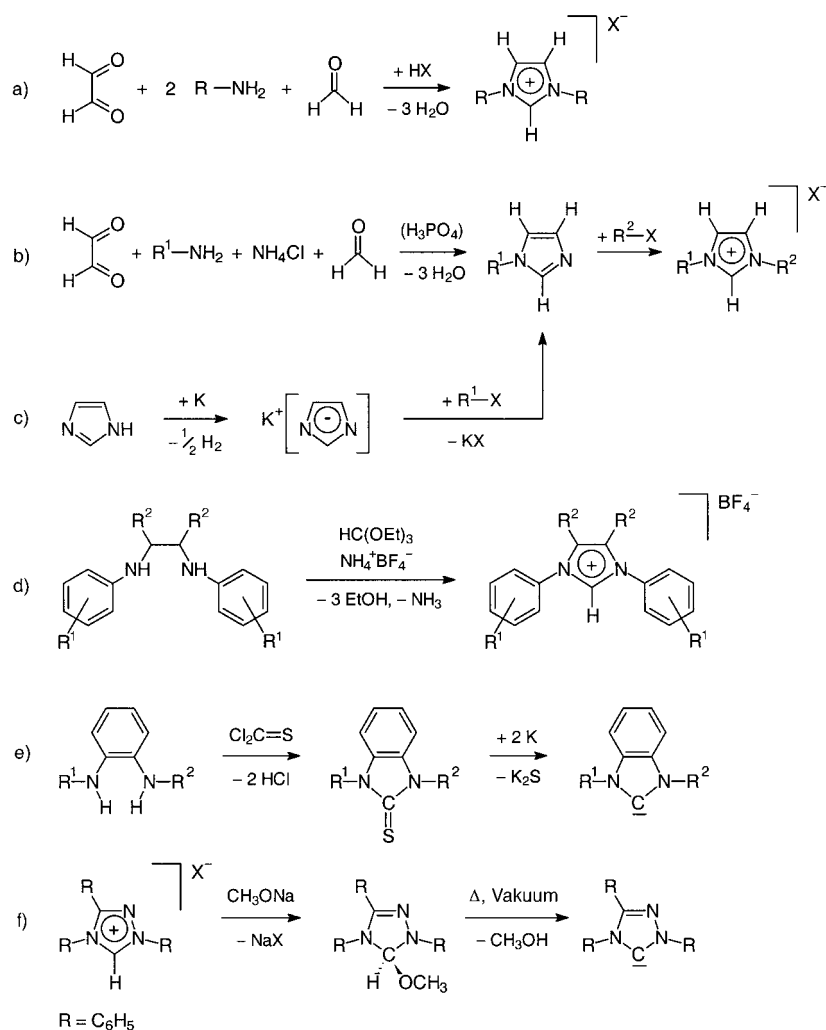
Am einfachsten zugänglich sind die stabilen, von Imidazol abgeleiteten Carbene, nicht zuletzt, weil zahlreiche Imidazolium-Vorstufen auf verschiedenen zuverlässigen Wegen gewonnen werden können. Eine direkte Methode ist die Eintopfsynthese ausgehend von Glyoxal, einem primären Amin und Formaldehyd (Schema 1a). Eine Variation (Schema 1b) erlaubt es, unsymmetrisch N-substituierte Derivate herzustellen ( $R^1$ ,  $R^2$ ), während in der in Schema 1c gezeigten Route das Imidazolidin-Anion durch reaktive Alkyl- oder Arylhalogenide (oder Aryltriflatderivate) alkyliert bzw. aryliert wird. Die Orthoformiat-Route (Schema 1d) setzt einfach zugängliche 1,2-Diamine (z. B. aus Pd-katalysierter Buchwald-Kupplung) zu arylsubstituierten Imidazolium-Salzen um. Die Synthese des Heterocyclus analog Schema 1a und b wurde bereits früher in der Literatur erwähnt.<sup>[20]</sup> Zur Entfernung des Schwefels aus cyclischen Thioharnstoffderivaten (Schema 1e) sind verhältnismäßig drastische Bedingungen notwendig, doch sie gelingt in vielen Fällen gut, z. B. bei der Herstellung von Benzimidazolin-2-ylidenen aus den korrespondierenden 2-Thionen.<sup>[5b]</sup> Die Vakuum-Thermolyse von Methoxyderivaten (Schema 1f) liefert ebenfalls Carbene in guten Ausbeuten, beispielsweise 4,5-Dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-ylidene.<sup>[21]</sup>

Die freien Carbene **A** und **D** sind luftstabil; die manchmal erwähnte Luftempfindlichkeit ist in Wirklichkeit Hydrolyseempfindlichkeit. Berichten zufolge wird **D** sofort hydrolysiert, während **A** gewissermaßen „aromatisch“ stabilisiert ist.<sup>[22]</sup> Bei der Hydrolyse bilden sich durch C-N-Bindungsspaltung acyclische Produkte.<sup>[22]</sup>

### 4. Koordinationschemie

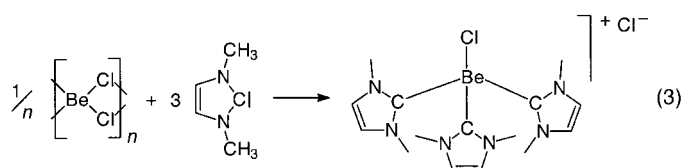
N-Heterocyclische Carbene verhalten sich chemisch in der Tat wie typische  $\sigma$ -Donorliganden, die klassische 2e-Liganden wie Amine, Ether oder Phosphane in der Metall-Koordinationssphäre zu substituieren vermögen.<sup>[23–32]</sup> 1993 wurde festgestellt, dass NHCs Bindungseigenschaften ähnlich denen der Trialkylphosphane und Alkylphosphinate zeigen.<sup>[9]</sup> Nolan et al. schlossen aus strukturellen und thermodynamischen Studien, dass diese Liganden generell bessere Donoren als die besten Phosphan-Donorliganden darstellen, mit Ausnahme der sterisch anspruchsvollen adamantylsubstituierten Derivate.<sup>[118]</sup>

Beispiele sind die „Titration“ von  $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{PR}_3$  mit zwei Äquivalenten NHC zu  $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{NHC}$  oder von  $\text{VCl}_2 \cdot 4\text{NR}_3$  mit vier Äquivalenten zu  $\text{VCl}_2 \cdot 4\text{NHC}$ .<sup>[26a]</sup> Die typischen



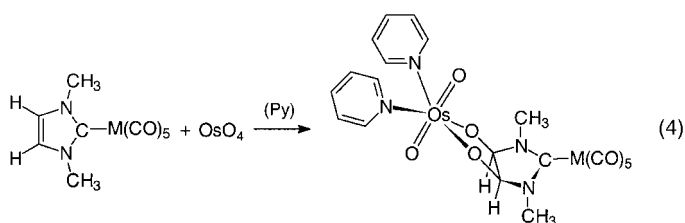
Schema 1. Gängige Syntheserouten zu Imidazoliumsalzen und davon abgeleiteten Imidazolin-2-ylidenen.

Beispiele **1–4** resultieren aus den freien Carbenen. Die Komplexierung von Berylliumchlorid<sup>[11]</sup> ist ein gutes Beispiel für die Analogie zu anderen  $\sigma$ -Donorliganden [Gl. (3)]. Andere Erdalkalimetallkomplexe von NHCs beschrieben Schumann et al.<sup>[33]</sup>



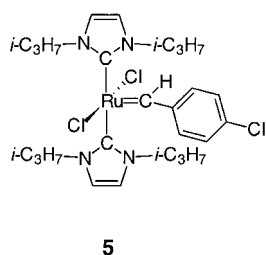
Metallkomplexe mit Alkylden-verbrückten Dicarbenen folgten wenig später.<sup>[12]</sup> Außerdem wurde über erste chemische Reaktionen am fünfgliedrigen Heterocyclus berichtet, so z. B. die  $\text{OsO}_4$ -Addition an die C-C-Doppelbindung [Gl. (4)].<sup>[4b, 23]</sup> Diese Reaktion zeigt erneut, dass hier wenig bis gar keine  $\pi$ -Aromatizität im fünfgliedrigen Ring vorliegt, was mit neuesten Ladungsdichte-Studien im Einklang ist.<sup>[34]</sup>

Zahlreiche Molekülstrukturen wurden durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen bestimmt. Es zeigte sich, dass sich



M = Cr, Mo, W; Py = Pyridin

die geometrischen Details der NHC-Liganden von Fall zu Fall kaum unterscheiden. Die Metall-C(Carben)-Bindungen sind recht lang (>210 pm), während diese Bindungslängen in



5

Komplexen vom Fischer- oder Schrock-Typ signifikant unter 200 pm liegen, was dort mit einer Rückbindung („Doppelbindung“) erklärt wird. Dies zeigt sich vor allem an der Struktur des Olefinmetathese-Katalysators **5**, der beide Carben-Typen aufweist (Abbildung 1). Als Folge dieser besonderen Bindungssituation sind nucleophile NHCs

als Liganden in der Lage, um die Metall-Carben-Achse zu rotieren, bestenfalls eingeschränkt durch sterische Faktoren.

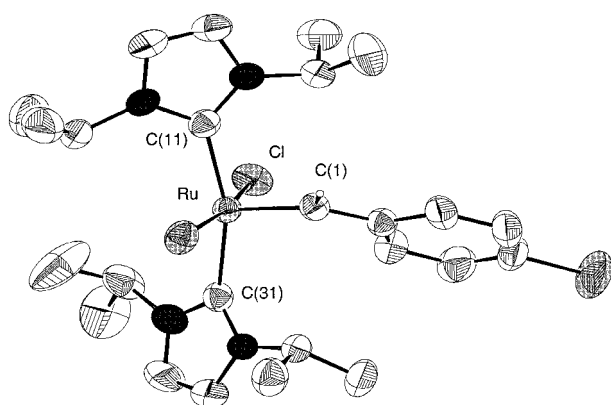
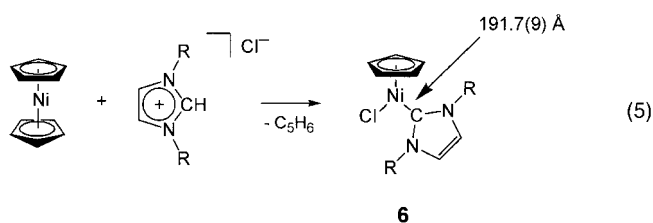


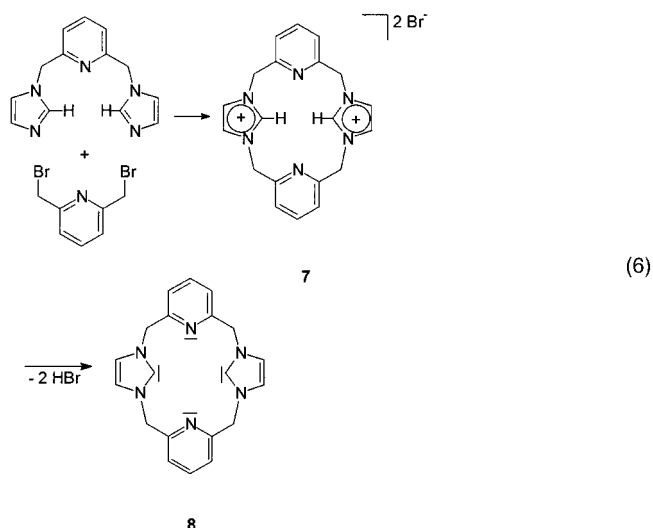
Abbildung 1. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Olefinmetathese-Katalysators **5**. Bindungslängen [pm]: Ru-C(11) 210.7(3), Ru-C(31) 211.5(3), Ru-C(1) 182.1(3).<sup>[4k]</sup>

Vollständige Berichte über die Synthese von Metallkomplexen, die für katalytische Anwendungen relevant sind, erschienen 1996 und im darauf folgenden Jahr.<sup>[24–32]</sup> Während es sich in den meisten Fällen um Imidazolin-2-yliden-Komplexe handelte, wurde auch über mehrere vom Triazol abgeleitete Systeme berichtet.<sup>[21, 95]</sup> Salzmetathese und Eliminierungsreaktionen stellen den meistgewählten präparativen Zugang zu NHC- und ähnlichen Metallkomplexen dar. Regitz verfasste 1996 dazu einen ersten Übersichtsartikel.<sup>[35]</sup> Eine aktuelle Erweiterung der Azoliumroute entsprechend Gleichung (5) deckt nun auch Metallocene wie **6** ab. Diese Verfahrensweise gelingt sowohl bei Nickel- als auch bei Chromocenen. Ein weiterer Anwendungsbereich wurde somit erschlossen.<sup>[36]</sup>



6

Das erste Carben-verbrückte Cyclophan, **8**, wurde von Youngs et al. hergestellt.<sup>[37]</sup> Sie gingen von der ionischen Bis(imidazolium)-Vorstufe **7** aus, die entsprechend Gleichung (6) in einer Alkylierungsreaktion aus 2,6-Bis(imidazo-



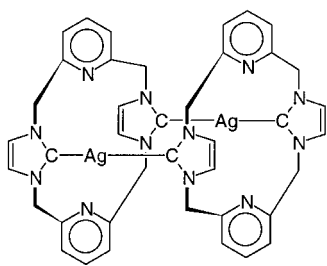
8

lylmethyl)pyridin entsteht. Zur Deprotonierung von **7** wurde Silberoxid eingesetzt, das gleichzeitig zur Einführung von Silber als Zentralmetall in NHC-Komplexen dient. Dieses liegt schließlich laut Röntgenstrukturanalyse im zweikernigen Komplex **9a** in linear koordinierter Umgebung vor.<sup>[37]</sup> Die mono- und dimeren Silberhalogenidkomplexe **9b** bzw. **9c** sind auf dieselbe Art zugänglich.<sup>[38]</sup> Die Existenz von NHC-Kupfer(I)-Komplexen wie **9d** hingegen scheint von den Chelateigenschaften abzuhängen.<sup>[39]</sup> Auch ein vierkerniger, ionischer Komplex der Formel  $[Ag_4L_2][PF_6]_4$  wurde aus dem N,N,C,C-Makrocyclus **8** erhalten.<sup>[40]</sup>

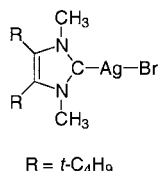
Als spezielle NHC-Transfer-Reagentien dienen die Silber(I)-Komplexe vom Typ **9e**. Sie werden einfach durch Behandlung von  $Ag_2O$  mit Imidazoliumsalzen gebildet<sup>[41]</sup> und übertragen ihre NHC-Liganden auf andere Metalle, z. B. auf Palladium.<sup>[42]</sup> Diese Technik scheint besonders wirksam bei funktionalisierten NHCs mit frei beweglichen („dangling“) Substituenten zu sein. Ähnliche Nickel- und Palladium-NHC-Komplexe vom Cyclophan-Typ wurden kürzlich hergestellt.<sup>[43]</sup>

## 5. Katalytische Eigenschaften

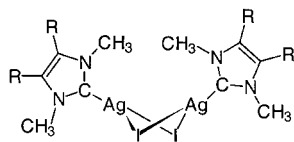
Nach den ersten Patentschriften wurden katalytische Daten in einer Reihe von Arbeiten veröffentlicht, von denen die erste 1995 erschien.<sup>[44]</sup>



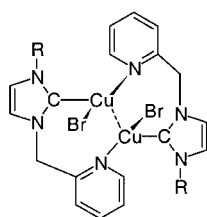
9a



9b

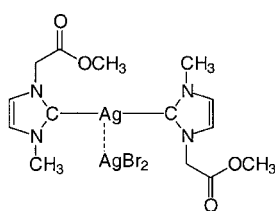


9c



R = Mesityl

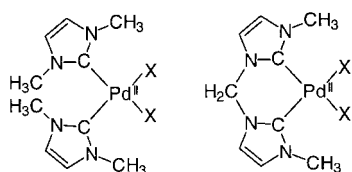
9d



9e

## 5.1. Heck- und Suzuki-Kupplung

Zunächst wurde über die Heck-Kupplung von Brom- und Chlorarenen berichtet: Die Komplexe **10** und **11** sind hierbei aktiv nach Zugabe milder Reduktionsmittel wie Formiat oder Hydrazin, wodurch eine aktive Palladium(0)-Spezies gebildet wird. Unerwartet gering waren die benötigten Katalysatormengen für Ausbeuten über 99 %: ca.  $10^{-3}$  Mol-% im Fall der



10a-c

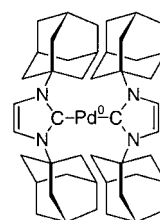
11a-c

a: X = Cl; b: X = Br; c: X = I

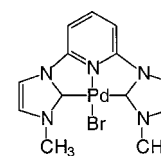
Bromarene und 0.1–1 Mol-% bei Chlorarenen.<sup>[44]</sup> Die Vorzüge des „neuen Katalysator-Strukturprinzips in der homogenen Katalyse“<sup>[44]</sup> wurden folgendermaßen erläutert: „Der hier vorgestellte neue Katalysatortyp weist eine Reihe von vorteilhaften Eigenschaften und Entwicklungsmöglichkeiten auf: a) Hohe thermische und hydrolytische Beständigkeit aufgrund ungewöhnlich stabiler M-C-Bindungen (Lagerfähigkeit, Oxidationsstabilität); b) leichte Zugänglichkeit und c) keine Notwendigkeit für einen Ligandenüberschuss. Deri-

vatisierungen zu wasserlöslichen Katalysatoren (Zweiphasen-Katalyse), Immobilisierung und chirale Modifizierung erscheinen wegen der variablen Ligandenkonstitution aussichtsreich.“<sup>[44]</sup> All diese Vorhersagen haben sich seitdem bewahrheitet.

