

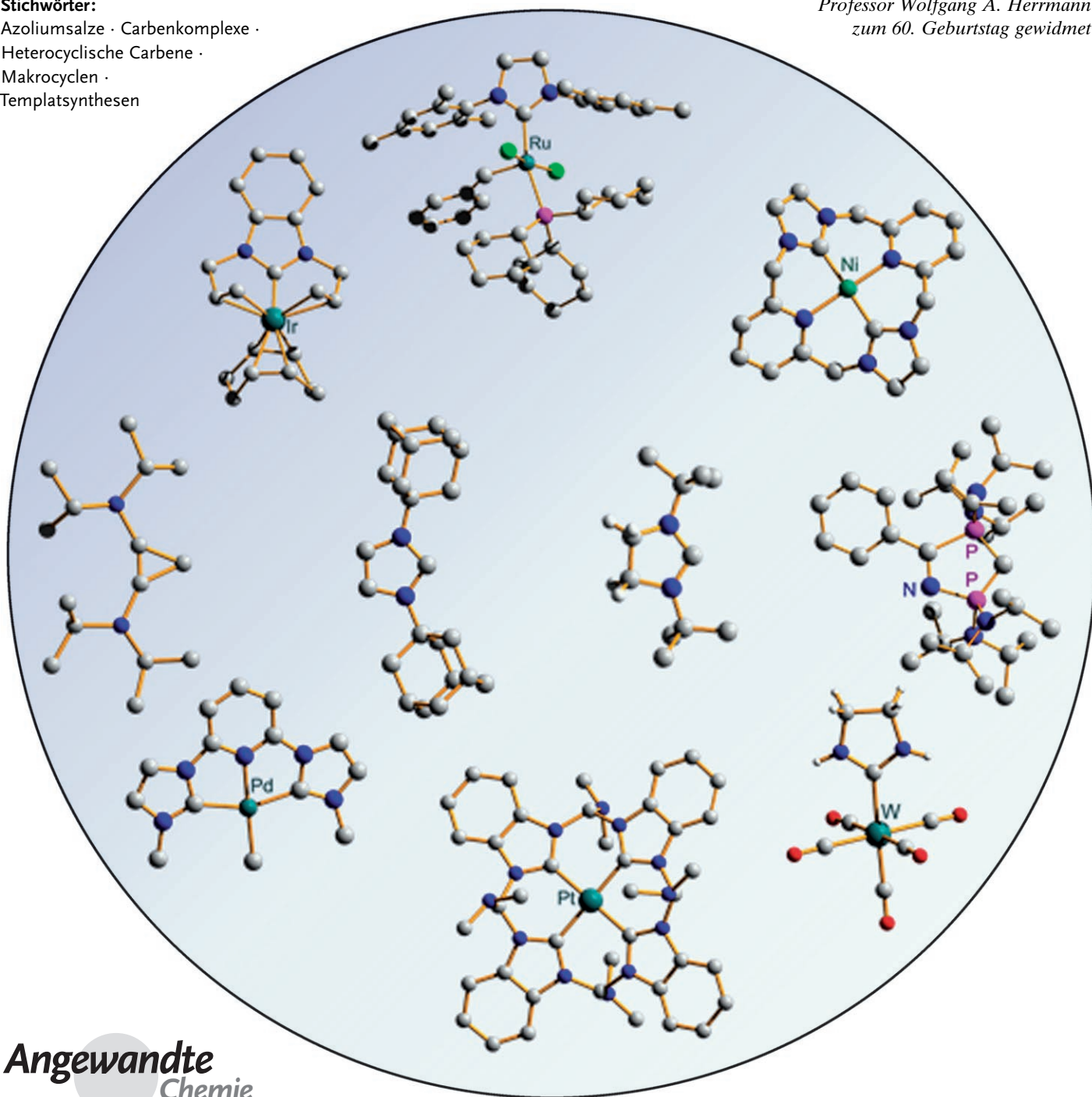
Heterocyclische Carbene – Synthese und Koordinationschemie

F. Ekkehardt Hahn* und Mareike C. Jahnke

Stichwörter:

Azoliumsalze · Carbenkomplexe ·
Heterocyclische Carbene ·
Makrocyclen ·
Templatsynthesen

Professor Wolfgang A. Herrmann
zum 60. Geburtstag gewidmet



Die Chemie der heterocyclischen Carbene hat sich in den letzten Jahren stürmisch entwickelt. Nach den Imidazolin-2-ylidenen wurden weitere cyclische Diaminocarbene mit unterschiedlichen Ringgrößen beschrieben. Neben den Diaminocarbenen sind auch P-heterocyclische Carbene sowie Derivate mit nur einem oder gar keinem Heteroatom im Carbenring bekannt. Gleichzeitig sind zahlreiche neue Methoden zur Synthese von Komplexen heterocyclischer Carbene, wie die oxidative Addition oder die Cyclisierung von β -funktionalisierten Isocyaniden an einem Metalltemplat, etabliert worden. Dieser Aufsatz fasst die Fortschritte bei der Synthese von heterocyclischen Carbenen und ihren Komplexen zusammen.

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	3167
2. Stabile heterocyclische Carbene	3170
3. Synthese und Reaktivität von Komplexen mit heterocyclischen Carbenliganden	3191
4. Zusammenfassung und Ausblick	3206

1. Einleitung

„Es wird nun meine nächste Aufgabe sein, das Methylen oder Derivate desselben, die stickstofffrei sind, darzustellen; für die Existenz solcher Substanzen sprechen schon eine ganze Reihe von Beobachtungen ...“ schrieb J. U. Nef im Jahre 1895.^[1] Dieser aus heutiger Sicht naiv klingende Plan ist, wie erwartet, erfolglos geblieben.

Methylen ist das einfachste denkbare Carben. Als Carbene werden neutrale Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs bezeichnet, in denen das Kohlenstoffatom nur über sechs Valenzelektronen verfügt. Carbene können linear oder gewinkelt gebaut sein. Die lineare Form beruht auf einem sp -hybridisierten Carben-Kohlenstoffatom, das weiterhin zwei entartete nichtbindende p -Orbitale (p_x , p_y) aufweist. Diese Struktur ist allerdings ein Extremfall. In den meisten Carbenen liegt dagegen ein sp^2 -hybridisiertes Kohlenstoffatom vor, das nicht mehr linear umgeben ist. Die Lage eines der p -Orbitale, das normalerweise als p_π bezeichnet wird, ändert sich beim Übergang vom sp - zum sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatom praktisch nicht, während das neu gebildete sp^2 -Hybridorbital, das normalerweise als σ -Orbital bezeichnet wird, partiellen s -Charakter erhält und daher relativ zum ehemals vorhandenen p -Orbital eine Stabilisierung erfährt (Schema 1).

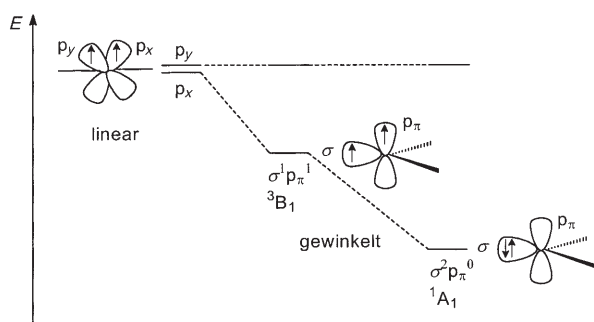
Die beiden nichtbindenden Elektronen am sp^2 -hybridisierten Carben-Kohlenstoffatom können die beiden leeren Orbitale mit parallelem Spin besetzen. Dies führt zu einem

Triplett-Grundzustand ($\sigma^1 p_\pi^1$, 3B_1). Im alternativen Singulett-Grundzustand besetzen die beiden Elektronen das σ -Orbital mit antiparallelem Spin ($\sigma^2 p_\pi^0$, 1A_1). Ein weiterer, generell weniger stabiler Singulettzustand ($\sigma^0 p_\pi^2$, 1A_1) sowie ein angeregter Singulettzustand mit antiparalleler Besetzung der p_π - und σ -Orbitale ($\sigma^1 p_\pi^1$, 1B_1) sind denkbar, spielen aber für die weiteren Betrachtungen keine Rolle.

Die Multiplizität des Grundzustands bestimmt die Eigenschaften und die Reaktivität eines Carbens.^[2] Singulettcarbene haben ein gefülltes σ - sowie ein leeres p_π -Orbital und sollten daher ambiphile Eigenschaften zeigen, während Triplettcarbene aufgrund ihrer ungepaarten Elektronen als Diradikale betrachtet werden können. Wie aus Schema 1 ersichtlich, wird die Multiplizität des Grundzustands durch die Energien der σ - und p_π -Orbitale bestimmt. Der Singulett-Grundzustand wird beobachtet, wenn der Energieunterschied zwischen dem σ -Orbital und dem p_π -Orbital groß ist. Rechnungen haben gezeigt, dass ein Energieunterschied von ca. 2 eV nötig ist, um den Singulett-Grundzustand (1A_1) zu etablieren.^[3] Beträgt der Energieunterschied zwischen den Orbitalen weniger als 1.5 eV, ist der Triplett-Grundzustand (3B_1) bevorzugt.^[3]

Sterische und elektronische Effekte der Substituenten am Carben-Kohlenstoffatom bestimmen die Multiplizität des Grundzustands. Der Singulett-Grundzustand wird durch σ -elektronenziehende, also elektronegative, Substituenten stabilisiert.^[4] Durch diesen negativen induktiven Effekt wird das nichtbindende σ -Orbital energetisch abgesenkt, während die Lage des p_π -Orbitals unverändert bleibt. Umgekehrt verringern σ -elektronenschiebende Substituenten den Energieabstand zwischen dem σ - und dem p_π -Orbital und stabilisieren so den Triplett-Grundzustand.

Neben den induktiven Effekten spielen mesomere Effekte eine wichtige Rolle.^[3,5] Die Substituenten am Kohlen-



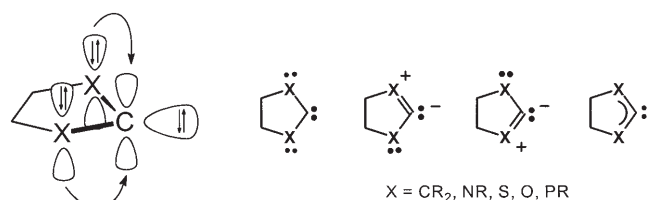
Schema 1. Grenzorbitale und mögliche Elektronenkonfigurationen von Carben-Kohlenstoffatomen.

[*] Prof. Dr. F. E. Hahn, Dr. M. C. Jahnke
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Corrensstraße 30, 48149 Münster (Deutschland)
Fax: (+49) 251-833-3108
E-Mail: fehahn@uni-muenster.de
Homepage:
<http://www.uni-muenster.de/chemie.ac/hahn/welcome.html>

stoffatom werden in drei Kategorien unterteilt, nämlich 1) Substituenten, die π -Elektronen zur Verfügung stellen (X), 2) Substituenten, die π -Elektronen vom Carbenzentrum abziehen (Z) und 3) Kohlenstoffatome, die Teil eines konjugierten Systems sind (C).^[6] Die meisten π -Akzeptor-substituierten Carbenzentren Z_2C (z. B. $Z = Li, BH_2, BeH$) liegen im Singulett-Grundzustand vor, obwohl sie linear oder nahezu linear gebaut sind.^[7] Die Kombination eines π -Akzeptors mit einem σ -Donor am Carben-Kohlenstoffatom führt zu Verbindungen XZC mit nahezu linear umgebenem Kohlenstoffatom. Bertrands Phosphinosilylcarben $(R_2N)_2P-C-SiR_3$,^[8] Phosphinophosphoniocarben^[9] sowie das Trifluoräthylidinschwefeltrifluorid^[10] zählen zu diesen Derivaten.

Recht stabile Triplettcarbene mit Halbwertszeiten von wenigen μs bis zu 9 min werden durch die Substitution des Carbenzentrums mit zwei Kohlenstoffatomen erhalten, die Teil eines konjugierten Systems sind (Alkene, Alkine oder Arylgruppen). Dabei spielen die Art der Substituenten, deren Größe (Vermeidung der Olefinbildung) sowie die Verhinderung einer schnellen Reaktion mit elementarem Sauerstoff eine entscheidende Rolle.^[11]

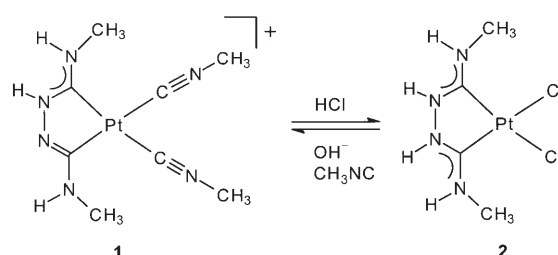
Die mit zwei π -Donoren substituierten Singulettcarbene X_2C sind am Kohlenstoffatom stark gewinkelt. Durch Wechselwirkung der π -Elektronenpaare der Substituenten mit dem p_π -Orbital am Carben-Kohlenstoffatom wird dieses energetisch angehoben. Da die Lage des σ -Orbitals durch diese Wechselwirkung praktisch unverändert bleibt, vergrößert sich der σ - p_π -Energieabstand und der gewinkelte Singulett-Grundzustand wird weiter stabilisiert. Die Wechselwirkung der π -Elektronen der Substituenten mit dem p_π -Orbital am Carben-Kohlenstoffatom führt zur Bildung eines Vier-Elektronen-drei-Zentren- π -Systems, in dem die $X-C$ -Bindungen einen teilweisen Mehrfachbindungscharakter erhalten (Schema 2). Prominente Vertreter dieser Verbindungsklasse sind die Dimethoxy-^[12] und Dihalogencarben.^[13]



Schema 2. Elektronische Konfiguration und Resonanzstrukturen von heterocyclischen Fünfringcarbenen mit einem X_2C -Carbenzentrum.

Auch die in diesem Aufsatz detailliert diskutierten N-heterocyclischen Carbene (eine theoretische Beschreibung N-heterocyclischer Fünfringcarbene liefert Lit. [14]) enthalten aus geometrischen und elektronischen Gründen ausschließlich X_2C -Singulett-Carbenzentren (Schema 2).

Während frühe Versuche zur Synthese stabiler Carbene noch ausnahmslos scheiterten^[15] oder nicht zur Isolierung der reaktiven Carbene führten (beispielsweise von Cl_2C),^[16] kennt man Komplexe mit X_2C -Carbenliganden schon seit einigen Jahrzehnten. Der erste Komplex mit einem Heteroatom-stabilisierten Carbenliganden wurde, obwohl als solcher damals noch nicht erkannt, bereits 1925 von Tschugajeff synthetisiert. Tschugajeffs „rotes Salz“ **1** bildete sich bei der Reaktion von Tetrakis(methylisocyanid)platin(II) mit Hydrazin. Das „gelbe Salz“ **2** wurde durch Behandlung von **1** mit HCl in einer reversiblen Reaktion erhalten (Schema 3).^[17]



Schema 3. Tschugajeffs roter (**1**) und gelber Komplex (**2**).

Erst 1970 wurden die Molekülstrukturen von **1** und **2** bestimmt und damit der Nachweis für die Bildung von Carbenkomplexen erbracht.^[18] Die Carbensynthese nach Tschugajeff, die fast 50 Jahre vor Fischers Heterocarbensynthese ausgehend von Metallcarbonylen^[19] erfolgte, wurde kürzlich zur Herstellung einer Reihe von Palladium-^[20a,b] und Platin-komplexen^[20c,d] mit chelatisierenden Dicarbenliganden eingesetzt. Der intramolekulare nucleophile Angriff von Protonenbasen an koordinierten und dadurch am Kohlenstoffatom aktivierten Isocyaniden hat sich mittlerweile zur Standardmethode für die Synthese von Heterocarbenkomplexen entwickelt^[21] und wird in Abschnitt 3.6 detailliert diskutiert.

Die Geschichte der N-heterocyclischen Carbene begann 1960 mit Wanzlicks Bericht über die α -Eliminierung von Chloroform aus **3**.^[22] Dabei wurde allerdings nicht, wie ur-

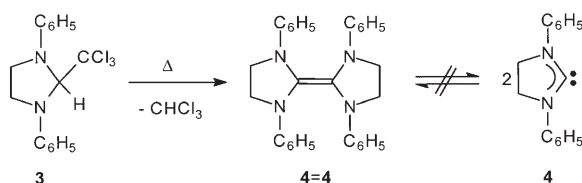


F. Ekkehardt Hahn, geboren 1955 in Jena, studierte Chemie an der TU Berlin (Diplom 1983) und der University of Oklahoma (M.S. 1982). Nach der Promotion bei H. Schumann an der TU Berlin (1985) und einem Postdoktorat bei Prof. K. N. Raymond an der University of California, Berkeley (1985–1988) kehrte er an die TU Berlin zurück, an der er 1990 habilitierte. 1992 wurde er an die Freie Universität Berlin berufen, bevor er 1998 eine Professur für Anorganische Chemie an der Universität Münster annahm.



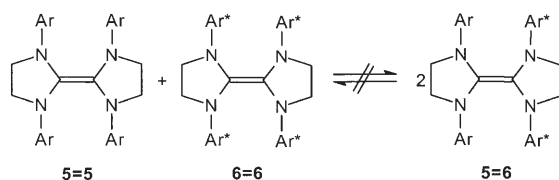
Mareike C. Jahnke wurde 1978 in Münster geboren und studierte bis 2002 Chemie an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster. Sie promovierte 2006 unter der Anleitung von Prof. F. Ekkehardt Hahn über die Synthese und die katalytischen Eigenschaften von Benzimidazolin-2-yliden-Komplexen. Derzeit ist sie als Postdoktorandin bei Prof. K. J. Cavell an der University of Cardiff tätig.

sprünglich postuliert, das Imidazolidin-2-yliden **4**, sondern stets sein Dimer, das Entetraamin **4=4** erhalten (Schema 4).



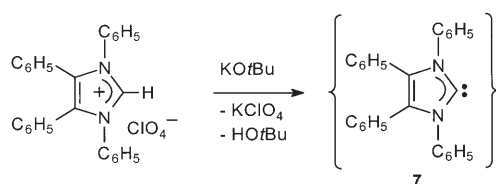
Schema 4. Synthese des Entetraamins **4=4** durch α -Eliminierung aus **3**.

Der vermutete Zerfall von Entetraaminen gemäß **4=4** → **2 4** konnte nicht nachgewiesen werden. Kreuzmetatheseexperimente mit den unterschiedlich substituierten Entetraaminen **5=5** und **6=6** zeigten, dass Monomer und Dimer nicht miteinander im Gleichgewicht vorliegen (Schema 5).^[23]



Schema 5. Kreuzmetatheseexperiment mit den Entetraaminen **5=5** und **6=6**.

Schon um 1960 war bekannt, dass zahlreiche ungesättigte heterocyclische Azoliumionen basenkatalysiert unter H,D-Austausch reagieren.^[24] Es wurde vermutet, dass die Delokalisierung der sechs π -Elektronen in derartigen Derivaten zur Stabilisierung des intermediär gebildeten Carbens beiträgt. Wanzlick versuchte daher, das freie Carben **7** durch Deprotonierung von Tetraphenylimidazoliumperchlorat mit KOtBu zu gewinnen (Schema 6), konnte die Entstehung des

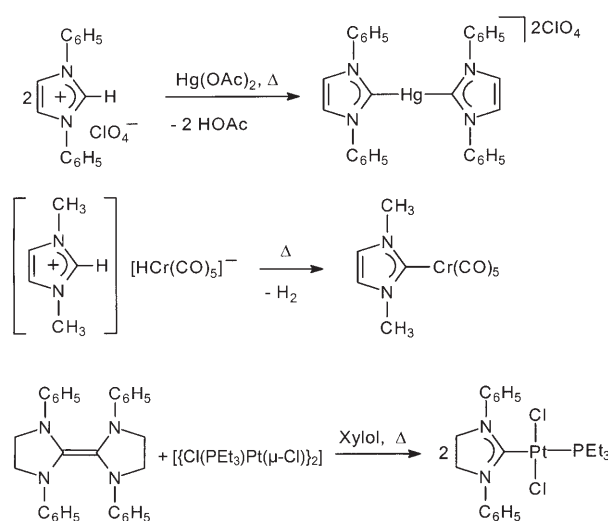


Schema 6. Versuch zur Synthese des Carbens **7** aus Tetraphenylimidazolium-perchlorat.

Carbens allerdings nur indirekt anhand der Produkte von Abfangreaktionen mit Wasser oder Hg(OAc)₂ nachweisen.^[25] Das freie Carben **7** wurde erst 1998 von Arduengo et al. durch eine leicht veränderte Reaktionsführung isoliert und kristallographisch charakterisiert.^[26]

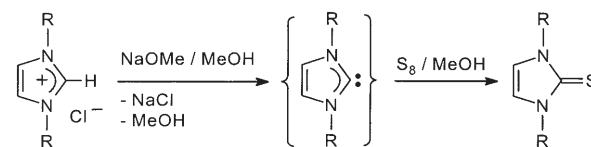
Während Versuche zur Isolierung freier N-heterocyclischer Carbene bis zu diesem Zeitpunkt stets scheiterten oder zur Dimerisierung unter Bildung der Olefine führten, gelang

die Stabilisierung von ungesättigten Imidazolin-2-ylidenen am Metallkomplex bereits 1968. Dazu wurden die Imidazoliumsalze in der Gegenwart geeigneter Metallkomplexe in situ deprotoniert. Wanzlick setzte ein Imidazoliumsalz mit Quecksilber(II)-acetat um,^[27] während Öfele durch Erhitzen von Dimethylimidazoliumhydridopentacarbonylchromat-(−II)^[28] zum Carbenkomplex gelangte (Schema 7). In beiden Fällen fungierte ein Ligand des eingesetzten Metallsalzes als Base für die Deprotonierung des Imidazoliumsalzes zum Imidazolin-2-yliden, das durch Koordination an das Metallzentrum stabilisiert wird. Kurz danach wurde auch über die Stabilisierung des gesättigten Imidazolidin-2-ylidens am Metallkomplex berichtet. Dazu setzten Lappert et al. die bereits von Wanzlick beschriebenen elektronenreichen Entetraamine des Typs **4=4** mit Übergangsmetallkomplexen um, wobei Komplexe mit Imidazolidin-2-yliden-Liganden erhalten wurden (Schema 7).^[29]



Schema 7. Komplexe mit Imidazolin-2-yliden- und Imidazolidin-2-yliden- Liganden.

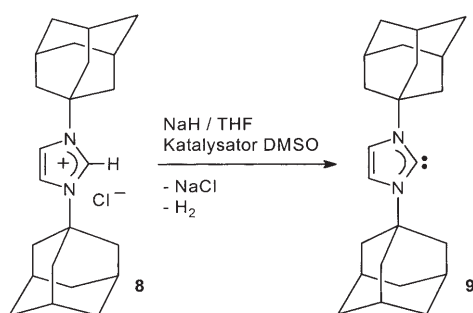
Fast 100 Jahre nach dem Beginn der Suche nach stabilen freien Carbenen gelang Arduengo et al. der Durchbruch. Bei der Entwicklung von Vernetzern für wasserlösliche Autolacke wurden Imidazolin-2-thione benötigt, für deren Herstellung im industriellen Maßstab allerdings kein geeignetes Syntheseverfahren verfügbar war. Arduengo et al. versuchten, diese Imidazolin-2-thione durch Deprotonierung von Imidazoliumsalzen und anschließende Reaktion der Intermediate mit elementarem Schwefel zu erhalten. Ausgehend von der Annahme, dass das intermediär gebildete Imidazolin-2-yliden hochreaktiv sein müsse, wurde die Reaktion zunächst im Labormaßstab unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in einer Stickstoffatmosphäre ausgeführt (Schema 8).



Schema 8. Synthese von Imidazolin-2-thionen aus Imidazoliumsalzen.

Die so erzielten guten Ausbeuten an Thion waren auch im industriellen Maßstab – unter nicht strikten Inertgasbedingungen – reproduzierbar. Somit musste das intermediär gebildete Carben weit weniger reaktiv sein, als ursprünglich angenommen worden war.^[15a]

Die Deprotonierung von Imidazoliumsalzen wurde daraufhin von Arduengo und Mitarbeitern sorgfältig studiert, zunächst mit dem sperrigen *N,N'*-Diadamantylimidazoliumsalz **8**. Als Base kam Natriumhydrid mit einer katalytischen Menge an Dimethylsulfoxid zum Einsatz. Die Beiprodukte Wasserstoff und Natriumchlorid konnten in THF problemlos abgetrennt werden. Als Ergebnis dieser Reaktion wurde eine farblose THF-Lösung erhalten, aus der sich beim Einengen große farblose Kristalle abschieden.^[30] Die Einkristallstrukturanalyse ergab, dass sich Verbindung **9** (Smp. 240°C), das erste stabile N-heterocyclische Singulettcarben, gebildet hatte (Schema 9).



Schema 9. Arduengos Synthese des ersten stabilen N-heterocyclischen Carbens **9**.

Die Isolierung von **9** zeigte, dass freie Carbene nicht zwangsläufig reaktive, instabile Reaktionsintermediate sind und markierte den Beginn einer intensiven Suche nach weiteren stabilen Carbenen. In den 15 Jahren nach der Synthese von **9** wurde eine Vielzahl stabiler N-heterocyclischer Carbene (NHCs) sowie acyclischer Heteroatom-substituierter freier Carbene synthetisiert. Noch größer ist die Zahl der Komplexe mit NHC-Liganden, die teils bemerkenswerte katalytische Eigenschaften zeigen.

Ausgewählte Aspekte der Chemie N-heterocyclischer Carbene sind bereits in einer Reihe von Übersichten zusammengefasst worden. Die erste umfassende Beschreibung der Synthese und Koordinationschemie von N-heterocyclischen Carbenen einschließlich der Nomenklaturregeln für freie Carbene verfassten Herrmann und Köcher vor 10 Jahren.^[31] Sämtliche Typen stabiler Carbene, einschließlich acyclischer Derivate bilden den Gegenstand einer Übersicht von Bertrand.^[32] Katalytische Anwendungen für NHC-Komplexe wurden von Herrmann,^[33] Crudden^[34a], Nolan^[34b] und Glorius^[34c] zusammengefasst. Die in diesem Zusammenhang besonders wichtigen katalytischen C-C-Kreuzkupplungen^[35] sowie der Einsatz von Carbenkomplexen in der Olefinmetathese^[36] bildeten in den letzten Jahren den Gegenstand mehrerer Übersichten. Die Entwicklung von Katalysatoren für die Olefinmetathese, darunter auch von Ruthenium-Carbenkomplexen,^[37] führte 2005 zur Verleihung des Nobel-

preises für Chemie an Chauvin,^[38] Grubbs^[39] und Schrock.^[40] Weiterhin sind Aufsätze über Reaktionen von Imidazolin-2-ylidenen mit Hauptgruppenelementen^[41] sowie über chirale N-heterocyclische Carbenliganden erschienen.^[42] Der wichtige Aspekt der Dimerisierung von Diaminocarbenen wurde von Alder et al. detailliert diskutiert.^[43]

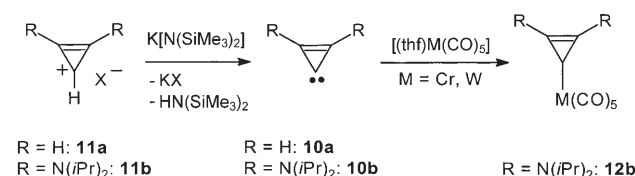
Die aufgelisteten Übersichten beschäftigen sich fast ausschließlich mit den Eigenschaften und Komplexen von NHCs, die ein Diamino-stabilisiertes Carbenzentrum als Teil eines fünfgliedrigen Rings enthalten. Mittlerweile kennt man aber auch zahlreiche stabile Carbene, in denen das Carbenzentrum in einen kleineren oder größeren Heterocyclus integriert ist und/oder nicht ausschließlich durch Aminsubstituenten stabilisiert wird. Auch bei der Synthese von Carbenkomplexen wurden in den letzten Jahren erhebliche Fortschritte erzielt. Bis 1991 waren NHC-Komplexe nur durch die Reaktion von Azoliumsalzen mit geeigneten Übergangsmetallkomplexen^[27,28] oder durch die Spaltung von elektronenreichen Entetraaminen^[29] zugänglich. Nach der Entdeckung der stabilen N-heterocyclischen Carbene standen diese für direkte Reaktionen mit Übergangsmetallen zur Verfügung. In den letzten Jahren wurden weitere Methoden wie der Carbentransfer von Silberkomplexen und der Aufbau des Carbenliganden an geeigneten Metallzentren zur Synthese von Carbenkomplexen entwickelt (siehe Abschnitt 3).

Dieser Aufsatz befasst sich vorwiegend mit neuen Synthesemethoden und Eigenschaften von stabilen heterocyclischen Carbenen und ihren Metallkomplexen. Dabei werden Derivate von Heterocyclen unterschiedlicher Größe und mit unterschiedlichen Heteroatomen vorgestellt. In den letzten Jahren ist nur eine kurze Beschreibung über die Fortschritte auf diesem sich stürmisch weiterentwickelnden Gebiet erschienen.^[44] Dadurch ist eine Lücke in der Sekundärliteratur entstanden, die wir mit diesem Beitrag schließen möchten.

2. Stabile heterocyclische Carbene

2.1. Dreiringcarbene

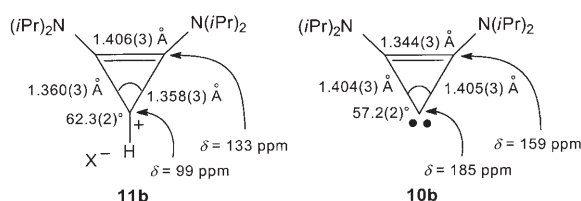
Das einfachste Singulettcarben mit cyclischem Grundkörper ist das Cyclopropylen (**10a**). Es weist kein Heteroatom im Ring auf, soll aber hier zusammen mit seinem Derivat **10b** dennoch vorgestellt werden. **10a** wurde 1985 mithilfe von Radioteleskopen im interstellaren Raum entdeckt und ist dort möglicherweise einer der häufigsten Kohlenwasserstoffe.^[45] In der kondensierten Phase ist **10a** sehr instabil und kann nur in einer Argonmatrix bei 35–40 K einige Stunden lang beobachtet werden.^[46] Auf der Suche nach stabilen Cyclopropylenen wurde **10a** mit stabilisierenden Aminsubstituenten versehen. So lag es nahe, durch Deprotonierung des aminsubstituierten Cyclopropeniumsals **11b**^[47] zu einem stabileren Cyclopropylen zu gelangen, zumal das auf diesem Weg gebildete intermediäre Carben **10b** bereits früher mit Komplexfragmenten wie {PdCl(PR₃)₂},^[48a] {M(CO)₅} (M = Cr, W, Schema 10)^[48b] oder Komplexen des Typs M[N(SiMe₃)₂]₂ (M = Ge, Sn, Pb)^[49] abgefangen worden war. Bertrand und Mitarbeiter deprotonierten daher das Cyclopropeniumsals **11b** (X = BPh₄) in Diethylether mit



Schema 10. Synthese und Reaktionen von Cyclopropyleniden.

K[N(SiMe₃)₂] bei -78°C und erhielten nach Umkristallisieren aus Hexan bei -20°C gelbe Kristalle des Cyclopropylenids **10b**.^[50a]

Die Verbindung **10b** ist luftempfindlich, thermisch aber bemerkenswert stabil (Smp. $107\text{--}109^{\circ}\text{C}$). Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt eine Tieffeldverschiebung für die Kohlenstoffatome des Dreirings von $\delta = 99$ und 133 ppm für **11b** zu $\delta = 185$ und 159 ppm für **10b** (Schema 11). Das Auftreten



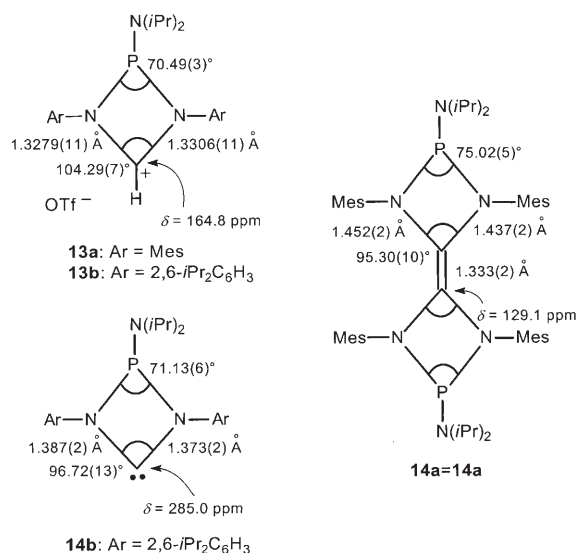
Schema 11. NMR-spektroskopische und strukturelle Parameter für **10b** und **11b**.

von zwei *i*Pr-Resonanzen im ¹H-NMR-Spektrum deutet auf eine eingeschränkte Rotation um die C_{Ring}-N-Bindungen hin und kann damit als Hinweis auf π -Donor-Wechselwirkungen der Amingruppen mit dem elektronenarmen Dreiring gewertet werden. Dieser Befund wurde auch durch eine Einkristall-Strukturanalyse bestätigt. Der Dreiring und die Stickstoffatome der Aminsubstituenten sind sowohl in **11b** wie auch in **10b** fast coplanar ausgerichtet (Schema 11). Mittlerweile wurde auch das als Weiss-Yoshida-Reagens^[50b-c] bekannte Lithiumaddukt von **10b** isoliert und kristallographisch charakterisiert.^[50f]

2.2. Heterocyclische Vierringcarbene

Das erste Carben, das sich von einem heterocyclischen Vierring ableitet, wurde 2004 beschrieben.^[51] Die Deprotonierung des Iminiumsals **13a** mit KOtBu führt allerdings durch einen nucleophilen Angriff der Base am Phosphoratom zur Öffnung einer endocyclischen P-N-Bindung. Erst der Einsatz sperriger, nichtnucleophiler Basen wie LiMes (Mes = Mesityl) oder K[N(SiMe₃)₂] ermöglichte die Deprotonierung von **13a**. Allerdings wurde statt des Monomers das Carbendimer **14a=14a** isoliert. Ausgehend von dem noch sperriger substituierten Iminiumsalz **13b** gelang schließlich die Synthese des Vierringcarbens **14b** (Schema 12).

Das Carben **14b** zeigt im Feststoff überraschenderweise keine C₂-Symmetrie, und die C_{Carben}-N-C_{Ar}-Winkel sind verschieden groß. Die endocyclischen N-C-Bindungen sind wie erwartet kurz, doch die Stickstoffatome liegen nicht voll-



Schema 12. NMR-spektroskopische und strukturelle Parameter für **13a**, **14a=14a** und **14b**.

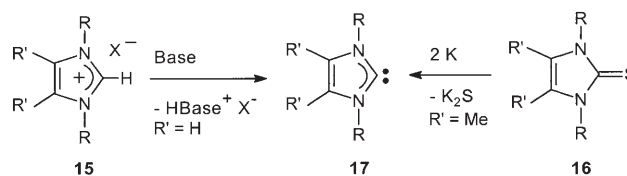
ständig planarisiert vor (Winkelsummen 355.1° und 348.2°), was die optimale Stabilisierung des Carbenzentrums behindert. Auffällig ist die starke Tieffeldverschiebung der Resonanz für das Carben-Kohlenstoffatom ($\delta = 285$ ppm, $^2J_{\text{CP}} = 13$ Hz).

2.3. Heterocyclische Fünfringcarbene

Die meisten stabilen heterocyclischen Carbene leiten sich von fünfgliedrigen Heterocyclen mit Stickstoff-, Schwefel- oder Phosphoratom ab. Nachfolgend werden stabile Carbene vorgestellt, die ein bis vier Heteroatome im gesättigten oder ungesättigten Heterocyclen enthalten.

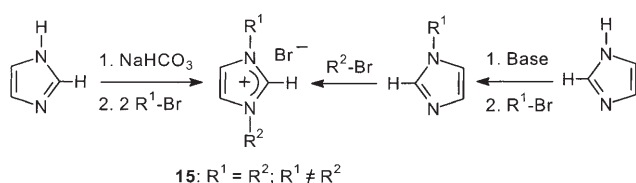
2.3.1. Imidazolin-2-ylidene

Die ungesättigten Imidazolin-2-ylidene bilden wahrscheinlich die umfangreichste Gruppe stabiler heterocyclischer Carbene. Das erste stabile N-heterocyclische Carben **9**^[30] gehört ebenfalls zu den Imidazolin-2-ylidenen. Wahrscheinlich hatte Wanzlick bereits 1970 das Tetraphenylimidazolin-2-yliden (**7**) erzeugt; er konnte es aber nicht isolieren, sondern seine Bildung nur durch Abfangreaktionen nachweisen.^[25] Heute kennt man eine Vielzahl von unterschiedlich substituierten Imidazolin-2-ylidenen des Typs **17**. Allgemein werden sie durch Deprotonierung von Imidazoliumsalzen **15** oder durch die reduktive Entschwefelung von Imidazolin-2-thionen **16** erhalten (Schema 13).



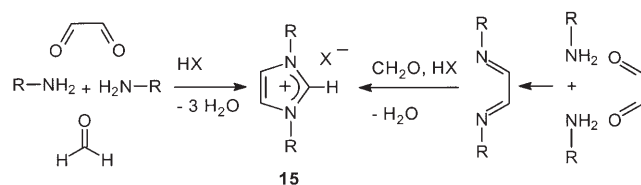
Schema 13. Synthese von Imidazolin-2-ylidenen **17**.

Die Imidazoliumsalze **15** können auf zwei unterschiedlichen Wegen erhalten werden: 1) durch nucleophile Substitution an den Stickstoffatomen des Imidazols oder 2) durch Mehrkomponentenreaktion zum direkten Aufbau des N,N'-substituierten Heterocyclus. Die Substitution an den Stickstoffatomen beginnt mit der Deprotonierung von Imidazol. Das so erhaltene Salz reagiert mit zahlreichen Alkylhalogeniden unter N¹-Alkylierung.^[52] Die zweite Alkylierung zum N,N'-Dialkylimidazoliumsalz **15** erfolgt durch Reaktion mit einem weiteren Äquivalent Alkylhalogenid.^[53] Die Methode ist im Wesentlichen auf die Einführung primärer Alkylgruppen beschränkt, obwohl auch eine Methode zur N¹-Substitution von Imidazol mit Arylgruppen beschrieben worden ist.^[54] Die Einführung unterschiedlicher Substituenten gelingt durch schrittweise Reaktionsführung, die symmetrische Substitution beider Stickstoffatome ist in einer Eintopfsynthese in Gegenwart einer geeigneten Base möglich (Schema 14).^[55]



Schema 14. Symmetrisch und unsymmetrisch N,N'-substituierte Imidazoliumsalze.

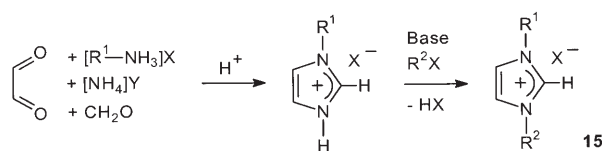
Für die Einführung weiterer, insbesondere reaktiver N,N'-Substituenten wurde die Mehrkomponentenreaktion von primären Aminen, Glyoxal und Formaldehyd in Gegenwart einer Protonensäure entwickelt (Schema 15).^[56] Mit diesem



Schema 15. Mehrkomponentenreaktionen zur Synthese von Imidazoliumsalzen.

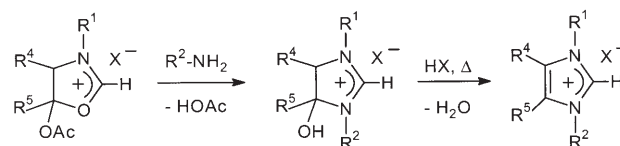
flexiblen Verfahren lassen sich zahlreiche symmetrisch N,N'-substituierte Imidazoliumsalze erhalten. Durch die Isolierung der Diimine, die bei den Reaktionen von Glyoxal mit primären Aminen entstehen, vor der Cyclisierung mit Formaldehyd gelingt auch die Synthese von Imidazoliumsalzen mit ungewöhnlichen N-Substituenten (R = Ferrocenyl^[57a] oder 2,6-*i*Pr₂C₆H₃^[57b]).

Unsymmetrisch N,N'-substituierte Imidazoliumsalze lassen sich durch eine Mehrkomponentencyclisierung mit nachfolgender N-Alkylierung erhalten (Schema 16).^[58] Bei pH 1 wird durch eine Mehrkomponentencyclisierung ein N-Alkylimidazoliumsalz erzeugt, das anschließend am zweiten Stickstoffatom zum unsymmetrisch substituierten Produkt alkyliert werden kann.



Schema 16. Kombination von Mehrkomponentencyclisierung und N-Alkylierung.

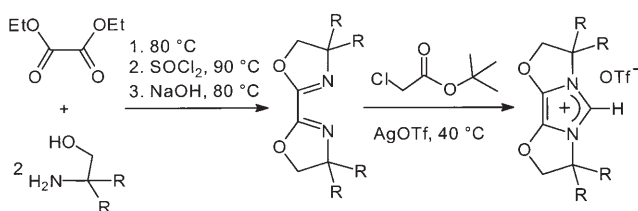
Imidazoliumsalze mit bis dahin nicht zugänglichen Substitutionsmustern an den Stickstoffatomen (z. B. Derivate mit zwei unterschiedlichen Arylsubstituenten) wurden kürzlich von Fürstner et al. vorgestellt (Schema 17).^[59a] Zunächst



Schema 17. Synthese von Imidazoliumsalzen aus Oxazoliniumsalzen.

wurde ein geeignet substituiertes Oxazoliniumsalz synthetisiert. In Anlehnung an eine bekannte, aber ausbeuteschwache Synthese von N-Aryltriazoliumsalzen aus 1,3,4-Oxadiazoliumsalzen^[59b] gelang der Austausch des Sauerstoffatoms im Oxazolring durch Reaktion des Oxazoliniumsalzes mit einem primären Amin. Das so erhaltene hydroxylierte Imidazolidiniumsalz eliminiert beim Erhitzen säurekatalysiert Wasser unter Bildung eines unsymmetrisch substituierten Imidazoliumsalzes vom Typ **15**.

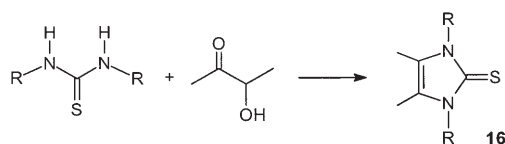
Glorius und Mitarbeiter erhielten Imidazoliumsalze, die sich von Bisoxazolin ableiten.^[60] Bei der Synthese dieser Verbindungen wurde zunächst ein Aminoalkohol mit Diethyloxalat zum Bisoxazolin umgesetzt (Schema 18). Für den



Schema 18. Synthese von Imidazoliumsalzen, die sich von Bisoxazolin ableiten.

Ringschluss zum Imidazoliumsalz konnten die Standardmethoden der Cyclisierung von Diimininen jedoch nicht eingesetzt werden. Stattdessen wurde das Imidazoliumsalz durch Reaktion des Bisoxazolins mit Silbertriflat/Chlormethylpivalat in guter Ausbeute erhalten. Durch Deprotonierung an C² lassen sich dann Carbenliganden mit „flexiblem sterischen Anspruch“ erzeugen.

Bereits 1993 beschrieben Kuhn et al. eine Synthesemethode für Imidazolin-2-thione **16**, die zur Standardprozedur für derartige Derivate wurde (Schema 19).^[61] Verbindungen



Schema 19. Synthese von Imidazolin-2-thionen **16**.

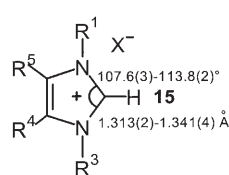
des Typs **16** werden in guten Ausbeuten durch die Kondensation von α -Hydroxyketonen wie 3-Hydroxy-2-butanon mit N,N' -substituierten Thioharnstoffderivaten erhalten.

Freie stabile Imidazolin-2-ylidene **17** sind ausgehend von Imidazoliumsalzen **15** sowie ausgehend von den Imidazolin-2-thionen **16** zugänglich (Schema 13). Im ersten Fall muss das Proton an C^2 mit einer Base wie NaH, KOtBu oder deprotoniertem DMSO in THF entfernt werden. Für einige Imidazoliumsalze mit aziden Substituenten kommen sperrige Basen wie Kaliumhexamethyldisilazid (KHMDs) zum Einsatz, um die selektive Deprotonierung an C^2 des Heterocyclus zu gewährleisten. Da NaH oder KH in THF unlöslich sind, muss bei Verwendung dieser Basen eine katalytische Menge an KOtBu oder deprotoniertem DMSO zugegeben werden, um eine akzeptable Reaktionsgeschwindigkeit zu erreichen (Schema 9).^[30] Alternativ kann KOtBu auch in stöchiometrischer Menge eingesetzt werden, wobei allerdings nicht Wasserstoff sondern das weniger flüchtige *t*BuOH entsteht. Als Alternative zu den oben beschriebenen Verfahren stellte Herrmann 1996 die Ammoniak-Methode vor.^[62] Dabei wird ein Imidazoliumsalz in einer Mischung aus flüssigem Ammoniak und einem aprotischen polaren Lösungsmittel wie THF (ca. 5:1, v/v) aufgelöst oder suspendiert. Nach dem Zusatz von NaH verläuft die Deprotonierung dann, in Abhängigkeit vom eingesetzten Imidazoliumsalz, schon bei -80 bis -30°C innerhalb von Minuten. Die kurze Reaktionszeit, die niedrigen Temperaturen, die guten Ausbeuten und die problemlose Isolierung der freien Carbene sind wesentliche Vorteile dieser Methode.

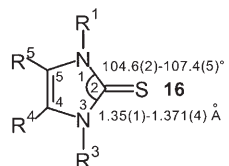
Imidazolin-2-thione **16** werden durch Reduktion mit Kalium in siedendem THF innerhalb von 4 h in die freien Carbene **17** überführt (Schema 13). Die thermische Labilität der freien Carbene in Lösung, die stark vom Substitutionsmuster an den Stickstoffatomen abhängt, kann sich dabei, wie schon bei der Deprotonierung **15** \rightarrow **17** beobachtet, als Nachteil erweisen.

Sowohl die *N*-Aryl- wie auch die *N*-Alkylimidazolin-2-ylidene sind farblose, diamagnetische, kristalline Feststoffe mit erstaunlich hohen Schmelzpunkten. Eine Ausnahme bildet das *N,N'*-Dimethylimidazolin-2-yliden, das als farblose Flüssigkeit erhalten wird. Die Carbene sind unter Inertgas bei -30°C monatelang stabil und zersetzen sich auch in Lösung bei 50°C erst innerhalb einiger Stunden. Das 1,3-Dimesityl-4,5-dichlorimidazolin-2-yliden, das durch Chlorierung von 1,3-Dimesitylimidazolin-2-yliden mit CCl_4 erhalten wird, ist sogar bei Raumtemperatur einige Tage an der Luft stabil.^[70]

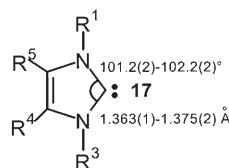
^{13}C -NMR-spektroskopische Daten und Strukturparameter ausgewählter Imidazoliumsalze **15**, Imidazolin-2-thione **16** und Imidazolin-2-ylidene **17** sind in Schema 20 zusammengefasst. Die Bildung der Carbene wird durch eine deutliche Tieffeldverschiebung des Signals für C^2 bei $\delta = 210$ – 220 ppm



$R^1 = R^3 = R^4 = R^5 = \text{CH}_3$, $X = \text{Cl}$ ^[63a]
 $R^1 = R^3 = \text{CH}_3$, $R^4 = R^5 = \text{H}$, $X = \text{Cl}$ ^[64]
 $R^1 = R^3 = \text{tBu}$, $R^4 = R^5 = \text{H}$, $X = \text{SCN}$ ^[67a]
 $R^1 = R^3 = \text{Mes}$, $R^4 = R^5 = \text{H}$, $X = \text{Cl}$ ^[68]
 $R^1 = R^3 = 2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $R^4 = R^5 = \text{H}$, $X = \text{Cl}$ ^[69]
 $\delta(\text{C}^2)$: 136.7 ([D₆]DMSO)–152.3 (CDCl₃) ppm



$R^1 = R^3 = R^4 = R^5 = \text{CH}_3$ ^[63b]
 $R^1 = R^3 = \text{CH}_3$, $R^4 = R^5 = \text{H}$ ^[65]
 $R^1 = R^3 = \text{Ad}$, $R^4 = R^5 = \text{H}$ ^[66]
 $R^1 = R^3 = \text{tBu}$, $R^4 = R^5 = \text{H}$ ^[67a]
 $R^1 = R^3 = \text{Mes}$, $R^4 = R^5 = \text{H}$ ^[66]
 $\delta(\text{C}^2)$: 161.1 ([D₆]DMSO)–161.9 (CD₂Cl₂) ppm



$R^1 = R^3 = R^4 = R^5 = \text{CH}_3$ ^[14b]
 $R^1 = R^3 = \text{CH}_3$, $R^4 = R^5 = \text{H}$ ^[14b]
 $R^1 = R^3 = \text{Ad}$, $R^4 = R^5 = \text{H}$ ^[14b]
 $R^1 = R^3 = \text{tBu}$, $R^4 = R^5 = \text{H}$ ^[67b]
 $R^1 = R^3 = \text{Mes}$, $R^4 = R^5 = \text{H}$ ^[14b]
 $R^1 = R^3 = p\text{-Tolyl}$, $R^4 = R^5 = \text{H}$ ^[14b]
 $R^1 = R^3 = p\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $R^4 = R^5 = \text{H}$ ^[14b]
 $R^1 = R^3 = R^4 = R^5 = \text{C}_6\text{H}_5$ ^[26]
 $R^1 = R^3 = 2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $R^4 = R^5 = \text{H}$ ^[69]
 $R^1 = R^3 = \text{Mes}$, $R^4 = R^5 = \text{Cl}$ ^[70]
 $\delta(\text{C}^2)$: 211.4 (C₆D₆)–220.6 (C₆D₆) ppm

Schema 20. Strukturelle und spektroskopische Parameter ausgewählter Verbindungen **15**–**17**.

im Vergleich zu den Imidazoliumsalzen **15** oder den Thionen **16** angezeigt. Die Stabilisierung des Carbenzentrums durch sperrige N,N' -Adamantylsubstituenten ist nicht notwendig, denn auch mit den kleinen N,N' -Methylsubstituenten werden stabile Imidazolin-2-ylidene erhalten. Es ist offensichtlich vorwiegend die thermodynamische (elektronische Struktur) und nicht die kinetische Stabilisierung (sterische Hinderung), die die Isolierung der Imidazolin-2-ylidene ermöglicht.

Wie in Abschnitt 1 erläutert, wird der Singulett-Grundzustand am Carben-Kohlenstoffatom durch σ -elektronenziehende, also elektronegative Substituenten stabilisiert.^[4] Neben diesem induktiven Effekt spielen auch mesomere Effekte eine wichtige Rolle.^[3–5] Durch Wechselwirkung der π -Elektronenpaare der Stickstoffatome mit dem p_π -Orbital am Carben-Kohlenstoffatom (Schema 2) wird dieses energetisch angehoben. Da die Lage des σ -Orbitals durch diese Wechselwirkung praktisch unverändert bleibt, kommt es so zu einer Vergrößerung des σ - p_π -Abstands (Schema 1) und damit zur weiteren Stabilisierung des Singulett-Grundzustands.

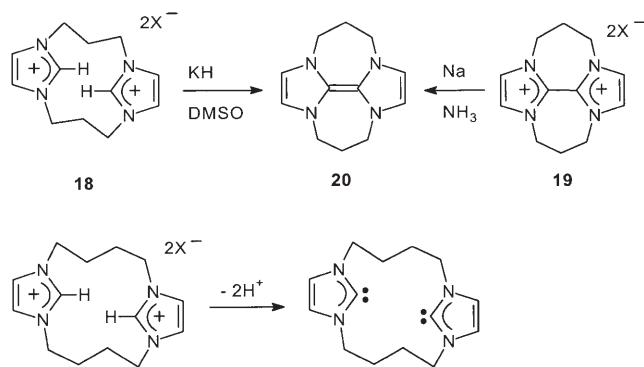
Die Wechselwirkung der π -Elektronen der Substituenten mit dem p_π -Orbital am Carben-Kohlenstoffatom führt zur Bildung eines Vier-Elektronen-drei-Zentren- π -Systems, in dem die $\text{N}-\text{C}_{\text{Carben}}$ -Bindungen einen teilweisen Mehrfachbindungscharakter aufweisen. Die Bindungswinkel $\text{N}^1-\text{C}^2-\text{N}^3$ für die in Schema 20 aufgelisteten Imidazolin-2-ylidene fallen in den engen Bereich von $101.5(2)$ – $102.2(2)^\circ$. Sie sind signifikant kleiner als in den entsprechenden Imidazoliumsalzen und stimmen gut mit den berechneten Winkeln $\text{N}^1-\text{C}^2-\text{N}^3$ für $^1\text{A}_1$ -Carbene ($\sigma^2 p_\pi^0$, Schema 1)^[4b] überein. Bei der Deprotonierung der Imidazoliumsalze zu den freien Carbenen wird eine

Verlängerung der C²-N¹(N³)-Bindungen um ca. 0.05 Å beobachtet, was darauf hindeutet, dass die π -Delokalisierung in den Imidazolin-2-ylidenen schwächer ist als in den Imidazoliumionen.

Arduengo et al. fanden bereits 1991, dass die ungesättigten Imidazolin-2-ylidene des Typs **17** thermodynamisch stabil gegen die Dimerisierung zum Tetraazafulvalen sind. Umgekehrt scheiterten Wanzlicks Versuche zur Isolierung stabiler gesättigter N-heterocyclischer Carbene **4** (Schema 4) stets an der Dimerisierung der gesättigten Imidazolidin-2-ylidene zu **4=4**. Die Ursache hierfür ist die oben beschriebene deutliche Stabilisierung des ¹A₁-Singulett-Zustands durch induktive und mesomere Effekte bei den Imidazolin-2-ylidenen, die für die gesättigten Imidazolidin-2-ylidene offensichtlich weniger stark ausgeprägt sind.^[43] Diese Annahme wird durch Rechnungen gestützt,^[14a,71,72c] die zeigen, dass die Energielücke zwischen Singulett- und Triplettzustand bei den Imidazolin-2-ylidenen ca. 85 kcal mol⁻¹, bei den Imidazolidin-2-ylidenen aber nur ca. 69 kcal mol⁻¹ beträgt. Der größere Singulett-Triplett-Energieunterschied für die ungesättigten Heterocyclen ist eventuell auch auf die Aromatizität (6 π -Elektronen) der Imidazolin-2-ylidene zurückzuführen, obwohl diese nicht als der entscheidende Faktor bewertet wird.^[14c,d]

Mit diesen Daten konnte die Stärke der C-C-Doppelbindung, die durch die Dimerisierung von zwei Imidazolin-2-ylidenen gebildet werden würde, auf ca. 2 kcal mol⁻¹ geschätzt werden.^[72] Dies folgt aus einem Modell von Carter und Goddard.^[73] Demnach berechnet sich die Energie der zentralen Doppelbindung im Dimer zweier Imidazolin-2-ylidene aus der Energie einer kanonischen C=C-Bindung (normalerweise der von Ethen, 172 kcal mol⁻¹) abzüglich der Summe der Singulett-Triplett-Energiedifferenzen für die beiden Carbene. Für ein Tetraazafulvalen erwartet man daher eine Bindungsstärke von [172 - (2 × 85)] \approx 2 kcal mol⁻¹. Da die gesättigten Imidazolidin-2-ylidene einen deutlich geringeren Energieunterschied zwischen Singulett- und Triplettzustand aufweisen,^[71] sollte die Bildung von C-C-Doppelbindungen, bei Vernachlässigung kinetischer Faktoren, mit einem größeren Energiegewinn und daher bevorzugt stattfinden, wie es experimentell auch beobachtet wird (siehe Abschnitt 2.3.2).

Einen überzeugenden experimentellen Nachweis für die Schwäche der C-C-Doppelbindungen in Tetraazafulvalenen präsentierten Taton und Chen (Schema 21).^[72a] Sowohl die Deprotonierung des doppelt propylenverbrückten Diimidazoliumsalzes **18** wie auch die Zweielektronenreduktion des

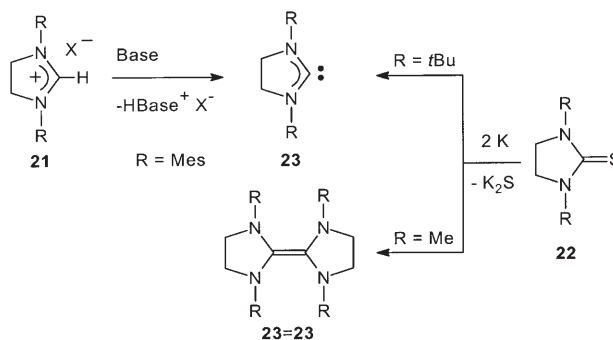


Schema 21. Versuche zur Synthese von Tetraazafulvalenen.

Diimidazoliumderivats **19**^[72b] führten zum doppelt verbrückten Tetraazafulvalen **20** mit einer echten C-C-Doppelbindung ($d(\text{C}=\text{C}) = 1.337(5) \text{ \AA}$). Dagegen wurden bei der Deprotonierung des doppelt butylenverbrückten Analogons wie auch von einfach verbrückten Diimidazoliumsalzen und unverbrückten Imidazoliumsalzen stets nur die Imidazolin-2-ylidene erhalten.

2.3.2. Imidazolidin-2-ylidene

Erste Versuche zur Synthese von gesättigten Imidazolidin-2-ylidenen gehen auf Wanzlick und Mitarbeiter zurück, die die α -Eliminierung von Chloroform aus Imidazolidinderivaten untersuchten (Schema 4).^[22] Dabei wurden allerdings stets die elektronenreichen Entetraamine, die Dimere der N-heterocyclischen Carbene, gefunden, deren Bildung aufgrund der verringerten Energiedifferenz zwischen Singulett- und Triplett-Zustand in Imidazolidin-2-ylidenen heute nicht mehr verwundert.^[73] Erneut gelang es Arduengo et al., mit Verbindung **23** das erste stabile kristalline Imidazolidin-2-yliden (R = Mes) nach der Deprotonierung des Imidazolidiniumsalzes **21** zu isolieren (Schema 22).^[74]



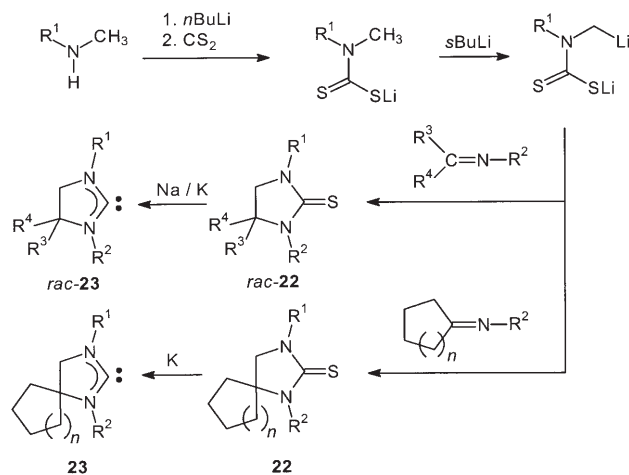
Schema 22. Synthese von Imidazolidin-2-ylidenen **23** und Entetraaminen **23=23**.

Als Alternative zu dieser Methode präsentierten Denk et al. die reduktive Entschwefelung von Imidazolidin-2-thionen **22** mit Kalium in siedendem THF,^[75] die bereits bei der Synthese von Imidazolin-2-ylidenen erfolgreich angewendet worden war.^[61a] Diese Reaktion führte bei großen N,N'-Substituenten wie R = *t*Bu zum Imidazolidin-2-yliden **23**, während mit dem Methylderivat das Entetraamin **23=23** erhalten wurde.^[75] Für die gesättigten Imidazolidin-2-ylidene spielt offensichtlich die kinetische Stabilisierung durch sperrige N,N'-Substituenten eine weitaus größere Rolle als für die ungesättigten Imidazolin-2-ylidene **17**.

Symmetrisch substituierte Imidazolidiniumsalze **21** sind durch N,N'-Alkylierung von Dihydroimidazol oder durch Cyclisierung von N,N'-Dialkylethylendiaminen mit Orthoestern zugänglich.^[76] So wurden auch das Ausgangsmaterial für ein 1,3-Bis(N,N'-dialkylamino)imidazolidin-2-yliden^[76b] und ein Acenaphthylen-anelliertes Imidazolidiniumsalz erhalten.^[76c] Auf ähnlichem Weg wurden Thione des Typs **22** aus N,N'-Dialkylethylendiaminen und CS₂ synthetisiert.^[77]

In den vergangenen Jahren wurden einige neue Synthesemethoden für unsymmetrisch substituierte Imidazolidin-2-

thione vorgestellt. Die racemischen Verbindungen **rac-22**^[78a] sowie spirocyclische Verbindungen des Typs **22**^[78b] werden durch die Reaktion von Lithium-*N*-lithiomethylthiocarbamaten mit Aldiminen bzw. Ketiminen erhalten (Schema 23).

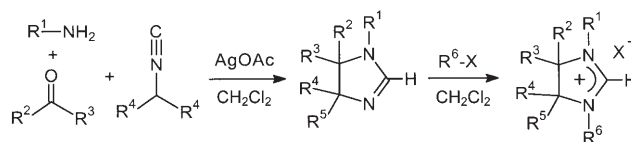


Schema 23. Synthese unsymmetrisch substituierter Imidazolidin-2-thione **22** und -ylidene **23**.

Wird ein Aldimin ($R^4 = H$) oder ein unsymmetrisch substituiertes Ketimin ($R^3 \neq R^4$) eingesetzt, entsteht ein Heterocyclus mit einem Chiralitätszentrum, und das Thion fällt als Racemat an. Mit Ketiminen aus cyclischen Ketonen werden Spirocyclen gebildet. Derartige Imidazolidin-2-thione lassen sich mit Kalium oder Natrium-Kalium-Legierung problemlos reduktiv zu den Imidazolidin-2-ylidenen **rac-23** und **23** entschweifeln. Die Substituenten R^1 (aus dem sekundären Amin zur Synthese des Lithium-*N*-lithiomethylthiocarbamates) und R^2 (aus dem primären Amin zur Synthese des Aldimins oder des Ketimins) lassen sich über einen weiten Bereich variieren. Durch Einsatz verschiedener cyclischer Ketone bei der Herstellung der Ketimine gelangt man zu spirocyclischen Systemen mit unterschiedlich großen Ringen.