Der phosphanfreie NHC-Katalysator **12a** stellt, entweder als isolierter Komplex oder in situ gebildet, das bisher aktivste Kupplungsreagens dar, um Chlorarene in der Suzuki-Kreuzkupplung zu (substituierten) Biphenylen umzusetzen. Bei Raumtemperatur liegen die Reaktionszeiten zwischen 2 und 48 Stunden, bei 80 °C ist die Produktivität noch etwa sechsmal höher.<sup>[45]</sup> Die Stabilität des aktiven Katalysators **12b** ist auf die zangenartige Form des dreizähligen C,N,C-Liganden zurückzuführen.<sup>[122]</sup>

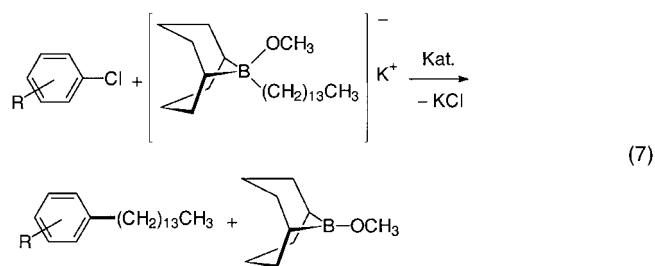


12a

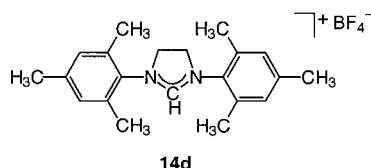
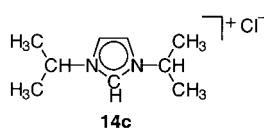
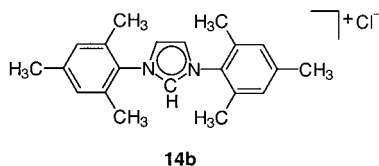
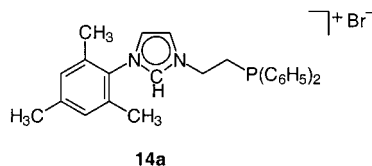
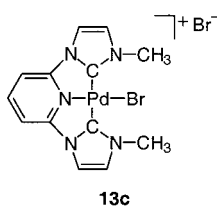
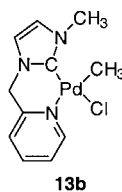
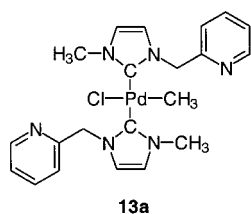


12b

Eine allgemeingültige und einfache Vorgehensweise für Suzuki-Reaktionen mit Chlorarenen baut auf leicht zugänglichen NHC-Palladium-Katalysatoren auf. Wie Fürstner et al.<sup>[46]</sup> zeigten, steuern feine sterische Effekte am NHC-Liganden die *B*-Alkyl-Suzuki-Miyaura-Kupplung.<sup>[129]</sup> Die besten Ergebnisse erzielt man mit dem 1,3-Di-2-propyl-Derivat als „Imidazolium-Zusatz“ [Gl. (7)]. In einigen Fällen ist die In-situ-Technik effizienter als der Gebrauch des vorgebildeten Palladium-Katalysators. Andere Boronatkomplexe mit  $c\text{-C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$  und  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  an Stelle von  $(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$  lassen sich vergleichbar gut umsetzen.

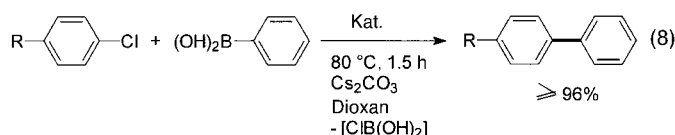
R = H, 3,5-(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 4-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>Kat. = [Pd(OAc)<sub>2</sub>] + **14c**  
(2 Mol-%) (4 Mol-%)

Unter den Palladium(II)-Komplexen mit NHCs mit frei beweglichen *N*-Substituenten wurden einige hochaktive und äußerst stabile Katalysatoren für Heck-, Suzuki- und Sonogashira-Kupplungsreaktionen entdeckt: Katalysator **13a** schnitt mit Umsatzzahlen (turnover numbers, TONs) von



$1.7 \times 10^6$  (Heck) und  $1.1 \times 10^5$  (Suzuki) bei mehr als 85 % Umsatz von 4-Bromacetophenon mit Butylacrylat bzw. Phenylboronsäure besonders gut ab.<sup>[42]</sup>

Nach ersten Berichten über die Aktivität von Carben-Hilfsliganden bei der Suzuki-Kreuzkupplung mit Brom- oder aktivierten Chlorarenen<sup>[47]</sup> wurden auch nichtaktivierte, funktionalisierte Chlorarene erfolgreich umgesetzt.<sup>[48]</sup> Typische Beispiele zeigt Gleichung (8). Das sterisch anspruchsvolle 1,3-Dimesitylimidazoliumchlorid (*in situ* gebildet aus dem Imidazoliumchlorid **14b**) erwies sich als die beste Wahl für den Liganden am zweiwertigen Palladiumzentrum. Das C-C-ungesättigte Azoliumsalz **14d** ist inzwischen kommerziell erhältlich.<sup>[\*]</sup>



R = H, CH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

Kat. = [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>] + **14b**  
(1.5 Mol-%)

Über eine hohe Leistungsfähigkeit bei Heck-Reaktionen mit Bromarenen berichten Nolan und Mitarbeiter.<sup>[49]</sup> Sie setzen Palladium in Gegenwart von C,P-Chelatliganden ein, abgeleitet vom sterisch anspruchsvollen Imidazoliumsalz **14a**. Eine Katalysatormenge von 0.5 Mol-% bezogen auf Pd genügte, um gute Ausbeuten zu erzielen. Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> erwies sich als die am besten geeignete Hilfsbase, deutlich besser als KOt-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, NaOAc oder K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.<sup>[49]</sup>

Außergewöhnlich stabile Nickel- und Palladiumkomplexe leiten sich von Imidazolium-verbrückten Orthocyclophanen

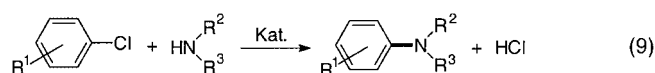
ab.<sup>[43]</sup> Sie katalysieren Heck- und Suzuki-Kupplungsreaktionen von Brom- und Iodarenen mit bemerkenswerten Aktivitäten (TONs von  $7.1 \times 10^6$  für Iodobenzol/*n*-Butylacrylat bei 140 °C;  $6.8 \times 10^5$  für 4-Bromnitrobenzol/*n*-Butylacrylat bei 140 °C).

Gemischte NHC-Phosphan-Komplexe von Palladium(II) haben die vortreffliche Fähigkeit, sowohl Aktivität als auch Stabilität der aktiven Spezies bei den jeweiligen C-C-Kupplungsreaktionen zu verbessern. Besonders wichtig scheint die Notwendigkeit großer NHC-Liganden zu sein, während das Phosphan für jeden Reaktionstyp separat optimiert werden muss.<sup>[119]</sup>

Zahlreiche Publikationen bestätigen die außerordentlich hohe thermische Stabilität von NHC-Katalysatoren. Beispielsweise behält der Bis(carben)-Palladium(II)-Katalysator **13c** laut Röntgenstrukturanalyse seine Aktivität bei der Heck-Kupplung zumindest für Bromarene bei 184 °C (!) an Luft.<sup>[124]</sup>

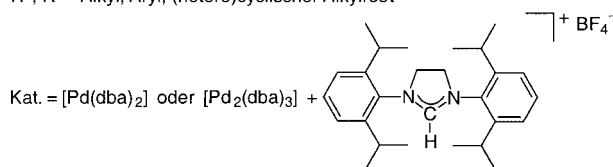
## 5.2. Arylaminierung

Die Palladium-katalysierte Aminierung von Halogenarenen hat durch NHC-Katalysatoren bemerkenswerte Fortschritte erfahren, was den Umfang der möglichen Substrate sowie die Reaktionsgeschwindigkeiten angeht. Chlorarene sind aus wirtschaftlichen Gründen wünschenswerte Ausgangsverbindungen. Nolan et al. setzten eine sterisch gehinderte Variante von Imidazolylidenen in Gegenwart von Palladium(0)-Komplexen ein, wobei allerdings hohe Temperaturen notwendig waren, um gute Ergebnisse zu erzielen.<sup>[50]</sup> Hartwig und Mitarbeiter verwendeten hingegen ein Dihydroimidazolyliden und erreichten bei Raumtemperatur nahezu quantitative Ausbeuten, wenn sie zur Deprotonierung der Ligandenvorstufe starke Basen wie NaOt-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> einsetzten [Gl. (9); dba = *trans,trans*-Dibenzylidenacetone].<sup>[51]</sup> TONs bis zu  $5 \times 10^3$  konnten bei erhöhten Temperaturen für



R<sup>1</sup> = H, 2-CH<sub>3</sub>, 4-CH<sub>3</sub>, 4-CN, 4-OCH<sub>3</sub>

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> = Alkyl, Aryl, (hetero)cyclischer Alkylrest

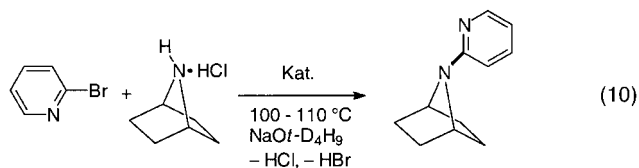


die Reaktion von Morpholin mit einem nicht aktivierten Chloraren, z. B. Chlortoluol (7 h, 100 °C), erzielt werden. Als Ligandenvorstufen dienen Verbindungen vom Typ **14d** (2,6-Diisopropyl statt Mesityl).

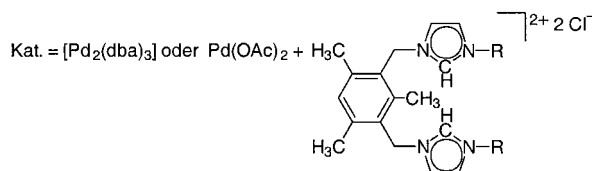
Leicht erhältliche Heterohalogenarene wurden in einer katalytischen Kupplungsreaktion mit 7-Azabicyclo[2.2.1]heptan umgesetzt. Auch bei dieser Kreuzkupplungsaminierung

[\*] Strem Chemicals, Inc. (Kehl, Deutschland).

kommen auf NHCs basierende Katalysatoren zum Einsatz.<sup>[52]</sup> Ein typisches Beispiel zeigt Gleichung (10). Diese Reaktion gelingt auch mit Heterochlorarenen, allerdings weniger effizient. Sämtliche anderen bisher getesteten Liganden



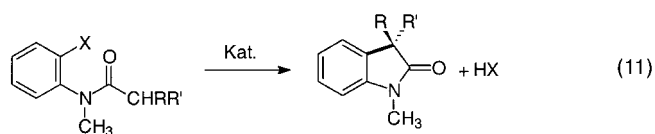
R = Aryl



(z.B. P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, Diphosphanliganden) sind unter vergleichbaren Bedingungen unterlegen. Ausbeuten von etwa 70 % wurden erreicht.<sup>[52]</sup> Das Katalysatorsystem zeigt offenbar breite präparative Anwendbarkeit und ist auch für die Synthese von *N*-Arylaminen geeignet. Auch [Ni(acac)<sub>2</sub>] in Kombination mit sterisch gehinderten NHC-Liganden katalysiert die Aminierung von Chlorarenen.<sup>[53]</sup> Zukünftige Arbeiten müssen darauf abzielen, den Einsatz von Natriumhydrid zur Reaktivierung der katalytisch aktiven Nickelspezies zu vermeiden.

### 5.3. $\alpha$ -Arylierung von Amiden

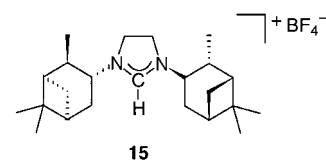
Sterisch gehinderte N-heterocyclische Carbene sind inzwischen die Liganden der Wahl für die Palladium-katalysierte  $\alpha$ -Arylierung von Amiden.<sup>[54]</sup> Hartwig und Mitarbeiter zeigten in einer umfassenden Studie, dass in Cyclisierungsreaktionen entsprechend Gleichung (11) herausragende Ergebnisse mit



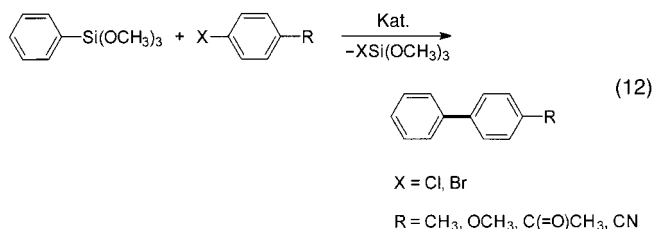
Kat. = Pd(OAc)<sub>2</sub> + **14b**

annähernd quantitativen Umsätzen und Ausbeuten erzielt werden können, wenn die sterisch anspruchsvolle Ligandenvorstufe **14b** in Gegenwart von Palladium(II)-acetat eingesetzt wird. Enantiomerenüberschüsse bis zu 67 % wurden bei der Cyclisierung von Amiden mit dem chiralen Imidazoliumsalz **15** als Ligandenvorstufe erreicht, wenn R<sup>1</sup> ≠ R<sup>2</sup> gilt. Chirale Oxindole – wichtige Substrukturen in zahlreichen biologisch aktiven Verbindungen – sind somit mit einfachen Mitteln katalytisch zugänglich.<sup>[54]</sup>

Bei einer Erweiterung der üblichen Kreuzkupplungsreaktionen haben Nolan et al. festgestellt, dass Methoxysilane



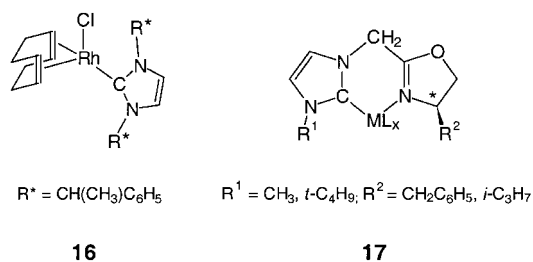
RSi(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (R = Vinyl, Phenyl) mit Bromarenen und elektronenarmen Chlorarenen gemäß Gleichung (12) reagieren. Ebenso können 2-Halogenpyridine gekuppelt werden, was zu



2-Arylpyridinen führt.<sup>[55]</sup> Der Katalysator wird in situ aus Pd(OAc)<sub>2</sub> (3 Mol-%) und der äquimolaren Menge des sterisch anspruchsvollen Imidazoliumsalzes **14b** (auch **14c**, Isopropyl statt Mesityl) gebildet. Dieser neue Katalysator ist offenbar auch bei Reaktionen mit Vinyltrimethoxysilan aktiv.<sup>[55]</sup> Da bei der Mehrzahl der Publikationen zu diesem Thema keine Umsatzzahlen und -frequenzen (TONs bzw. TOFs) genannt werden, ist ein Vergleich mit anderen Katalysatoren noch nicht möglich.