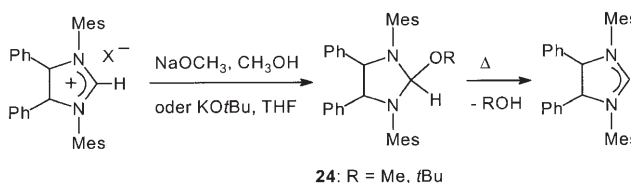
Eine interessante Synthesemethode für unsymmetrisch substituierte Imidazolidine wurde von Orru und Mitarbeitern entwickelt.^[79] Diese Mehrkomponentenreaktion^[80] eignet sich besonders gut zur Einführung von Substituenten an C^4 und C^5 des Heterocyclus. Dabei wird ein primäres Amin mit einem Aldehyd oder Keton und einem Isocyanid mit acidem α -Proton umgesetzt. Die Methode wird in ihrer Anwendbarkeit nur durch die Reaktivität der eingesetzten Isocyanide eingeschränkt. Bei ausgewählten Substituenten an C^4 (aus *p*-Nitrophenylisocyanid) wird allerdings die Oxidation zum Imidazol beobachtet. Die Umsetzung reaktionsträger Ketone wird durch Katalyse mit Silberacetat ermöglicht. Die unsymmetrisch substituierten Imidazolidine lassen sich mit Standardmethoden in die Imidazolidiniumsalze überführen (Schema 24).^[79c]

Es wurde berichtet, dass sich Imidazolidiniumsalze **21** mit besonders sperrigen N,N' -Substituenten nicht problemlos analog zu den Imidazoliumsalzen **15** mit NaH deprotonieren lassen. In derartigen Fällen erwies sich die Reaktion mit NaOMe oder KO t Bu zu den 2-Alkoxyimidazolidinen **24** als



Schema 24. Synthese unsymmetrisch substituierter Imidazolidiniumsalze.

hilfreich, die beim Erhitzen auf 60–80 °C unter Alkoholabspaltung die Carbene **23** freisetzen (Schema 25).^[81a] Eine Variante dieser Methode, bei der Fluorarene aus 2-(Fluorphenyl)imidazolidinen abgespalten werden, ist ebenfalls beschrieben worden.^[81b,c]

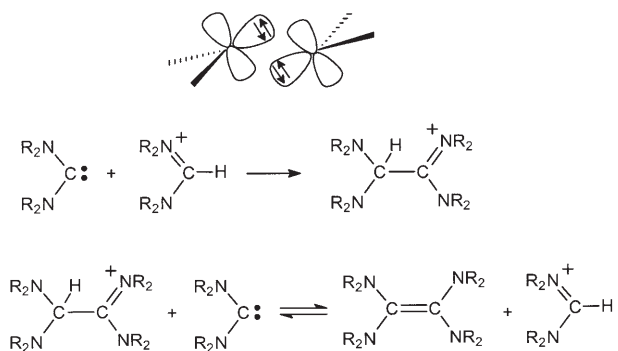


24: R = Me, *t*Bu

Schema 25. Synthese von Imidazolidin-2-ylidenen durch thermische α -Eliminierung.

Die Isolierung der Imidazolidin-2-ylidene **23** zeigt deutlich, dass für die Bildung eines stabilen N-heterocyclischen Diaminocarbens kein aromatisches 6π -Elektronensystem im Heterocyclus notwendig ist. Die Stabilisierung des Singulett-Carbenzentrums in diesen Derivaten muss neben dem induktiven ($-I$)-Effekt auf der, durch den ($+M$)-Effekt hervorgerufenen, N^1 - C^2 - N^3 - π -Delokalisierung beruhen. Wegen des geringeren Energieunterschieds zwischen Singulett- und Triplettzustand dimerisieren die Imidazolidin-2-ylidene **23** allerdings schnell zu den elektronenreichen Entetraaminen **23=23**, wenn dieser Prozess nicht durch kinetische Faktoren wie sperrige Substituenten an den Stickstoffatomen verhindert wird.

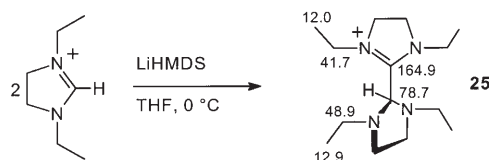
Alder et al. haben sich detailliert mit der Dimerisierung von cyclischen und acyclischen Diaminocarbenen beschäftigt.^[43] Sie fanden, dass der klassische Dimerisierungsmechanismus für Singulettcarbene, bei denen das besetzte sp^2 -Orbital eines Carbens mit dem formal nicht besetzten p_π -Orbital des anderen in Wechselwirkung tritt (Schema 26, oben),



Schema 26. Direkte (oben) und protonenkatalysierte Dimerisierung (unten) von Diaminocarbenen.

wahrscheinlich sehr selten ist und experimentell noch nicht nachgewiesen werden konnte. Alternativ verläuft die Dimerisierung über einen protonenkatalysierten Mechanismus (Schema 26, unten), bei dem das Formamidiniumion und das freie Carben nebeneinander vorliegen. Diese Situation wird sich bei der Deprotonierung von Formamidiniumsalzen sicherlich einstellen. Die Dimerisierung wird weiterhin von Faktoren wie dem Winkel $N^1-C^2-N^3$ am Carben-Kohlenstoffatom (Ringgröße des N-heterocyclischen Carbens), der Basizität des Carben-Kohlenstoffatoms sowie der Größe der Substituenten an den Stickstoffatomen beeinflusst. Sind diese für cyclische Imidazolidiniumsalze sperrig ($R = \text{Mes}$,^[74] $t\text{Bu}$ ^[75]), dann werden die monomeren Carbene als Deprotonierungsprodukte erhalten. Für kleinere N,N' -Substituenten führt die Deprotonierung protonenkatalysiert zu den elektronenreichen Entetraaminen.^[75]

Alder und Mitarbeiter konnten bei der Reaktion von N,N' -Diethylimidazolidinium-hexafluorophosphat mit 0.5 Äquivalenten Lithiumbis(trimethylsilyl)amid (LiHMDS) tatsächlich ein protoniertes Dimer **25** isolieren und spektroskopisch charakterisieren (Schema 27).^[43] Dabei wurden wie

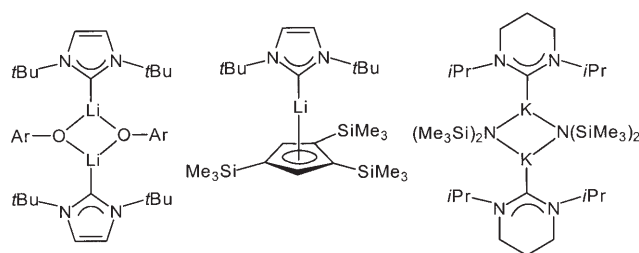


Schema 27. Bildung des protonierten Dimers **25** und ausgewählte ^{13}C -NMR-spektroskopische Parameter (δ [ppm] in CD_2Cl_2).

erwartet zwei unterschiedliche Resonanzen für die Kohlenstoffatome der C-C-Bindung ($\delta = 164.9$ und 78.7 ppm) sowie unterschiedliche Resonanzen für die Ethylsubstituenten an den beiden unterschiedlichen Heterocyclen gefunden. DFT-Rechnungen zeigten, dass die Heterocyclen im protonierten Dimer um 90° gegeneinander verdreht sind, sodass dieses eine typische Konformation für ein C-protoniertes Tetraaminoethylen-Derivat einnimmt.

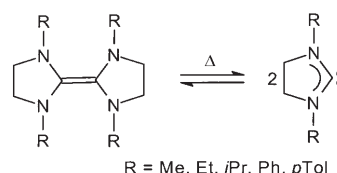
Wahrscheinlich sind nicht nur Protonen, sondern auch andere Lewis-Säuren wie Alkalimetallkationen in der Lage, die Dimerisierung von Imidazolidin-2-ylidenen zu katalysieren. Für das Cyclopropylen^[50b] und einige ungesättigte Imidazolidin-2-ylidene wurden Carben-Lithium-Addukte,^[82] für ein N-heterocyclisches Sechsringscarben (siehe Abschnitt 2.4) auch ein Carben-Kalium-Addukt^[83] beschrieben (Schema 28). Die Wechselwirkungen zwischen dem Alkalimetall und dem Carbenzentrum sind schwach, und die Bindungslängen im Heterocyclen ändern sich bei der Adduktbildung nur unwesentlich, wohingegen deutliche Änderungen dieser Parameter bei der Bildung von Übergangsmetall-Carbenkomplexen beobachtet werden. Dennoch könnte die Bildung von Addukten mit elektrophilen Alkalimetallionen im Fall der gesättigten Imidazolidin-2-ylidene bereits ausreichend sein, um die Dimerisierung zu katalysieren.

In diesem Zusammenhang stellt sich erneut die Frage nach dem von Wanzlick et al. postulierten Gleichgewicht zwischen einem Imidazolidin-2-yliden und seinem Entetra-



Schema 28. Alkalimetalladdukte verschiedener N-heterocyclischer Carbene.

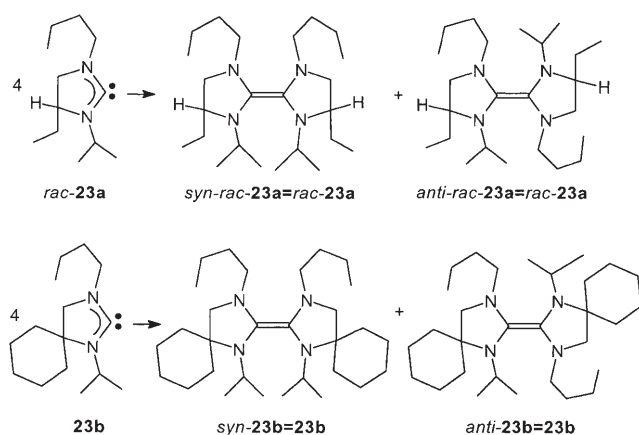
amin (Schema 4).^[22] Im Unterschied zu Wanzlick kennt man heute stabile Imidazolidin-2-ylidene mit sperrigen N,N' -Substituenten ($R = \text{Mes}$,^[74] $t\text{Bu}$ ^[75]). Dagegen dimerisieren Imidazolidin-2-ylidene mit kleineren N,N' -Substituenten, wahrscheinlich protonenkatalysiert entsprechend Schema 26,^[43] zu den elektronenreichen Entetraaminen. Die Ausbildung eines Gleichgewichts zwischen Monomer und Dimer wurde auf der Grundlage von Kreuzmetatheseexperimenten bereits vor über 40 Jahren ausgeschlossen (Schema 5).^[23] Denk et al. berichteten über ein Gleichgewicht zwischen Entetraamin und Imidazolidin-2-yliden (Schema 29) bei 150°C , das sich



Schema 29. Postuliertes Gleichgewicht zwischen Entetraamin und Imidazolidin-2-yliden.

aber auch mit einem [2+2]-Cycloadditions-Cycloreversions-Mechanismus erklären lässt.^[84] Anschließend Untersuchungen von Lemal und Liu zeigten, dass sich kein Gleichgewicht einstellt, wenn die Reaktion in Gegenwart von Kaliumhydrid durchgeführt wird, um die Protonenkatalyse zu verhindern.^[85] Daraus wurde geschlossen, dass die von Denk beobachtete Einstellung des Gleichgewichts wahrscheinlich durch Spuren von elektrophilen Verunreinigungen bewirkt wurde.

Da sowohl stabile Imidazolidin-2-ylidene wie auch die daraus gebildeten Entetraamine in Abhängigkeit von der Größe der N,N' -Substituenten beobachtet worden sind, lag es nahe, diesen Parameter so zu variieren, dass ein Carben und das davon abgeleitete Entetraamin nebeneinander existieren können. Dazu wurden unsymmetrisch substituierte Imidazolidin-2-ylidene wie *rac*-**23a** und **23b,c** (Schema 30, Abbildung 1) entwickelt.^[78,86] Das Carben *rac*-**23a** ($\delta(\text{C}^2) = 238$ ppm in $[\text{D}_8]\text{THF}$) dimerisiert über einen Zeitraum von mehreren Wochen nur langsam zum Entetraamin *rac*-**23a** = *rac*-**23a** (vier Signale im Bereich $\delta(\text{C}^2) = 126$ – 128 ppm für die *syn*- und *anti*-Isomere, Schema 30), und beide Spezies können während dieser Zeit NMR-spektroskopisch nebeneinander nachgewiesen werden.^[78a] Ähnliche Beobachtungen werden für **23b** gemacht (Carben: $\delta(\text{C}^2) = 236.0$ ppm, *syn*- und *anti*-Entetraamin-Dimere: $\delta(\text{C}^2) = 130.0$ und 128.6 ppm in $[\text{D}_8]\text{THF}$).^[78b] Wird eine THF-Lösung von **23b** unter ri-



Schema 30. Dimerisierung von unsymmetrisch substituierten Imidazolidin-2-ylidenen.

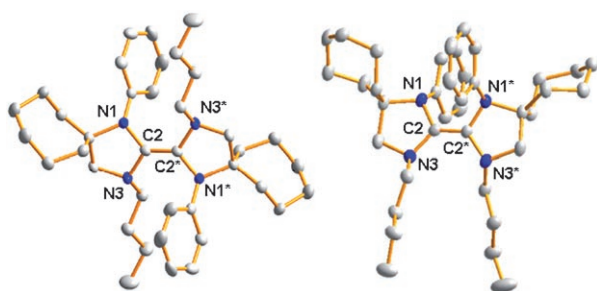
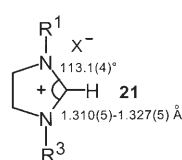


Abbildung 1. Molekülstrukturen von *anti*-23c=23c und *syn*-23c=23c.

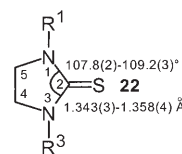
gorosem Ausschluss von Feuchtigkeit hergestellt und über Na/K unter Argon gelagert, kann allerdings auch nach einigen Wochen keine Dimerisierung beobachtet werden, was wir als einen weiteren Hinweis auf die Notwendigkeit der Protonenkatalyse für diese Reaktion werten.

Die Bildung der *syn*- und *anti*-Dimere konnte im Fall von 23c=23c durch Strukturanalysen an beiden Dimeren nachgewiesen werden (Abbildung 1).^[86] Mithilfe von DEPT-Experimenten wurden die Resonanzen für C² des *syn*- (δ = 129.2 ppm) und *anti*-Isomers (δ = 130.4 ppm) zugeordnet. Erwartungsgemäß entsteht bei der Reduktion von Imidazolidin-2-thion das *anti*-Isomer als Hauptprodukt (ca. 80 %).

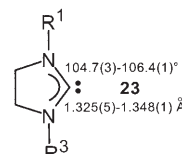
Strukturanalysen an gesättigten Imidazolidin-2-ylidenen des Typs 23 (Schema 31) zeigen einige Unterschiede im Bau dieser Verbindungen gegenüber den ungesättigten Imidazolidin-2-ylidenen vom Typ 17 (Schema 20). In den Imidazolidin-2-ylidenen sind die Winkel N¹-C²-N³ (104.7(3)°, 106.4(1)°) im Vergleich zu den ungesättigten Derivaten (ca. 101–102°) deutlich aufgeweitet. Bezüglich der Imidazolidiniumsalze bzw. der Imidazolidin-2-thione tritt dagegen ebenfalls eine Verkleinerung des Winkels N¹-C²-N³ bei der Carbenbildung ein. Die N-C²-Bindungen werden durch die Deprotonierung des Imidazolidiniumsalzes zum Imidazolidin-2-yliden geringfügig länger, wie es auch bei den ungesättigten Imidazolidin-2-ylidenen beobachtet wurde. Die Stickstoffatome in den Imidazolidin-2-ylidenen 23 sind praktisch trigonal-planar umgeben, und im Unterschied zu den ungesättigten Imidazolidin-2-ylidenen 17 ist der Heterocyclen nicht perfekt planar.



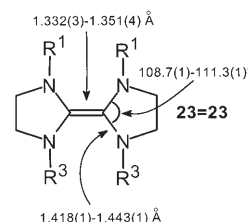
R¹ = R³ = CH₃, X = Cl^[74]
Winkelsumme N¹(N³): 359.3–359.5°
 δ (C²): 157.2–160.9 (CDCl₃)^[79c]



R¹ = R³ = tBu^[67a]
Typ 22: R¹ = nBu, R³ = iPr^[78b]
R¹ = R³ = Mes^[87]
Winkelsumme N¹(N³): 353.0–360.0°
 δ (C²): 180.8–183.1 (CDCl₃) ppm



R¹ = R³ = Mes^[74]
R¹ = R³ = tBu^[75]
Winkelsumme N¹(N³): 356.2–359.5°
 δ (C²): 238.2 (C₆D₆)–244.5 ([D₈]THF) ppm



R¹ = R³ = Me^[75]
anti-23c=23c (Abbildung 1)^[86]
syn-23c=23c (Abbildung 1)^[86]
Winkelsumme N¹(N³): 330.4 – 345.8°
 δ (C²): 124.3 (C₆D₆)–130.4 (C₆D₆) ppm

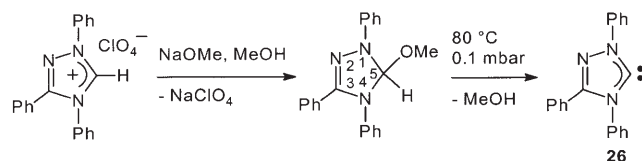
Schema 31. Strukturelle und spektroskopische Parameter ausgewählter Verbindungen 21–23 und 23=23.

Die Bildung der Imidazolidin-2-ylidene lässt sich NMR-spektroskopisch gut beobachten. Gegenüber den Imidazolidiniumsalzen 21 und den Imidazolidin-2-thionen 22 wird bei der Carbenbildung eine signifikante Tieffeldverschiebung der Resonanz für das Kohlenstoffatom C² auf Werte von δ \approx 240 ppm beobachtet. Im Vergleich zu den Imidazolidin-2-ylidenen kommt es zu einer Tieffeldverschiebung um $\Delta\delta$ \approx 25 ppm, die sich mit den Erwartungen und vorherigen Berechnungen des chemischen Abschirmungstensors deckt.^[88] Die Dimerisierung der Imidazolidin-2-ylidene kann anhand der hochfeldverschobenen Resonanz (δ \approx 130 ppm) für C² spektroskopisch beobachtet werden. In Übereinstimmung mit theoretischen Voraussagen^[71] sind die C²-N-Abstände in den Entetraaminen länger als in den Imidazolidin-2-ylidenen, und die Bindungswinkel N¹-C²-N³ sind aufgeweitet (Schema 31). Die Stickstoffatome der Heterocyclen liegen im Olefin pyramidalisiert vor, und die N₂C=CN₂-Einheit ist verdreht (Torsionswinkel N¹-C²=C²*-N¹*: 6°^[75] bzw. 11.2° für *anti*-23c=23c und 14.5° und 15.7° für *syn*-23c=23c^[86]).

2.3.3. Triazolin-5-ylidene

Bereits 1995 isolierten Enders und Mitarbeiter das erste Triazolin-5-yliden 26. Die Spezies kann allerdings nicht, wie bei den Imidazolidiniumionen beschrieben, durch Deprotonierung des Triazoliumions an C⁵ gewonnen werden, da dieses mit Basen wie Natriummethanolat zum stabilen 5-Methoxytriazol reagiert. 5-Methoxytriazol zerfällt bei 80°C im Hoch-

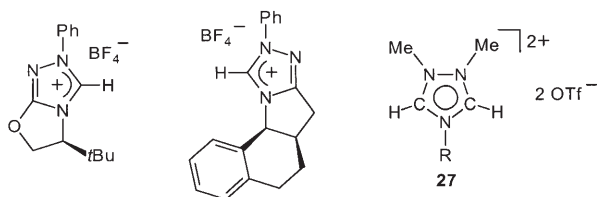
vakuum durch eine endotherme Methanol-Eliminierung ($\Delta H = 33 \text{ kJ mol}^{-1}$) zu **26** (Schema 32),^[89] das bis 150 °C stabil ist. Im ^{13}C -NMR-Spektrum wird die Resonanz für das Carben-



Schema 32. Synthese des Triazolin-5-ylidens **26**.

Kohlenstoffatom bei $\delta(\text{C}^5) = 214.6 \text{ ppm}$ (in C_6D_6) beobachtet. Dieser Wert liegt in dem Bereich, der auch für die Carben-Kohlenstoffatome in Imidazolin-2-ylidenen **17** (Schema 20) gefunden wurde. Das Triazolin-5-yliden **26** verhält sich auch wie die ungesättigten N-heterocyclischen Carbene des Typs **17** und zeigt keine Tendenz zur Dimerisierung. Wesentliche Strukturparameter dieser beiden Carbentypen sind ebenfalls ähnlich, wie die kurzen $\text{C}^5\text{-N}^1(\text{N}^4)$ -Bindungen (1.351(3) und 1.373(4) Å) und der kleine Bindungswinkel $\text{N}^1\text{-C}^5\text{-N}^4$ (100.6(2)°) von **26** zeigen. Insbesondere die kurzen $\text{C}^5\text{-N}^1(\text{N}^4)$ -Bindungen deuten auf starke Wechselwirkungen zwischen den besetzten 2p-Orbitalen der Stickstoffatome und dem unbesetzten 2p-Orbital am Kohlenstoffatom C^5 in **26** hin, die im 5-Methoxytriazol ($\text{N}^1\text{-C}^5$ 1.443(7) Å, $\text{N}^4\text{-C}^5$ 1.443(7) Å) nicht vorliegen können.^[89]

Das Triazolin-5-yliden **26** kann reversibel zum Radikal-anion reduziert werden, für das DFT-Rechnungen die maximale Spindichte im NBO-LUMO der Doppelbindung $\text{N}^2=\text{C}^3$ und in der an C^3 gebundenen Phenylgruppe lokalisieren.^[90] 1,2,4-Triazoliumsalze haben sich als Präkatalysatoren in der Benzoinkondensation bewährt. Enders et al. entwickelten leistungsfähige chirale Verbindungen dieses Typs (Schema 33), welche nach der Deprotonierung zu den Triazolin-5-ylidenen asymmetrische inter.^[91a] und intramolekulare^[91b] Benzoinkondensationen ermöglichen.

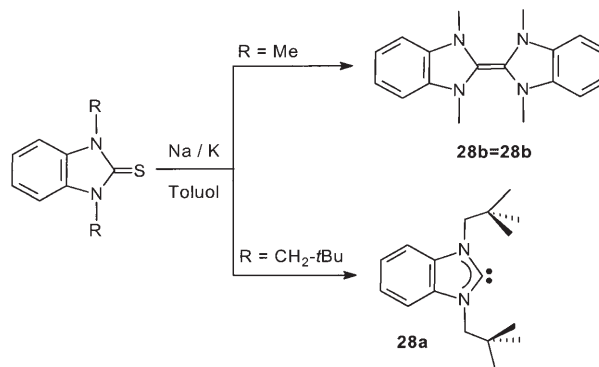


Schema 33. Chirale 1,2,4-Triazolium-Salze und das Salz **27** mit dem 1,2,4-Triazolium-Dikation.

Bertrand und Mitarbeiter gelang die Synthese des Salzes **27** mit einem 1,2,4-Triazolium-Dikation.^[92a,b] Alle Versuche, daraus durch einfache Deprotonierung das Carbenkation oder durch zweifache Deprotonierung das Dicarben zu erhalten, waren erfolglos, wohingegen Silberkomplexe beider Carbenspezies isoliert werden konnten. Kürzlich konnten Mas-Marzá et al. Homo- und Heterozweikernkomplexe des Triazolin-3,5-diylidens synthetisieren.^[92c]

2.3.4. Benzimidazolin-2-ylidene und verwandte benzanellierte Verbindungen

Über das erste Benzimidazolin-2-yliden **28a** haben Hahn et al. 1999 berichtet.^[93] Verbindung **28a** wurde durch reduktive Entschwefelung aus dem Benzimidazolin-2-thion erhalten (Schema 34). Die Reduktion derartiger Thione führt, in



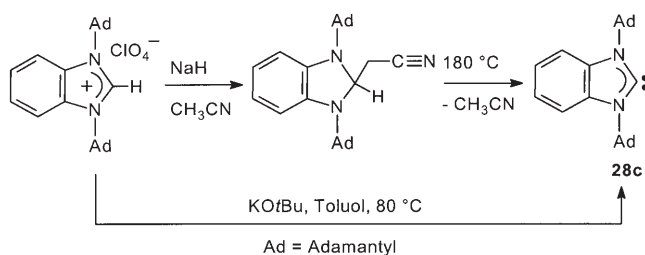
Schema 34. Synthese des Benzimidazolin-2-ylidens **28a** und des Dibenzotetraazafulvalens **28b=28b**.

Analogie zu den Imidazolidin-2-thionen **22** und in Abhängigkeit von der Größe der Substituenten an den Stickstoffatomen, zum stabilen freien Carben **28a** ($\text{R} = \text{CH}_2\text{tBu}$) oder zum Dibenzotetraazafulvalen **28b=28b** ($\text{R} = \text{Me}$).

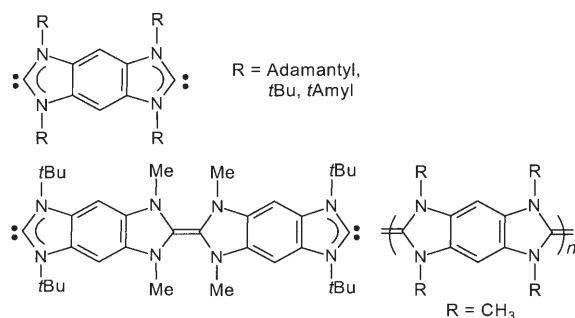
Wie bei den bereits beschriebenen Azoliumsalsen sollte es auch möglich sein, Benzimidazolin-2-ylidene wie **28a** bequem und schneller durch Deprotonierung von Benzimidazoliumsalsen zu erhalten. Die Synthese geeigneter Benzimidazoliumsalsen kann durch N,N' -Alkylierung von Benzimidazol^[94] oder durch Cyclisierung von N,N' -Dialkyl-*ortho*-phenyldiaminen mit Formaldehyd^[95] erfolgen. Die erste Methode wurde unter anderem zur Herstellung des besonders sperrig substituierten N,N' -Diadamantylbenzimidazolium-bromids,^[94c] die zweite Methode zur Synthese von Ferrocenyl-substituierten Benzimidazoliumsalsen^[95] genutzt.

Bei Versuchen zur Deprotonierung von 1,3-Diadamantylbenzimidazolium-perchlorat^[96] reagierte das Carben mit dem Lösungsmittel Acetonitril unter Alkylierung an C^2 . Das so gebildete Derivat zersetzt sich beim Erhitzen ohne Lösungsmittel auf 180 °C ähnlich wie 5-Methoxytriazol (Schema 32) unter α -Eliminierung zum 1,3-Diadamantylbenzimidazolin-2-yliden (**28c**). Dieses Carben kann auch direkt durch Deprotonierung von 1,3-Diadamantylbenzimidazolium-perchlorat mit KOtBu in Toluol bei 80 °C erhalten werden (Schema 35).

Die Arbeitsgruppe von Bielawski berichtete über neuartige Benzobis(imidazolin-2-ylidene),^[97] die durch Deprotonierung der Benzobis(imidazolium)-Salze^[98] mit Lithiumdiisopropylamid erhalten werden können. Diese Dicarbene bilden, je nach der Größe der N-Substituenten, Monomere,^[97] Dimere^[98] oder Polymere (Schema 36).^[99] Durch Reaktion der Benzobis(imidazolium)-Salze mit geeigneten Metallkomplexen sind auch metallorganische Polymere zugänglich.^[100]

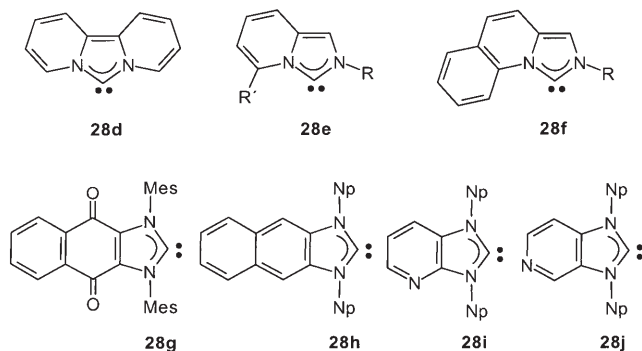


Schema 35. Synthese von 1,3-Diadamantylbenzimidazolin-2-yliden (**28c**).



Schema 36. Benzobis(imidazolin-2-ylidene) und Oligomerisierungsprodukte.

Zur Variation der elektronischen Eigenschaften am Carbenzentrum wurden weitere carbo- und heterocyclisch anellierte Imidazolin-2-ylidene hergestellt und untersucht. Das zweifach Pyrido[*a*]-anellierte Carben **28d** (Schema 37) kann formal als Komplex von 2,2'-Bipyridin mit einem Singulett-Kohlenstoffatom aufgefasst werden.^[101,102] Einfach Pyrido[*a*]-anellierte Carbene wie **28e** und **28f**^[103] wurden durch Deprotonierung der Azoliumsalsen^[103,104] erhalten. Die Molekülstrukturen eines Derivats von **28d** sowie von **28e** sind bestimmt worden.^[105] Das Chinon-anellierte Carben **28g** wurde kürzlich beschrieben.^[106] Seine Komplexe wurden zur Untersuchung der π -Rückbindung in Carbenkomplexen eingesetzt, bei dem die Wellenzahl der Carbonylstreckschwingung als empfindliche Sonde für die Detektion elektronischer Änderungen im π -System diente. Heinicke et al. präparierten das Naphtho-anellierte Carben **28h**^[107] und berichteten über Versuche zur Synthese eines Chinoxalin-anellierten Car-



Schema 37. Carbo- und Pyrido-anellierte Imidazolin-2-ylidene. Np = Neopentyl; Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl.

bens.^[108] Kürzlich wurde auch die Pyrido[*b*]- und Pyrido[*c*]-anellierten Carbene **28i** und **28j** beschrieben.^[107,109]

Die Anellierung von Imidazolin-2-ylidenen führt zu einer Variation der Elektronendichte am Carben-Kohlenstoffatom in Abhängigkeit der π -Elektronendonator- oder -akzeptorfähigkeit des anellierten Rings. Quantenchemische Rechnungen belegen, dass die Anellierung die N-heterocyclischen Carbene im Allgemeinen destabilisiert.^[110] Praktisch zeigt sich dies in Analogie zu den gesättigten Imidazolidin-2-ylidenen **23** (Schema 22) und im Unterschied zu den ungesättigten Imidazolin-2-ylidenen **17** in der schnellen Dimerisierung von Benzimidazolin-2-ylidenen **28** mit kleinen N,N'-Substituenten zu den Dibenzotetraazafulvalenen **28=28** (Schema 34).

Die Betrachtung ausgewählter struktureller und ¹³C-NMR-spektroskopischer Parameter zeigt weitere Besonderheiten der Benzimidazolin-2-ylidene **28** (Schema 38). Bei-

	17	23	28a : 231.5 ([D ₈]THF) 28c : 223.0 (C ₆ D ₆)
$\delta(C^2)$ [ppm]	211.4-220.6	238.2-244.5	
Winkel N ¹ -C ² -N ³ [°]	101.2(2)-102.2(2)	104.7(3)-106.4(1)	28a : 103.5(1), 104.3(1) 28c : 103.5(1), 104.3(1)

Schema 38. Vergleich von strukturellen und ¹³C-NMR-spektroskopischen Parametern für **17**, **23** und **28**.

spielsweise wird die Resonanz für C² in den ¹³C-NMR-Spektren von Verbindungen des Typs **28** in einem Bereich beobachtet, der zwischen den typischen Werten für die ungesättigten Imidazolin-2-ylidene **17** und die gesättigten Imidazolidin-2-ylidene **23** liegt. Obwohl die Benzimidazolin-2-ylidene einen ungesättigten Carbenfünfring aufweisen, fallen die experimentell bestimmten Werte für die Winkel N¹-C²-N³ in den Bereich für die entsprechenden Winkel in den gesättigten Imidazolidin-2-ylidenen des Typs **23**. Somit zeigt der Carbenfünfring in Benzimidazolin-2-ylidenen die Topologie der ungesättigten Imidazolin-2-ylidene **17**, während einzelne strukturelle und spektroskopische Parameter aber denen für die gesättigten Imidazolidin-2-ylidene **23** ähneln.