### 5.4. Hydrosilylierung

Erste Berichte über chirale N-heterocyclische Carbene, die zugehörigen Metallkomplexe und erfolgreiche Anwendungen in der Katalyse erschienen im Jahr 1996.<sup>[56a]</sup> Als Beispiel sei die Hydrosilylierung von Acetophenon mit Rhodium-Katalysatoren **16** genannt. Die damals angegebenen Enantiomerenüberschüsse (>30 %) wurden später in der Disser-

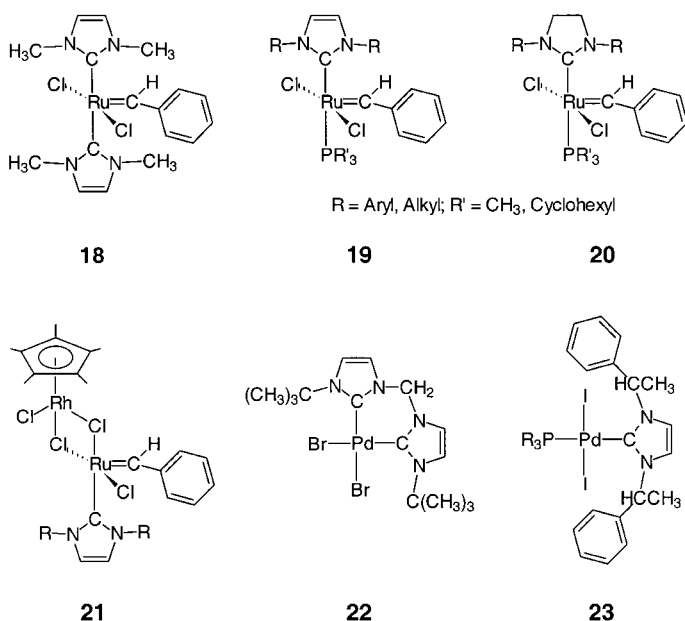


tation von M. Steinbeck auf über 70 % gesteigert.<sup>[4h]</sup> Einfache chirale N-Substituenten wie CH(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> genügten, um eine signifikante asymmetrische Induktion zu bewirken. Die Chelatkomplexe **17** mit chiralen Oxazolin-Einheiten wurden 1998 zugänglich.<sup>[56b]</sup> Sie werden aus dem freien Imidazol C<sub>3</sub>N<sub>2</sub>H<sub>3</sub>R durch stufenweise Behandlung mit ClCH<sub>2</sub>C≡N, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH und chiralen  $\beta$ -Aminoalkoholen HOCH<sub>2</sub>C\*HR'/NH<sub>2</sub> gewonnen.



# 5.5. Olefinmetathese

Katalytische Reaktionen vom Heck-Typ<sup>[44, 47, 57a–c]</sup> und eine neue Generation von Olefinmetathese-Katalysatoren<sup>[57f–n]</sup> wurden 1998/99 beschrieben. In beiden Bereichen haben die NHC-Liganden ihre Vorzüge in der Homogenkatalyse gegenüber Standard-Phosphanliganden deutlich gezeigt. Deshalb richteten wir den Schwerpunkt unserer Forschung auf diese Themen aus.<sup>[7, 57]</sup> Typische Katalysatoren mit N-heterocyclischen Carbenliganden für die Olefinmetathese sind **18–21**, für die Heck-Kupplungsreaktionen **22** und **23**. Katalysatoren vom Typ **21** (gemischtmetallische Systeme) werden in Lit. [56] behandelt.

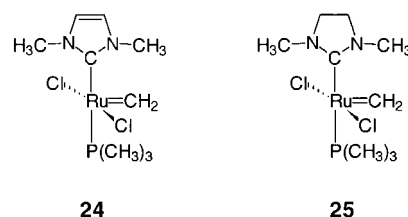


Ringöffnungspolymerisation (ROMP), acyclische Dienmetathese (ADMET) und Ringschlussmetathese (RCM) sind die bisher am besten untersuchten Metathesereaktionen. Übersichten über die rasche Entwicklung in diesem Bereich wurden von Grubbs<sup>[58]</sup> und Fürstner<sup>[59]</sup> verfasst. Inzwischen wird deutlich, dass N-heterocyclische Carbene das Ruthenium zum vielversprechendsten „Olefinmetathese-Metall“ gemacht haben, vor allem aufgrund der großen Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen sowie der milden Reaktionsbedingungen – üblicherweise Raumtemperatur.

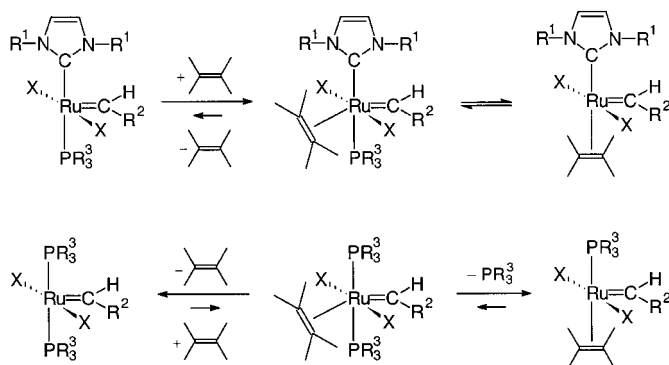
In einer umfassenden Vergleichsstudie variierten Fürstner et al. die elektronischen und sterischen Eigenschaften der NHC-Liganden von Metathese-Katalysatoren des Typs **19** und **20**.<sup>[59b]</sup> Sie stellten eine große Anzahl neuer Derivate her, einschließlich solcher, bei denen Ru=CHR-Einheiten in einen Metallacyclus eingebunden sind, wie es z.B. bei der strukturchemisch untersuchten Verbindung **21** der Fall ist. Diese Untersuchung ergab, dass es keinen einzelnen Katalysator gibt, der sämtliche anderen in allen möglichen Anwendungen übertrifft.<sup>[59b]</sup> Wir schließen daraus, dass die große strukturelle Vielfalt der Katalysatortypen **19** und **20** als der wichtigste Aspekt anzusehen ist.

Olefinmetathese-Katalysatoren mit gemischten Liganden wie jene vom Typ **19** und **20** wurden zunächst patentiert<sup>[57k]</sup> und dann auf der XVIIIth International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC) in München vorgestellt,<sup>[60]</sup> bevor sie 1999 in Fachzeitschriften beschrieben wurden.<sup>[57i]</sup> Wenig später folgten Publikationen aus den Arbeitsgruppen von Grubbs<sup>[61]</sup> und Nolan<sup>[62]</sup> zum gleichen Thema.<sup>[63]</sup> Eine Reihe von Patenten von Grubbs et al. deckt einen Teil dieser Arbeiten ab, einschließlich der Synthese des entsprechenden Ruthenium-NHC-Katalysators.<sup>[64]</sup>

Zu den gemischten Carben/Phosphan-Ruthenium-Katalysatoren **24** und **25** wurden Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen durchgeführt. Diese ergaben niedrigere Dissoziationsbarrieren für die NHC-Liganden als für die Phosphanliganden.<sup>[57i]</sup> Entsprechende Ergebnisse erhielt man für Palladium(0)-Spezies vom Typ [(NHC)Pd<sup>0</sup>(PR<sub>3</sub>)].<sup>[65]</sup>



Studien zum Ligandenaustausch deuteten allerdings darauf hin, dass die  $\pi$ -Bindung des Olefins (assoziativer Mechanismus) der entscheidende Faktor sein könnte.<sup>[66]</sup> Die Phosphan-Dissoziation ist zwar in [Ru(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(=CHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)] begünstigt, doch das resultierende 14e-Intermediat bindet das Olefin im Fall von **20** besser. Wie in Schema 2 gezeigt, stabilisiert das Carben die Bindung des Olefins an das



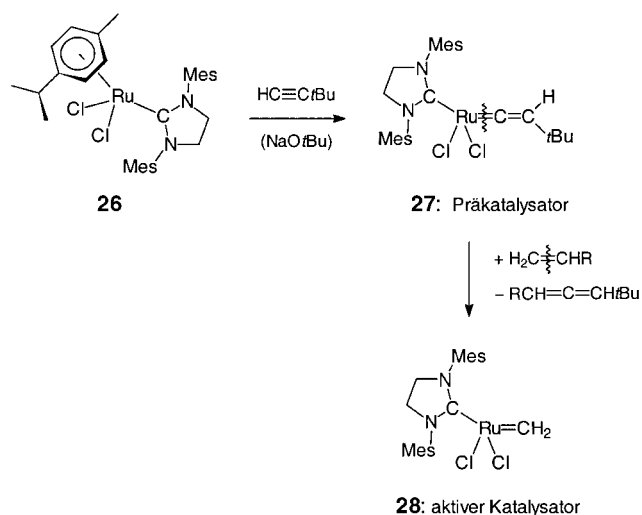
Schema 2. Gleichgewichte steuern die Aktivitäten der Ruthenium-Katalysatoren bei der Olefinmetathese: Olefinassoziation im Vergleich mit Phosphandissoziation. R<sup>1</sup> = Alkyl, Aryl; R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R<sup>3</sup> = Alkyl, Cycloalkyl.

Metallzentrum, was als Grund für die herausragenden Aktivitäten der Katalysatoren **19–21** angesehen wird.<sup>[66]</sup> Eine leichtere Anlagerung des Olefins vermag auch zu erklären, weshalb der Bis(NHC)-Komplex **18** aktiver als der entsprechende Bis(phosphan)-Katalysator [Ru(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(=CHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)] ist. Im Fall des Bis(NHC)-Komplexes könnte das angelagerte Olefin (Schritt 1) die Bindung eines der NHC-Liganden merklich destabilisieren und so die

anschließende Dissoziation erleichtern. Der gemischtmetallische Katalysator **21** ist in der ROMP-Katalyse um eine Größenordnung aktiver als sein einkerniges Gegenstück **19**.

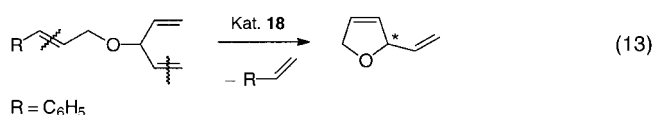
Die C-C-gesättigten Derivate **20** wurden später im Jahr 1999 veröffentlicht.<sup>[67–69]</sup> Sie zeichnen sich durch hervorragende Aktivitäten aus. So arbeiten sie beispielsweise bei ROMP-Katalysen mit Monomer/Katalysator-Quoten von bis zu 1000000:1. Allerdings ist die Stabilität der Katalysatoren vom Typ **20** deutlich geringer als die der C-C-ungesättigten Analoga. Das große Interesse an der Ringschlussmetathese von Olefinen spiegelt sich in den vielen neuen Arbeiten in diesem Bereich wider.<sup>[69–71]</sup>

Um die herausragenden Eigenschaften der Carbene weiter zu nutzen, wurde kürzlich der Rutheniumkomplex **28** von Grubbs et al. in situ hergestellt<sup>[72]</sup> und erfolgreich bei der Olefinmetathese eingesetzt. Zu diesem Zweck wurde ein  $\eta^1$ -Vinyliden-Präkatalysator **27** nach einer Standardmethode aus dem *p*-Cymolkomplex **26** gebildet und durch eine Olefinmetathese in den aktiven Katalysator umgewandelt (Schema 3).



Schema 3. Bildung des aktiven  $\text{CH}_2$ -Komplexes **28** mittels Olefinmetathese der Vinyliden-Vorstufe **27**.

Die bedeutendsten Vorzüge dieser Katalysatoren sind ihre Kompatibilität mit funktionellen Gruppen (Heteroatomen) und protischen Solvenssystemen sowie die Tatsache, dass sie unter milden Bedingungen arbeiten, normalerweise bei Raumtemperatur. Blechert und Mitarbeiter lieferten ebenfalls Beiträge zum Thema Olefinmetathese.<sup>[73]</sup> Die stereoselektive Ringschlussmetathese gemäß Gleichung (13) wurde

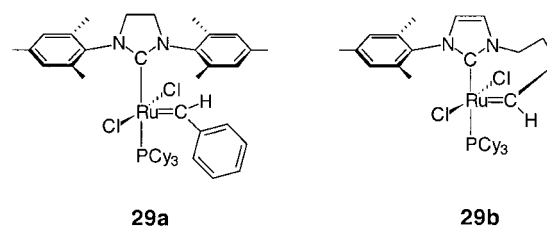


mithilfe der Katalysatoren **18** und **19** entwickelt, wobei letzterer ( $\text{R} = \text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{R}' = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$ ) 40% Enantiomerenüberschuss erzielte.<sup>[4k, 4n, 73]</sup> Diese Ergebnisse versprechen einen Fortschritt bei der Desymmetrisierung prochiraler Olefine.

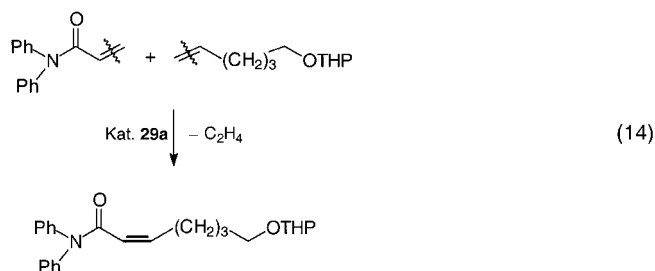
In einem ähnlichen Ansatz wurden Methylenkomplexe vom Typ **25** mit 1,1-Difluorethylen umgesetzt, worauf die Metathese-Austauschreaktion  $\text{L}_x\text{Ru}=\text{CH}_2 + \text{F}_2\text{C}=\text{CH}_2 \rightleftharpoons \text{L}_x\text{Ru}=\text{CF}_2 + \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$  erfolgte.<sup>[74]</sup> Dies ist eine einfache Möglichkeit zur Synthese von Dihalogencarben-Metall-Komplexen, die in der metallorganischen Chemie eine Rarität sind.