Diese Mittelstellung deutet auch in Abwesenheit experimenteller Daten darauf hin, dass der Energieunterschied zwischen dem Singulett- und dem Triplettzustand der Benzimidazolin-2-ylidene zwischen den Werten für die stabilen Imidazolin-2-ylidene **17** und die leicht dimerisierenden Imidazolidin-2-ylidene **23** liegt. Wir haben daher die Einstellung des von Wanzlick postulierten Gleichgewichts zwischen einem N-heterocyclischen Carben und seinem Entetraamin-Dimer (Schema 4) anhand von Benzimidazolin-2-ylidenen untersucht.

Wie erwartet wird auch das Dimerisierungsverhalten der Benzimidazolin-2-ylidene durch kinetische Faktoren bestimmt (Größe der N,N'-Substituenten). Bereits bei den ersten Syntheseversuchen für N,N'-Dimethylbenzimidazolin-2-yliden durch Deprotonierung des Benzimidazoliumsalses

wurde nicht das freie N-heterocyclische Carben, sondern das Dibenzotetraazafulvalen **28b=28b** isoliert (Schema 34).^[93a,c] Geht man bei der Deprotonierung vom sperriger substituierten *N,N'*-Diadamantylbenzimidazolium-Salz aus, dann kann das stabile Carben **28c** erhalten werden,^[96] während das stabile Benzimidazolin-2-yliden **28a** bei der reduktiven Entschwefelung von *N,N'*-Dineopentylbenzimidazolin-2-thion entsteht.^[93a] Die Molekülstrukturen von **28a** und von **28b=28b** sind bestimmt worden (Abbildung 2). Wie bereits für die Imidazolidin-2-ylidene **23** und ihre Entetraamin-Dimere **23=23** beschrieben, sind die Stickstoffatome in den Carbenen **28** trigonal-planar umgeben, während sie in den Entetraaminen **28=28** pyramidalisiert vorliegen. Die C²-C^{2*}-Bindungslängen entsprechen denen normaler C-C-Doppelbindungen, die N₂C=CN₂-Einheiten sind allerdings nicht planar gebaut (Abbildung 2).

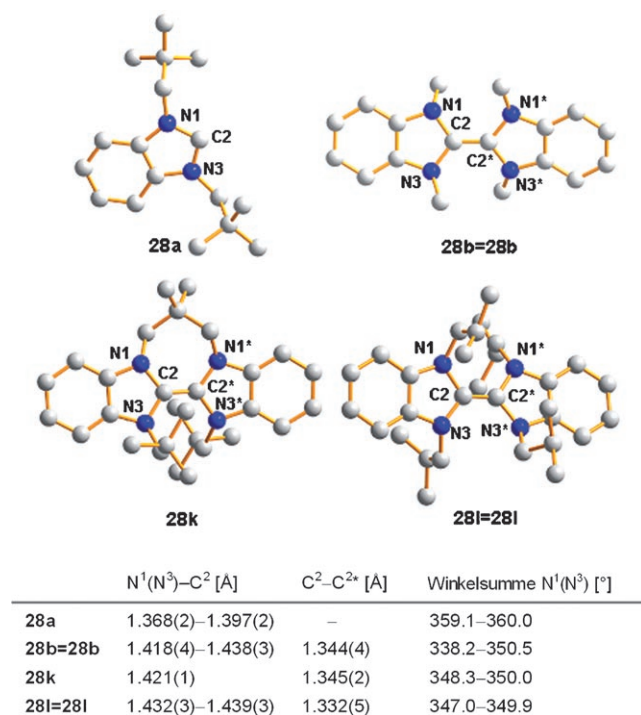


Abbildung 2. Molekülstrukturen für das Benzimidazolin-2-yliden **28a** und ausgewählte Dibenzotetraazafulvalene.

Da mit **28a** und **28b=28b** Beispiele für stabile Benzimidazolin-2-ylidene wie auch für Dibenzotetraazafulvalene bekannt waren, hofften wir, durch Variation der *N,N'*-Substituenten die Barriere für die Dimerisierung so gestalten zu können, dass Carben und Entetraamin nebeneinander existieren können. Dazu wurde der sterische Anspruch der *N,N'*-Substituenten in **28a** verringert. Zunächst wurden zwei *N*-Neopentylbenzimidazolin-2-ylidene über eine 2,2'-Dimethylpropylen-Brücke miteinander verbunden. Obwohl die Brücke flexibel ist und die Carbenzentren einander ausweichen könnten, führt die Verbrückung zur Bildung des Dibenzotetraazafulvalens **28k** (Abbildung 2). Wird aus den *N,N'*-Neopentyl-Substituenten in **28a** jeweils eine Methylgruppe entfernt, so gelangt man zu *N,N'*-Diisobutylbenz-

imidazolin-2-yliden, das auch ohne Verbrückung das Dibenzotetraazafulvalen **28l=28l** bildet (Abbildung 2). Offensichtlich genügen bereits geringfügige Änderungen in der Größe der *N,N'*-Substituenten, um das Dimerisierungsverhalten der Carbene zu beeinflussen.^[111]

Das Dibenzotetraazafulvalen **28l=28l** wurde durch reduktive Entschwefelung von 1,3-Diisobutylbenzimidazolin-2-thion und Dimerisierung des primär gebildeten Carbens erhalten.^[111] Bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung der Produkte dieser Reaktion zeigte sich, dass Toluollösungen von **28l=28l** ($\delta(\text{C}^2) = 119.0$ ppm) auch das monomere Carben **28l** ($\delta(\text{C}^2) = 227.8$ ppm) enthalten, während aus derartigen Lösungen nur das wahrscheinlich schlechter lösliche Dibenzotetraazafulvalen **28l=28l** kristallisiert. Diese überraschende Beobachtung veranlasste uns zu weiteren Untersuchungen. Dazu wurde kristallines **28l=28l** in wasserfreiem [D₈]Toluol gelöst und ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. Das erste Spektrum (nach 0.2 h, Abbildung 3) zeigt intensive Signale für das Dimer **28l=28l** (bb: $\delta(\text{NCH}_2) = 3.23$ ppm; aa $\delta(\text{Ar-H}) = 6.48$ und 6.66 ppm). Allerdings beobachtet man bereits in diesem Spektrum die Bildung des monomeren Carbens **28l** (b: $\delta(\text{NCH}_2) = 3.92$ ppm; a: $\delta(\text{Ar-H}) = 7.08$ ppm). Das Auftreten der Signale für **28l** im ersten Spektrum ist auf die zwischen Probenpräparation und Messung verstrichene Zeit (0.2 h) zurückzuführen, denn ursprünglich wurde kristallines **28l=28l** eingesetzt. In der Folge nimmt die Intensität der Signale für **28l** zu, während die für **28l=28l** abnimmt. Nach 24 h hat sich das Gleichgewicht eingestellt, und es wird keine Veränderung der Mengenverhält-

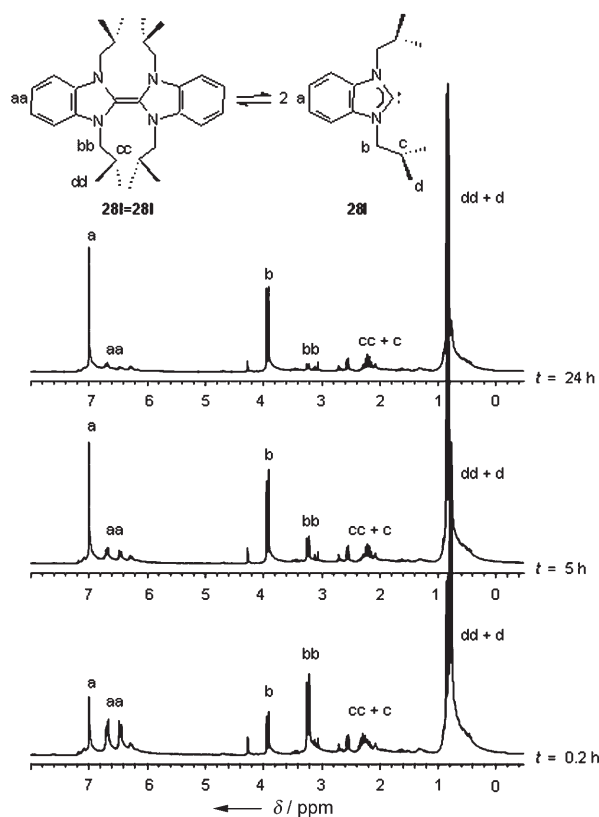


Abbildung 3. ¹H-NMR-spektroskopisch beobachteter Zerfall von **28l=28l** in [D₈]Toluol.

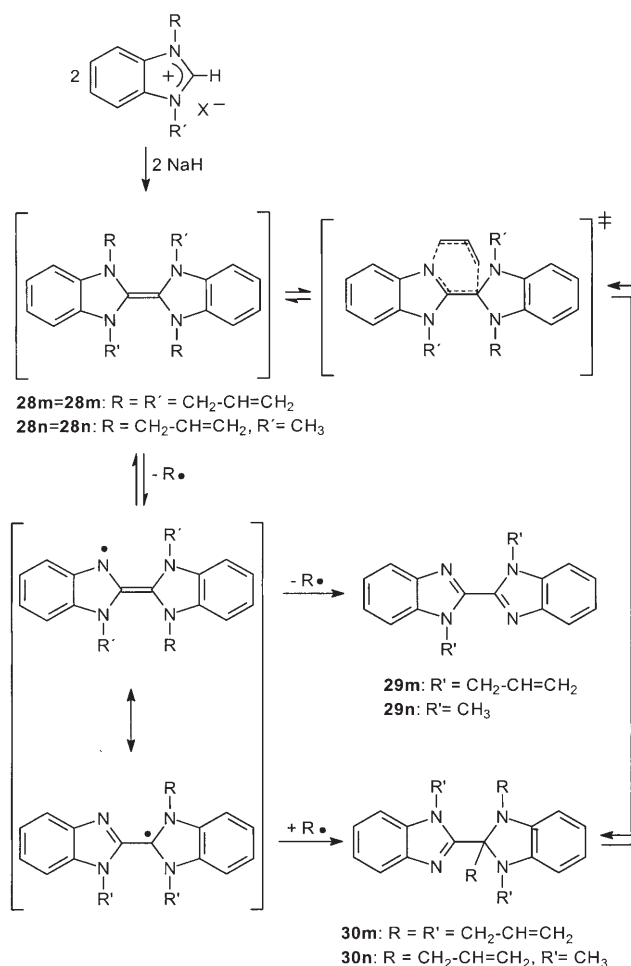
nisse (**28I**/**28I**=**28I** 90:10) mehr beobachtet. Ein identischer Befund ergibt sich auch aus den ^{13}C -NMR-Spektren anhand der Intensitätsabnahme der Signale für **28I**=**28I** (z. B. $\delta(\text{C}^2) = 119.0$ ppm) und der Intensitätszunahme der Signale für das freie Carben **28I** (z. B. $\delta(\text{C}^2) = 227.8$ ppm).^[111]

Der thermisch induzierte Zerfall von Dibenzotetraazafulvalen **28b**=**28b** bei 110–140 °C sowie des *N,N',N'',N'''*-Tetraethylderivats in zwei Benzimidazolin-2-yliden-Moleküle ($\delta(\text{C}^2) = 225.3$ und 224.9 ppm) wurde ebenfalls beschrieben.^[112] Der spontane Zerfall von **28I**=**28I** in zwei Moleküle Benzimidazolin-2-yliden **28I** bei Raumtemperatur ist auch gemäß Rechnungen eine exergonische Reaktion ($\Delta G = -12.9$ kcal mol⁻¹).^[113a] während für die Spaltung von *N,N',N'',N'''*-Tetraethyldibenzotetraazafulvalen in zwei Carbene beim Erhitzen durch Auswertung der Dissoziationsgleichgewichte (Van't-Hoff-Kurven) experimentell ein Wert von $\Delta G \approx 5$ kcal mol⁻¹ ermittelt wurde.^[112]

Über den Mechanismus der Spaltung von Dibenzotetraazafulvalenen in N-heterocyclische Carbene ist gegenwärtig keine definitive Aussage möglich. Ein monomolekularer Zerfall ist ebenso denkbar wie die Einstellung des Monomer-Dimer-Gleichgewichts durch Katalyse mit einem Elektrophil,^[23a] was als die Umkehrreaktion des von Alder et al.^[43] postulierten Mechanismus für die Dimerisierung von Diaminocarbenen aufgefasst werden kann. Die Unterscheidung zwischen einem monomolekularen und einem durch ein Elektrophil katalysierten Zerfall ist aus mechanistischer Sicht wichtig, in der Praxis spielt sie aber für die hier diskutierten Benzimidazolin-2-ylidene eine untergeordnete Rolle. Da der vollständige Ausschluss von Elektrophilen unter den gewählten Synthesebedingungen – neben Protonen kommen dafür auch die Kationen der als Beiproducte gebildeten Alkalimetallsalze K_2S sowie NaX in Betracht^[43] – nicht möglich ist, kann die elektrophile Katalyse bei der Spaltung von Dibenzotetraazafulvalenen in die monomeren Carbene ohnehin nicht ausgeschlossen werden. Auch ohne Kenntnis des Mechanismus bleibt festzuhalten, dass **28I**=**28I** in sorgfältig gereinigten Lösungsmitteln spontan bei Raumtemperatur in einer exergonischen Reaktion zerfällt und sich das Carben und das Entetraamin nebeneinander nachweisen lassen.^[113b]

Die schnelle Dimerisierung von Benzimidazolin-2-ylidenen mit kleineren *N,N'*-Substituenten führt zu einer interessanten Beobachtung, wenn die Stickstoffatome mit Allylgruppen funktionalisiert sind (Schema 39). In diesem Fall wird nach der Deprotonierung des Benzimidazoliumsalzes^[94e] an C^2 zunächst ein Dibenzotetraazafulvalen des Typs **28**=**28** erhalten. Dieses ist aber nicht stabil, sondern lagert unter Spaltung von ein oder zwei $\text{N-C}_{\text{Allyl}}$ -Bindungen zu den Derivaten **29m,n** bzw. **30m,n** um.^[114]

Für diese Reaktionen sind zwei unterschiedliche Mechanismen denkbar. Beim radikalischen Zerfall wird zunächst ein Allylradikal abgespalten. Das so gebildete Bibenzimidazolylradikal kann in einer zweiten radikalischen Desallylierung zum 2,2'-Bibenzimidazol **29m,n** zerfallen oder mit dem anfänglich abgespaltenen Allylradikal an C^2 zu den Verbindungen **30m,n** rekombinieren. Alternativ ist eine 3-Aza-Cope-Umlagerung von Verbindungen des Typs **28**=**28** möglich, die ebenfalls zu den Umlagerungsprodukten **30m,n**

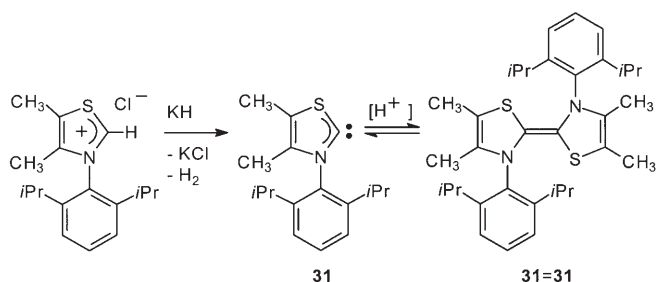


Schema 39. Umlagerungen von Dibenzotetraazafulvalenen.

führt. Die Produkte der doppelten Desallylierung – **29m,n** – konnten zusammen mit den Produkten **30m,n** nachgewiesen werden. Quantenchemische Rechnungen haben gezeigt, dass die Umlagerung wahrscheinlich über den Radikalmechanismus verläuft und kinetische Faktoren die Produktverteilung entscheidend bestimmen. Ähnliche Umlagerungen sind für 1,3,1',3'-Tetraallyl-2,2'-biimidazolidinylidene^[115] und 1,3,1',3'-Tetrabenzyl-2,2'-bibenzimidazolinylidene^[116] beschrieben worden.

2.3.5. Thiazolin-2-ylidene und Benzothiazolin-2-ylidene

Das erste stabile Thiazolin-2-yliden **31** wurde von Arduengo et al. 1997 nach Deprotonierung eines Thiazoliumsalzes mit Kaliumhydrid in THF isoliert und strukturell charakterisiert (Schema 40).^[117a] In der Gegenwart eines protischen Katalysators wird in Lösung die Dimerisierung von **31** zu **31**=**31** beobachtet, dessen Molekülstruktur ebenfalls bestimmt wurde. Das Thiazolin-2-yliden **31** ist auch heute noch das einzige stabile Carben, das im Gleichgewicht mit seinem Dimer beobachtet wurde, und für das sowohl Monomer als auch Dimer kristallographisch charakterisiert wurden. Thiazolin-2-ylidene mit kleineren *N*-Substituenten (Mesityl-

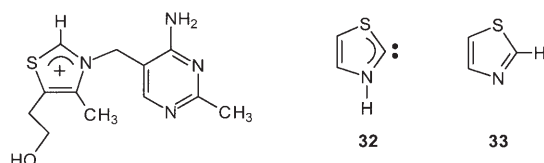


Schema 40. Synthese und Dimerisierung von Thiazolin-2-ylidenen.

oder Methylgruppen) dimerisieren bei Raumtemperatur schnell, sodass nur ihre Dimere isoliert werden können.^[117]

Thiazolin-2-ylidene zeigen Eigenschaften, die denen der gesättigten Imidazolidin-2-ylidene **23** oder ihren Reaktionsprodukten ähnlich sind. Bei der Deprotonierung von Thiazoliumsalzen^[118] zu den Thiazolin-2-ylidenen verkleinert sich der Winkel N³-C²-S und die Länge der endocyclischen N-C²-Bindung nimmt geringfügig zu,^[117a] der Thiazolring ist praktisch planar. Im ¹³C-NMR-Spektrum wird beim Übergang vom Thiazoliumsalz ($\delta(\text{C}^2) = 155\text{--}160$ ppm) zum Thiazolin-2-yliden ($\delta(\text{C}^2) = 252\text{--}254$ ppm) eine deutliche Verschiebung zu tiefem Feld beobachtet. Die Carbendimere **31=31** zeigen dagegen wieder eine nach hohem Feld verschobene Resonanz für die Kohlenstoffatome der (N,S)C=C(N,S)-Einheit ($\delta(\text{C}^2) = 110\text{--}120$ ppm).^[117]

Thiazoliumionen wie das Thiamin (Vitamin B₁, Schema 41) spielen eine wichtige Rolle bei zahlreichen en-

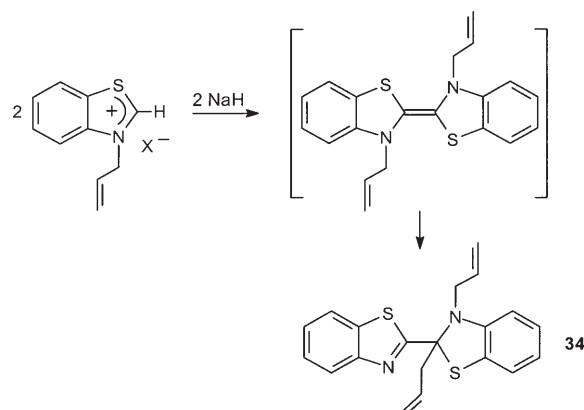


Schema 41. Thiamin (links) und Modellverbindungen.

zymatischen C-C-Verknüpfungen.^[119] Breslow^[120a] und andere^[120b,c] zeigten anhand von Modellverbindungen, dass die enzymatische Aktivität auf die Deprotonierung des Thiazoliumions an C² zu einem Thiazolin-2-yliden oder dessen Dimer zurückzuführen ist. Die Stammverbindung der Thiazolin-2-ylidene, **32**, wurde beim Bestrahlen von Thiazol-2-carbonsäure in einer Argonmatrix bei 12 K abgefangen.^[121] IR- und ¹³C-NMR-spektroskopische Markierungsexperimente deuten auf die Bildung eines CO₂-Addukts von **32** hin, da das freigesetzte CO₂ im gleichen Matrixkäfig wie **32** verbleibt. Beim weiteren Bestrahlen oder beim Erwärmen auf 60 K tautomerisiert **32** zum Thiazol **33**. Verbindung **32** konnte ebenfalls durch Kombination von Elektronenionisations- und Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie ausgehend von 2-Acetylthiazol nachgewiesen werden.^[122] Quantenchemische Rechnungen belegen, dass **32** um 31.5 kcal mol⁻¹ weniger stabil ist als **33**. Die Existenz von **32** erscheint aber durch die hohe Energiebarriere (72.4 kcal mol⁻¹) für die 1,2-Wasserstoffverschiebung vom Stickstoff- zum Kohlen-

stoffatom möglich.^[122] Die berechneten geometrischen Parameter für **32** stimmen gut mit vergleichbaren Parametern in **31** überein.

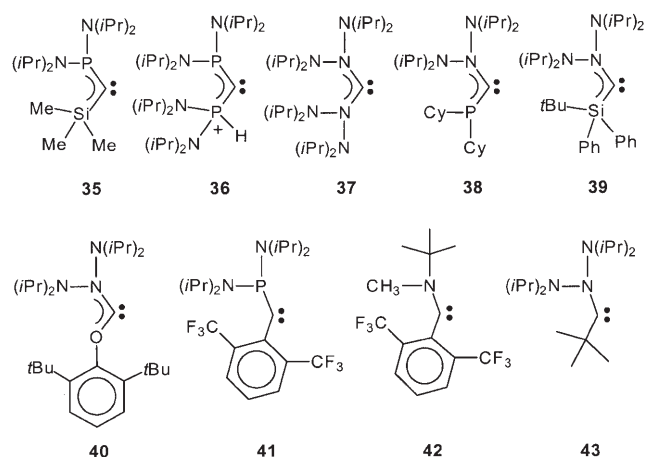
Stabile Benzothiazolin-2-ylidene sind nicht bekannt, obwohl verschiedene Benzothiazoliumsalze und die Komplexe der Benzothiazolin-2-ylidene leicht erhältlich sind.^[123] Bei der Deprotonierung von *N*-Allylbenzothiazoliumbromid an C² kommt es zu einer ähnlichen Umlagerung, wie sie bereits für die *N,N'*-Diallylbenzimidazolium-Salze beobachtet wurde (Schema 39). Als Reaktionsprodukt wird hier Verbindung **34** erhalten (Schema 42),^[123a] deren Bildung wahrscheinlich über eine radikalische [1,3]-sigmatrope Umlagerung^[124] verläuft.



Schema 42. Deprotonierung von *N*-Allylbenzothiazoliumbromid.

2.3.6. Cyclische Alkyl(amino)carbene (CAACs)

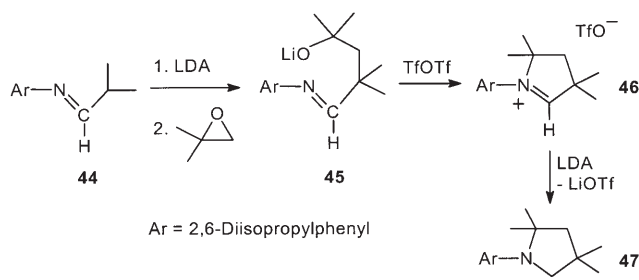
Bereits einige Jahre vor der Synthese des ersten stabilen N-heterocyclischen Carbens durch Arduengo et al.^[30] beschrieben Bertrand und Mitarbeiter das stabile Trimethylsilyl[bis(diisopropylamino)phosphanyl]carben (**35**)^[8] und kurz darauf die Molekülstruktur eines kristallinen Phosphanyl(silyl)carbens.^[125] In der Folgezeit wurden die stabilen acyclischen Heteroatom-stabilisierten Carbene **36**,^[9] **37**,^[126] **38**,^[127] **39**^[128] und **40**^[129] synthetisiert (Schema 43).^[130]



Schema 43. Heteroatom-stabilisierte acyclische Singulettcarbene.

Mit dem Phosphanyl(aryl)carben **41**^[131] wurde erstmals ein stabiles Singulett-Carben vorgestellt, das nur von einem Heteroatom stabilisiert wird. Nach der erfolgreichen Synthese der ersten Amino(aryl)carbens **42**^[132] und des Amino(alkyl)carbens **43**^[133] (Schema 43) stellte sich dann die Frage, ob auch N-heterocyclische Carbene mit nur einem Stickstoffatom stabil sind.

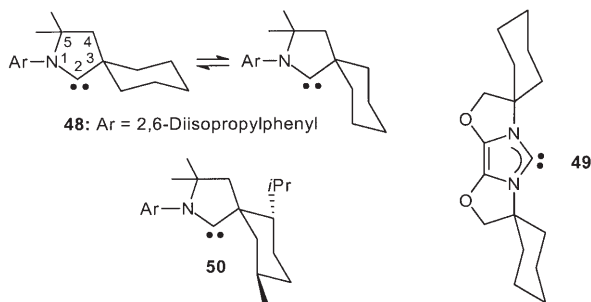
Kürzlich gelang Bertrand und Mitarbeitern dann die Synthese der ersten stabilen cyclischen Alkyl(amino)carbene (CAACs).^[134] Das CAAC **47** wurde ausgehend von dem Imin **44** synthetisiert, das aus 2,6-Diisopropylanilin und 2-Methylpropanal erhalten wurde (Schema 44). Die Deprotonierung



Schema 44. Synthese des cyclischen Alkyl(amino)carbens **47**.

von **44** mit LDA zum Azaallylanion und die anschließende Umsetzung mit 1,2-Epoxy-2-methylpropan unter Ringöffnung führten zu **45**. Das cyclische Aldiminiumsalz **46** entstand aus **45** durch Reaktion mit dem Anhydrid der Trifluormethansulfonsäure. Die Deprotonierung von **46** mit LDA ergab schließlich das CAAC **47** als farblosen Feststoff, der auch in Lösung bei Raumtemperatur über Wochen stabil ist.

Durch die Präsenz eines quartären Kohlenstoffatoms in der α -Position zum Carbenzentrum ist dieses sterisch stärker abgeschirmt als in den bekannten N-heterocyclischen Carbenen. Beispielsweise enthält das CAAC **48** (Schema 45) in Nachbarschaft zum Carbenzentrum ein Spirokohlenstoffatom. Dieses CAAC wurde ausgehend von dem Imin aus 2,6-Diisopropylanilin und Cyclohexylcarbaldehyd analog zu **47** erhalten. Es zeigt, ähnlich wie der Bisoxazolin-Carbenligand **49** (Schema 45),^[60] einen „flexiblen sterischen Anspruch“, da sich die Konformation des Cyclohexylrings ändern kann. Allerdings befindet sich der „bewegliche Flügel“ in **48** anders als beim Carben **49** direkt neben dem Carbenzentrum, sodass sein Einfluss auf den Raumbedarf des Carbenliganden noch deutlicher ausgeprägt ist.^[135]

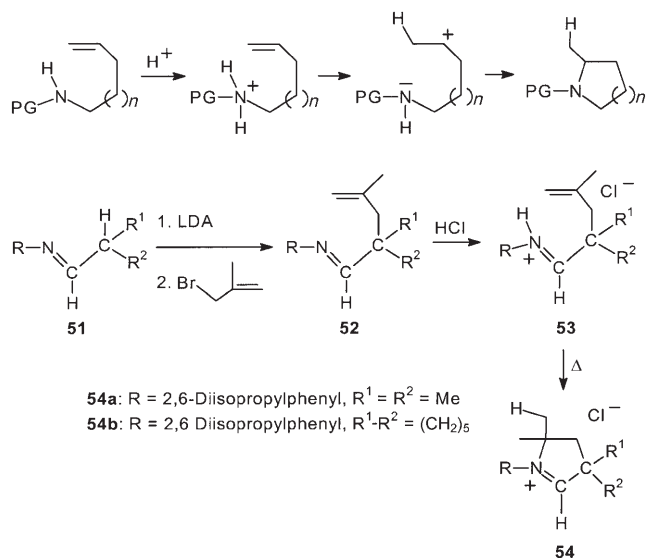


Schema 45. Carbenliganden mit „flexiblem sterischen Anspruch“.

Die bemerkenswerteste Verbindung in dieser Reihe ist das CAAC **50**.^[134] Hier wurde die Konformation des „beweglichen Flügels“ durch Substitution am Cyclohexylring festgelegt, sodass die maximale Abschirmung des Carbenzentrums oder eines vom CAAC **50** koordinierten Metallzentrums resultiert.

CAACs wie **48** oder **50** unterscheiden sich bezüglich der geometrischen Anforderungen vollkommen von tertiären Phosphanen oder „normalen“ NHCs. Der Austausch eines elektronegativen Aminosubstituenten in normalen NHCs gegen den starken σ -Donor Kohlenstoff führt weiterhin dazu, dass CAACs besonders elektronenreich sind. Bezüglich der Donorstärke sind CAACs daher vielen Phosphanen oder „normalen“ NHCs überlegen. Die N^1 -C²-Bindungslänge (1.315(3) Å) entspricht dem Wert für Imidazolidin-2-ylidene des Typs **23** (Schema 31), während die C²-C³-Bindungslänge typisch für eine Einfachbindung ist. Der N^1 -C²-C³-Bindungswinkel von 106.5(2)° ist im Vergleich zum äquivalenten Winkel in den Imidazolin-2-ylidenen deutlich aufgeweitet und entspricht dem N^1 -C²-N³-Winkel in den Imidazolidin-2-ylidenen **23**. Auffällig ist weiterhin die deutliche Verschiebung der Resonanz für das Carben-Kohlenstoffatom zu tiefem Feld (**47**: δ = 304.2 ppm, **48**: δ = 309.4 ppm, **50**: δ = 319.0 ppm; in [D₈]THF). Mit dem starren CAAC **50** lassen sich ungewöhnliche Komplexe erhalten, in denen der konformativ festgelegte Cyclohexylring das Metallzentrum wie eine Wand abschirmt.^[135]

Bei der Synthese der CAACs erweist sich insbesondere der Aufbau des Stickstoffheterocyclus als kostspielig und zeitaufwendig, während beispielsweise die Deprotonierung des Aldiminiumsalzes **46** problemlos möglich ist (Schema 44). Stickstoffheterocyclen werden häufig durch intramolekulare Hydroaminierung von Alkenen erhalten. Hartwig und Mitarbeiter entwickelten eine säurekatalysierte intramolekulare Hydroaminierung für Aminoalkene, bei der die Aminfunktion mit einem elektronenziehenden Substituenten versehen



Schema 46. Protonenkatalysierte Hydroaminierung (oben) und „Hydroiminierung“ (unten).

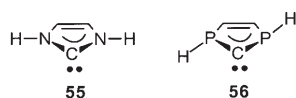
sein muss (Schema 46, oben).^[136] Mechanistische Studien zu dieser Reaktion deuten an, dass zunächst die Aminfunktion protoniert und dann im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ein Proton auf die Doppelbindung übertragen wird. Schließlich reagiert das so erhaltene Carbokation mit dem freigesetzten Amin unter Ringschluss. Diese Sequenz wird nicht beobachtet, wenn das Amin keine elektronenziehenden Substituenten trägt, da dann die Basizität desamins den Transfer des Protons auf die Doppelbindung verhindern würde.