## 5.6. Olefin-Kreuzmetathese

Mit dem Katalysator **29a** wurde nicht nur die Synthese von dreifach substituierten und funktionalisierten Olefinen möglich,<sup>[75]</sup> sondern auch die Kreuzmetathese von  $\alpha,\beta$ -ungesättig-



ten Amiden mit terminalen Olefinen, z. B. Styrol.<sup>[70]</sup> Gleichung (14) zeigt eines der zahlreichen Beispiele (THP = Tetrahydropyryl). Elektronenreichere Amide führen aufgrund von Chelatkomplexierung des katalytischen Zentrums



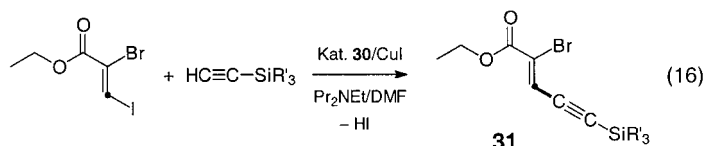
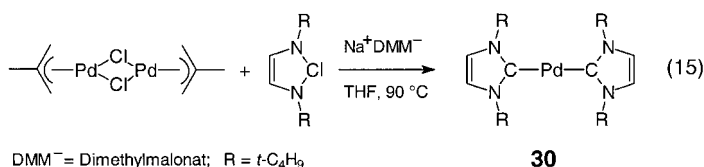
durch Carbonylgruppen zu geringeren Ausbeuten. Dennoch ist dies die derzeit vielversprechendste Annäherung an eine schwierige Reaktion. Die Chelatvariante **29b** des Katalysatortyps **19** kombiniert den räumlichen Anspruch (*N*-Mesityl) mit gesteigerter thermischer Stabilität und sterischen Einschränkungen.<sup>[59b]</sup>

Dieser Katalysatortyp wurde kürzlich verwendet, um *N*-Allyl-*N*-isopropylacrylamid in einem metathetischen Ansatz über Abspaltung von Ethylen ( $\alpha,\omega$ ) zu cyclisieren.<sup>[120]</sup> Das erste Produkt ist *N*-Isopropyl-3-pyrrolin-2-on. Beim Erwärmen führt eine radikalische Reaktion mit dem gleichen Katalysator zum chlorierten Produkt.<sup>[120]</sup>

## 5.7. Sonogashira-Kupplung

Die in der Heck- und Suzuki-C-C-Kupplung katalytisch aktive Palladium(0)-Spezies **30**<sup>[76]</sup> kann auch in einer Kupplungsreaktion vom Sonogashira-Typ entsprechend

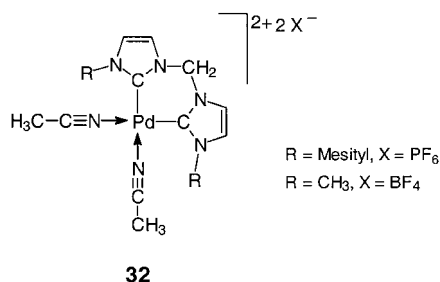
Gleichung (16) zur Gewinnung des bromsubstituierten Enins **31** eingesetzt werden, eines Bausteins zur Synthese von Naturstoffen. Die Autoren stellten die Analogie mit dem



Standardkatalysator [Pd{P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>}]<sub>4</sub> fest und präsentierten gleichzeitig eine neue, einfache Synthese von Palladium(0)-Bis(carben)-Komplexen: (π-Allyl)palladium(II)-chlorid wird unter reduzierenden Bedingungen mit dem freien Carben behandelt [Gl. (15)]. Für die mit Pd(OAc)<sub>2</sub> und **14b** oder **14d** katalysierte Sonogashira-Kupplung von Bromarenen mit Alkynylsilanen wurde gar von kupferfreien Bedingungen berichtet.<sup>[121]</sup>

## 5.8. Ethylen/Kohlenmonoxid-Copolymerisation

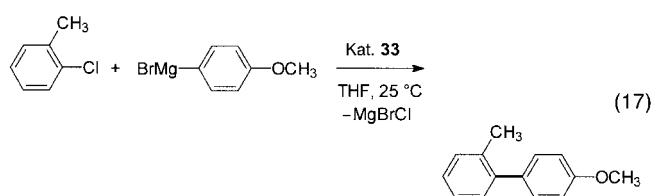
Noch eine weitere katalytische Anwendung wurde 1999 erstmals beschrieben: Zweifach positiv geladene Palladium(II)-NHC-Komplexe wie **32** katalysieren unter milden Bedingungen und bei niedrigem Druck die Copolymerisation



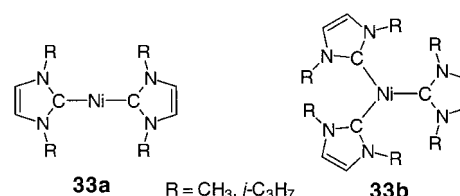
von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und CO zu streng alternierendem Poly(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-alt-CO) mit hohen Molekulargewichten.<sup>[77]</sup> Polyketone spielen eine wichtige Rolle in zahlreichen technischen Anwendungen, vor allem zur Formkörperherstellung in der Automobilindustrie.

## 5.9. Kumada-Kupplung (Grignard-Kreuzkupplung)

Ein vielversprechender Einstieg in die Grignard-Kreuzkupplung von Chlorarenen gelang durch Nickel-NHC-Katalysatoren, wie in Gleichung (17) skizziert.<sup>[78]</sup> In situ aus [Ni(acac)<sub>2</sub>] und Imidazoliumsalzen gebildet, ermöglichen die

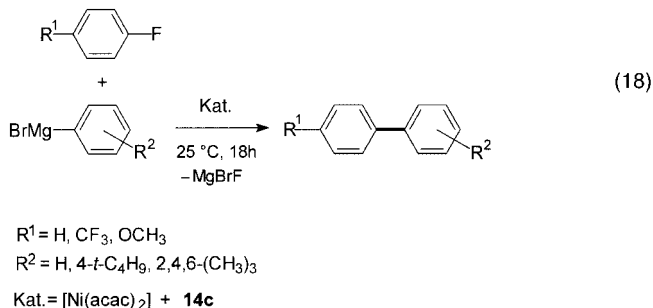


Katalysatoren – wahrscheinlich nullwertige Nickelspezies wie **33a/b** – die C-C-Kupplung bereits bei Raumtemperatur (3 Mol-% Ni). Alle bisherigen Katalysatoren benötigen



deutlich höhere Temperaturen, was die Selektivität beeinträchtigt und zur Bildung zahlreicher Nebenprodukte führt. Die von Nolan et al.<sup>[79]</sup> erwähnten Palladium(0)-Katalysatoren sind weniger aktiv als die Nickel(0)-Systeme; sie benötigen höhere Temperaturen, üblicherweise etwa 80 °C.

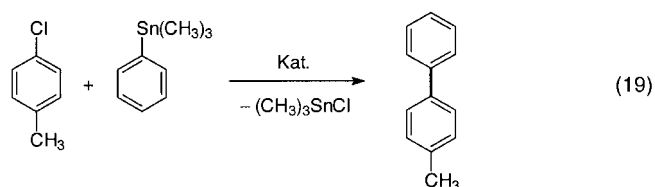
Das erste Beispiel für eine katalytische Aktivierung einer C-F-Bindung in Verbindung mit der selektiven Knüpfung einer C-C-Bindung wurde bei NHC-Nickel-Katalysatoren beobachtet.<sup>[80]</sup> Erneut war man mit einem sterisch anspruchsvollen Carben, **14c**, erfolgreich, das in situ aus [Ni(acac)<sub>2</sub>] und dem Azoliumsalz generiert wird [Gl. (18)]. Die Ausbeuten an



den gewünschten Heterokupplungsprodukten lagen bei 97% (R<sup>1</sup> = CF<sub>3</sub>). Sowohl die Produktselektivität als auch die Hammett-Korrelation deuten auf eine polare Reaktion hin, während beim Einsatz von NiCl<sub>2</sub> als alleiniges Kupplungsreagens auch radikalische Reaktionswege auftreten.<sup>[80]</sup>

## 5.10. Stille-Kupplung

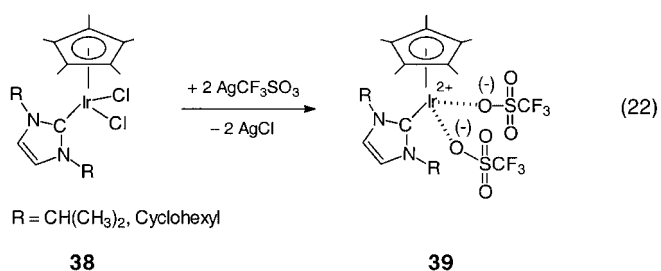
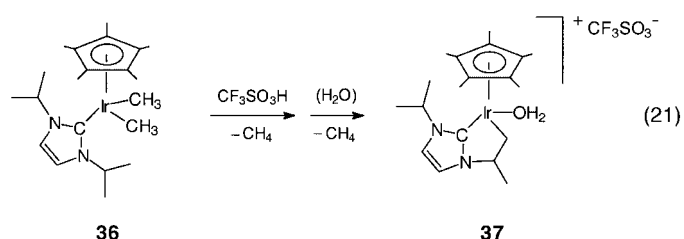
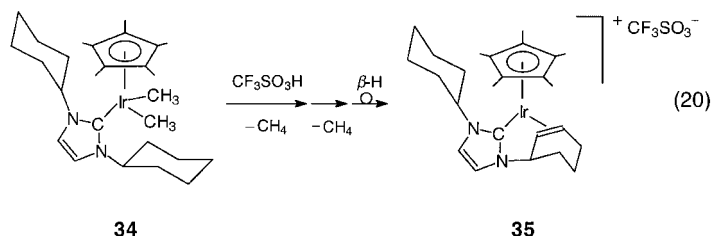
Eine weitere Methode der C-C-Kupplung ist nach John Stille benannt und gelingt mit Katalysatoren, die aus Pd(OAc)<sub>2</sub> und Imidazoliumsalzen gewonnen werden.<sup>[81]</sup> In Gleichung (19) ist ein typisches Beispiel dargestellt, eine Reaktion, die in 1,4-Dioxan bei 100 °C (12 h) in Gegenwart von Tetrabutylammoniumchlorid gut durchgeführt werden kann.



Kat. = Pd(OAc)<sub>2</sub> + **14c**

### 5.11. C-H-Aktivierung

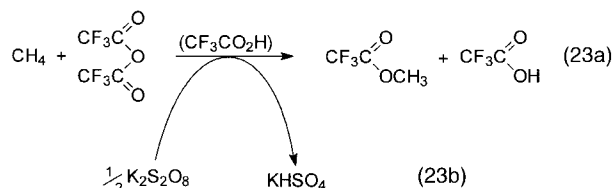
Bestimmte NHC-Komplexe des Iridiums zeigen eine starke Tendenz zur C-H-Aktivierung. Beispielsweise spaltet der Dimethyl-Iridium(I)-Komplex **34** unter protolytischen Bedingungen Methan ab, worauf sich schrittweise via  $\beta$ -H-Wanderung in hohen Ausbeuten der intramolekulare  $\pi$ -Olefin-Komplex **35** bildet [Gl. (20)].<sup>[82]</sup> Ein ähnlicher Prozess erfolgt beim Isopropyl-derivat **36** [Gl. (21)].<sup>[82]</sup> Dagegen können ausgehend



von der Dichloro- (**38**) anstelle der Dimethylvorstufe stabile, dikationische Komplexe **39** gewonnen werden, ohne dass C-H-Aktivierung<sup>[82]</sup> stattfindet [Gl. (22)]. Daraus lernen wir, dass 1. Chelatstrukturen bei NHC-Metall-Komplexen spontan via C-H-Aktivierung auftreten können und 2. die letztgenannte Reaktion prinzipiell mit NHC-Metall-Katalysatoren durchführbar ist.

Darüber hinaus gelang ein neuer Ansatz zur Aktivierung des Treibhausgases Methan mithilfe des NHC-Palladium-

Komplexes **11b** (*t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> an Stelle von CH<sub>3</sub>): Durch Behandlung von Trifluoressigsäureanhydrid mit Methan bildet sich in Gegenwart von Kaliumperoxodisulfat entsprechend den Gleichungen (23a) und (23b) der Methylester.<sup>[83, 84]</sup> Bemer-

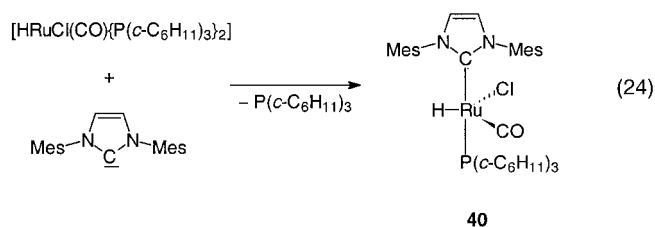


kenswert sind die vergleichsweise milden Reaktionsbedingungen: 20–30 bar CH<sub>4</sub>, 80–90 °C. Das Peroxodisulfat stellt die zum Ausgleich der Umsetzung CH<sub>4</sub> → H<sup>+</sup> + CH<sub>3</sub><sup>+</sup> + 2 e<sup>-</sup> / O<sub>2</sub><sup>2-</sup> + 2 e<sup>-</sup> → 2 O<sup>2-</sup> nötigen Redoxäquivalente. Weder das Periana- (Pt) noch das Sheldon-System (Pd) erzielt unter solchen Bedingungen überhaupt eine Methanaktivierung.

### 5.12. Hydrierung, Hydroformylierung

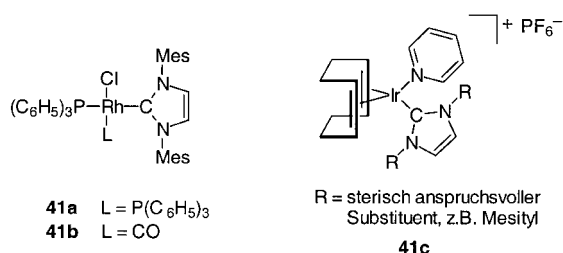
Bei diesen Reaktionen zur Funktionalisierung von Olefinen arbeitet man, wie bereits in vorherigen Übersichtsartikeln erwähnt,<sup>[7, 56]</sup> mit Rhodium(I)-Katalysatoren vom Typ **16**, aufbauend auf den Ergebnissen der Dissertationen von M. Steinbeck,<sup>[4h]</sup> J. Fischer<sup>[4d]</sup> und C. Köcher.<sup>[4g, 29]</sup> Detaillierte Untersuchungen zu diesem vielversprechenden und industriell relevanten Thema stehen noch an. Das Konzept der Zweiphasenkatalyse hat hier gute Perspektiven, da dieses Prinzip im Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Prozess bereits erfolgreich zum Einsatz kommt.<sup>[85, 86]</sup> Auch wasserlösliche NHC-Metall-Komplexe sind bekannt.<sup>[30]</sup>

Neueste Berichte spiegeln ebenso eine großartige Zukunft der NHC-Katalysatoren in der Alkenhydrierung wider: Mit sterisch anspruchsvollen Liganden und 1-Hexen als Substrat erzielte die Arbeitsgruppe von Nolan TONs bis zu 2.4 × 10<sup>5</sup> bei nur 4 bar Wasserstoffdruck und 100 °C.<sup>[87]</sup> Allerdings arbeiten die untersuchten Ruthenium(II)-Katalysatoren nur bei höheren Temperaturen gut, jedoch nicht unter den milden Bedingungen, wie sie für den klassischen Wilkinson-Katalysator (Rh) typisch sind. Auch der Austausch von Phosphan durch ein Carben [Gl. (24)] verbessert die Aktivität des



Katalysators nicht deutlich. Das 14e-Intermediat [HRu(CO)(Cl)L] wird als die aktive Spezies angesehen, dessen Bildung durch Zugabe von HBF<sub>4</sub>·O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> gesteigert werden kann.<sup>[87]</sup> Der Katalysator **40** weist im Feststoff eine verzerrt trigonal-pyramidale Struktur auf.<sup>[87]</sup>

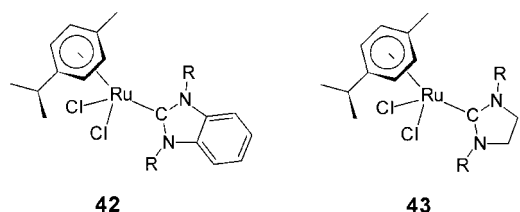
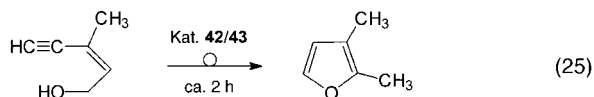
Basierend auf unseren Ergebnissen<sup>[29]</sup> wurden Vinylarene der Hydroformylierung mit NHC-Rhodium-Katalysatoren unterzogen. Man erzielte hohe Selektivitäten für die verzweigten Isomere,<sup>[88]</sup> mögliche Bausteine bei der Synthese wichtiger Arzneimittel wie Ibuprofen. *n*/*iso*-Verhältnisse bis zu 3:97 wurden mit Styrol und einigen seiner Derivate in Gegenwart der quadratisch-planaren Katalysatoren **41a** und **41b** erreicht, die man durch Ligandenaustausch aus dem Wilkinson-Katalysator  $[\text{RhCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3]$  erhält. Leider sind die katalytischen Aktivitäten immer noch gering ( $\text{TOF} < 10 \text{ h}^{-1}$ ), in Übereinstimmung mit früheren Berichten über den Katalysator **16**.<sup>[4g, 29]</sup>



Kationische NHC-Iridium(III)-Katalysatoren vom Typ **41c** fanden Anwendung bei der Olefinhydrierung<sup>[89]</sup> sowie bei der Transferhydrierung mit Ketonen.<sup>[90]</sup> Die erhöhte Katalysatorstabilität geht hier auf Kosten der Aktivität. Dennoch werden bei erhöhtem Wasserstoffdruck und 50 °C akzeptable Ergebnisse erzielt.<sup>[89]</sup>