Bertrand und Mitarbeiter übertrugen den protonenkatalysierten Ringschluss auf die weniger basischen Imine und entwickelten für die Synthese der an C² protonierten Vorstufen der CAACs **54** (Schema 46, unten) die „Hydroiminiumiminierung“.^[137] Dazu wird zunächst ein Aldimin **51** analog zu **44** in Schema 44 synthetisiert. Nach der Deprotonierung von **51** mit LDA wird das gebildete Azaallylanion mit 3-Brom-2-methylpropen zum Alkenylalimin **52** umgesetzt. Dieses reagiert mit HCl/Et₂O zur kristallographisch charakterisierten Verbindung **53**. Einfaches Erhitzen unterschiedlicher Derivate von **53** führt unter Ringschluss zu den Salzen **54a** und **54b**, die sich leicht mit LDA zu den CAACs deprotonieren lassen. Auf diesem Weg werden auch Salze erhalten, in denen das Spirokohlenstoffatom C³ Teil eines Cyclohexanrings ist. Diese Synthesemethode ermöglicht auch die Herstellung von Sechsringheterocyclen sowie eine asymmetrische Reaktionsführung, bei der am Kohlenstoffatom C⁵ ein Stereozentrum erzeugt wird (Nummerierung siehe Schema 45).^[138]

2.3.7. P-heterocyclische Carbene (PHCs)

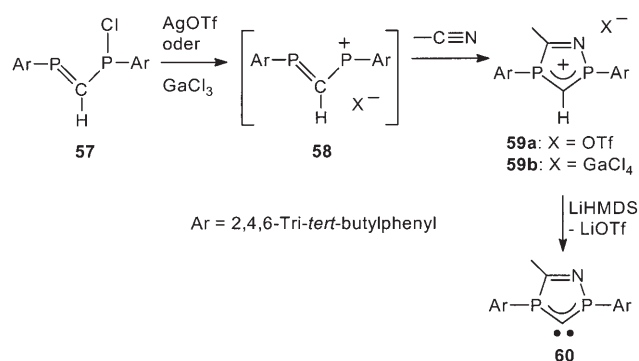
Die ungewöhnliche Stabilität N-heterocyclischer Carbene beruht auf der Fähigkeit der Stickstoffatome, als π -Donoren zu wirken und so den Elektronenmangel am benachbarten Carbenzentrum zu reduzieren. In diesem Zusammenhang ist es erstaunlich, dass die schweren Homologen des Stickstoffs – beispielsweise Phosphor – zunächst nicht für die Stabilisierung von cyclischen Carbenen eingesetzt wurden, obwohl acyclische phosphorstabilisierte Carbene schon seit 1988 bekannt waren (siehe Schema 43). Experimente und Ab-initio-Rechnungen bestätigen,^[139] dass die π -Donorfähigkeit für Elemente der dritten Periode nicht geringer ist als für Elemente der zweiten Periode. Allerdings zeigten diese Rechnungen auch, dass die Stickstoffatome eines hypothetischen N-heterocyclischen Carbens **55** planar umgeben wären,^[14] während die Phosphoratome in einem hypothetischen P-heterocyclischen Carben (PHC) **56** pyramidalisiert vorliegen sollten,^[140] wodurch die Stabilisierung des Carbenzentrums erschwert wird (Schema 47).

Le Floch et al. beschrieben 2004 den ersten Komplex mit dem zum Imidazolin-2-yliden **7** (Schema 6) analogen P-he-



Schema 47. Umgebung der Heteroatome im hypothetischen NHC **55** und im hypothetischen PHC **56**.

terocyclischen Carben,^[141] nachdem zuvor bereits andere Arbeitsgruppen über Metallkomplexe mit phosphorstabilisierten Carbenen berichtet hatten.^[142] Ein freies P-heterocyclisches Carben konnte dabei allerdings nicht isoliert werden. Dies gelang erst kürzlich Bertrand et al. mit der Synthese des stabilen PHCs **60**,^[143] bei dem die Pyramidalisierung der Phosphoratome^[144] durch den Einsatz großer P-Substituenten vermieden und damit die Stabilisierung des Carbenzentrums erreicht wird. NHCs werden meist durch Deprotonierung von Azoliumsalsen hergestellt. Die Phosphoranaloga dieser Spezies sind dagegen unbekannt, und die präparativen Methoden zum Aufbau von substituierten Imidazolen oder Imidazoliumsalsen können nicht auf Phosphorheterocyclen übertragen werden. Daher entwickelten Bertrand und Mitarbeiter eine neue Synthesemethode für die Salze **59a** und **59b** (Schema 48). Dabei wird das Phosphaalken **57** mit AgOTf



Schema 48. Synthese des P-heterocyclischen Carbens **60**.

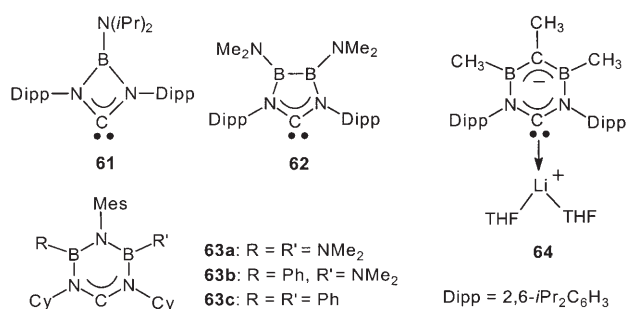
oder GaCl₃ zu dem Diphosphaallylkation **58** dehalogeniert, das in einer formalen [3+2]-Cycloaddition mit dem Dipolarophil Acetonitril reagiert. Die Kationen in **59a** und **59b** wurden dann mit LiHMDS zum freien, stabilen PHC **60** deprotoniert (Smp. 123–127°C).

Die Molekülstrukturen von **59b** und **60** zeigten, dass der Einsatz der sperrigen 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-Substituenten den gewünschten Effekt hatte. Die Phosphoratome in beiden Verbindungen sind nahezu planar umgeben (Winkelsummen an den Phosphoratomen: 354° und 348° für **59b**, 353° und 348° für **60**). Durch die geringe Abweichung von der Planarität und die *trans*-Anordnung der Arylsubstituenten sind die Verbindungen im festen Zustand chiral, in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von Lösungen wird aber auch bei tiefer Temperatur (–100°C) nur jeweils eine Resonanz für die diastereotopen Gruppen detektiert, was auf eine schnelle Umwandlung der Enantiomere ineinander und somit auf eine niedrige Inversionsbarriere an den Phosphoratomen hindeutet. Die Donorwirkung der Phosphoratome wird dadurch belegt, dass die P-C_{Carben}-Abstände signifikant kürzer sind als P-C-Einfachbindungen. Beim Übergang vom Salz **59b** zum P-heterocyclischen Carben **60** kommt es zu einer deutlichen Verkleinerung des P-C-P-Winkels von 106.2(5)° auf 98.2(3)°. Dieses Verhalten ist analog zu dem von Azoliumsalsen und den daraus durch Deprotonierung gewonnenen NHCs. Das ¹³C-NMR-Signal für das Carben-Kohlenstoffatom im PHC **60** (δ = 184 ppm) erscheint im Vergleich zu **59a** (δ = 119 ppm)

stark entschirmt und ist im Vergleich zu den C²-Signalen für NHCs zu hohem Feld verschoben. Ab-initio-Rechnungen zeigen, dass kleinere P-Substituenten in **60** zu einer stärkeren Pyramidalisierung der Phosphoratome (Winkelsummen 328° und 342° in **56**) sowie zur Verringerung des Energieunterschieds zwischen Singulett- und Triplettzustand, und damit zur Destabilisierung des P-heterocyclischen Carbens, führen.^[144]

2.3.8. N-heterocyclische Carbene mit Boratomen im Carbenring

Kürzlich wurde eine Reihe von N-heterocyclischen Carbenen mit Lewis-sauren Boratomen im Carbenring beschrieben. Das Vierringcarben **61** (Schema 49) ähnelt dem



Schema 49. N-heterocyclische Carbene mit Boratomen im Carbenring.

bereits diskutierten Carben **14b** (Schema 12).^[145] Der Ersatz des Phosphoratoms in **14b** durch ein Boratom in **61** führt zu einer weiteren Verschiebung des ¹³C-NMR-Signals für das Carben-Kohlenstoffatom auf den tiefsten bisher beobachteten Wert für cyclische Diaminocarben ($\delta = 312.6$ ppm in C₆D₆). Der Carbenvierring ist planar, und auch das exocyclische Stickstoffatom und dessen Substituenten liegen in der Ringebene. Die Länge der endocyclischen C-N- und B-N-Bindungen deutet auf eine effiziente Verteilung der π -Elektronen der Stickstoffatome auf die elektronenarmen Kohlenstoff- und Boratome hin. Der N-C-N-Winkel in **61** nimmt mit 94.0(2)° den kleinsten Wert an, der bisher für N-heterocyclische Carbene beobachtet wurde.

Das Fünfringcarben **62** (Schema 49) leitet sich von einem anorganischen Gerüst ab.^[146] Es ist unter Inertgas mehrere Wochen lang stabil, an der Luft werden die B-N-Bindungen allerdings schnell hydrolysiert. Die ¹³C-NMR-Resonanz für das Carben-Kohlenstoffatom wird stark tieffeldverschoben bei $\delta = 304$ ppm beobachtet. Der Vergleich der geometrischen Parameter von **62** mit Imidazolin-2-ylidenen **17** oder Imidazolidin-2-ylidenen **23** zeigt einen großen B-B-Abstand (1.731(2) Å) sowie einen aufgeweiteten N-C-N-Winkel (108.45(8)°). Der Carbenring ist annähernd planar, und die endocyclischen B-N-Bindungen sind ca. 0.1 Å länger als die exocyclischen, was darauf hindeutet, dass die π -Delokalisierung N→B innerhalb des Ringes schwach, mit den exocyclischen Amingruppen dagegen stark ausgeprägt ist. Eine deutliche N→B- π -Wechselwirkung zu den exocyclischen Amingruppen wird auch durch die eingeschränkte Drehbarkeit um die B-NMe₂-Bindung gestützt (nichtäquivalente

Methylgruppen im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum). Erste Versuche zeigten, dass das Carben **62** wahrscheinlich ein besserer σ -Donor ist als die Analoga **17** und **23** mit Kohlenstoffgerüst.^[146]

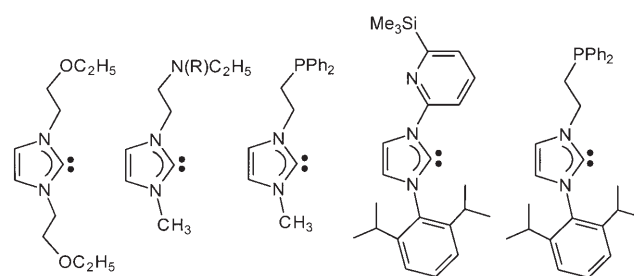
Die Heterocyclen **63** sind isoelektronisch mit dem stabilen Borazin. Der Carbenring in **63c** ist planar, und die Cyclohexylgruppen sind so angeordnet, dass eine maximale Abschirmung des Carbenzentrums resultiert.^[147] Der N-C-N-Winkel ist, wie für einen Sechsring erwartet, auf 114.5(1)° aufgeweitet. In den ¹³C-NMR-Spektren fallen die Resonanzen für die Carben-Kohlenstoffatome von **63a-c** in den engen Bereich zwischen $\delta = 281.5$ und 282.9 ppm. Anhand der IR-Spektren der Komplexe [RhCl(CO)₂(**63**)] konnte gezeigt werden, dass die σ -Donorstärke der Carbene **63a-c** über die exocyclischen Substituenten an den Boratomen gesteuert werden kann. Dabei verringert sich die σ -Donorstärke des Carbens mit abnehmender Donorstärke der exocyclischen Borsubstituenten in der Reihenfolge **63a** > **63b** > **63c**.^[147]

Das anionische Carben **64** wurde als Lithiumaddukt isoliert.^[148] Die geometrischen Parameter aus einer Kristallstrukturanalyse stimmen gut mit denen für die isoelektronischen Lithium-Terphenyl-Derivate^[149] überein. DFT-Rechnungen zeigen, dass das Carben **64** bezüglich der σ -Donorstärke zwischen den Imidazolin-2-ylidenen und den Terphenyl-Anionen einzuordnen ist.^[148]

2.3.9. Donorfunktionalisierte, chirale und mehrzählige Carbenliganden

Schon bald nach der Synthese der ersten stabilen N-heterocyclischen Carbene wurde über N,N'-donorfunktionalisierte, chirale und mehrzählige Carbenliganden berichtet. Mittlerweile ist die Zahl dieser Derivate erheblich angewachsen, sodass hier nur die wichtigsten Ligandentypen oder deren protonierte Vorstufen vorgestellt werden.

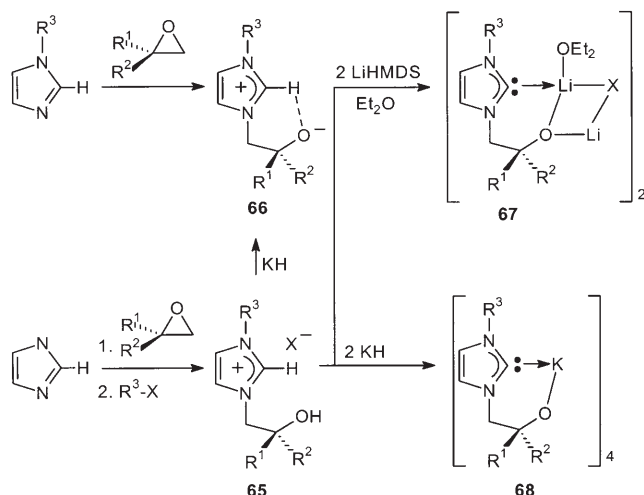
Herrmann et al. beschrieben bereits 1996 die ersten donorfunktionalisierten N-heterocyclischen Carbene (Schema 50).^[56a] In flüssigem Ammoniak wurden N-funktionalisierte Carbene mit Amin-, Phosphan- oder Alkoxygruppen synthetisiert. Weitere Imidazoliumsalze mit Carbonyl-,^[55a,150] Pyridyl,^[150] Pyrazolyl,^[151] und Phosphansubstituenten^[152] an den Stickstoffatomen sind bekannt. Diese lassen sich in situ deprotonieren und eignen sich zur Synthese von Metallkomplexen, obwohl die freien Carbenliganden nicht isoliert wurden. Gleiches gilt für N-Allyl-substituierte Imidazolium-,^[55b,c,153] Benzimidazolium-^[94e] und Benzothiazoliumsalze^[123a] sowie N-Benzyl-funktionalisierte Imidazolidiniumsal-



Schema 50. Donorfunktionalisierte N-heterocyclische Carbene.

ze,^[55d,e] deren Olefin- oder Arylfunktionen ebenfalls als Donorgruppen fungieren können. Die in Schema 50 gezeigten N-arylierten Liganden wurden von Danopoulos et al. durch Röntgenbeugung charakterisiert. Im festen Zustand nehmen sie eine Konformation an, in der sich die freien Elektronenpaare der Donorgruppen in *anti*-Stellung zueinander befinden.^[154]

Eine besondere Herausforderung stellte die Synthese von N-heterocyclischen Carbenen dar, deren N-Substituenten acid Gruppen (Alkohole oder sekundäre Amine) enthalten. Grundlegende Arbeiten von Arnold et al. zeigten, dass die Imidazoliumsalze **65** durch die nucleophile Öffnung von Epoxiden problemlos zugänglich sind (Schema 51). Die einfache

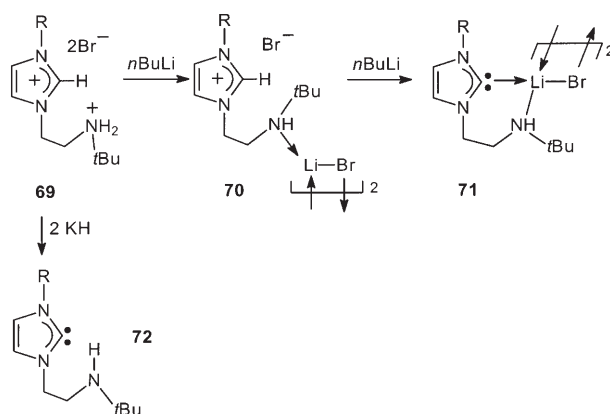


Schema 51. Alkalimetalladdukte von N-Alkoholato-funktionalisierten Imidazolin-2-ylidenen.

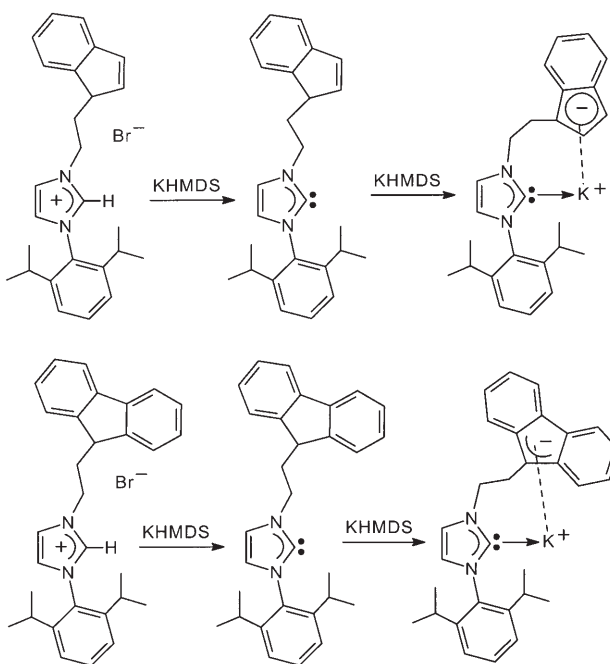
Deprotonierung führt allerdings zu den Alkoholato-Imidazolium-Zwitterionen **66**, da die Alkoholfunktion acider ist als der Heterocyclus. Mit zwei Äquivalenten Base werden dagegen die Alkalimetall-Carben-Addukte **67**^[82e] und **68**^[83b] erhalten, die sich hervorragend als Carben-transfer-Reagentien eignen. Auch die Silberkomplexe dieser Liganden sind einfach zugänglich (siehe auch Abschnitt 3.1).^[155]

Im Unterschied zu den Imidazolin-2-ylidenen mit Alkoholsubstituenten können mit sekundären Aminen funktionalisierte Carbene ohne intramolekulare N→C²-Wasserstoffübertragung isoliert werden (Schema 52). Das Imidazolium-Ammonium-Dikation in **69** kann schrittweise mit *n*BuLi zunächst an der Ammoniumfunktion und dann am Imidazoliumring zu **70** bzw. **71** deprotoniert werden. Allerdings lässt sich das Lithiumbromid nicht einfach aus **71** entfernen. Das freie Carben **72** wird aber bei der Deprotonierung von **69** mit 2 Äquivalenten KH erhalten.^[82d] Kürzlich gelang Fryzuk et al. auch die Synthese eines Imidazolin-2-ylidens mit zwei sekundären Amins substituenten durch Deprotonierung des Imidazoliumsalzes mit der sperrigen Base KHMDS.^[156]

Indenyl- und Fluorenyl-substituierte Imidazolin-2-ylidene beschreiben Danopoulos et al.^[157a,b] und Cui et al. (Schema 53).^[157c] Bei der schrittweisen Deprotonierung der Imidazoliumsalze reagiert zunächst der N-Heterocyclus gefolgt



Schema 52. Synthese von Imidazolin-2-ylidenen mit sekundären Amin-funktionen als N-Substituenten.

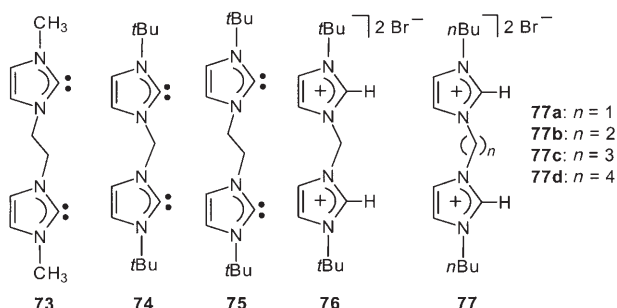


Schema 53. Synthese Indenyl- und Fluorenyl-substituierter Imidazolin-2-ylidene.

vom Kohlenwasserstoff. Diese Reihenfolge entspricht nicht den Basizitäten von Imidazolin-2-ylidenen und Indenid- und Fluorenidionen. Die Molekülstruktur des Kaliumaddukts des NHC-Fluorenylat-Liganden wurde kristallographisch bestimmt.^[157]

Einige zweizählige Bis(imidazolin-2-ylidene) und zahlreiche unterschiedlich verbrückte Diimidazoliumsalzen sind bekannt. Herrmann et al. beschrieben die Synthese des ethylenverbrückten Dicarbens **73**.^[56a] Auch die Synthesen und spektroskopischen Eigenschaften der methylen- und ethylenverbrückten Bis(imidazolin-2-ylidene) **74** und **75** wurden publiziert (Schema 54).^[158]

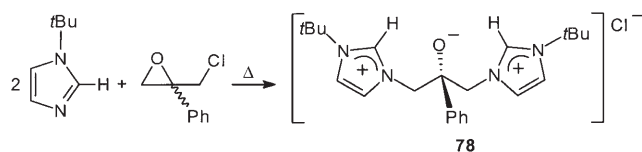
In der Literatur finden sich zahlreiche Berichte über Diimidazoliumsalze.^[159] Herrmann et al. synthetisierten das methylenverbrückte Salz **76**,^[159a] während Crabtree et al. über



Schema 54. Bis(imidazolin-2-ylidene) und Diimidazoliumsalze.

die C_1 - bis C_4 -verbrückten Diimidazoliumsalze **77a–d**^[159b] berichteten (Schema 54). Sämtliche Diimidazoliumsalze lassen sich im Rahmen einer Komplexsynthese problemlos in situ zu den Bis(imidazolin-2-ylidenen) deprotonieren (siehe Abschnitt 3).

Arnold et al. stellten die Vorstufe zu einem interessanten Dicarben mit insgesamt drei Donorfunktionen vor.^[160] Das Diimidazolium-Alkoholat **78** entsteht bei der Reaktion von zwei Äquivalenten eines *N*-Alkylimidazols mit Epichlorhydrin (Schema 55). Nach der Deprotonierung der beiden Imidazoliumeinheiten bildet sich ein dreizähliger Ligand mit zwei weichen Carben- und einer harten Alkoholato-Donorfunktion.



Schema 55. Synthese der Ligandenvorstufe **78**.

Auch Dibenzimidazoliumsalze^[161] und Bis(benzimidazolin-2-yliden)-Liganden^[111] sind bekannt. Im Unterschied zu den Bis(imidazolin-2-ylidenen) wird bei der Synthese von Bis(benzimidazolin-2-ylidenen) meist die schnelle Bildung einer C-C-Doppelbindung beobachtet (siehe Abschnitt 2.3.4). Hahn et al. haben über die Synthese des 2,2'-Dimethylpropylen-verbrückten Dibenzotetraazafulvalens **28k** (Abbildung 2)^[111] berichtet. Danach wurden weitere Bis(benzimidazolin-2-ylidene) (Abbildung 4) durch Deprotonierung von verbrückten Dibenzimidazoliumsalzen^[162] oder durch reduktive Entschwefelung von Bis(benzimidazolin-2-thionen)^[163] hergestellt. Erwartungsgemäß bilden die C_3 - bis C_5 -verbrückten Derivate **28m–28o** Dibenzotetraazafulvalene, deren C-C-Doppelbindung in einer nichtplanaren Umgebung vorliegt.

Das dreizählige Tris(imidazolin-2-yliden) **79** (Schema 56) wurde erstmals von Rasika Dias und Jin beschrieben.^[164] Den Nachweis auf die Bildung eines Tricarbens lieferten NMR-spektroskopische Untersuchungen. Kurz darauf erschien der erste Bericht über die Synthese des anionischen tripodalen Tricarbens **80**,^[82c,165] das als Isomer der Tris(pyrazolyl)borate aufgefasst werden kann. Danach synthetisierten Meyer et al. die Tricarbene **81**^[166] und **82**.^[167] Dieser Arbeitsgruppe gelang

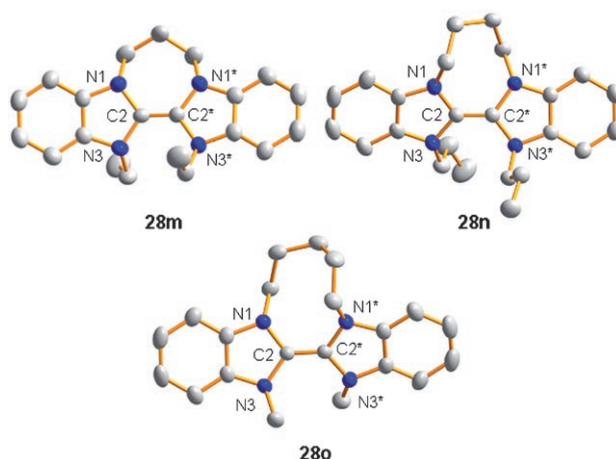
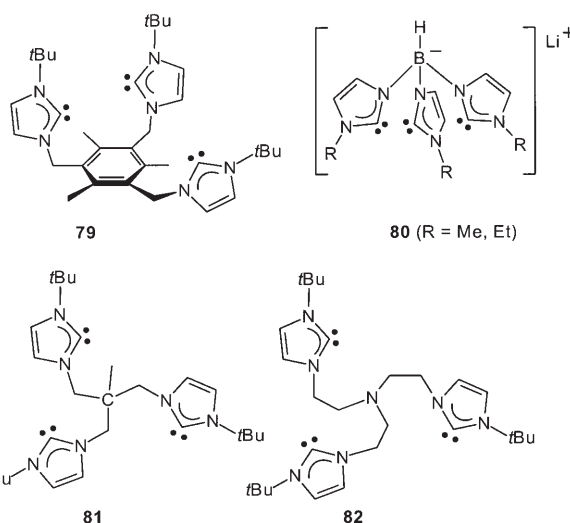


Abbildung 4. Molekülstrukturen der C_3 - bis C_5 -verbrückten Bis(benzimidazolin-2-ylidene) **28m–o**.



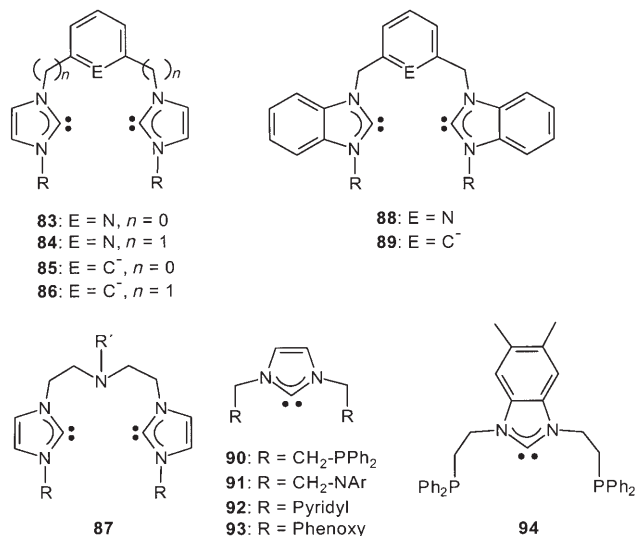
Schema 56. Tripodale Tricarbene.

auch die Aufklärung der Molekülstruktur von **79** durch Einkristall-Strukturanalyse.^[168] Die wichtigsten Aspekte der Synthese, Eigenschaften und Koordinationschemie tripodaler Tris(imidazolin-2-ylidene) wurden kürzlich von Hu und Meyer zusammengefasst.^[169]

Die Entwicklung von Pinzettenliganden mit Phosphan- oder Amin-Donorgruppen durch Milstein^[170a] und van Koten^[170b] et al. veranlasste weitere Arbeitsgruppen, dieses starre dreizählige Gerüst für Liganden mit NHC-Donorgruppen zu nutzen. Pyridin- (**83**),^[171] Lutidin- (**84**)^[172] und Phenylen-verbrückte (**85**)^[173], **86**^[172a,c,d] Bis(imidazolin-2-ylidene) sind genauso bekannt wie der Diethylenamin-verbrückte Ligand **87**.^[174] Allerdings wurden die freien Liganden häufig nicht isoliert, sondern aus den Diimidazoliumsalzen in situ erzeugt. Die Molekülstruktur eines Pinzettenliganden des Typs **83** (R = 2,6-Diisopropylphenyl) ist von Danopoulos et al. beschrieben worden.^[175] Kürzlich wurden auch die Lutidin- sowie die Phenylen-verbrückten Diazoliumsalze der Bis(benzimidazolin-2-ylidene) **88**^[176] und **89**^[177] und ihre Me-

tallkomplexe beschrieben, ohne dass die freien Carbenliganden isoliert wurden (Schema 57).

Pinzettenliganden mit einer NHC- und zwei weiteren Donorgruppen sind ebenfalls bekannt. Als zusätzliche Do-

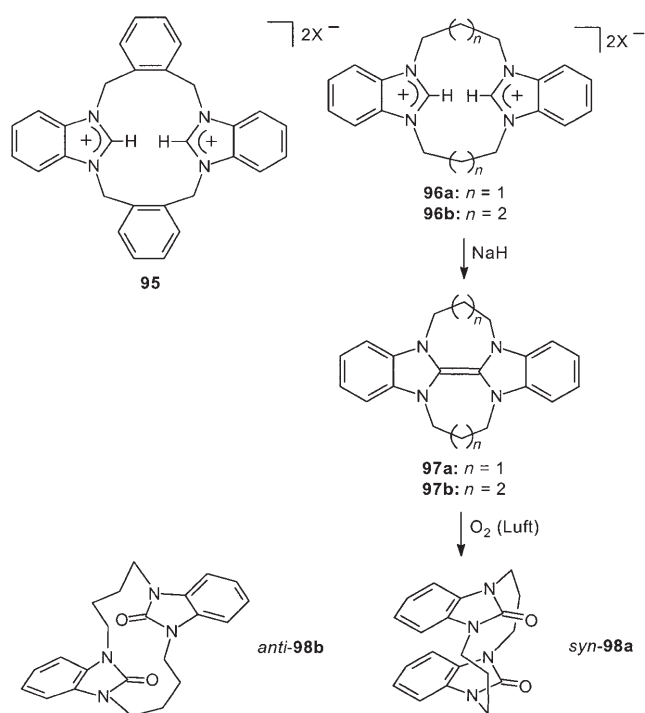


Schema 57. Pinzettenliganden mit NHC-Donorgruppen.

norgruppen können Phosphane,^[178] sekundäre Amine,^[156] Pyridyl-,^[179] oder Phenoxygruppen^[180] fungieren. Auch hier wurden die freien Liganden selten isoliert, sondern meist in situ hergestellt. Neben den instabilen Diallylderivaten (Schema 39) ist nur noch das zweifach phosphorsubstituierte Benzimidazolin-2-yliden **94** bekannt.^[181] NHC-Liganden mit chiralen N,N'-Donorgruppen werden nachfolgend gesondert vorgestellt. Eine detaillierte Übersicht zur umfangreichen Chemie der NHC-Pinzettenliganden ist von Pugh und Danopoulos verfasst worden.^[182] Katalytische Anwendungen für Komplexe mit Pinzettenliganden beschreiben Peris und Crabtree in einem Aufsatz.^[183]

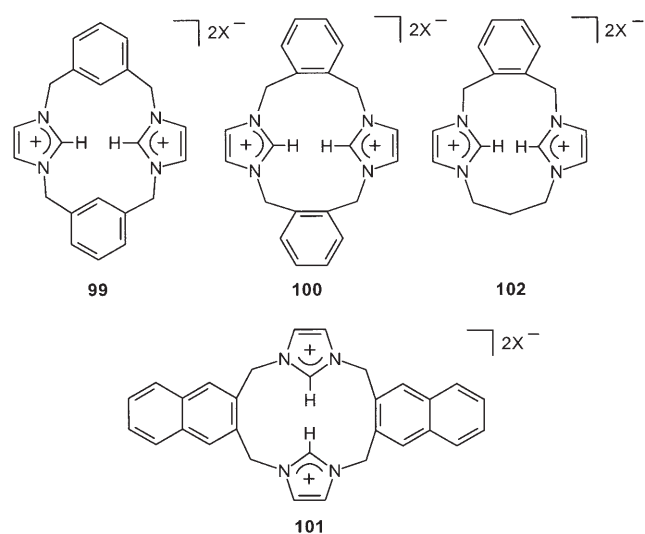
Als besonders interessant unter den mehrzähligen Carbenliganden erscheinen cyclische Polycarbene, die als Isomere von Porphyrinen („N-confused porphyrins“^[184]), Phthalocyaninen oder Kronenethern mit Kohlenstoff-Donorgruppen aufgefasst werden können. Voraussetzung für den Zugang zu derartigen Liganden ist die Synthese geeigneter cyclischer Polyazoliums Salze. Shi und Thummel synthetisierten die ersten derartigen Derivate **95** und **96** (Schema 58).^[185] Das Kation in **96a** lässt sich zweifach deprotonieren, und das so erhaltene Bis(benzimidazolin-2-yliden) reagiert, wie bereits bei den einfach verbrückten Derivaten beobachtet (Abbildung 4), sofort zum Dibenzotetraazafulvalen **97a**. Die Reaktion von **97a** mit Sauerstoff führt zum Diharnstoff *syn*-**98a**.^[185c] Bei Verlängerung der Alkylbrücken um eine Methylengruppe wird *anti*-**98b** isoliert (Schema 58).^[185c] Eine ähnliche Reaktivität bezüglich der Deprotonierung und Oxidation wurde für **95** beobachtet.