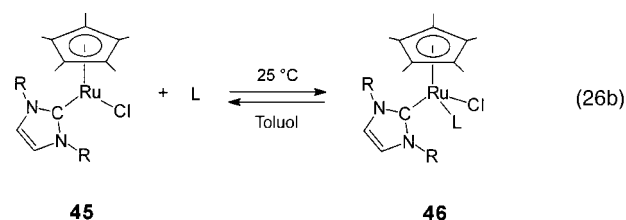
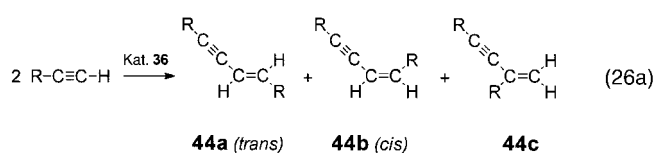
### 5.13. Reaktionen mit Alkinen

Eine quasikatalytische Furansynthese, die über die in Gleichung (25) dargestellte Umlagerung verläuft, beschrieben Dixneuf et al.<sup>[91]</sup> Beim Katalysator **42** handelt es sich um



einen Benzimidazolin-2-yliden-Komplex des Rutheniums.<sup>[91a]</sup> Ausbeuten von ca. 80 % an isoliertem Produkt wurden angegeben (1 Mol-% Katalysator, 80 °C, 25 h). In einer nachfolgenden Arbeit verwendete man den verbesserten Katalysator **43**.<sup>[91b]</sup>

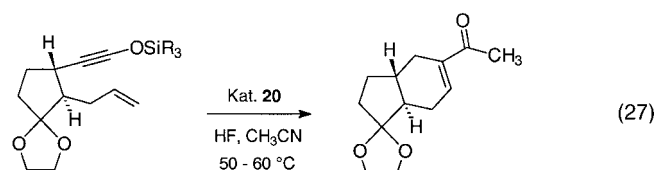
Eine Alkin-Kupplungsreaktion gemäß Gleichung (26a) beschrieben Herrmann und Baratta.<sup>[27a]</sup> Auch hier wird Ruthenium als das vermittelnde Metall benötigt. Der zu diesem Zweck eingesetzte NHC-Komplex **45**<sup>[27b]</sup> lagert 2e-Liganden wie Phosphane und Carbene an und bildet so vierfach koordinierte Addukte **46** [Gl. (26b)]. Die  $\pi$ -Addition von Alkinen erleichtert offenbar die anschließende C-C-Kupplung. Annähernd quantitative Umsätze wurden mit  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,



R = Cyclohexyl, Mesityl  
 L = CO,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ,  $\text{NC}_5\text{H}_5$ ,  $\text{CH}(\text{CO}_2\text{Et})$

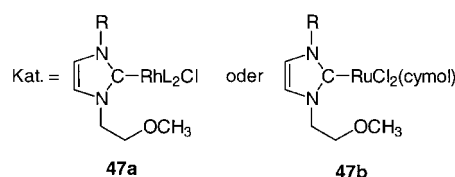
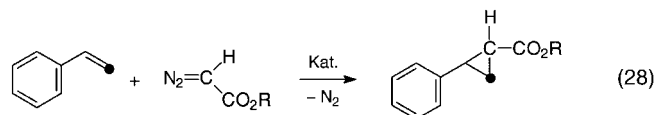
$\text{C}_6\text{H}_4$ -*p*- $\text{CH}_3$  und  $\text{SiMe}_3$  innerhalb von 5–10 Minuten erreicht. In den meisten Fällen wurde vor allem das *trans*-Kupplungsprodukt **44a** erhalten, nur im Fall von  $\text{R} = \text{SiMe}_3$  entstand zu über 92 % das  $\alpha$ -Olefin **44c**. Bisher wurde für die TOF ein maximaler Wert von 10320 ( $\text{TON} = 860$ ) mitgeteilt.<sup>[27a]</sup>

Hochfunktionalisierte Enone sind durch NHC-Ruthenium-Metathese-Katalysatoren wie **20** ( $\text{R} = \text{Mesityl}$ ) aus leicht erhältlichen acyclischen Ausgangsverbindungen zugänglich. In Kombination mit einer effizienten Protodesilylierung und ausgehend von geeigneten Siloxyalkinen erreicht dieser Prozess bei 60 °C Umsätze bis zu 98 %.<sup>[126]</sup> Gleichung (27) zeigt ein hervorragendes Beispiel einer Alken-Siloxyalkin-Metathese.



### 5.14. Cyclopropanierung

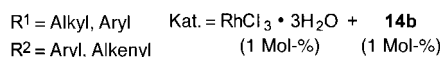
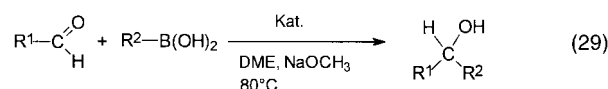
Die Rhodium(I)- und Ruthenium(II)-Komplexe **47** mit NHC-Liganden, die hemilabile, frei bewegliche Ether-Einheiten aufweisen, wurden erfolgreich als Katalysatoren für die Cyclopropanierung von Olefinen mit Diazoalkanen eingesetzt [Gl. (28)].<sup>[92]</sup> Diese Reaktion ist von industriellem Nutzen bei der Synthese von Insektiziden.



R = Alkyl; L =  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$

### 5.15. Arylierung und Alkenylierung von Aldehyden

Eine einfache Methode zur Addition von Aryl- oder Alkenylboronsäuren an Aldehyde verwendet einen Katalysator, der in situ aus  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , dem sterisch anspruchsvollen Imidazoliumsalz **14b** sowie preiswerten wässrigen Basen gebildet wird.<sup>[93]</sup> Die Addition verläuft chemoselektiv für Aldehyde und ist kompatibel mit zahlreichen funktionellen Gruppen in beiden Reaktionspartnern. Sekundäre Alkohole werden entsprechend Gleichung (29) in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten gebildet – in Zukunft könnte es auch eine asymmetrische Reaktionsführung geben.<sup>[93]</sup>

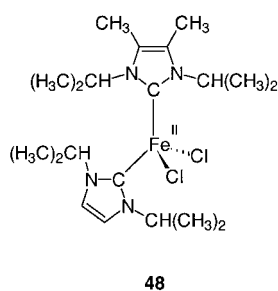


### 5.16. Reduktion von Halogenarenen

Die Dehalogenierung von Halogenarenen gelang durch den Einsatz von Nickel(0)-Katalysatoren (3 Mol-%) mit sterisch anspruchsvollen N-heterocyclischen Carbenen in Gegenwart von Alkoxiden mit  $\beta$ -Wasserstoffatomen, welche als Reduktionsmittel fungieren.<sup>[128]</sup> Erneut war das aus dem Imidazoliumsalz **14b** durch In-situ-Deprotonierung mit einem Alkoxid (üblicherweise  $\text{NaOi-C}_3\text{H}_7$ ) gebildete Carben das effizienteste. Die milden Reaktionsbedingungen (THF,  $65^\circ\text{C}$ , 1–3 h) sprechen dafür, dass dieser neue Weg, Halogene (F, Cl, Br, I) durch Wasserstoff zu ersetzen, durch weitere Verbesserungen eine praktische Anwendung finden kann.

### 5.17. Radikalische Atomtransfer-Polymerisation

Styrol und Methylmethacrylat neigen in Gegenwart von Katalysatoren mit NHC-Donorliganden zu radikalischer Atomtransfer-Polymerisation (ATRP). So setzt der von Grubbs et al. beschriebene tetraedrische Eisen(II)-Komplex

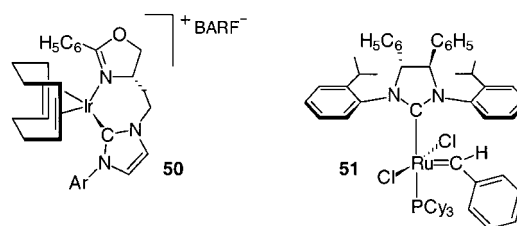
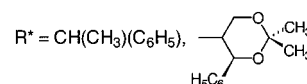
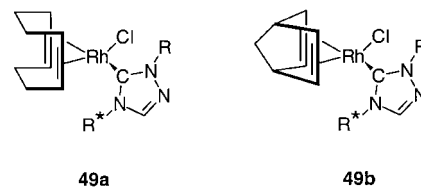


**48** Styrol bei  $85^\circ\text{C}$  zu einem Polymer mit geringen Polydispersitäten ( $M_w/M_n \approx 1.1$ ) um.<sup>[94]</sup> ATRP ist eine Möglichkeit, radikalische Polymerisationsreaktionen zu kontrollieren. **48** erzielt dabei die höchsten bisher bei ATRPs in organischen Lösungsmitteln beobachteten Polymerisationsgeschwindigkeiten.<sup>[94]</sup>

### 5.18. Asymmetrische Katalyse

Abgesehen von einigen wenigen Beispielen sind NHC-Katalysatoren in der stereoselektiven Synthese noch nicht sehr gut untersucht. Entsprechend gering ist die Zahl

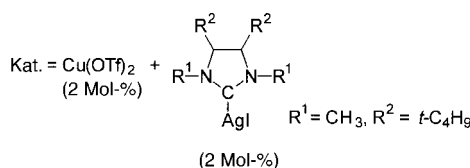
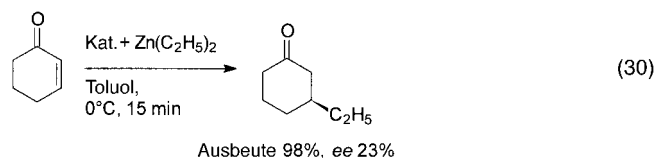
bisheriger Erfolgsmeldungen. Triazolinylden-Liganden haben allerdings in den Arbeiten von Enders et al. ein überzeugendes Potential bewiesen.<sup>[95]</sup> Chirale Katalysatoren wie **49** und **50** (BARF = Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat; Ar = 2,6-Diisopropylphenyl) erzielten bei der Hydrosilylierung moderate Enantiomerenüberschüsse bis 44 %.<sup>[95a,d, 96]</sup> Eine Reihe sowohl löslicher als auch immobilisierter, enan-



tiomerenreiner Rhodium-, Ruthenium- und Palladiumkomplexe wurde synthetisiert und charakterisiert.<sup>[95]</sup> Der Katalysator **51** wurde zur Desymmetrisierung von *meso*-Verbindungen eingesetzt. Beispielsweise ermöglicht dieser chirale Katalysator die Umsetzung von 4-Allyloxy-3,5-dimethyl-2,5-heptadien zu (2*S*)-(2*Z*)-Buten-2-yl)-3-methyl-2,5-dihydrofuran mit 90 % *ee*.<sup>[120]</sup>

Gute bis herausragende Stereoselektivitäten bei der Hydrierung speziell von dreifach substituierten Alkenen ( $25^\circ\text{C}$ , 50 bar  $\text{H}_2$ ) erhielt man mithilfe des Iridium(III)-NHC-Chelatkomplexes **50**.<sup>[123]</sup> Der kationische Katalysator wurde der Grundstruktur von **41c** nachempfunden.<sup>[90]</sup> Dies war der erste Bericht über eine hohe asymmetrische Induktion bei einem katalytischen Prozess mithilfe von elektronenreichen Carbenliganden.

Chirale Silber(I)-Diaminocarbene fungieren als Reagentien zur Übertragung von Carbenen auf Kupfersalze. Die Produkte katalysieren die Addition von Diethylzink an Cyclohexanon<sup>[97]</sup> entsprechend Gleichung (30). Die optischen Aus-



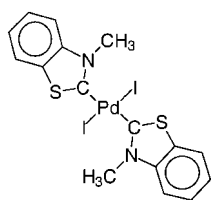
beuten bedürfen noch einer Verbesserung, doch dafür ist die einfache Zugänglichkeit des Katalysators ein schlagendes Argument.

## 6. Effekte in ionischen Flüssigkeiten

Große Fortschritte bei katalytischen C-C-Kupplungsreaktionen gelangen kürzlich mithilfe nichtwässriger ionischer Flüssigkeiten (non-aqueous ionic liquids, „NAIL“).<sup>[98]</sup> Wie für die Heck-Kupplung von Halogenarenen gezeigt wurde, verbessern Tetraalkylammoniumhalogenid-Schmelzen (vor allem  $N(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{Br}$ ) im Vergleich zu Standard-Lösungsmitteln wie DMF, *N,N*-Dimethylacetamid oder *N*-Methylpyrrolidon sowohl Stabilität als auch Aktivität fast jedes bekannten Palladium-Katalysatorsystems.<sup>[98b]</sup> So erzielt der NHC-Katalysator **10** bei der Kupplung von Brombenzol mit Styrol bemerkenswerte Steigerungen der Ausbeuten von 20 bis >99%. Verbesserungen in ähnlicher Größenordnung wurden auch für die wenig reaktiven Chlorarene berichtet.<sup>[98b]</sup>

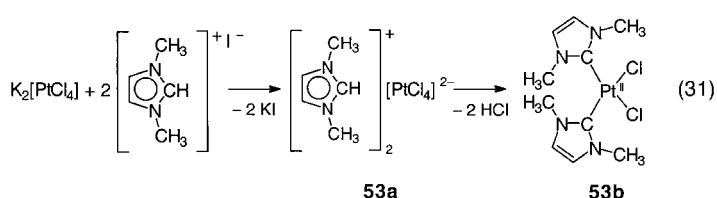
Ionische Flüssigkeiten sind vergleichsweise teuer, doch können sie ohne Verlust des Katalysators zurückgewonnen werden. Bei mechanistischen Überlegungen spielen anionische Katalysatorspezies vom Typ  $[\text{Br-Pd}^0\text{-Ligand}]^-$  eine Rolle, zumindest für Katalysatorsysteme auf der Basis von  $\text{Pd}^0/\text{NHC}$  und Palladacyclus ( $\text{Pd}^{\text{II}}$ ), wenngleich  $\text{Pd}^{\text{II}}/\text{Pd}^{\text{IV}}$ -Gleichgewichte im letztgenannten Fall nicht ausgeschlossen werden können.<sup>[98b]</sup>

Das Konzept der ionischen Flüssigkeiten<sup>[98]</sup> wurde von der italienischen Arbeitsgruppe von Calò aufgenommen.<sup>[99, 100]</sup> Sie verwendete ähnliche Palladiumkomplexe mit Benzothiazol-Carbenliganden **52**<sup>[99b]</sup> in einer Schmelze von Tetra(*n*-butyl)-ammonium-Salzen zur Kupplung von Bromarenen mit 3-Hydroxy-2-methylen-Alkanoaten. Es wurden  $\beta$ -Arylketone in guten Ausbeuten gebildet.



**52**

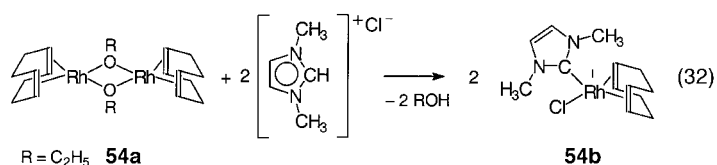
Imidazoliumsalze gehören zu den am besten untersuchten ionischen Flüssigkeiten. Ihre positive Wirkung in katalytischen Prozessen mag aber zum Teil durch ihre einfache Umsetzung zu NHC-Metall-Komplexen bedingt sein, da Coliganden ausreichender Basizität bekanntermaßen ihre Deprotonierung induzieren.<sup>[24, 29]</sup> Reaktionen entsprechend Gleichung (31), bei denen das Imidazolium-Metallat **53a** in den NHC-Komplex **53b** überführt wird, täuschen dann möglicherweise einen Ef-



**53a**

**53b**

fekt des ionischen Lösungsmittels vor. Eine russische Veröffentlichung behandelt die in Gleichung (31) dargestellte Reaktion, es gelang aufgrund von Zersetzungsreaktionen aber nicht, das Produkt eindeutig zu charakterisieren.<sup>[101]</sup> In ähnlicher Weise wird der Alkoxy-Rhodium-Komplex **54a** spontan zum NHC-Komplex **54b** umgesetzt [Gl. (32)]. Diese Reaktion ist inzwischen zu einer Standardsynthese geworden.<sup>[19]</sup>



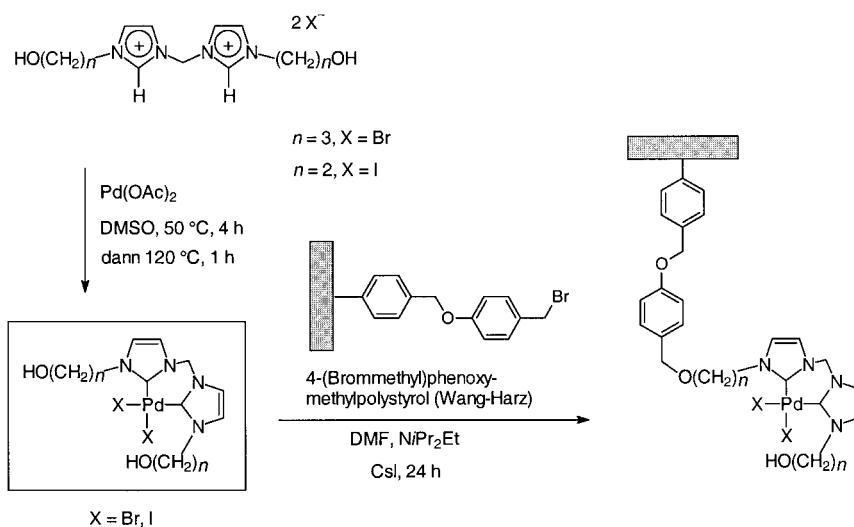
R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> **54a**

**54b**

## 7. Vermeidung des Katalysatorausblutens

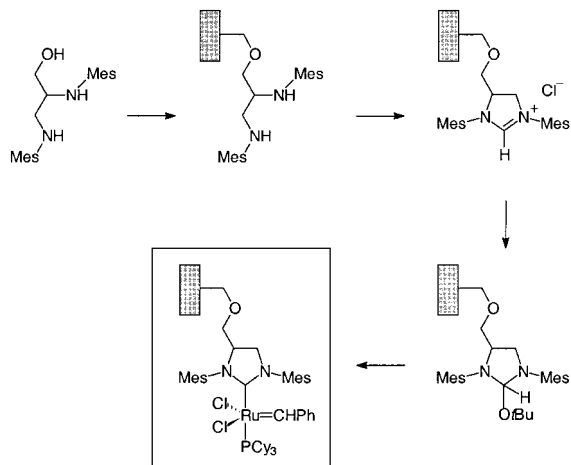
Polymergebundene NHC-Katalysatoren wurden erstmals im Jahr 2000 beschrieben; gute Ergebnisse bei Heck-Kupplungsreaktionen erzielte man mit Polymeren auf der Basis des „Wang-Harz“ (4-Brommethyl)phenoxy-methylpolystyrol). Es war kaum Ausbluten zu beobachten, was frühere Annahmen bestätigt, dass die NHCs stark an das Metallzentrum gebunden sind.<sup>[7]</sup> Die Vorgehensweise ist in Schema 4 verdeutlicht und ausführlich in Lit. [41, 65] beschrieben.

Blechert et al. verfolgten eine alternative Strategie zur Gewinnung von polymergebundenen Olefinmetathese-Katalysatoren. Zunächst wurde die am Polymer verankerte Ligandenvorstufe aufgebaut und dann mit der Katalysator-



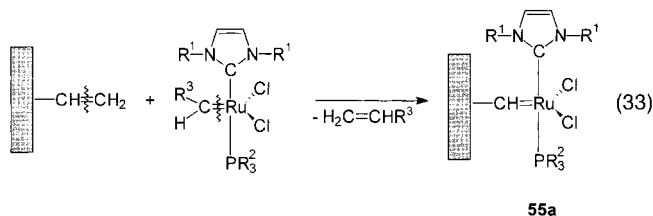
Schema 4. Immobilisierung eines NHC-Palladium-Katalysators nach Herrmann et al.<sup>[65]</sup>

metall-Komponente umgesetzt. Schema 5 zeigt diese direkte Methode.<sup>[102]</sup> Man erzielte herausragende Ergebnisse bei der Ringschluss- sowie der Kreuzmetathese, z.B. der Eninmetathese.<sup>[102]</sup> Yao et al. entwickelten dagegen einen löslichen, Polyethylenglycol(PEG)-gebundenen Katalysator vom Typ **18**, der durch die Phenylalkylen-Einheit an einem PEG-Träger immobilisiert ist.<sup>[103]</sup>



Schema 5. Immobilisierung eines NHC-Ruthenium-Katalysators nach Blechert et al.<sup>[102]</sup>

Vier aufeinander folgende Ringschlussmetathese-Schritte gelangen Barrett et al. mithilfe wiedergewinnbarer Katalysatoren vom Typ **55a**.<sup>[104]</sup> Hier verankert sich das klassische Carben, das die Metathese initiiert, selbst durch einen Metatheseschritt an ein vinyliertes Polystyrolharz, wie in Gleichung (33) gezeigt. Dieser Katalysator ist in der Olefin-

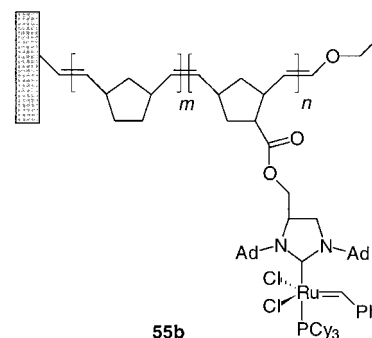


$\text{R}^1 = \text{Mesityl}$ ;  $\text{R}^2 = o\text{-C}_6\text{H}_{11}$ ;  $\text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_5$

metathese, speziell der RCM, effizienter als das vom Bis(phosphan)-Ruthenium-Komplex  $[(\text{PR}_3)_2\text{RuCl}_2(\text{=CHR}^3)]$  abgeleitete Analogon. Das Funktionsprinzip dieses neuartigen „Bumerang-Katalysators“ beruht auf der reversiblen Loslösung der Metallacarbon-Einheit vom Harz und erneuter Bindung an den Träger nach der Reaktion. Die Verunreinigung der Produkte mit Ruthenium wird so minimiert. Darüber hinaus wird die Rückgewinnung des Katalysators verbessert.<sup>[104]</sup>

Einen recht geschickten Zugang zu immobilisierten Olefinmetathese-Katalysatoren veröffentlichten Buchmeiser et al.<sup>[125]</sup> Sie stellten monolithische Materialien mit Teilchendurchmessern von  $1.5 \pm 0.5 \mu\text{m}$  durch metathetische Copolymerisation geeigneter Olefine her. Der monolithische Träger wird dann durch „lebende“ NHC-Ruthenium-Endgruppen

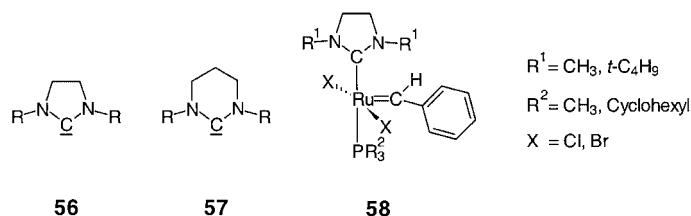
(aus einer Imidazolium-Vorstufe und  $[\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{PCy}_3)_2=\text{CHC}_6\text{H}_5]$ ) funktionalisiert. Der auf diese Weise gebildete Katalysator **55b** zeigt hohe Aktivitäten sowohl bei der Ringschluss- als auch der Ringöffnungsmetathese, mit *cis/trans*-Verhältnissen in den polymeren Produkten, die mit den Ergebnissen der homogenen Katalyse genau übereinstimmen (Ad = Adamantyl). Das Fehlen jeglicher Mikroporosität im Katalysator **55b** minimiert Diffusionseffekte weitgehend, was hohe Umsatzfrequenzen ermöglicht, die oftmals über denen homogener Katalysatoren liegen.



Ein alternatives Konzept – die Immobilisierung von NHC-Katalysatoren zur Olefinmetathese auf monolithischem Material, erhalten durch Sol-Gel-Verfahren – wurde von Hoveyda et al. präsentiert.<sup>[127]</sup> Diese Systeme enthalten rutheniumhaltige Glaspellets, die effizient Olefinmetathese-Reaktionen katalysieren. Die Katalysatoren sind robust und luftstabil.

## 8. 2,3-Dihydro-1H-imidazol-2-ylidene

C-C-gesättigte, N-heterocyclische Carbene sollten noch stärkere  $\sigma$ -Donorliganden sein als ihre C-C-ungesättigten Analoga. Die Verwendung der fünf- und sechsgliedrigen Ringe **56** bzw. **57** als Liganden in Metallkomplexen wurde schon vor einiger Zeit dokumentiert.<sup>[105]</sup>

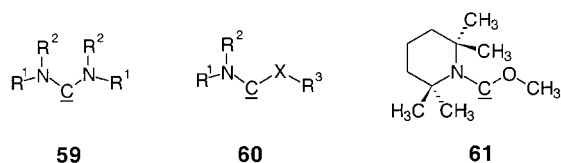


Die Beispiele **58** wurden unabhängig voneinander von den Forschungsgruppen um Grubbs<sup>[68]</sup> und Herrmann<sup>[67]</sup> veröffentlicht und zeigen, dass die Aktivität in der Olefinmetathese bei den untersuchten Reaktionen größer ist als die der C-C-ungesättigten Analoga. Allerdings scheint die Katalysatorstabilität generell geringer zu sein.



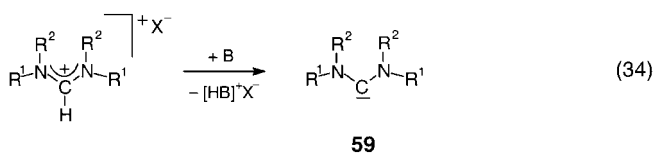
## 9. Acyclische Diaminocarbene

Ein prinzipiell neuer Ansatz in der Katalyse behandelt die „offenkettigen“ Diaminocarbene **59–61**. Sie sind gemäß

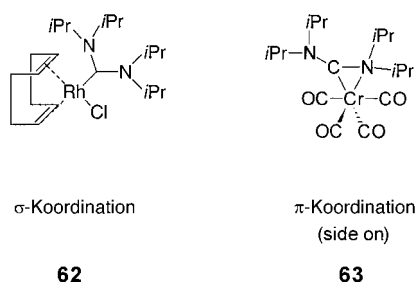


$R^1, R^2 = \text{Alkyl, Aryl}; R^3 = \text{Aryl}; X = O, S$

Gleichung (34) aus den entsprechenden Formamidiniumsalzen zugänglich, wie Alder et al. zeigten.<sup>[107]</sup> Die freien Carbene sind für eine Reihe von Substituenten  $R^1$  und  $R^2$  stabil,



wobei die am besten untersuchten Varianten von **59** zwei Diisopropylamino- oder zwei Piperidylsubstituenten tragen.<sup>[108]</sup> Zur Synthese dieser besonderen Untergruppe der N-funktionalisierten Carbene können neutrale und anionische Deprotonierungsmittel verwendet werden, bevorzugt  $\text{LiN}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2$  oder  $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$  in flüssigem Ammoniak. Mehrere Metallkomplexe mit diesen Liganden, z. B. **62**, wurden synthetisiert.<sup>[106, 108]</sup> Die von Alder et al. kürzlich beschriebenen stabilen Aminooxy- und Aminothiocarbene wie **60** ähneln den klassischen Fischer-Carbenkomplexen.<sup>[107b]</sup>



Es sollte erwähnt werden, dass Diaminocarbene gelegentlich auch unsymmetrisch (side-on) an Übergangsmetalle koordinieren können. Beispielsweise weist der Tetracarbonylchrom(0)-Komplex **63** eine  $\eta^2(\text{C}, \text{N})$ -Koordination mit Bindungslängen von 192.0(1) pm für die Carben-Chrom-Bindung und 220.7(1) pm für die Stickstoff-Chrom-Bindung auf. Demgemäß unterscheiden sich die C-N-Bindungslängen um etwa 15 pm.<sup>[34]</sup> Es könnte sehr wohl sein, dass durch diesen

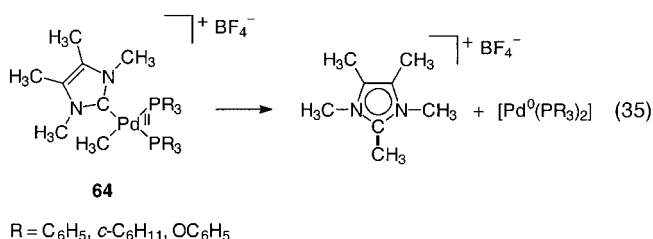
Effekt der unterkoordinierte „Ruhezustand“ von NHC-Katalysatoren stabilisiert wird.

## 10. Theoretische Studien

Die Bindungstheorie N-heterocyclischer Carbene unter Berücksichtigung ihrer cyclischen Struktur sowie ihrer Bindung an Metalle war Thema theoretischer Studien, die bereits in früheren Übersichtsartikeln behandelt wurden.<sup>[7]</sup> Experimentelle und theoretische Studien zur Ladungsdichte ergaben, dass die freien NHCs eine etwas geringere Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen aufweisen als in Metallkomplexen.<sup>[34]</sup> Acyclische Diaminocarbene (z. B. **59**) übertragen signifikant mehr Elektronendichte auf das Metall als ihre cyclischen Analoga.<sup>[108a]</sup> Hier können die freien Elektronenpaare des Stickstoffs durch intramolekulare Koordination an das Metall beteiligt werden.<sup>[34]</sup>

Neueste Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Studien sagen voraus, dass die oxidative Addition von Imidazolium-Salzen an Platin(0) ein exothermer Prozess ist.<sup>[109]</sup> Dies stimmt mit den experimentellen Ergebnissen überein, nach denen dabei ein Hydridoplatin(II)-NHC-Komplex gebildet wird.

Kinetische und DFT-Studien zur Alkyl-Carben-Eliminierung aus NHC-Palladium(II)-Komplexen gaben Hinweise auf eine neue Form der reduktiven Eliminierung mit möglichen Folgen für die Katalyse.<sup>[110]</sup> Die Eliminierung von Methylimidazolium-Kationen aus **64** [Gl. (35)] erfolgt auf einem



$R = \text{C}_6\text{H}_5, \alpha\text{-C}_6\text{H}_{11}, \text{OC}_6\text{H}_5$

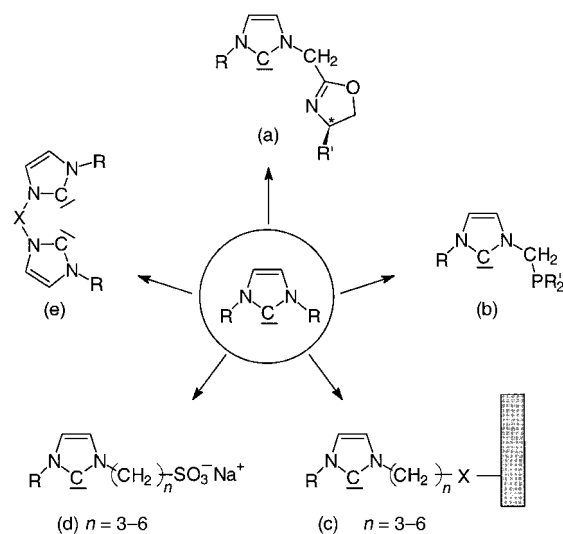
konzertierten Weg und legt Ähnlichkeit in der Reaktivität von M-R- und M-N(NHC)-Bindungen nahe. Diese Erkenntnis akzentuiert abermals die prinzipiellen Unterschiede zwischen konventionellen Metallcarbenen [ $\text{L}_x\text{M} = \text{CR}^1\text{R}^2$ ] und N-heterocyclischen Carbenen.<sup>[110]</sup>

## 11. Perspektiven

Was haben wir aus der vorangegangenen Diskussion gelernt? N-Heterocyclische Carbene (NHCs) sind nicht einfach nur „Phosphan-Analoga“, wie sie manchmal in der Literatur genannt werden. Vielmehr sind sie vielseitige, einfach zugängliche Liganden mit einem großen Potential für die homogene Katalyse. Es gibt immer mehr experimentelle Hinweise darauf, dass NHC-Metall-Katalysatoren ihre Verwandten aus der Phosphan-Reihe sowohl in der Aktivität als auch in der Breite der Anwendbarkeit übertreffen. Das bisher bestuntersuchte und gleichzeitig überzeugendste Bei-

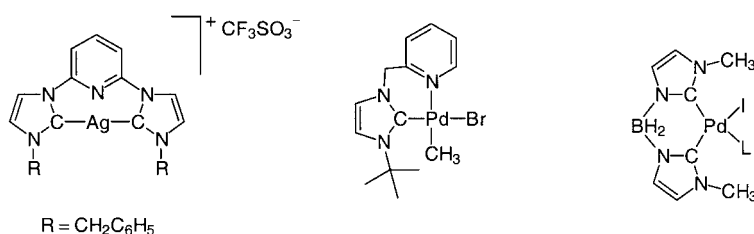
spiel ist die Olefinmetathese, für die zwei Forschungsgruppen unabhängig voneinander Ruthenium-NHC-Katalysatoren einsetzen. Hier wurde deutlich, dass Organophosphane – allgegenwärtige Standardliganden in der metallorganischen Chemie – den NHC-Liganden analoger Struktur in ihrer katalytischen Wirkung unterlegen sind. Heute sind NHC-Ruthenium-Komplexe die aktivsten Katalysatoren in der Olefinmetathese. Sie tolerieren darüber hinaus funktionelle Gruppen und arbeiten bei Raumtemperatur. NHCs bilden starke Bindungen zu typischen Katalysatormetallen, unterliegen jedoch keiner Ligandendissoziation, zumindest in den bisher untersuchten Fällen.