Die Molekülstrukturen von *syn*-**98a** und *anti*-**98b**^[185a,c] sowie die Strukturanalyse des Rhodium(I)-Komplexes mit dem von **97a** abgeleiteten Dicarbenliganden^[185b] zeigen, dass



Schema 58. Cyclische Dibenzimidazoliumsalze und ihre Reaktionen.

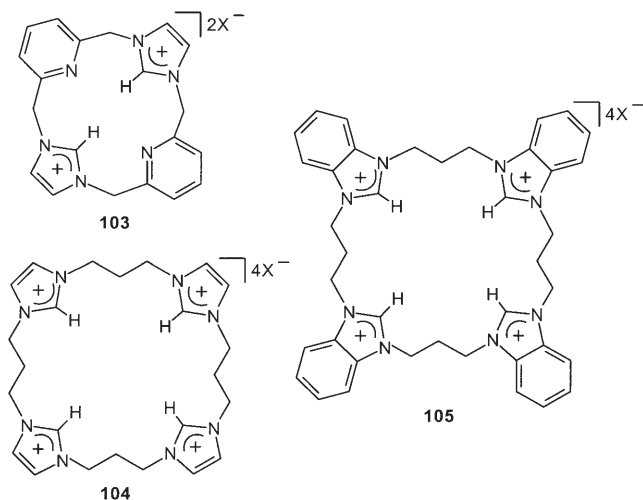
ausgehend von den Dibenzimidazoliumsalzen **95** und **96** keine makrocyclischen Carbenliganden erhalten werden können. Beispielsweise besetzen die Carben-Donorgruppen nach der Deprotonierung an C² *cis*-Positionen im planar-quadratischen Komplex, und das Metallzentrum wird nicht in der Mitte des Cyclus gebunden. Ein ähnliches Verhalten wird für die cyclischen Dicarbene beobachtet, die durch Deprotonierung von **99**,^[186,187] **100**,^[188] **101**^[189] und **102**^[190] erhalten werden (Schema 59). Die Liganden lassen sich zwar leicht durch Deprotonierung in situ freisetzen, sie bilden aber keine ma-



Schema 59. Cyclische Diimidazoliumsalze.

makrocyclischen Komplexe mit coplanar ausgerichteten Carben-Donorgruppen.

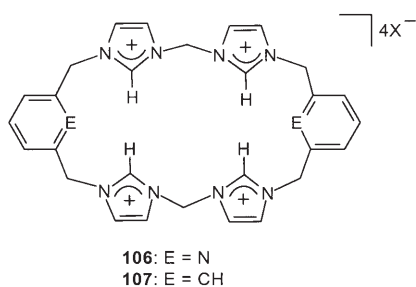
Der vierzählige Dicarben-Makrocyclus, der nach Deprotonierung der Imidazoliumgruppen in **103** (Schema 60)



Schema 60. Makrocyclische Di- und Tetraazoliumsalze.

ein Metallatom in zentraler Position binden kann, wurde von Baker et al. beschrieben.^[191] Im Rahmen der Entwicklung von Anionenrezeptoren wurden cyclische Tetraimidazolium-^[192] und Tetrabenzimidazoliumsalze^[185a, 192] wie **104** und **105** synthetisiert. Die Azoliumsalze **103–105** sind prinzipiell als Vorstufen für Komplexe mit makrocyclischen Dicarben- oder Tetracarben-Liganden geeignet. Für die flexibel verbrückten Derivate **104** und **105** stellt sich allerdings die Frage nach der Ausrichtung der Donorgruppen im Komplex (siehe Schema 110).

Das Tetraimidazoliumsalz **106** mit zwei zusätzlichen Pyridylgruppen wurde kürzlich beschrieben (Schema 61).^[193]



Schema 61. Makrocyclische Tetraimidazoliumsalze.

Eine Strukturanalyse zeigt, dass die C²-H-Bindungen der Imidazoliumringe auf die Mitte des Makrocyclus ausgerichtet sind (Abbildung 5, links).^[193] Dabei bilden sich N–H...X-Wasserstoffbrücken zu den Halogenidionen, die im Inneren des Makrocyclus lokalisiert sind und wahrscheinlich als anionische Template bei seiner Bildung fungieren. Nach der vierfachen Deprotonierung entsteht ein Tetracarbenligand

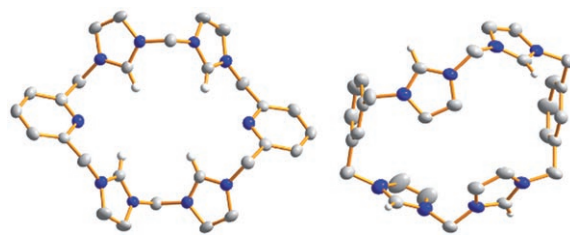


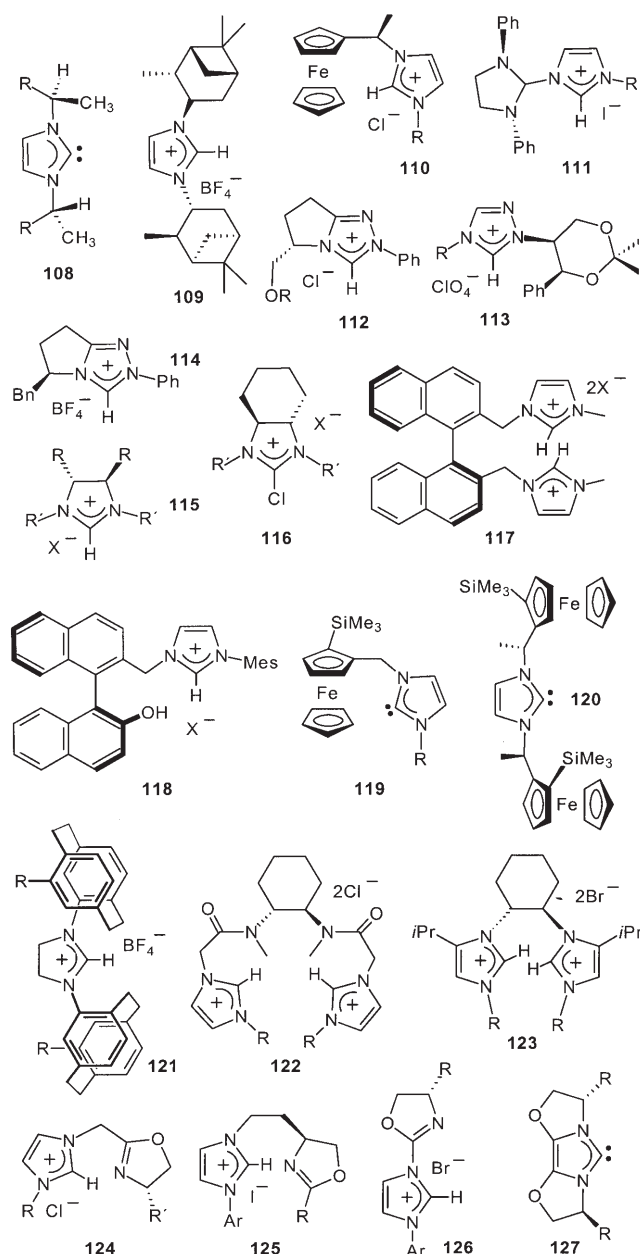
Abbildung 5. Molekülstrukturen der Tetraimidazoliumionen aus **106** (links) und **107** (rechts).

mit sechs Donorgruppen, die so angeordnet sind, dass zwei endocyclische Pinzetteneinheiten vorliegen (vergleiche **84**, Schema 57). Die Koordinationschemie von **106** wird in Abschnitt 3 diskutiert.

Hahn und Mitarbeiter haben das makrocyclische Tetraimidazoliumsalz **107** synthetisiert.^[194] Die Strukturanalyse (Abbildung 5, rechts) zeigt eine andere Konformation als in **106**. Im Tetraimidazoliumsalz **107** sind die potenziellen Donorgruppen nicht auf die Mitte des Makrocyclus gerichtet. Nach der Deprotonierung der Imidazoliumgruppen kann sich aber, wie bereits für **106** beobachtet, unter Metallierung der Phenylengruppen ein zweikerniger Komplex mit zwei endocyclischen C^{Carben}–C^{Phenyl}–C^{Carben}-Pinzetteneinheiten bilden.

Substituierte heterocyclische Carbene bilden eine wichtige Gruppe von chiralen Liganden. Komplexe dieser Liganden haben sich in der asymmetrischen Katalyse bewährt. Während die Chiralität der Carbenliganden von großer Bedeutung für den Verlauf der asymmetrischen Katalyse ist, spielt sie meist nur eine untergeordnete Rolle für die Stabilität des Carbenliganden und seine Bindung an ein Metallzentrum. Prinzipiell verhalten sich Carbenliganden mit chiralen Gruppen wie die analogen achiralen Imidazolin-2-ylidene **17**, Imidazolidin-2-ylidene **23**, Triazolin-5-ylidene **26** und Benzimidazolin-2-ylidene **28**. Für Aspekte der asymmetrischen Katalyse verweisen wir auf die Übersicht von Gade et al.^[42, 195] den älteren Aufsatz von Herrmann^[33a] und weitere zusammenfassende Darstellungen.^[196] Im Folgenden werden nur ausgewählte Beispiele für chirale NHC-Liganden vorgestellt.

Folgt man der Einteilung von Gade,^[42] lassen sich die chiralen N-heterocyclischen Carbene (Schema 62) in sechs Gruppen einteilen. Carbene wie **108**, die ein Chiralitätszentrum an den N-Substituenten aufweisen, wurden erstmals von Herrmann et al. gemäß der in Schema 15 gezeigten Methode hergestellt und waren die ersten chiralen NHC-Liganden überhaupt.^[197] Weitere Imidazoliumsalze mit chiralen N,N'-Substituenten wie **109**,^[198] **110**^[199] und **111**^[200] wurden nachfolgend synthetisiert. Die Triazoliumsalze **112**,^[201] **113**^[202] und **114**^[203] mit chiralen N-Substituenten sind ebenfalls bekannt. Die zweite Gruppe chiraler Carbene/Azoliumsalze enthält ein Chiralitätselement im N-Heterocyclus. Diese Carbene/Imidazolidiniumsalze leiten sich vom Grundkörper **115** ab und tragen Substituenten an C⁴ und C⁵ des Heterocyclus.^[204] Die Substituenten R' an den Stickstoffatomen können ebenfalls ein chirales Kohlenstoffzentrum enthalten. Zu dieser Gruppe gehört auch das von Fürstner et al. vorgestellte Derivat **116** mit einem *trans*-1,2-Diaminocyclohexan-Gerüst.^[205]



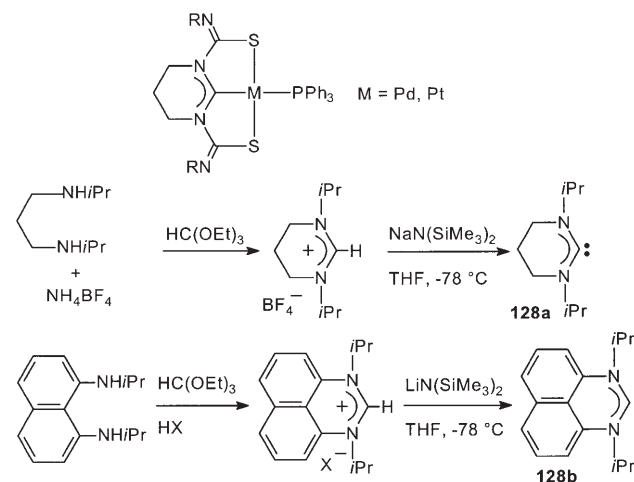
Schema 62. Chirale Azoliumsals und NHC-Liganden.

Weitere heterocyclische Carbene mit chiral modifiziertem Heterocyclus finden sich in den Schemata 23 und 24. Der Einsatz der 1,1'-Binaphthyl-Gruppe zur Verbrückung von zwei Carben-Donorgruppen führt zu axial-chiralen Liganden. Das Diimidazoliumsalz **117**^[206] sowie das analoge Benzimidazolium-Derivat^[207] gehören zu diesen Ligandenvorstufen, genauso wie das hydroxysubstituierte Imidazolium-Derivat **118**.^[208] Die vierte Gruppe chiraler N-heterocyclischer Carbene/Imidazoliumsals bilden planar-chirale Derivate, deren ersten Vertreter Bolm et al. mit **119** präparierten.^[209] Kurz darauf beschrieben Togni et al. das C₂-symmetrische Ferrocenylcarben **120**.^[210] Ähnliche Verbindungen^[211] oder Derivate mit Phosphansubstituenten^[211,212] an der Ferrocenyleinheit sind ebenfalls bekannt. NHC-Liganden mit N-Paracyclophan-Substituenten (**121**) wurden 2003 erstmals beschrie-

ben.^[213] Es war wiederum die Arbeitsgruppe von Bolm, die 2004 ein N-Paracyclophan-N'-Phosphan-substituiertes planar-chirales Imidazoliumsals synthetisierte.^[214] Enantiomerenreines *trans*-1,2-Diaminocyclohexan hat sich als Baustein für chirale Liganden bewährt. Burgess et al. präparierten das erste Diimidazoliumsals **122** mit diesem Rückgrat.^[215] Douthwaite et al. nutzen diesen chiralen Baustein zur Synthese eines zweizähligen Liganden mit einer Imidazolidin- und einer Iminfunktion^[216] und synthetisierten dann die chirale Diimidazolium-Ligandenvorstufe **123**.^[217] Die letzte Gruppe chiraler NHC-Liganden/Ligandenvorstufen enthält zusätzlich Oxazolineinheiten. Der erste Ligand dieses Typs **124** wurde 1998 von Herrmann et al. beschrieben.^[218] Durch Modifizierung des Ligandengerüsts und Anknüpfen der Oxazolineinheit über C⁴ dieses Rings erhielten Burgess et al. das Imidazoliumsals **125**.^[219] Gade et al. berichteten über die Synthese von **126**, in dem die beiden Heterocyclen direkt miteinander verbunden sind.^[195,220] Einzählige Carbene wie **127** mit zwei Oxazolinringen wurden von Glorius et al. synthetisiert,^[221] während Bolm et al. einen gemischten Oxazolin-(Imidazolidin-2-yliden)-Liganden präsentierten, in dem die Donorgruppen über eine chirale Paracyclophan-Einheit verbunden sind.^[222] Über ein planar-chirales Imidazoliumsals, in dem eine Oxazolin- und eine Imidazolium-Einheit an einen Ring von Ferrocen gebunden sind, wurde ebenfalls berichtet.^[223] Die Synthese und Koordinationschemie von Oxazolin-substituierten NHC-Liganden wurde von Gade et al. kürzlich zusammengefasst.^[195]

2.4. N-heterocyclische Sechs- oder Siebenringcarbene

Komplexe mit cyclischen Diaminocarbonen, die einen sechsgliedrigen Heterocyclus aufweisen, sind bereits seit 1996 bekannt (Schema 63).^[224] Das erste freie Sechsring-Diaminocarbon **128a** wurde von Alder et al. gemäß Schema 63 hergestellt.^[83a] Richeson et al. beschrieben ein ähnliches Sechsringcarben **128b**,^[225] das sich vom Diaminonaphthalin ableitet. Die Sechsringcarbene **128a** und **128b** dimerisieren unter Normalbedingungen nicht zu Entetraaminen. Aller-



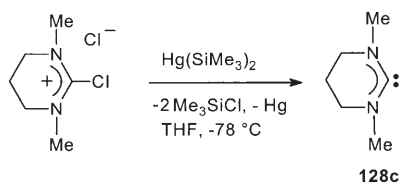
Schema 63. N-heterocyclische Sechsringcarbene.

dings wurde für N,N'-Diaryl-derivate und unsymmetrisch N,N'-substituierte Derivate von **128b** kürzlich die Bildung von *syn*- und *anti*-Entetraaminen beschrieben.^[225b] Die Resonanzen für C² werden im ¹³C-NMR-Spektrum, wie für gesättigte N-heterocyclische Carbene erwartet, stark tieffeldverschoben bei $\delta = 236$ (**128a**)^[83a] und 241.7 ppm (**128b**)^[225] beobachtet. Sie liegen damit im gleichen Bereich wie die Signale für C² der Imidazolidin-2-ylidene **23** (Schema 31).

Die Strukturanalysen (von **128a** wurde nur die Molekülstruktur des Kaliumaddukts bestimmt) zeigen die für N-heterocyclische Carbene typischen, kurzen endocyclischen (1.359(6) Å für **128b**) und längeren exocyclischen C-N-Bindungen (1.414(6) Å für **128b**). Sechsringcarbene des Typs **128** weisen gegenüber ihren fünfgliedrigen Analoga aufgeweitete Winkel N¹-C²-N³ von 116.3(2)° (Kaliumaddukt von **128a**) und 115.3° (**128b**) auf.

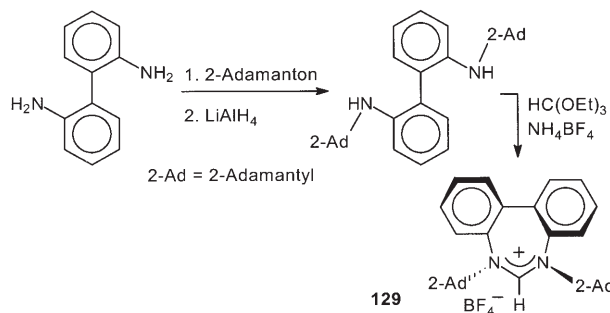
Die in Schema 63 gezeigte Synthesemethode für **128a** eröffnet auch einen Zugang zu chiralen Sechsringcarbenen oder deren Formamidinium-Vorstufen, wenn ein chirales 1,3-Diaminopropan-Derivat eingesetzt wird.^[226] Eine alternative Methode zum Aufbau cyclischer sechs- und siebengliedriger Formamidiniumionen beschreiben Bertrand et al.^[227] Dazu wird das Lithiumsalz von Dimesitylformamidin mit Dielektrophilen wie 1,3-Dibrompropan oder α,α' -Dibrom-*o*-xylol umgesetzt, wobei sich im Vergleich zur klassischen Methode^[228] in guter Ausbeute die cyclischen sechs- und siebengliedriger Formamidiniumsalze bilden.

Gesättigte Sechsringcarbene und acyclische Diaminocarbone wie **37** (Schema 43) sind stärkere Basen als Fünfringcarbene wie **17** und **23**. Sechsring-Formamidiniumionen werden schneller von Nucleophilen angegriffen als die Imidazolium- und Imidazolidiniumionen. Um einen solchen nucleophilen Angriff zu verhindern, müssen daher zur Freisetzung der Carbene des Typs **128** sperrige Basen eingesetzt werden (Schema 63). Wird zur Deprotonierung der Formamidinium-Vorstufe von **128b** dagegen das weniger sperrige NaOtBu verwendet, dann bildet sich nicht das N-heterocyclische Carben, sondern es kommt zur Addition des OtBu-Anions an C². Weiterhin kommt es häufig, wie bei der Synthese von **128a** beobachtet, zur Bildung von Alkalimetall-Addukten der freien Carbene. Bertrand et al. haben daher eine alternative Synthesemethode für metallfreie Diaminocarbone entwickelt, die sich auch gut für cyclische Diamino-Sechsringcarbene des Typs **128** eignet.^[229] Dazu wird 2-Chlor-1,3-dimethyltetrahydropyrimidin-chlorid mit Bis(trimethylsilyl)quecksilber^[230] unter Bildung von **128c** dehalogeniert (Schema 64). Das N-heterocyclische Carben **128c** zeigt trotz der kleinen N-Methylsubstituenten keine Tendenz zur Dimerisierung.



Schema 64. Synthese eines NHCs durch Dehalogenierung mit $\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2$.

Die Heterocyclen der bisher vorgestellten Carbene mit drei bis sechs Ringatomen sind fast immer annähernd planar. Durch Kondensation von 2,2'-Diaminobiphenyl mit 2-Adamanton, gefolgt von der Reduktion des so erhaltenen Imins und Cyclisierung mit Triethylorthoformiat, wurde das nichtplanare, cyclische C₂-symmetrische Amidiniumsalz **129** erhalten (Schema 65).^[231] **129** lässt sich in situ deprotonieren, um Metallkomplexe zu synthetisieren,^[231] das freie Carben konnte bisher aber noch nicht isoliert werden.



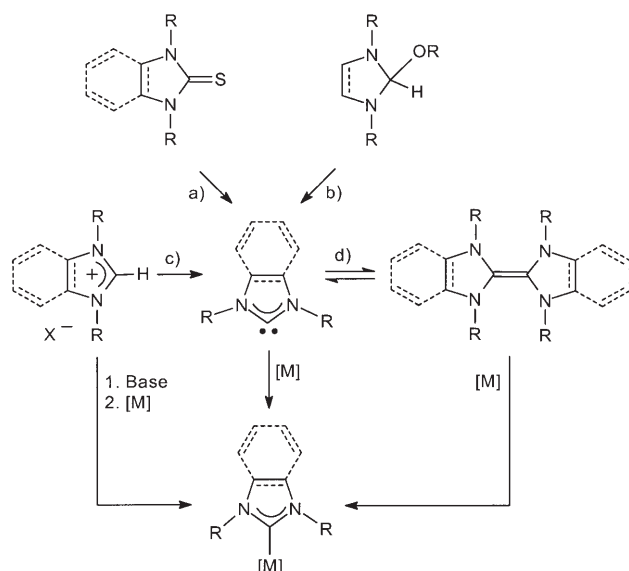
Schema 65. Synthese des Amidiniumsalzes **129**.

3. Synthese und Reaktivität von Komplexen mit heterocyclischen Carbenliganden

Die Zahl der Komplexe mit heterocyclischen Carbenliganden hat in den letzten Jahren rapide zugenommen. Neben Komplexen aller Übergangsmetalle^[31,33,34] und den Addukten zahlreicher Hauptgruppenelemente^[41] sind Carbenkomplexe der Lanthanoide,^[232] des Urans^[233] sowie des radioaktiven Technetium-Isotops ⁹⁹Tc bekannt.^[234] Zahlreiche dieser Komplexe haben Anwendung in katalytischen Verfahren^[33,34] wie der C-C-Kreuzkupplung^[35] oder der Olefinmetathese^[36,37] gefunden. Neuere Arbeiten beschreiben Komplexe mit N-heterocyclischen Carbene, die am Stickstoffatom ein Zuckermolekül^[235] oder einen dendritischen Substituenten^[236] tragen. Komplexe mit Carbenliganden, die sich vom Koffein ableiten,^[237] sind ebenso bekannt wie potenziell sechskernige Komplexe ausgehend von Hexaimidazoliumsalzen.^[238]

Die große Mehrheit der Komplexe mit heterocyclischen Carbenliganden wird durch Ligandensubstitution am Metallzentrum erhalten. Für die Anwendung dieser Synthesemethode ist es erforderlich, dass das Carben als stabile Spezies oder zumindest als reaktives Intermediat verfügbar ist. Dies ist ein Grund für die Dominanz der häufig stabilen N-heterocyclischen Fünfringcarbene in der metallorganischen NHC-Koordinationschemie, obwohl mittlerweile auch stabile P-heterocyclische Fünfringcarbene, cyclische Alkyl-(amino)carbene, Thiazolin-2-ylidene sowie Diaminocarbone mit kleineren oder größeren Heterocyclen bekannt sind (siehe Abschnitt 2). Die beiden wichtigsten Synthesemethoden für Komplexe mit cyclischen Carbenliganden sind in Schema 66 am Beispiel der Diamino-Fünfringcarbene dargestellt.

Als einfachste Synthesemethode für NHC-Komplexe erweist sich die Reaktion des freien Carbens mit einem geeig-



Scheme 66. Klassische Synthesemethoden für NHC-Komplexe.

neten Metallkomplex. Die Präparation der luftempfindlichen Carbene gemäß Schema 66 a–d ist in Abschnitt 2 beschrieben worden. Allerdings konnte man schon vor der Isolierung freier N-heterocyclischer Diaminocarbene die Metallkomplexe derartiger Liganden. Wanzlick und Öfele demonstrierten bereits 1968, dass NHC-Komplexe durch Deprotonierung von Azoliumsalzen in der Gegenwart geeigneter Metallkomplexe erhalten werden können, ohne das freie Carben zu isolieren. Während Wanzlick und Schönherr ein Imidazoliumsalz mit Quecksilber(II)-acetat unter Bildung des Carbenkomplexes und Essigsäure umsetzten,^[27] erhielt Öfele durch Erhitzen von Dimethylimidazoliumhydridopentacarbonylchromat(–II) unter Freisetzung von molekularem Wasserstoff den entsprechenden Carbenkomplex (Schema 7).^[28] In beiden Fällen fungiert ein Ligand des Metalls (Acetat bzw. Hydrid) als Base für die Deprotonierung des Imidazoliumions. Diese Methode lässt sich auf weitere Metallkomplexe mit basischen Anionen wie $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ^[161,239] und $[(\text{cod})\text{Ir}(\mu\text{-OR})_2\text{Ir}(\text{cod})]$ ^[94c,240] übertragen oder durch den Zusatz einer Base wie NaOAc, NaH, KOtBu oder MHMDS ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) modifizieren. Durch In-situ-Deprotonierung von Azoliumsalzen wurden hunderte von NHC-Komplexen synthetisiert, einschließlich der Komplexe mit drei-,^[48,49] vier-,^[241] sechs-^[83a] oder siebengliedrigem Carbenring sowie mit Thiazolin-2-yliden-^[242] und Benzothiazolin-2-yliden-Liganden.^[123,243]

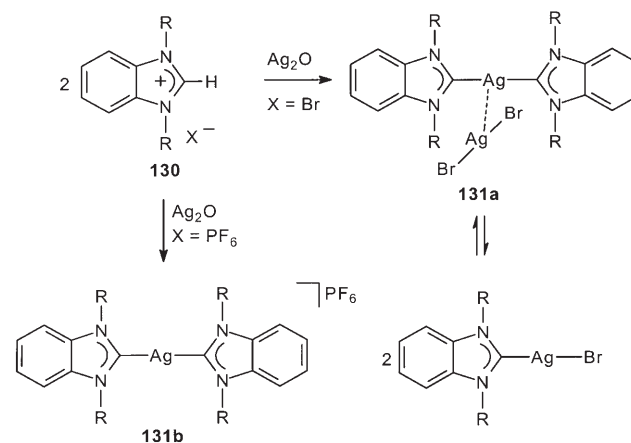
Eine ebenfalls generell anwendbare Alternative für die Synthese von Komplexen mit Heterocarbenliganden wurde von Lappert et al. entwickelt. Diese Arbeitsgruppe zeigte, dass elektronenreiche Entetraamine in Gegenwart koordinativ ungesättigter, elektrophiler Metallkomplexe formal in ihre Carbenmonomere zerfallen und Carbenkomplexe bilden (Schema 66).^[29,244] Als Elektrophil zur Spaltung des Tetramethyldibenzotetraazafulvalens **28b**=**28b** (Abbildung 2) genügt bereits das ungefüllte p-Orbital eines cyclischen Diaminostannylens.^[245a] Andere Dibenzotetraazafulvalene wurden durch $[(\text{RhCl}(\text{cod}))_2]$,^[246] PdI_2 ^[163,247] oder

$[\text{Mo}(\text{nor})(\text{CO})_4]$ ^[111] ($\text{nor} = \text{Norbornadien}$) unter Bildung der Benzimidazolin-2-yliden-Komplexe gespalten.

Die Synthese von NHC-Komplexen gemäß Schema 66 und ihre Eigenschaften sind in den letzten Jahren in mehreren Aufsätzen diskutiert worden.^[31–34] Nachfolgend werden daher nur ausgewählte neuere Synthesemethoden vorgestellt.

3.1. Carbentransfer mit Silber-NHC-Komplexen

Ein Verfahren zur In-situ-Deprotonierung von Azoliumsalzen unter Bildung von NHC-Komplexen verdient besondere Beachtung. Während Arduengo et al.^[248] und Bertrand et al.^[92a,b] Silber-NHC-Komplexe durch die in Schema 66 beschriebenen Methoden erhalten hatten, berichteten Lin et al. 1998 über die Reaktion des *N,N'*-Diethylbenzimidazolium-Salzes **130** mit der milden Base Ag_2O (Schema 67).^[249] In Abhängigkeit vom Gegenion des Benzimidazoliumsalzes wurden so die Komplexe **131a** oder **131b** erhalten.



Scheme 67. Synthese von Silber-NHC-Komplexen mit der Ag_2O -Methode.

Der NMR-spektroskopisch nachgewiesene Zerfall des Komplexes **131a** in zwei einkernige Silber-NHC-Komplexe deutete bereits auf die Labilität der Ag-C^2 -Bindung hin. Tatsächlich eignen sich Silber-NHC-Komplexe hervorragend für den Transfer des NHC-Liganden auf andere Metallzentren. Mittlerweile wurde eine Reihe von Silber-NHC-Komplexen durch Reaktion von Azoliumsalzen mit Ag_2O in Dichlormethan bei Raumtemperatur synthetisiert. Als Produkte fallen in Abhängigkeit von den *N,N'*-Substituenten salzartige Verbindungen $[\text{NHC-Ag-NHC}][\text{AgX}_2]$ (analog zu **131a**) oder Neutralkomplexe der Form $[\text{NHC-Ag-X}]$ oder $[\text{NHC-Ag}(\mu\text{-X})_2\text{Ag-NHC}]$ an. Der Transfer der NHC-Liganden von Silber-NHC-Komplexen auf verschiedene Übergangsmetalle ist beschrieben worden. Die Ag_2O -Methode bietet einige beachtliche Vorteile. Die Bildung des Silber-NHC-Komplexes kann an der Luft in nicht speziell gereinigten Lösungsmitteln ohne zusätzliche Base erfolgen. Das Azoliumsalz wird in der Regel an C^2 deprotoniert, und weitere azide Protonen im Azoliumsalz reagieren normalerweise nicht. Trotz einiger Berichte über erfolglose Carbentransfers^[87] ist die Synthese

von Silber-NHC-Komplexen nach der Ag_2O -Methode mit anschließendem Transfer des Carbenliganden auf weitere Übergangsmetalle mittlerweile zu einer Routineprozedur geworden, die auch ansonsten nicht oder nur schwer zugängliche Carbenkomplexe liefert.