Die strukturelle Vielseitigkeit zählt zu den großen Stärken von N-heterocyclischen Carbenen (Schema 6): Chiralität (a), Funktionalisierung (b), Immobilisierung (c), Wasserlöslichkeit (d) und Chelateffekte (e) können auf einfache Weise erreicht werden. Alle diese Möglichkeiten sind prinzipiell belegt, und in allen Fällen wurden stabile Übergangsmetallkomplexe beschrieben.<sup>[4, 7]</sup>



Schema 6. Die Vielseitigkeit der von Imidazolium-Verbindungen abgeleiteten Ylidene.

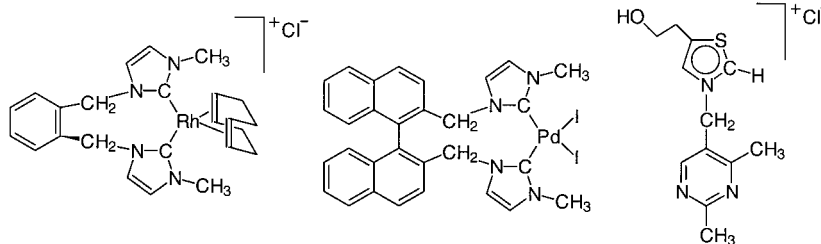
Zahlreiche neue Varianten von NHC-Metall-Komplexen wurden innerhalb kurzer Zeit beschrieben, darunter der erste Erdalkalimetallkomplex,<sup>[33]</sup> das Silbersalz **65** mit gespannter Geometrie,<sup>[111]</sup> der Pyridyl-NHC-Palladium-Chelatkomplex **66**,<sup>[112]</sup> der Neunring-Rhodiumkomplex **68**<sup>[29]</sup> sowie der chirale Elfring-Palladiumkomplex **69**.<sup>[113]</sup> Die elektronischen Effekte chelatisierender NHC-Metall-Komplexen lassen sich durch die Wahl der verbrückenden Gruppen an bestimmte Gegebenheiten anpassen. Beispielsweise kann man bei Ladungsänderung des Metalls die übliche CH<sub>2</sub>-Einheit im Komplex **67** durch die formal anionische BH<sub>2</sub><sup>-</sup>-Gruppe isoelektronisch ersetzen.



65

66

67

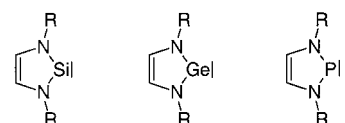


68

69

70

Einige der Effekte in ionischen Flüssigkeiten bei der metallorganischen Katalyse sind möglicherweise auf NHC-Katalyse zurückzuführen, sei es als freie Carbene oder als ihre Metallkomplexe. Beide sind in situ leicht aus Azoliums Salzen generierbar. Es kann sogar angenommen werden, dass ähnliche Phänomene in biologischen Systemen auftreten, wenn die allgegenwärtigen Imidazoliumgruppen mit Metallionen wechselwirken. Wir wissen aus der vorangegangenen Diskussion, dass NHC-Liganden mit buchstäblich jeder Art von Metall in niedrigen und hohen Oxidationsstufen kompatibel sind. Das natürlich vorkommende Thiazolium-Salz Thiamin **70**, das Coenzym von Vitamin B<sub>1</sub>, katalysiert die Decarboxylierung von Pyruvat. Die deprotonierte Yliden-Form von **70** ist dabei als der aktive Katalysator bekannt.<sup>[114]</sup> Die Biochemie der NHC-Metall-Komplexierung liegt wie ein unerforschtes Land vor uns.<sup>[131]</sup> Dies gilt ebenso für die homologen und isoelektronischen Analoga **E**, **F** und **G**.

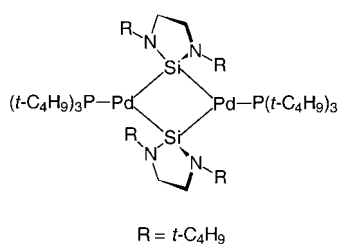


E

F

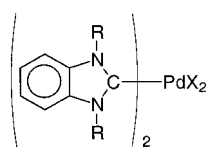
G

Metallverbindungen dieser Spezies wurden bereits detailliert beschrieben,<sup>[22, 115]</sup> auch die C-C-gesättigten Derivate der Silylene und Germylene. Da die schwereren Homologen der Carbene nun zugänglich sind, kann jetzt auch dieser Bereich der metallorganischen Katalyse weiterentwickelt werden. Tatsächlich wurde der  $\mu$ -Silylen-Palladium-Komplex **71** unlängst hergestellt und strukturell charakterisiert.<sup>[116a]</sup> Er dissoziiert in Lösung und bildet niedrigkoordinierte, einkernige Palladiumverbindungen. Die analoge Verbindung des C-C-ungesättigten Silylens wurde ebenfalls beschrieben; sie zeigt



moderate Aktivität bei der Suzuki-Kupplung mit Bromarenen.<sup>[116b]</sup>

Jenseits der Katalyse beginnen N-heterocyclische Carbene derzeit Bedeutung in der Materialforschung zu erlangen.



R = C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> (n > 10)

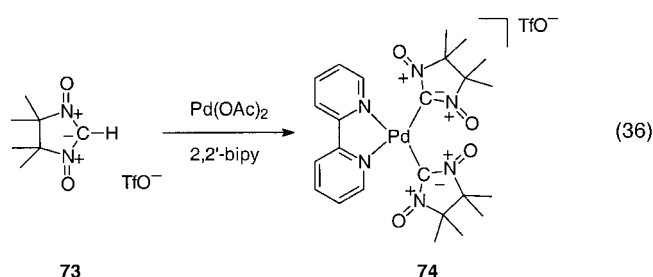
X = Cl, Br

Beispielsweise berichteten Liu et al. kürzlich über die ersten thermisch stabilen Flüssigkristalle basierend auf NHC-Palladium-Komplexen wie **72**.<sup>[117]</sup> Die Anordnung dieser stabförmigen Moleküle resultiert in der Bildung einer lamellaren Monoschicht. Die Mesophasen von **72** und vergleichbarer Verbindungen haben eine mosaikartige Struktur. Diese neuen Flüssigkristallphasen sind ohne Zersetzung thermisch stabil bis zu den

isotropen Temperaturen. Wie in der Katalyse sind erneut die einfache Gewinnung, die thermische Stabilität und die strukturelle Vielfalt einzigartige Merkmale.

## Addendum: Dinitroxidcarbene

Eine ungewöhnliche Klasse N-heterocyclischer Carbene wurde kürzlich von Weiss et al. beschrieben.<sup>[130]</sup> Es gelang ihnen, das im freien Zustand instabile Nitroxidcarben **73** an Palladium(II) zu koordinieren und so den kationischen, diamagnetischen Komplex **74** zu bilden [Gl. (36)]. Diese



Carbene können als Nitronyl-Nitrosonium-Systeme betrachtet werden. Hier wird eine Singulettstruktur umgekehrter Polarität stabilisiert, wobei das Carben gleichzeitig als  $\pi$ -Donor und  $\pi$ -Acceptor agiert („Autoumpolung“). Der durch eine Röntgenstrukturanalyse ermittelte Pd-C-Abstand von 197.7(4) pm bewegt sich im für ähnliche NHC-Komplexe typischen Bereich. Aufgrund ihrer elektrochemisch variablen Natur dürfte es sich bei Dinitroxidcarbenen um vielseitig einsetzbare Liganden handeln. Auch Komplexe von Ag<sup>I</sup>, Au<sup>I</sup> und Hg<sup>II</sup> konnten hergestellt werden.<sup>[130]</sup>

Die von meiner Forschungsgruppe geleistete Arbeit wurde von zahlreichen fähigen und innovativen Diplomanden, Doktoranden und Postdocs durchgeführt. Ihre Hingabe und ihr Ehrgeiz haben ein neues, faszinierendes Gebiet der metallorganischen Chemie und Katalyse eröffnet. Die Ergebnisse zeigen einmal mehr, dass Wissenschaft besonders die Aufgabe unserer jungen Generation ist. Ich bin dafür dankbar, dass ich meine Tätigkeit so effizient organisieren konnte, dass ich meiner Universität gleichzeitig als Präsident zu dienen vermochte. Jörg Fridgen ist zu danken für die tadellose Anfertigung der Formeln, Gleichungen und Schemata, außerdem für die Übersetzung des Textes aus dem englischen Original. Ich bedanke mich bei Dr. Karl Öfele, unserem Pionier in der NHC-Koordinationschemie, für zahlreiche weiterführende Ratschläge über die vielen Jahre hinweg, in denen wir gemeinsame Forschungsinteressen am Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Universität München verfolgten.

Eingegangen am 3. Juli 2001 [A 483]

Addendum am 6. Februar 2002

Übersetzt von Jörg Fridgen, München

- [1] a) K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P42 (eingegangen am 10. April 1968); b) H.-W. Wanzlick, H.-J. Schönherr, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 154; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 141 (eingegangen am 20. November 1967).
- [2] a) A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361; b) A. J. Arduengo III, M. Kline, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9704; c) H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523.
- [3] Dissertationsarbeiten unter Anleitung von E. O. Fischer (Technische Universität München): a) E. Roos, Dissertation, **1976**; b) H. G. Krist, Dissertation, **1986**.
- [4] Dissertationsarbeiten unter Anleitung von W. A. Herrmann (Technische Universität München): a) D. Mihalios, Dissertation, **1992**; b) P. W. Roesky, Dissertation, **1994**; c) M. Elison, Dissertation, **1995**; d) J. Fischer, Dissertation, **1996**; e) G. R. J. Artus, Dissertation, **1996**; f) C.-P. Reisinger, Dissertation, **1997**; g) C. Köcher, Dissertation, **1997**; h) M. Steinbeck, Dissertation, **1997**; i) L. J. Gooßen, Dissertation, **1997**; j) O. Runte, Dissertation, **1998**; k) T. Weskamp, Dissertation, **1999**; l) J. Schwarz, Dissertation, **2000**; m) V. P. W. Böhm, Dissertation, **2000**; n) F. J. Kohl, Dissertation, **2000**; o) M. Prinz, Dissertation, **2001**.
- [5] a) Kurzer Überblick: V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4200; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4036; b) typische Beispiele: F. E. Hahn, L. Wittenbecher, D. L. Van, R. Fröhlich, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 551; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 541; F. E. Hahn, L. Wittenbecher, P. Boese, D. Bläser, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1931.
- [6] D. J. Cardin, B. Cetinkaya, P. Dixneuf, M. F. Lappert, *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 545.
- [7] Übersichtsartikel: a) W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2256; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2162; b) W. A. Herrmann, T. Weskamp, V. P. W. Böhm, *Adv. Organomet. Chem.* **2001**, *48*, 1; c) L. Jafarpour, S. P. Nolan, *Adv. Organomet. Chem.* **2001**, *46*, 181; d) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39.
- [8] W. A. Herrmann, D. Mihalios, K. Öfele, P. Kiprof, F. Belmedjahed, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1795.
- [9] K. Öfele, W. A. Herrmann, D. Mihalios, M. Elison, E. Herdtweck, W. Scherer, J. Mink, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 177.
- [10] W. A. Herrmann, K. Öfele, M. Elison, F. E. Kühn, P. W. Roesky, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *480*, C7.
- [11] W. A. Herrmann, O. Runte, G. R. J. Artus, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, C9.

- [12] K. Öfele, W. A. Herrmann, D. Mihalios, M. Alison, E. Herdtweck, T. Priemeier, P. Kiprof, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 498, 1.
- [13] W. A. Herrmann, J. Fischer, M. Alison, C. Köcher, K. Öfele (Hoechst AG), DE 4447066.5 A1, **1994**; EP 0721953 A1 [*Chem. Abstr.* **1996**, 125, 143019y].
- [14] W. A. Herrmann, J. Fischer, M. Alison, C. Köcher (Hoechst AG), DE 4447068.1 A1, **1994**; EP 0719758 A1; US 5.703.269, **1997** [*Chem. Abstr.* **1996**, 125, 167571y].
- [15] W. A. Herrmann, M. Alison, J. Fischer, C. Köcher (Celanese GmbH), DE 4447067.3 A1, **1994**; EP 0719753 A1, **1995** [*Chem. Abstr.* **1996**, 125, 167338c].
- [16] W. A. Herrmann, M. Alison, J. Fischer, C. Köcher (Hoechst AG), DE 4447070.3 A1, **1994**; EP 0721951 A1 [*Chem. Abstr.* **1996**, 125, 143016v].
- [17] W. A. Herrmann, C. Köcher (Hoechst AG), DE 1961090.8 A1, **1996**; EP 0721950; WO 97/34875 [*Chem. Abstr.* **1997**, 127, 318962v].
- [18] R. E. Douthwaite, D. Haüssinger, M. L. H. Green, P. J. Silcock, P. T. Gomes, A. M. Martius, A. A. Danopoulos, *Organometallics* **1999**, 18, 4584.
- [19] a) W. A. Herrmann, C. Köcher, L. J. Gooßen, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 162; b) W. A. Herrmann, F. J. Kohl, J. Schwarz in *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Vol. 9 (Hrsg.: W. A. Herrmann), Enke, Stuttgart, **2000**, S. 84.
- [20] a) J. Wallach, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1925**, 15, 645; b) A. A. Gridnev, I. M. Mihaltsseva, *Synth. Commun.* **1994**, 24, 1547; c) A. J. Arduengo III (E.I. Du Pont de Nemours & Company), US 5.077.414 A2, **1992**; WO 91/14678 [*Chem. Abstr.* **1992**, 116, 106289e].
- [21] a) D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, J.-P. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1021; b) G. Raabe, K. Breuer, D. Enders, J. H. Teles, *Z. Naturforsch. A* **1996**, 51, 95; c) D. Enders, K. Breuer, J. Runsink, J. H. Teles, *Liebigs Ann.* **1996**, 2019; d) D. Enders, K. Breuer, J. H. Teles, K. Ebel, *J. Prakt. Chem.* **1997**, 339, 397.
- [22] M. K. Denk, J. M. Rodezno, S. Gupta, A. J. Lough, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617–618, 242.
- [23] W. A. Herrmann, P. W. Roesky, M. Alison, G. R. J. Artus, K. Öfele, *Organometallics* **1995**, 14, 1085.
- [24] W. A. Herrmann, C. Köcher, L. J. Gooßen, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 772.
- [25] W. A. Herrmann, J. Fischer, K. Öfele, G. R. J. Artus, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 530, 259.
- [26] a) W. A. Herrmann, K. Öfele, M. Alison, F. E. Kühn, P. W. Roesky, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 480, C7; b) W. A. Herrmann, G. M. Lobmaier, M. Alison, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 520, 231.
- [27] a) W. Baratta, W. A. Herrmann, P. Rigo, J. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 593–594, 489; b) W. Baratta, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, P. Rigo, J. Schwarz, *Organometallics* **2002**, im Druck.
- [28] W. A. Herrmann, G. Gerstberger, M. Spiegler, *Organometallics* **1997**, 16, 2209.
- [29] C. Köcher, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 532, 261.
- [30] W. A. Herrmann, L. J. Gooßen, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 547, 357.
- [31] W. A. Herrmann, F. C. Munck, G. R. J. Artus, O. Runte, R. Anwander, *Organometallics* **1997**, 16, 682.
- [32] W. A. Herrmann, L. J. Gooßen, G. R. J. Artus, C. Köcher, *Organometallics* **1997**, 16, 2472.
- [33] H. Schumann, J. Gottfriedsen, M. Glanz, S. Dechert, J. Demtschuk, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617–618, 588.
- [34] M. Tafipolsky, W. Scherer, K. Öfele, G. R. J. Artus, W. A. Herrmann, G. S. McGrady, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, im Druck.
- [35] M. Regitz, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 791; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 725.
- [36] a) M. H. Voges, C. Romming, M. Tilset, *Organometallics* **1999**, 18, 529; b) C. D. Abernathy, A. H. Cowley, R. A. Jones, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 596, 3.
- [37] J. C. Garrison, R. S. Simons, J. M. Talley, C. Wesdemiotis, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *Organometallics* **2001**, 20, 1276.
- [38] J. Pytkowicz, S. Roland, P. Mangeney, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 631, 157.
- [39] A. A. D. Tulloch, A. A. Danopoulos, S. Kleinhenz, M. E. Light, M. B. Hursthouse, G. Eastham, *Organometallics* **2001**, 20, 2027.
- [40] J. C. Garrison, R. S. Simons, W. G. Kofron, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *Chem. Commun.* **2001**, 1780.
- [41] H. M. J. Wang, I. J. B. Lin, *Organometallics* **1998**, 17, 972.
- [42] D. S. McGuinness, K. J. Cavell, *Organometallics* **2000**, 19, 741.
- [43] M. V. Baker, B. W. Skelton, A. H. White, C. C. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 111.
- [44] W. A. Herrmann, M. Alison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2371.
- [45] C. W. K. Gstöttmayr, V. P. W. Böhm, E. Herdtweck, M. Grosche, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1421; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1363.
- [46] A. Fürstner, A. Leitner, *Synlett* **2001**, 2, 290.
- [47] W. A. Herrmann, C.-P. Reisinger, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 557, 93.
- [48] C. Zhang, J. Huang, M. L. Trudell, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 3804.
- [49] C. Yang, H. M. Lee, S. P. Nolan, *Org. Lett.* **2001**, 3, 1511.
- [50] J. Huang, G. Grasa, S. P. Nolan, *Org. Lett.* **1999**, 1, 1307.
- [51] S. R. Stauffer, S. Lee, J. P. Stambuli, S. I. Hauck, J. F. Hartwig, *Org. Lett.* **2000**, 2, 1423.
- [52] J. Cheng, M. L. Trudell, *Org. Lett.* **2001**, 3, 1371.
- [53] B. Gradel, E. Brenner, R. Schneider, Y. Fort, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 5689.
- [54] S. Lee, J. F. Hartwig, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 3402.
- [55] H. M. Lee, S. P. Nolan, *Org. Lett.* **2000**, 2, 2053.
- [56] a) W. A. Herrmann, L. J. Gooßen, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2805; b) W. A. Herrmann, L. J. Gooßen, M. Spiegler, *Organometallics* **1998**, 17, 2162.
- [57] a) W. A. Herrmann, J. Schwarz, M. G. Gardiner, *Organometallics* **1999**, 18, 4082; b) T. Weskamp, V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 585, 348; c) W. A. Herrmann, J. Schwarz, M. G. Gardiner, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 575, 80; d) V. P. W. Böhm, C. W. K. Gstöttmayr, T. Weskamp, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 595, 186; e) W. A. Herrmann, V. P. W. Böhm, C. W. K. Gstöttmayr, M. Grosche, C.-P. Reisinger, T. Weskamp, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617–618, 616; f) T. Weskamp, W. C. Schattenmann, M. Spiegler, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2631; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2490; Corrigendum: *Angew. Chem.* **1999**, 111, 277; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 262; g) T. Weskamp, F. J. Kohl, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 582, 362; h) U. Frenzel, T. Weskamp, F. J. Kohl, W. C. Schattenmann, O. Nuyken, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 586, 263 (eing. 2. Mai 1999); i) T. Weskamp, F. J. Kohl, W. Hieringer, D. Gleich, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2573; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2416; k) W. A. Herrmann, W. C. Schattenmann, T. Weskamp (Hoechst R & T), DE 1981527.5, **1998**; WO 99/51344 [*Chem. Abstr.* **1999**, 131, 257700t]; l) L. Ackermann, A. Fürstner, T. Weskamp, F. J. Kohl, W. A. Herrmann, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 4787; m) W. A. Herrmann, T. Weskamp, F. J. Kohl (Aventis R & T), EP 1022282, **2000** [*Chem. Abstr.* **2000**, 133, 120810]; n) T. Weskamp, V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 600, 12; o) W. A. Herrmann, K. Denk, C. W. K. Gstöttmayr in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, 2. Aufl. (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [58] T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 18.
- [59] a) A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3140; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3012; b) A. Fürstner, L. Ackermann, B. Gabor, R. Goddard, C. W. Lehmann, R. Mynott, F. Stelzer, O. R. Thiel, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 3236.
- [60] a) W. A. Herrmann, T. Weskamp, F. J. Kohl, W. C. Schattenmann, O. Nuyken, U. Frenzel, *XVIIIth Int. Conf. Organomet. Chem.* (München) **1998**, Poster B105; b) W. A. Herrmann, T. Weskamp, F. J. Kohl, W. C. Schattenmann, *XVIIIth Int. Conf. Organomet. Conf.* (München) **1998**, Poster B106.
- [61] M. Scholl, T. M. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 2247.
- [62] J. Huang, H. Z. Schanz, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **1999**, 18, 5375 (eingegangen am 4. Oktober 1999).
- [63] N-Heterocyclische Carbene und ihre Metallkomplexe wurden in Grubbs' Übersichtsartikel über die Olefinmetathese nicht erwähnt,

- vgl. R. H. Grubbs, S. Chang, *Tetrahedron* **1998**, 54, 4413 (eingegangen am 22. September 1997).
- [64] a) R. H. Grubbs, M. J. Marsella, H. D. Maynard, WO 98/30557 A1, **1998** [*Chem. Abstr.* **1998**, 129, 136661]; b) R. H. Grubbs, M. Scholl, WO 00/071554 A2, **2000** [*Chem. Abstr.* **2000**, 134, 29790]; c) R. H. Grubbs, T. M. Trnka, WO 00-058322, **2000** [*Chem. Abstr.* **2000**, 134, 29790]; d) C. S. Woodson, R. H. Grubbs, US 5.939.504, **2000** [*Chem. Abstr.* **2000**, 133, 123053]; e) R. H. Grubbs, T. R. Belderrain, WO 98/21214 A1, **1998** [*Chem. Abstr.* **1998**, 129, 41513].
- [65] J. Schwarz, V. P. W. Böhm, M. G. Gardiner, M. Grosche, W. A. Herrmann, W. Hieringer, G. Raudaschl-Sieber, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 1773.
- [66] M. S. Sanford, M. Ulman, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 749.
- [67] „A Novel Class of Ruthenium Catalysts for Olefin Metathesis“: W. A. Herrmann, T. Weskamp, *ACS Meeting*, (Anaheim, CA, USA), **1999**, Beitrag Nr. 22.
- [68] a) M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, 1, 953 (eingegangen am 4. August 1999); b) C. W. Bielawski, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3025; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2903 (eingegangen an 9. März 2000).
- [69] L. Jafarpour, J. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **1999**, 18, 3760 (eingegangen am 12. Mai 1999).
- [70] a) T.-L. Choi, A. K. Chatterjee, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1317; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1277; b) A. Fürstner, O. R. Thiel, L. Ackermann, H.-J. Schanz, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 2204.
- [71] Übersicht: L. Jafarpour, S. P. Nolan, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617–618, 17.
- [72] J. Louie, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 253; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 247.
- [73] S. Blechert, W. A. Herrmann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [74] T. M. Trnka, M. W. Day, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3549; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3441.
- [75] a) A. K. Chatterjee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, 1, 1751; b) A. K. Chatterjee, J. P. Morgan, M. Scholl, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3783; c) Übersicht: T. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 18–29.
- [76] S. Caddick, F. G. N. Cloke, G. K. B. Clentsmith, P. B. Hitchcock, D. McKeirrecher, L. R. Titcomb, M. R. V. Williams, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617–618, 635.
- [77] M. G. Gardiner, W. A. Herrmann, C.-P. Reisinger, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 572, 239.
- [78] V. P. W. Böhm, T. Weskamp, C. W. K. Gstöttmayr, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1672; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1602.
- [79] J. Huang, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9889.
- [80] V. P. W. Böhm, C. W. K. Gstöttmayr, T. Weskamp, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3500; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3387.
- [81] G. A. Grasa, S. P. Nolan, *Org. Lett.* **2000**, 3, 119.
- [82] a) M. Prinz, M. Grosche, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, *Organometallics* **2000**, 19, 1692; b) M. Prinz, Dissertation, Technische Universität München, **2001**.
- [83] W. A. Herrmann, M. Mühlhofer, T. Strassner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [84] M. Mühlhofer, T. Strassner, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, 114, im Druck; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, im Druck.
- [85] a) C. D. Frohning, C. W. Kohlpaintner in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, Vol. 1* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), Wiley-VCH, Weinheim, **1996**, S. 29; b) W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1588; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, 32, 1524.
- [86] a) W. A. Herrmann, J. A. Kulpe, W. Konkol, H. Bahrmann, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 389, 85; b) W. A. Herrmann, J. Kellner, H. Riepl, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 389, 103.
- [87] H. M. Lee, D. C. Smith, Jr., Z. He, E. D. Stevens, C. S. Yi, S. P. Nolan, *Organometallics* **2001**, 20, 794.
- [88] A. C. Chen, L. Ren, A. Decken, C. M. Crudden, *Organometallics* **2000**, 19, 3459.
- [89] H. M. Lee, T. Jiang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2001**, 20, 1255.
- [90] A. C. Hillier, H. M. Lee, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2001**, 20, 4246.
- [91] a) H. Kückbay, B. Cetinkaya, S. Guesmi, P. H. Dixneuf, *Organometallics* **1996**, 15, 2434; b) B. Cetinkaya, R. Özdemir, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *J. Mol. Catal. A* **1997**, 118, L1.
- [92] B. Cetinkaya, I. Özdemir, P. H. Dixneuf, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 534, 153.
- [93] A. Fürstner, H. Krause, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, 343, 343.
- [94] J. Louie, R. H. Grubbs, *Chem. Commun.* **2000**, 1479.
- [95] a) Übersicht: D. Enders, H. Gielen, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617–618, 70; b) D. Enders, H. Gielen, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1483; c) D. Enders, H. Gielen, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 1253; d) D. Enders, H. Gielen, J. Runsink, K. Breuer, S. Brode, K. Boehm, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 913; e) D. Enders, H. Gielen, K. Breuer, *Z. Naturforsch. B* **1998**, 53, 1035.
- [96] a) D. Enders, H. Gielen, K. Breuer, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, 8, 3571; b) D. Enders, H. Gielen, K. Breuer, *Molecules Online* **1998**, 2, 105.
- [97] J. Pytkowicz, S. Roland, P. Mangeney, *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, 12, 2087.
- [98] a) D. S. McGuinness, K. J. Cavell, B. F. Yates, *Chem. Commun.* **2001**, 355; b) V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 1017.
- [99] a) V. Calò, A. Nacci, L. Lopez, A. Napola, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 4701; b) V. Calò, R. Del Sole, A. Nacci, E. Schingaro, F. Scordani, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 869.
- [100] V. Calò, A. Nacci, A. Monopoli, L. Lopez, A. di Cosmo, *Tetrahedron* **2001**, 57, 6071.
- [101] V. D. Demidov, Y. N. Kukushkin, L. N. Vedeneeva, A. N. Belyaev, *Zh. Obshch. Khim.* **1988**, 58, 738.
- [102] S. C. Schürer, S. Gessler, N. Buschmann, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4062; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3898.
- [103] Q. Yao, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4060; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3896.
- [104] M. Ahmed, T. Arnault, A. G. M. Barrett, D. C. Braddock, P. A. Procopiou, *Synlett* **2000**, 7, 1007.
- [105] M. J. Doyle, M. F. Lappert, P. I. Pye, P. Terreros, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 2355.
- [106] Patent eingereicht.
- [107] a) R. W. Alder, P. R. Allen, M. Murray, A. G. Orpen, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1211; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 1121; b) R. W. Alder, C. P. Butts, A. G. Orpen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11526.
- [108] a) K. Denk, P. Sirsch, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 649, 219; b) K. Denk, Dissertation, Technische Universität München, in Vorbereitung, **2002**.
- [109] D. S. McGuinness, K. J. Cavell, B. F. Yates, *Chem. Commun.* **2001**, 355.
- [110] D. S. McGuinness, N. Saendig, B. F. Yates, K. J. Cavell, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4029.
- [111] A. Caballero, E. Díez-Barra, F. A. Jalón, S. Merino, J. Tejada, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617–618, 395.
- [112] A. A. Tulloch, A. A. Danopoulos, R. P. Tooze, S. M. Cafferkey, S. Kleinhenz, M. B. Hursthouse, *Chem. Commun.* **2000**, 1247.
- [113] D. S. Clyne, J. Jin, E. Genest, J. C. Gallucci, T. V. Rajan Babu, *Org. Lett.* **2000**, 2, 1125.
- [114] a) R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 3719; b) R. Kluger, *Chem. Rev.* **1987**, 87, 863.
- [115] Beispiele: a) W. A. Herrmann, M. K. Denk, J. Behm, W. Scherer, F. R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1489; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, 31, 485; b) M. K. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2691; c) B. Gehrhus, M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617–618, 209; d) D. Gudat, A. Haghverdi, M. Nieger, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617–618, 383; e) M. K. Denk, DE 4316883 A1, **1994**; WO 94/26752 A1; US 5.728.856, **1998** [*Chem. Abstr.* **1995**, 122, 160922t].
- [116] a) W. A. Herrmann, P. Härter, C. W. K. Gstöttmayr, F. Bielert, N. Seeboth, P. Sirsch, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 649, 141; b) A. Fürstner, H. Krause, C. W. Lehmann, *Chem. Commun.* **2001**, 2372.
- [117] C. K. Lee, J. C. C. Chen, K. M. Lee, C. W. Liu, I. J. B. Lin, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 1237.
- [118] I. Huang, H.-J. Schanz, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **1999**, 18, 2370.

- [119] W. A. Herrmann, V. P. W. Böhm, C. W. K. Gstöttmayr, M. Grosche, C.-P. Reisinger, T. Weskamp, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617–618, 2001.
- [120] R. H. Grubbs, J. Louie, Bielkawski, W. Ward, T. J. Seiders, *ACS Meeting* (Chicago, USA) **2001**; vgl. *Chem. Eng. News* **2001**, 79(37), 32–33.
- [121] C. Yang, S. P. Nolan, *Synlett* **2002**, im Druck.
- [122] a) E. Peris, J. A. Loch, J. Mata, R. H. Crabtree, *Chem. Commun.* **2001**, 210; b) J. A. Loch, R. H. Crabtree, *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 119.
- [123] M. T. Powell, D.-R. Hou, M. C. Perry, X. Cui, K. Burgess, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8878.
- [124] E. Peris, J. A. Loch, J. Mata, R. H. Crabtree, *Chem. Commun.* **2001**, 201.
- [125] M. Mayr, B. Mayr, M. R. Buchmeiser, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3957; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3839.
- [126] M. P. Schramm, D. S. Reddy, S. A. Kozmin, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4404; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4274.
- [127] J. S. Kingsbury, S. B. Garber, J. M. Giftos, B. L. Gray, M. M. Okamoto, R. A. Farrer, J. T. Fourkas, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4381; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4251.
- [128] C. Desmarets, S. Köhl, R. Schneider, Y. Fort, *Organometallics* **2002**, im Druck.
- [129] Aktueller Aufsatz zur *B*-Alkyl-Suzuki-Miyaura-Kupplung: S. R. Chemler, D. Trauner, S. J. Danishefsky, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4676; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4544.
- [130] R. Weiss, N. Kraut, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 327; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 311.
- [131] Eine theoretische Arbeit nährt unseren Verdacht, dass in biologischen Systemen Imidazole auch carbenartig an Metalle koordiniert sein können: G. Sini, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 602.