Alternative Methoden, wie der Carbentransfer von einem Triethylboran-Carben-Addukt^[250] oder von Komplexen des Typs $[\text{M}(\text{NHC})(\text{CO})_3]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$),^[251] haben bei Weitem noch nicht die generelle Anwendbarkeit der Ag_2O -Methode erreicht. Auch beim Transfer von *N,N'*-Diallylimidazolidin-2-yliden-Carbenliganden von Palladium auf Rhodium^[252a] oder von Pyrazolin-3-ylidenen von Chrom auf weitere Übergangsmetalle^[252b] handelt es sich eher um exotische Beispiele. Die vielfältige Strukturchemie und die Eigenschaften von Silber-NHC-Komplexen sind von Garrison und Youngs zusammengefasst worden.^[253] Lin und Vasam haben die Vorteile und Anwendungen der Ag_2O -Methode kürzlich ebenfalls detailliert beschrieben.^[254] Weiterhin haben Youngs et al. umfassend über die Anwendung von Silber-NHC-Komplexen als Antibiotika berichtet.^[255]

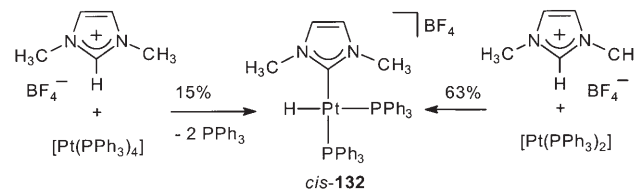
3.2. Synthese von NHC-Komplexen durch oxidative Addition der $\text{C}^2\text{-X}$ -Bindung und reduktive Eliminierung

Schon vor über 30 Jahren berichteten Roper et al. über die oxidative Addition der 2-Chlorderivate von 5-Methylthiazol, Benzothiazol und Benzoxazol sowie des *N*-Methyl-2-chlor-5-methylthiazolium-Ions an d^8 - oder d^{10} -Komplexen von Iridium, Palladium, Platin und Nickel.^[256] Diese Synthesemethode für NHC-Komplexe der späten Übergangsmetalle fand lange Zeit wenig Beachtung. Erst 2001 demonstrierten Cavell und Yates experimentell und mit DFT-Rechnungen, dass die oxidative Addition der $\text{C}^2\text{-X}$ -Bindung von Imidazoliumionen an elektronenreiche d^{10} -Metalle energetisch möglich ist.^[257] Die Ergebnisse der DFT-Rechnungen zeigten,

1. dass die oxidative Addition des 1,2,3-Trimethylimidazolium-Ions ($\text{X} = \text{CH}_3$) an $[\text{H}_3\text{P-M-PH}_3]$ für $\text{M} = \text{Pt}^0$ und Ni^0 exotherm verläuft, während sie für $\text{M} = \text{Pd}^0$ ein geringfügig endothermer Prozess ist ($3.7 \text{ kcal mol}^{-1}$). Die Aktivierungsenthalpie weist für Ni^0 den niedrigsten Wert auf ($7.1 \text{ kcal mol}^{-1}$).
2. dass *cis*-koordinierte basische Chelatliganden an Pd^0 die Aktivierungsbarriere für die Addition von Imidazoliumionen ($\text{X} = \text{CH}_3, \text{H}, \text{Halogen}$) im Vergleich zu einzähligen Phosphanen senken und die oxidative Addition exothermer machen.
3. dass die oxidative Addition an Pd^0 in der Reihenfolge $\text{X} = \text{Alkyl} < \text{H} < \text{Halogen}$ zunehmend exotherm verläuft und die Aktivierungsbarriere in dieser Reihenfolge abnimmt.

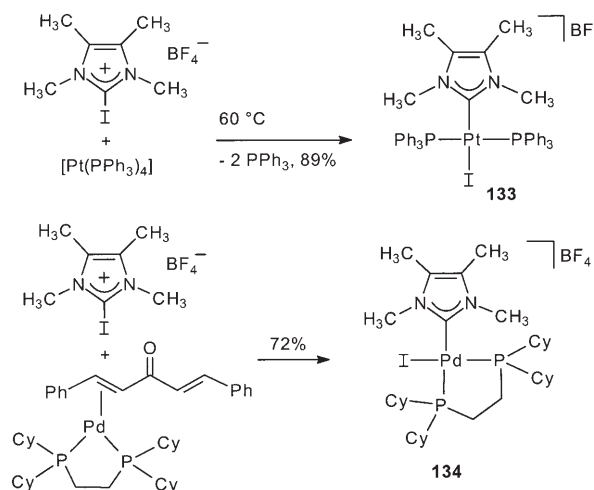
Experimentell wurden diese Voraussagen anhand der oxidativen Addition von $\text{C}^2\text{-H}$ - und $\text{C}^2\text{-I}$ -Bindungen an Pt^0 -Komplexe überprüft, während die oxidative Addition des 1,2,3-Trimethylimidazolium-Ions nicht beobachtet wurde. Die Reaktion des 1,3-Dimethylimidazolium-Ions mit $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ führte in geringer Ausbeute zum *cis*-Hydridokomplex **132** (15 %, Schema 68). Auch bei höheren Temperaturen wurde kein höherer Umsatz, sondern nur die Isomerisierung

zum *trans*-Derivat gefunden. Aufgrund dieser Beobachtung wurde ein Gleichgewicht zwischen den Produkten der oxidativen Addition und der reduktiven Eliminierung postuliert. Durch Einsatz des koordinativ ungesättigten 14-Valenzelektronen-Komplexes $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ wird der Hydridokomplex **132** in 63 % Ausbeute erhalten (Schema 68).



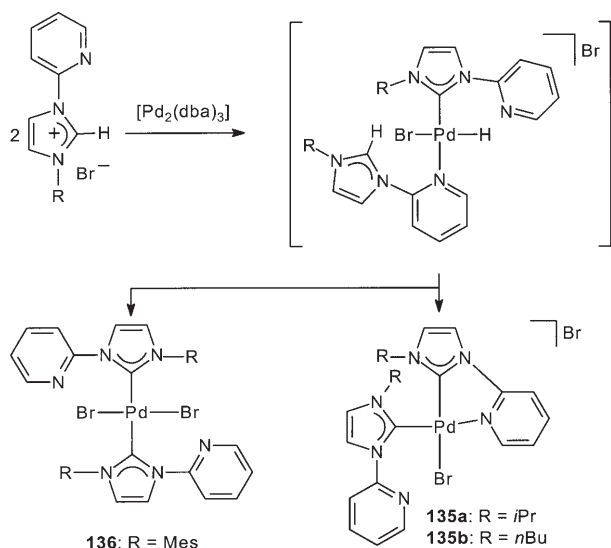
Schema 68. Oxidative Addition der $\text{C}^2\text{-H}$ -Bindung von Imidazoliumionen an Pt^0 .

Wie nach den DFT-Rechnungen erwartet, verläuft die oxidative Addition von $\text{C}^2\text{-Halogen}$ -Bindungen an Pt^0 und Pd^0 problemlos. Das 2-Iodtetramethylimidazolium-Ion kann in guter Ausbeute sowohl an Pt^0 zu **133** wie auch an Pd^0 zu **134** addieren (Schema 69).^[257]



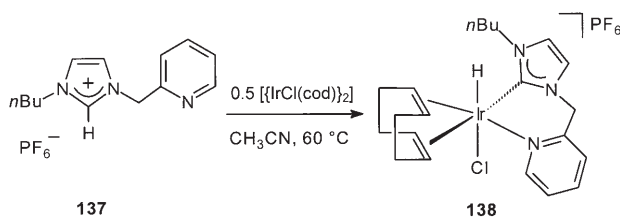
Schema 69. Oxidative Addition der $\text{C}^2\text{-I}$ -Bindung an Pt^0 und Pd^0 .

Crabtree und Faller versuchten, den Chelateffekt von *N*-(2-Pyridyl)imidazoliumionen zur Synthese von Palladiumhydridokomplexen durch oxidative Addition an Pd^0 zu nutzen.^[258] Sie erhielten allerdings nur die Dicarbenkomplexe (Schema 70). Die Bildung der kationischen *cis*-Dicarbenkomplexe **135** oder des neutralen *trans*-Dicarbenkomplexes **136** ist auf den *N'*-Substituenten zurückzuführen. Der als Primärprodukt der oxidativen Addition postulierte Monocarben-Hydridokomplex konnte nicht isoliert werden. Die Koordination der Pyridylgruppe ist entscheidend für den Ablauf der oxidativen Addition, da für Imidazoliumsalze ohne eine weitere Donorgruppe keine Reaktion beobachtet wurde.



Schema 70. Oxidative Addition von *N*-(2-Pyridyl)imidazolium-Ionen an Pd^0 . dba = Dibenzylidenacetone.

Mehr Erfolg hatten Peris et al. mit der oxidativen Addition von *N*-(2-Pyridylmethyl)imidazolium-Salzen an Ir^I . Bei der Reaktion von *N*-(*n*-Butyl)-*N'*-(2-pyridylmethyl)imidazolium-hexafluorophosphat (**137**) mit $[\text{IrCl}(\text{cod})_2]$ in Acetonitril bei 60 °C wird innerhalb von 2 h der Chelatkomplex **138** in 70 % Ausbeute erhalten (Schema 71).^[259] Wahrscheinlich

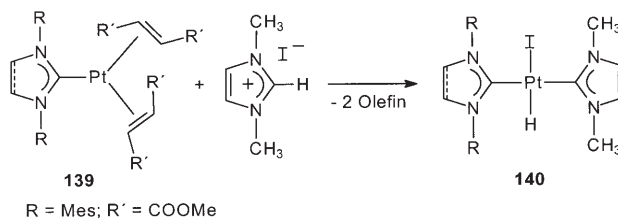


Schema 71. Oxidative Addition des *N*-*n*-Butyl-*N'*-(2-pyridylmethyl)imidazolium-Ions an Ir^I .

kommt es auch hier zunächst zur Koordination des Stickstoffdonors, wodurch die $\text{C}^2\text{-H}$ -Bindung des Imidazoliums in die Nähe des Metallzentrums gebracht wird. Mit Rh^I wird unter denselben Bedingungen keine Reaktion beobachtet.

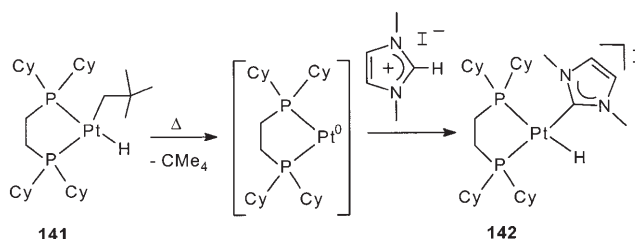
Cavell und Elsevier nutzten NHC-Komplexe des Typs **139** für die oxidative Addition eines weiteren Imidazoliumsalzes. Monocarbenkomplexe von Pt^0 mit gesättigten oder ungesättigten NHC-Liganden aktivieren bereits bei Raumtemperatur die $\text{C}^2\text{-H}$ -Bindung von Imidazoliumsalzen, und es entsteht der thermisch stabile Hydridoplatinkomplex **140** mit zwei *trans*-ständigen NHC-Liganden (Schema 72).^[260] Wahrscheinlich erleichtern die guten σ -Donoreigenschaften des ersten Carbenliganden die oxidative Addition des Imidazoliums.

Besonders elektronenreiche Platinkomplexe werden mit Phosphanliganden erhalten. Die reduktive Eliminierung von Neopentan aus **141**^[261] ergibt ein hoch reaktives Pt^0 -Intermediat, das bei 80 °C Dimethylimidazoliumiodid unter Bil-



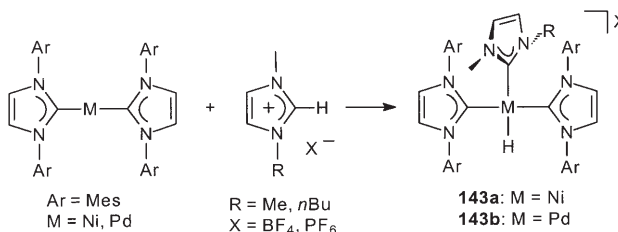
Schema 72. Oxidative Addition eines Imidazoliumsalzes an den $\text{Ptin}(0)$ -Monocarbenkomplex **139**.

dung des Hydridokomplexes **142** oxidativ addiert (Schema 73).^[260] Allerdings lassen sich mit dieser Methode nur Imidazoliumsalze mit kleinen N,N' -Substituenten aktivieren, da die Cyclohexylgruppen an den Phosphoratomen die Addition sperriger Imidazoliumionen verhindern.



Schema 73. Oxidative Addition an einen $\text{Ptin}(0)$ -Diphosphankomplex.

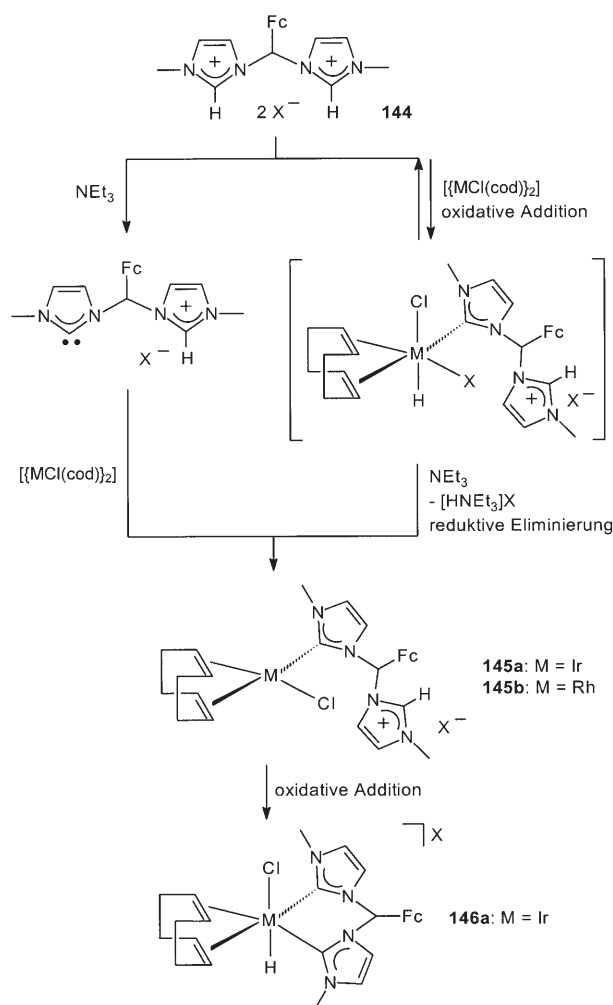
Cavell et al. präparierten die Tris(NHC)hydridokomplexe **143a** und **143b** von Nickel(II) bzw. Palladium(II) durch oxidative Addition (Schema 74)^[262] von Dialkylimidazolium-



Schema 74. Oxidative Addition von Dialkylimidazolium-Ionen an Nickel(0)- und Palladium(0)-Dicarbenkomplexe.

ionen an die in situ erzeugten elektronenreichen und koordinativ ungesättigten Komplexe $[\text{M}^0(\text{NHC})_2]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}$).^[263] Die oxidative Addition an Nickel erfolgt bereits bei Raumtemperatur, während sich der Palladiumkomplex **143b** erst bei 55 °C bildet. Die Tris(NHC)hydridokomplexe sind erstaunlich stabil. Für **143a** wurde auch nach 16 h in siedendem THF keine wesentliche Zersetzung festgestellt. Diese hohe Stabilität beruht auf der elektronischen Situation am Metallzentrum sowie dessen sterischer Abschirmung durch die drei Carbenliganden. So wird die Orbitalüberlappung zwischen dem Hydridoliganden und den Carben-Kohlenstoffatomen – und damit die reduktive Eliminierung eines Imidazoliums – effektiv verhindert.

Peris und Mitarbeiter untersuchten die oxidative Addition von verbrückten Diimidazoliumsalzen an $[\{\text{RhCl}(\text{cod})\}_2]$ und $[\{\text{IrCl}(\text{cod})\}_2]$ in Gegenwart der Base Triethylamin (Schema 75).^[264] Mit dem Fc-CH-verbrückten Diimidazoliumsalz **144** (Fc = Ferrocenyl) wurde der planar-quadratische



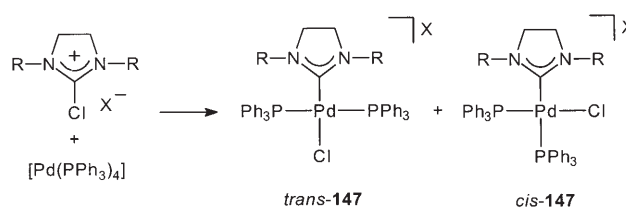
Schema 75. Oxidative Addition von Diimidazoliumsalzen an Rh^{I} und Ir^{I} . Fc = Ferrocenyl.

Rhodiumkomplex **145b** erhalten, während der analoge Iridiumkomplex **145a** nicht in reiner Form isoliert werden konnte, sondern unter oxidativer Addition der zweiten Imidazoliumeinheit zum oktaedrischen Iridium(III)-Hydrido-komplex **146a** weiterreagiert. Der Iridium(III)-Komplex **146a** ist in Lösung unbegrenzt stabil. Dagegen geht der Rhodiumkomplex **145b** keine weitere oxidative Addition zum Rhodium(III)-Dicarbenhydridokomplex ein. Die Reaktion **145a** \rightarrow **146a** ist eindeutig eine oxidative Addition. Für die erste Metallierung zu **145a** und **145b** werden zwei unterschiedliche Reaktionsmechanismen vorgeschlagen.^[264b] Zur Bildung von **145a** und **145b** ist Triethylamin erforderlich, denn ohne diese Base wird keine Metallierung beobachtet. Allerdings ist die Deprotonierung des Diimidazoliumsalzes durch eine schwache Base wie Triethylamin nicht wahr-

scheinlich. Alternativ ist die Einstellung eines Additions-Eliminierungs-Gleichgewichts denkbar (Schema 75). Dabei kommt es zunächst zu einer ersten oxidativen Addition eines Imidazoliumions an Rh^{I} oder Ir^{I} . Das Produkt dieser Reaktion zerfällt aber unter reduktiver Eliminierung des Imidazoliumions schnell wieder in die Ausgangsverbindungen. In Gegenwart einer Base wie Triethylamin können die intermediären M^{III} -Komplexe allerdings auch unter reduktiver Eliminierung von HX zu den M^{I} -Komplexen **145** reagieren. Die beiden in Schema 75 gezeigten Reaktionswege – Deprotonierung des Imidazoliumions gefolgt von Koordination oder oxidativer Addition des Imidazoliumions gefolgt von NEt_3 -vermittelter reduktiver Eliminierung von HX – führen zum gleichen Produkt, nämlich zu den Komplexen **145**. Allerdings ist der tatsächliche Reaktionsweg von Bedeutung für die Synthese von NHC-Komplexen.

Die Art der Brücke zwischen den Imidazolin-2-yliden-Gruppen in **146a** ist entscheidend für die Stabilität des Komplexes. Komplexe mit längeren Alkylgruppen zwischen den Imidazolin-2-yliden-Donoren sind nicht stabil, sondern bilden unter reduktiver Eliminierung von HCl planar-quadratische Bis(imidazolin-2-yliden)-Komplexe.^[264b]

Bereits die ersten Rechnungen von Cavell et al.^[257] zeigten, dass die oxidative Addition der $\text{C}^2\text{-X}$ -Bindung halogenierter Imidazoliumionen an d^{10} -Metallzentren (Schema 69) schneller und mit günstigerer Energiebilanz verläuft als die oxidative Addition der entsprechenden $\text{C}^2\text{-H}$ - und $\text{C}^2\text{-C}$ -Bindungen. Es lag daher nahe, die oxidative Addition von halogenierten Azoliumionen an verschiedene Übergangsmetalle detailliert zu untersuchen. Fürstner et al. zeigten, dass die oxidative Addition von 2-Chlorimidazolidinium-Ionen an $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ einen einfachen Zugang zu Palladiumcarbenkomplexen gesättigter N-heterocyclischer Fünfringcarbene eröffnet: *trans*-**147** entstand als Hauptprodukt, *cis*-**147** als Nebenprodukt (Schema 76).^[205, 265] Zahlreiche 2-Chlorazolium-Salze sind kommerziell verfügbar, für weitere Derivate

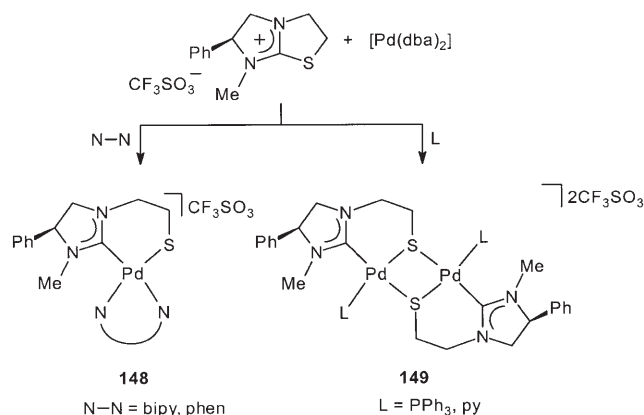


Schema 76. Oxidative Addition von C-Cl-Bindungen an Pd^0 .

wird eine einfache Synthesemethode präsentiert.^[265] Dazu wird ein Diamin mit Thiophosgen zum Thion cyclisiert, das nachfolgend mit Phosgen oder Oxalylchlorid in das 2-Chlorazolium-Salz umgewandelt wird. Ausgehend von chiralen Diaminen lassen sich auch chirale 2-Chlorazolium-Salze wie **116** (Schema 62) aufbauen. Auch das sechsgliedrige 2-Chlor-1,3-dimethyltetrahydropyrimidinmchlorid ist problemlos zugänglich. Bertrand et al. zeigten,^[229] dass die Dehalogenierung dieser Verbindung zum freien Sechsringcarben führt (Schema 64), ihre oxidative Addition an Pd^0 ergibt direkt den Palladiumkomplex.^[265] Die Methode lässt sich auch auf die

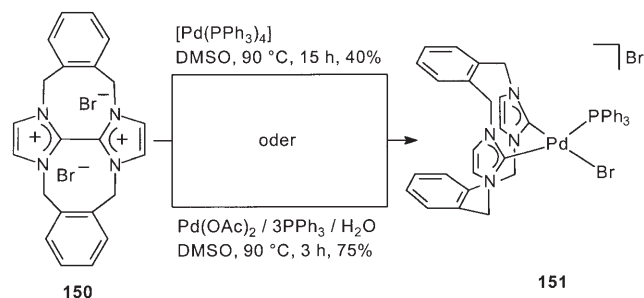
Synthese von Komplexen acyclischer Di- und Monoamino-carbene anwenden.

Kürzlich wurde die erste oxidative Addition einer C²-S-Bindung an Pd⁰ beschrieben. Cabeza et al. zeigten, dass Methyllevamisoliumtriflat mit [Pd(dba)₂] zu kationischen Palladiumkomplexen mit einem chiralen zweizähligen Imidazolidin-2-yliden-Liganden reagiert.^[266a] In Abhängigkeit von den Coliganden am Palladiumzentrum werden Einkern- (**148**) oder Zweikernkomplexe (**149**) erhalten (Schema 77). Die Reaktion von Methyllevamisolium-Salzen mit Triruthenium- oder Triosmiumcarbonylverbindungen führen ebenfalls zu Carbenkomplexen.^[266b]



Schema 77. Oxidative Addition des Methyllevamisolium-Kations an Pd⁰. bipy = 2,2'-Bipyridyl; phen = 1,10-Phenanthrolin.

Baker et al. beschreiben die zumindest formal als oxidative Addition zu betrachtende Reaktion des Diimidazoliumbromids **150**^[267] mit einem Palladium(0)-Komplex zu dem Cyclophan-Carbenkomplex **151** (Schema 78).^[268] Ähnliche

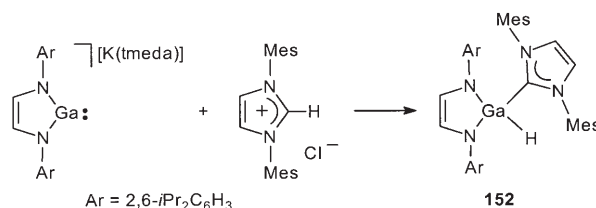


Schema 78. Postulierte oxidative Addition von **150** an Pd⁰.

Cyclophan Komplexe wurden bereits ausgehend vom Diimidazoliumsalz **100** (Schema 59) durch In-situ-Deprotonierung und Reaktion des resultierenden Dicarbens mit Pd^{II} erhalten.^[189] Die Reaktivität des Diimidazoliumsalzes mit [Pd(PPh₃)₄] wird vom Gegenion bestimmt. Während für das Bromid **150** nach 15 h ein Umsatz von 40% gefunden wurde, reagierte das zu **150** analoge Hexafluorophosphat nicht. Erst

der Zusatz von NBu₄Br löst die oxidative Addition aus. Die Autoren werten dies als Hinweis darauf, dass als reaktive Metallspezies neben [Pd⁰(PPh₃)₂] auch Halogenide wie [Pd⁰X(PPh₃)₂][−] in Betracht kommen.^[269] Ähnliche Beobachtungen wurden für die Reaktion von **150** mit der Mischung [Pd(OAc)₂]/3 PPh₃/H₂O gemacht, bei der sich wahrscheinlich [Pd⁰(PPh₃)₂Br][−] als aktive Spezies bildet.^[270] Es ist allerdings nicht auszuschließen, dass das Diimidazoliumion durch Pd⁰ zum Carbendimer oder zum verbrückten Bis(imidazolin-2-yliden) reduziert wird (siehe Schema 21) und es nachfolgend zur Addition an Pd^{II} kommt. Die Verbrückung des Diimidazoliumsalzes erweist sich als notwendig für die Bildung des Carbenkomplexes, da das unverbrückte Tetramethyldiimidazolium-Dikation nicht mit [Pd(PPh₃)₄] oder [Pd(OAc)₂]/3 PPh₃/H₂O reagiert.^[268]

Jones et al. studierten die Reaktionen von 1,3-Dimesitylimidazolin-2-yliden oder dem entsprechenden Imidazoliumsalz mit einem zum Imidazolin-2-yliden isoelektronischen anionischen Galliumheterocyclus.^[271] Mit dem freien Carben wurde keine Reaktion beobachtet, das Imidazoliumsalz reagierte dagegen unter oxidativer Addition an Ga^I und Bildung des Galliumhydridokomplexes **152** (Schema 79).

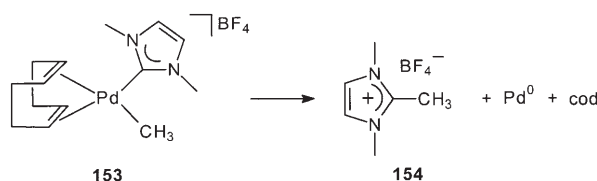


Schema 79. Oxidative Addition eines Imidazoliumions an Ga^I.

Trotz der hervorragenden Eigenschaften von NHC-Liganden ist die Stabilität ihrer Metallkomplexe doch begrenzt. Ein auch für katalytische Anwendungen bedeutungsvoller Zerfallsweg, ist die reduktive Eliminierung von 2-alkylierten Azoliumionen, die als Umkehr der oben diskutierten oxidativen Addition von C²-C-Bindungen aufgefasst werden kann. Dabei bildet sich das Azoliumion aus dem NHC-Liganden und einem dazu *cis*-ständigen Alkyl- oder Arylliganden. Kürzlich sind zwei Übersichten zur reduktiven Eliminierung von Azoliumsalzen aus NHC-Komplexen erschienen.^[34a,272]

Cavell et al. synthetisierten 1998 Palladiumkomplexe mit einem Imidazolin-2-yliden- und einem *cis*-ständigen Methyl-liganden.^[150,273] Der Komplex **153**, der drei unterschiedliche Pd-C-Bindungen aufweist, zerfällt beim Erhitzen in Pd⁰, cod und das 1,2,3-Trimethylimidazolium-Salz **154** (Schema 80).^[273b]

Mittlerweile ist eine Reihe von Beispielen für die reduktive Eliminierung von 2-Alkyl- oder 2-Arylazoliumionen aus Palladium- oder Nickelcarbenkomplexen bekannt,^[274] wobei insbesondere die reduktive Eliminierung von 2-Arylazoliumionen Hinweise auf den Katalysezyklus der Heck-Reaktion liefert.^[272,274a] Die reduktive Eliminierung von Azoliumsalzen ist heute als einer der Reaktionsmechanismen für die



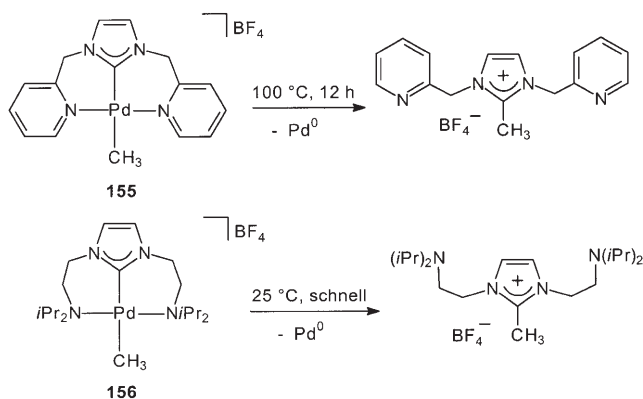
Schema 80. Reduktive Eliminierung von 1,2,3-Trimethylimidazolium-tetrafluoroborat aus **153**.

Desaktivierung katalytisch aktiver Carbenkomplexe etabliert.^[274,275]

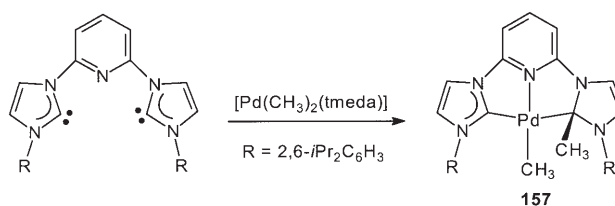
Durch theoretische und experimentelle Untersuchungen konnten Cavell et al. ermitteln, welche Faktoren die reduktive Eliminierung begünstigen.^[276] Unter den verschiedenen denkbaren Reaktionsmechanismen für den Zerfall von **153** deuten kinetische und quantenchemische Untersuchungen auf eine reduktive Eliminierung unter direkter Bildung von Pd^0 hin.^[276a] Die reduktive Eliminierung **153**→**154** verlief exotherm mit einer geringen Aktivierungsbarriere. Eine entscheidende Rolle kommt den weiteren Liganden zu. Palladiumkomplexe des Typs $[\text{Pd}(\text{Me})(\text{NHC})(\text{P-P})]$ mit einem chelatisierenden Diphosphanligand P-P sind weitaus stabiler gegen die reduktive Eliminierung als ihre Analoga mit zwei einzähnigen Phosphanliganden. Quantenchemische Rechnungen zeigen, dass sich der C(Me)-Pd-C(NHC)-Winkel bei der reduktiven Eliminierung verkleinert, um eine effektive Orbitalüberlappung der zu eliminierenden Gruppen zu ermöglichen, während sich der P-Pd-P-Winkel vergrößert. Diese geometrischen Änderungen, die für die schnelle reduktive Eliminierung entscheidend sind, werden durch starre zweizählige Diphosphane behindert.^[276a] Ähnliche Beobachtungen werden für zweizählige Carbenliganden (donorfunktionalisierte NHCs oder Di(NHC)-Liganden) gemacht. Methylpalladiumkomplexe mit Chelatliganden aus einem NHC und einer weiteren Donorgruppe sind relativ stabil,^[150,172b,277] weil der starre Chelatligand die Annäherung von Carben und Methylgruppe während der reduktiven Eliminierung behindert. Ähnliches gilt für Pinzettenkomplexe in denen die *cis*-Positionen des Carbendonors blockiert sind. Während **155** zu den stabilsten kationischen Methylpalladiumkomplexen gehört, zerfällt **156** mit den schwächeren Amin-Donorgruppen bereits bei Raumtemperatur unter reduktiver Eliminierung des Imidazoliumsalzes (Schema 81).^[187]

Danopoulos et al. konnten zeigen, dass die reduktive Eliminierung unter bestimmten Bedingungen überhaupt nicht abläuft. Bei der Bildung des besonders stabilen Di-NHC-Pinzettenkomplexes **157** mit Chelatfünfringen wird keine reduktive Eliminierung, sondern nur eine Methylwanderung beobachtet (Schema 82).^[278]

Weitere Faktoren, die die Stabilität von Carbenkomplexen bezüglich der reduktiven Eliminierung bestimmen, sind die Orientierung des NHC-Liganden bezüglich der Koordinationsebene am Metallzentrum sowie die Art des NHC-Liganden und der N,N'-Substituenten. Ist der Carbenligand senkrecht zur Koordinationsebene des Metallzentrums angeordnet, dann kann das p_π -Orbital am Carben-Kohlenstoffatom besonders leicht mit einem *cis*-ständigen Methylgruppen



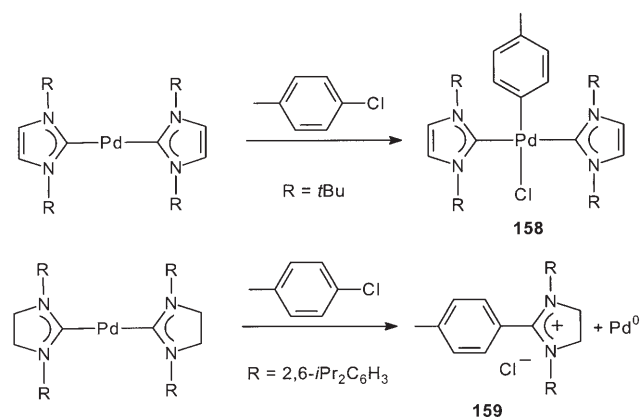
Schema 81. Reduktive Eliminierung von Imidazoliumsalzen aus den Methylpalladiumcarben-Komplexen **155** und **156**.



Schema 82. Bildung von **157** unter Methylwanderung. tmeda = N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin.

den in Wechselwirkung treten, und die reduktive Eliminierung wird erleichtert. Umgekehrt führt die Coplanarität von NHC und Koordinationsebene am Metallzentrum, wie sie beispielsweise durch den Einbau des Carbens in einen Chelatliganden erreicht werden kann,^[159b,161] zu einer Stabilisierung des Komplexes gegenüber der reduktiven Eliminierung.

Caddick et al. fanden, dass die oxidative Addition von *p*-Tolylchlorid am Palladium(0)-Komplex mit zwei ungesättigten Imidazolin-2-yliden- oder zwei gesättigten Imidazolidin-2-yliden-Liganden stattfindet. Im ersten Fall ist das Produkt der oxidativen Addition **158** stabil, im zweiten Fall reagiert der entstandene Palladium(II)-Komplex schnell unter reduktiver Eliminierung des Imidazolidiniumsalzes **159** (Schema 83). Offensichtlich genügt eine geringe Veränderung

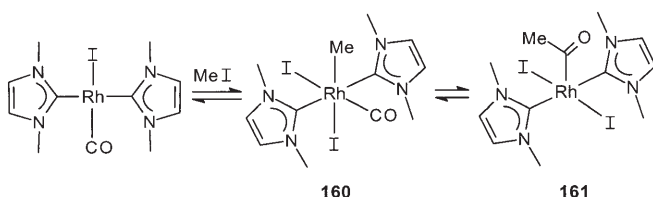


Schema 83. Oxidative Addition an Palladium(0)-Komplexe mit NHC-Liganden.

der elektronischen Situation am Carbenzentrum, um den Reaktionsverlauf zu bestimmen.^[279]

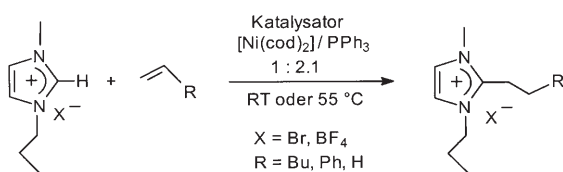
Der Einfluss der N-Substituenten der Carbenliganden bei der reduktiven Eliminierung beruht weniger auf sterischen Effekten, sondern vielmehr auf einem elektronischen Effekt, wenn man den Einfluss der N-Substituenten auf die Orientierung des Carbenliganden relativ zur Koordinationsebene in planar-quadratischen Metallkomplexen vernachlässigt. N-Substituenten mit deutlichem (+I)-Effekt, beispielsweise Neopentyl oder *tert*-Butyl, führen zu elektronenreichen NHC-Liganden und verringern daher die positive Ladung am Metallzentrum. Dadurch wird der resultierende NHC-Komplex stabiler gegen die reduktive Eliminierung. N-Arylsubstituenten können, wenn sie coplanar zum Heterocyclus ausgerichtet sind, mit dessen π -System wechselwirken und so die Elektronendichte am Carben-Kohlenstoffatom – und folglich am Metallzentrum – verringern, was die reduktive Eliminierung erleichtert.^[272]

Im Unterschied zu den Palladium- und Nickel-NHC-Komplexen konnte bei Rhodium(I)-NHC-Komplexen nach der oxidativen Addition von MeI keine reduktive Eliminierung eines Azoliums beobachtet werden.^[280] Statt dessen stellte sich ein chemisches Gleichgewicht ein. Nach der langsamen oxidativen Addition des Methyljodids reagiert der oktaedrische Rhodium(III)-Komplex **160** unter Migration der Methylgruppe schnell zum quadratisch-pyramidalen Komplex **161** mit einem Acylliganden (Schema 84). Die reduktive Eliminierung des 2-Methylimidazolium-Salzes wurde nicht beobachtet.



Schema 84. Oxidative Addition an Rh^I und Methylwanderung zu **161**.

Ein interessantes Beispiel für die Kombination von oxidativer Addition und reduktiver Eliminierung beschreiben Cavell et al.^[281] Dabei wurde der Nickelkatalysator [Ni(PPh₃)₂] in situ erzeugt. Die oxidative Addition der C²-Bindung des Imidazoliumsalzes ergibt den Nickel(II)-Hydridkomplex. Nach der Alkeninsertion in die Ni-H-Bindung folgt die reduktive Eliminierung des 2-Alkylimidazolium-Salzes (Schema 85). Über eine ähnliche katalytische Umwandlung von Benzimidazolen, Thiazolen und Oxazolen in 2-substituierte Azole mit Rhodium-NHC-Komplexen berich-

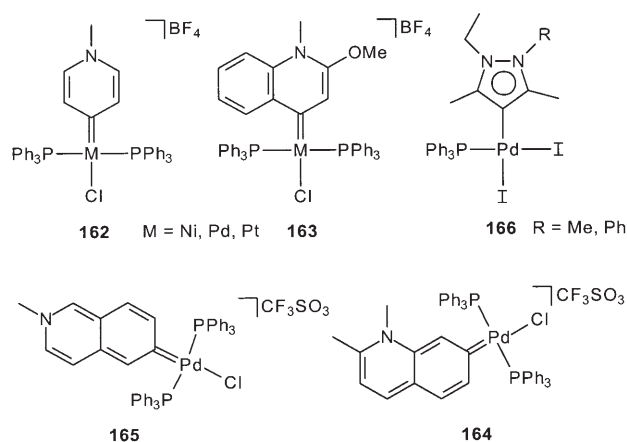


Schema 85. Nickelkatalysierte Imidazolium-Alken-Kupplung.

teten Bergman und Ellman et al.^[282] Für diese Umwandlung wird allerdings ein alternativer Mechanismus ausgehend von *N*-Methylbenzimidazol vorgeschlagen (siehe Abschnitt 3.5).

3.3. „Remote Carbenes“ (rNHCs)

Ein neuer Typ von N-heterocyclischen Carbenen wurde kürzlich gefunden: „remote N-heterocyclic carbenes“ (rNHCs) enthalten, im Unterschied zu den gewöhnlichen N-heterocyclischen Carbenen, kein Heteroatom in direkter Nachbarschaft zum Carben-Kohlenstoffatom. Bisher konnte noch kein rNHC-Ligand in freier Form isoliert werden. Die rNHC-Komplexe **162** und **163** wurden von Raubenheimer et al. durch oxidative Addition von Chlorpyridinium- und Chlorchinoliniumionen an d¹⁰-Metallkomplexe synthetisiert (Schema 86).^[283] Rechnungen belegen, dass die Metall-Koh-



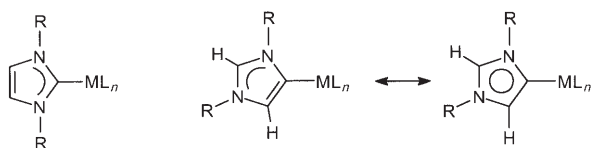
Schema 86. Komplexe mit rNHC-Liganden.

lenstoff-Bindung in diesen Komplexen stärker ist als in vergleichbaren Metallkomplexen „normaler“ cyclischer Diaminocarbenen. Mittlerweile wurde auch über die Komplexe **164** und **165** berichtet, deren rNHC-Liganden kein Heteroatom mehr im Carbenring enthalten.^[284] Han und Huynh synthetisierten rNHC-Komplexe des Typs **166** durch oxidative Addition von Iodpyrazoliumiodiden an Pd⁰.^[285]

3.4. Anomale Carbene

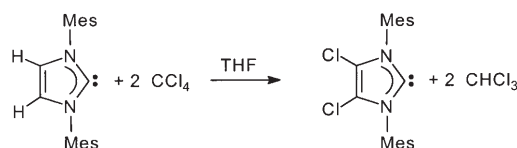
Im Abschnitt 3 wurden bisher Carbenkomplexe diskutiert, in denen der Heterocyclus über das Kohlenstoffatom C² an ein Metallzentrum gebunden ist. Mit der Synthese der CAACs zeigten Bertrand et al., dass bereits ein Stickstoffatom im Heterocyclus ausreicht, um ein Carbenzentrum zu stabilisieren (Abschnitt 2.3.6, Schema 44).^[134,135] Eine ähnliche Situation findet sich bei den kürzlich beschriebenen Komplexen mit anomalen Carbenliganden, in denen ein von Imidazol abgeleiteter NHC-Ligand über C⁴ oder C⁵ an ein Metallzentrum koordiniert (Schema 87).^[286]

Erste Hinweise auf die Reaktivität der C⁴-H- und C⁵-H-Bindungen in Imidazolin-2-ylidenen lieferten vorher Herr-



Schema 87. Metallkomplexe mit normalen und anomalen NHC-Liganden.

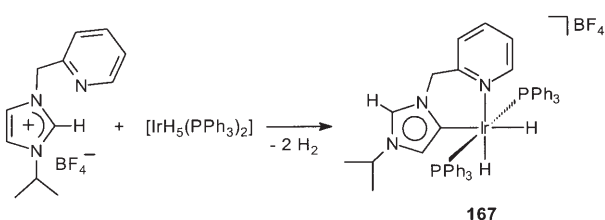
mann et al. mit der Osmylierung der C⁴-C⁵-Bindung eines koordinierten *N,N'*-Dimethylimidazolin-2-ylidens^[287] und Arduengo et al. mit der Chlorierung von 1,3-Dimesitylimidazolin-2-yliden an C⁴ und C⁵ (Schema 88).^[70]



Schema 88. Chlorierung von 1,3-Dimesitylimidazolin-2-yliden an C⁴ und C⁵.

Die Bildung von Komplexen mit anomal gebundenen Carbenliganden wird durch sterische, elektronische und kinetische Faktoren gesteuert. Dazu kommt in Einzelfällen der Einfluss des Gegenions sowie der deprotonierenden Base. Nachfolgend werden ausgewählte Komplexe mit anomal gebundenen NHC-Liganden und die Ursachen für ihre Bildung diskutiert.

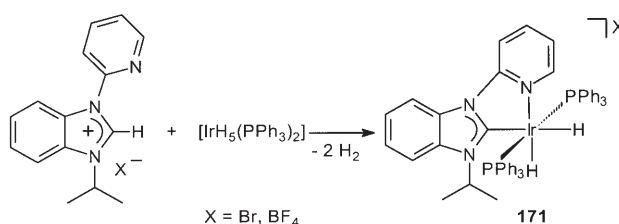
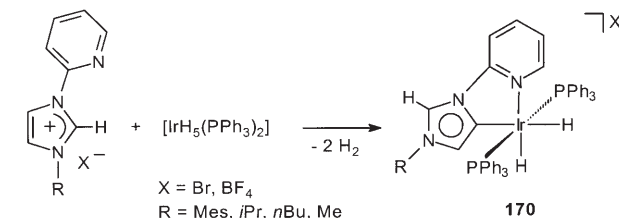
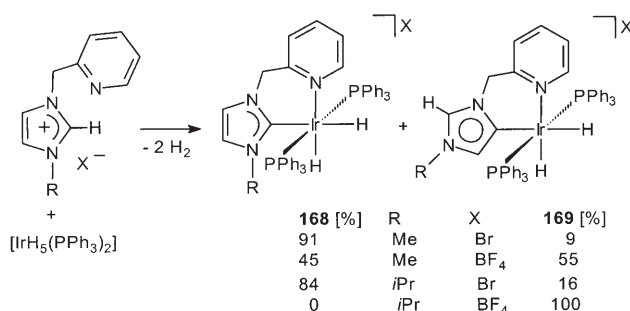
Den ersten Komplex mit einem anomal gebundenen NHC-Liganden, **167**, erhielten Crabtree et al. durch Reaktion eines *N*-(2-Pyridylmethyl)-substituierten Imidazoliumsalzes mit [IrH₅(PPh₃)₂] (Schema 89).^[288] Die Bildung des Komplexes



Schema 89. Synthese von Komplex **167** mit anomalem NHC-Liganden.

mit C⁵-metalliertem NHC-Liganden überraschte zunächst, da DFT-Rechnungen an ähnlichen Komplexen gezeigt hatten, dass Komplexe mit C²-metallierten NHC-Liganden um ca. 20 kcal mol⁻¹ stabiler sind, als solche mit C⁴/C⁵-metallierten NHC-Liganden.^[289]

Detaillierte Studien von Crabtree et al. ergaben dann,^[290] dass ausgehend von *N*-Pyridin-funktionalisierten Imidazoliumsalzen in Abhängigkeit vom *N'*-Substituenten, dem Gegenion sowie dem Bisswinkel des zweizähligen Liganden Iridiumkomplexe mit C²- oder C⁵-metallierten NHC-Liganden erhalten werden (Schema 90). Im Fall der *N'*-Methyl-Substitution und einem Bromidion liegen die Komplexe **168**



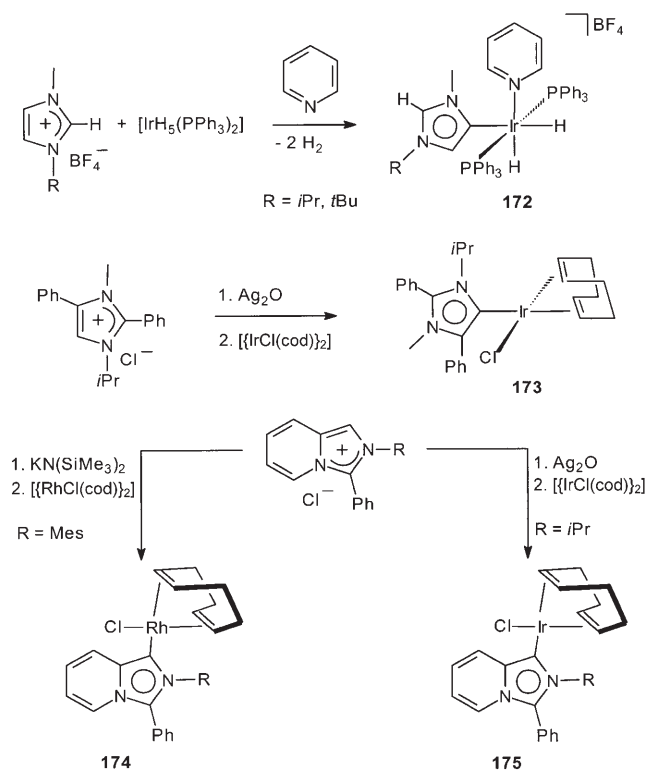
Schema 90. Synthese von Iridiumkomplexen mit C²- und C⁵-metallierten NHC-Liganden.

und **169** im Verhältnis 91:9 vor, während sich dieses Verhältnis für das Imidazoliumtetrafluoroborat auf 45:55 verändert (Schema 90).^[290a] Wird der Bisswinkel im zweizähligen Liganden verkleinert, bildet sich ausschließlich der Komplex **170** mit dem C⁵-metallierten NHC-Liganden.^[290b] Der Komplex **171** mit einem C²-metallierten NHC-Liganden kann entstehen, wenn C⁴ und C⁵ wie in Benzimidazoliumsalzen blockiert sind.^[290b]

Komplexe mit anomalen Carbenliganden bilden sich unter kinetischer Kontrolle. Die Umwandlung C⁵-koordinierter in C²-koordinierte NHC-Liganden wurde, auch nach Austausch der Anionen, nicht beobachtet. Die anomalen Carbenliganden in den Iridiumkomplexen **167**, **169** und **170** ergeben typische Signale im ¹H-NMR- (δ (C²-H) = 8.7 ppm, δ (C⁴-H) = 5.1 ppm) und im ¹³C-NMR-Spektrum (δ (C⁵) = 140 ppm im Vergleich zu δ (C²) = 170 ppm für C²-gebundene Imidazolin-2-ylidene).^[290b] IR-spektroskopische Untersuchungen an Komplexen des Typs [IrCl(CO)₂(NHC)] zeigen, dass die C⁵-gebundenen NHC-Liganden deutlich stärkere Elektronendonoren sind als ihre C²-gebundenen Analoga.^[290]

Neben den oben erwähnten Faktoren scheint auch ein weiterer Donor am Imidazoliumion von Bedeutung für den Reaktionsverlauf zu sein. Ausgehend von Pyridin-funktionalisierten Imidazoliumsalzen erhielten Peris et al.^[259] und Danopoulos et al.^[291] Iridium-NHC-Komplexe, die ausschließlich C²-koordinierte NHC-Liganden aufweisen, ein Phosphan-funktionalisiertes Imidazoliumsalz führte dagegen zu einem Iridiumkomplex mit C⁵-koordiniertem NHC-Liganden.^[291]

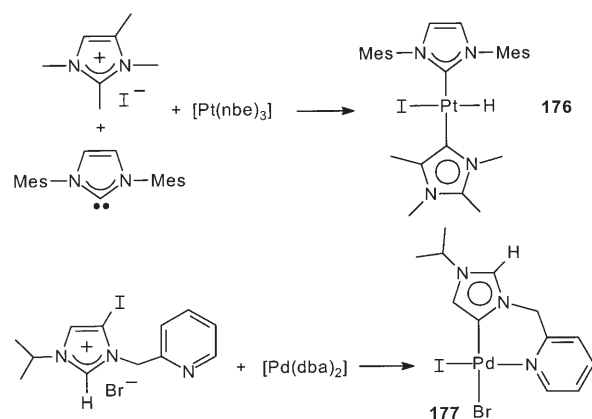
Nicht nur donorfunktionalisierte, sondern auch einzählige Imidazoliumsalze reagieren zu Komplexen mit anomal gebundenen NHC-Liganden. Der Iridium(III)-Komplex **172** entsteht in guter Ausbeute, wobei das sterisch am wenigsten gehinderte Imidazol-Kohlenstoffatom, C⁵, selektiv metalliert wird (Schema 91).^[290d] Zur Synthese von Iridium(I)-Komplex



Schema 91. Synthese von Komplexen mit einzähligen anomalen NHC-Liganden.

173 mit einem anomal gebundenen NHC-Liganden erwies es sich als nötig, C² und C⁴ am Imidazolring zu blockieren (Schema 91). Auf ähnlichem Weg wurden die Rhodium(I)- und Iridium(I)-Komplexe **174** und **175** mit anomal gebundenen Pyrido[a]-anellierten Liganden erhalten (Schema 91).^[103] Allerdings ist der Erfolg bei diesen Synthesen vom Substituenten an C² abhängig. Crabtree et al. zeigten, dass Me-, Et- und CH₂Ph-Gruppen an C² bei der Reaktion von Imidazoliumsalzen mit Ag₂O oxidativ abgespalten werden können und sich dann Ag-NHC-Komplexe mit C²-metallierten NHC-Liganden bilden.^[292]

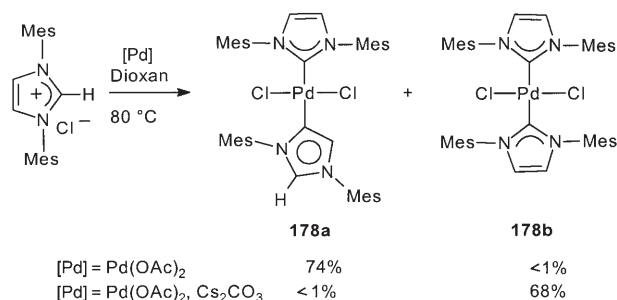
Eine alternative Synthesemethode für Komplexe mit anomal gebundenen NHC-Liganden ist die oxidative Addition einer C-X-Bindung. Cavell et al. zeigten, dass die Addition der C⁴-H-Bindung an ein Metallzentrum unter Bildung von **176** möglich ist, wenn C² im Imidazoliumsalz blockiert wird (Schema 92).^[293] Für Imidazoliumsalze mit blockiertem C² und freiem C⁴ und C⁵ ist die Metallierung beider Kohlenstoffatome möglich. Auf die Blockierung von C² am Imidazoliumring kann verzichtet werden, wenn eine reaktivere C⁵-I-Bindung oxidativ addiert wird (Schema 92).^[294] Die Bildung



Schema 92. Synthese von Komplexen mit anomalen NHC-Liganden durch oxidative Addition von C⁵-H- und C⁵-I-Bindungen. nbe = Norbornen.

des Komplexes **177** wird durch das Vorliegen einer weiteren N-gebundenen Donorgruppe gefördert.

Neuere Untersuchungen von Nolan et al.^[295a] und Campeau et al.^[295b] zeigen, wie wichtig die eindeutige Charakterisierung in situ erzeugter Carbenkomplexe ist. Bei der Synthese von Palladiumkomplexen mit NHC-Liganden wurden in Abhängigkeit von der zugesetzten Base unterschiedliche Carbenkomplexe mit stark divergierender katalytischer Aktivität gebildet (Schema 93). Der *trans*-Dicarbenpalladium-



Schema 93. Synthese von **178a** und **178b** durch Reaktion von $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ mit $\text{IMes}\cdot\text{HCl}$ mit und ohne Cs_2CO_3 -Zusatz.

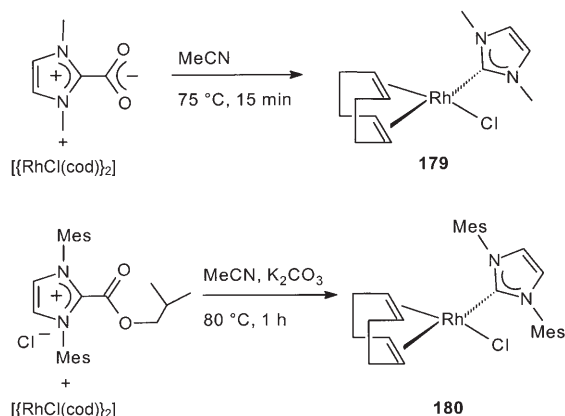
komplex mit anomal gebundenem NHC-Liganden **178a** wird bei der Reaktion von *N,N'*-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazoliumchlorid ($\text{IMes}\cdot\text{HCl}$) und $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ unter Standardbedingungen als Hauptprodukt erhalten, während der Komplex **178b** mit zwei klassischen NHC-Liganden als Hauptprodukt bei der Reaktion von $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ mit $\text{IMes}\cdot\text{HCl}$ in Gegenwart von Cs_2CO_3 entsteht (Schema 93).^[295a] Die Umwandlung von **178a** in **178b** in Gegenwart einer Base wurde nicht beobachtet.

Weitere Komplexe mit anomal gebundenen Carbenliganden sind beschrieben worden.^[296] Danopoulos et al. berichteten über die Synthese von Eisen(II)-Komplexen mit C-N-C-Pinzettenliganden.^[296a] Ausgehend vom freien, stabilen Dicarben-Pinzettenliganden und $[\text{FeCl}_2(\text{tmeda})_2]$ gelang die Synthese des oktaedrischen Tetracarbenkomplexes, bei dem

nur drei der vier Carbondonoren über C² koordinieren, während der vierte Carbenligand eine C⁵-Fe-Bindung bildet. Die C⁵-Metallierung wird auf den Raumbedarf der N,N'-arylsubstituierten Carbondonoren zurückgeführt, da für einen analogen Pinzettenliganden mit weniger sperrigen Substituenten der Tetracarboneisenkomplex mit normaler C²-Koordination der vier Carbondonoren isoliert und strukturell charakterisiert werden konnte.^[297] Bei Untersuchungen zur Koordinationschemie von tripodalen Tricarbenliganden^[169] fanden Meyer et al. einen zweikernigen Kupfer(I)-Komplex, in dem die trigonal-planar koordinierten Kupferatome jeweils von zwei C²- und einem C⁵-metallierten Carbenodonor koordiniert sind.^[166]

3.5. Weitere Synthesemethoden für NHC-Komplexe

Crabtree et al. fanden, dass sich das luft- und feuchtigkeitsstabile N,N'-Dimethylimidazolium-2-carboxylat^[298a,b] als Reagens für den Carben transfer auf Rh, Ru, Ir und Pd eignet (Schema 94).^[298c,d] Die NHC-Komplexe fallen dabei in sehr

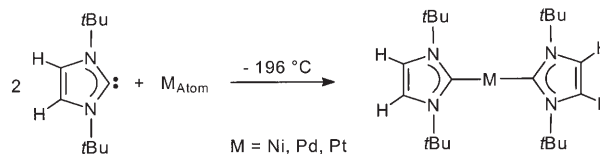


Schema 94. Synthese von NHC-Komplexen durch Decarboxylierung an C².

guten Ausbeuten an. Auf den Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit kann verzichtet werden, sofern die eingesetzten Metallkomplexe dies zulassen. Die Synthese von **179** kann beispielsweise in H₂O/MeCN (90:10, v/v) ausgeführt werden. Allerdings ist der präparative Zugang zu Imidazolium-2-carboxylaten begrenzt. In einer alternativen Prozedur wurde daher der leicht erhältliche N,N'-Dimesitylenimidazolium-2-isobutyrate zur Synthese von **180** eingesetzt (Schema 94).^[298c,d] Da der Carben transfer durch Wasser nicht behindert wird, treten freie NHC-Liganden in diesen Reaktionen wahrscheinlich nicht als Intermediate auf. Insgesamt stellt der Carben transfer von NHC-2-Carboxylaten eine alternative Synthesemethode für NHC-Komplexe dar, die unter milden Reaktionsbedingungen verläuft und hohe Ausbeute ergibt.

Lineare Dicarben-M⁰-Komplexe (M = Ni, Pt)^[263] mit 14 Valenzelektronen waren bereits seit einigen Jahren bekannt, als Cloke et al. 1999 die elegante Metaldampfsynthese für die Präparation eines bis dahin unbekannten [Pd(NHC)₂]-

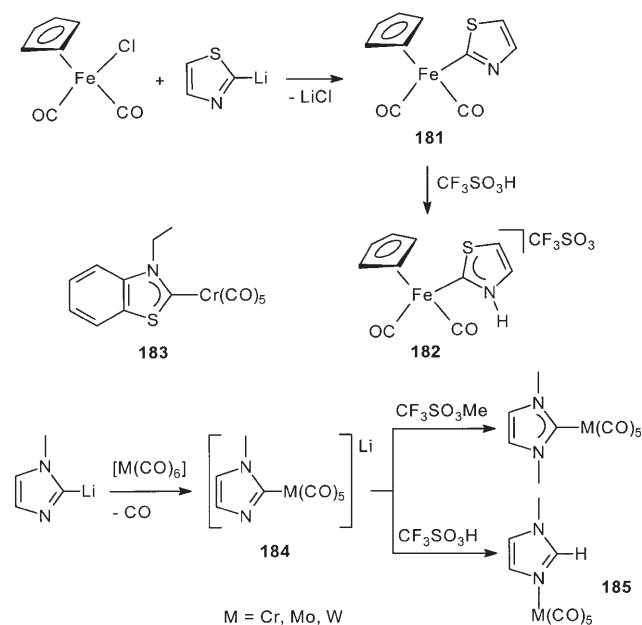
Komplexes des NHCs N,N'-Di(*tert*-butyl)imidazolin-2-yliden einsetzten (Schema 95).^[299] Die Synthesemethode konnte nachfolgend noch verbessert werden.^[300] Herrmann et al. fanden einen alternativen Zugang zu diesem Komplex aus-



Schema 95. M⁰-NHC-Komplexe durch Metaldampfsynthese.

gehend von [Pd(*o*-tol)₂] in Hexan.^[301] Die koordinativ und elektronisch ungesättigten 14-Elektronen-Komplexe [M(NHC)₂] (M = Pd, Pt) wurden mithilfe von DFT-Rechnungen^[302] und bezüglich ihrer Reaktivität^[303] untersucht, wobei wichtige Hinweise auf ihren katalytischen Wirkmechanismus erhalten werden konnten.

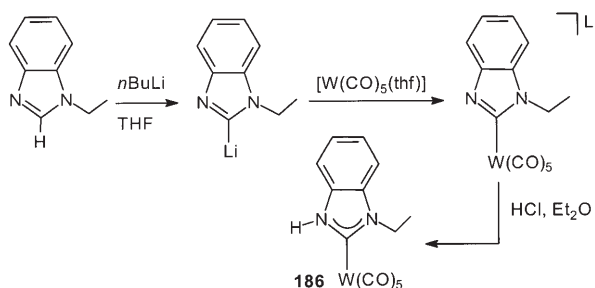
Durch die umfangreichen Untersuchungen von Raubenheimers Arbeitsgruppe ist bekannt, dass N-Alkylimidazole und Thiazol an C² deprotoniert werden können.^[242] Die dabei erhaltenen lithiierten Azole werden dann durch Übergangsmetalle an C² metalliert. Nach der Alkylierung oder Protonierung des verbleibenden Stickstoffatoms bilden sich stabile NHC-Komplexe. Lithiiertes Thiazol reagiert mit [Fe(Cp)Cl(CO)₂] zum Neutralkomplex **181**, der mit CF₃SO₃H am Stickstoffatom zum kationischen Komplex **182** protoniert werden kann (Schema 96).^[304] Ausgehend von lithiiertem Benzothiazol lässt sich nach N-Alkylierung auch der Komplex **183** mit dem N-Ethylbenzothiazolin-2-yliden-Liganden synthetisieren.^[305] Lithiiertes N-Methylimidazol reagiert mit den Metallocarbonylen der 6. Nebengruppe zu instabilen



Schema 96. Reaktionen lithierter Azole mit Übergangsmetallkomplexen.

Komplexen des Typs **184**. Während die N-Methylierung von **184** zu den bekannten Komplexen mit dem *N,N'*-Dimethylimidazolin-2-yliden-Liganden führt, wurde bei Versuchen zur N-Protonierung die Bildung von Iminokomplexen **185** beobachtet (Schema 96).^[306]

Hahn und Waldvogel fanden, dass *N*-Ethylbenzimidazol nach der Deprotonierung an C² von [W(CO)₅(thf)] regioselektiv an diesem Kohlenstoffatom metalliert wird. Die Reaktion mit Salzsäure ergibt anschließend den Komplex **186** mit einem NH,NR-stabilisierten Benzimidazolin-2-yliden-Liganden (Schema 97).^[307] Rhodiumkomplexe mit ähnlichen Benzimidazolin-2-yliden-Liganden wurden auch von Bergman und Ellman et al. bei der C²-C-Kupplung von Azolen mit Alkenen oder Arenen als katalytisch aktive Spezies gefunden.^[282]



Schema 97. Synthese von **186** mit NH,NR-stabilisiertem NHC-Liganden.

Die Bildung einer Wasserstoffbrücke zwischen der NH-Gruppe eines koordinierten NH,O-stabilisierten Benzoxazolin-2-ylidens und Triphenylphosphanoxid ist beschrieben worden.^[308] Über Wasserstoffbrücken zu NH,NR-stabilisierten Carbenliganden wie in **186** ist dagegen nur wenig bekannt. Die NH-Gruppe eines NH,NR-stabilisierten Carbenliganden, der als Zuschauerligand an ein Metallzentrum koordiniert, könnte in Lösung als supramolekulare Erkennungseinheit fungieren und so beispielsweise die Regioselektivität einer katalytischen Reaktion beeinflussen.

Die NMR-Titration von Komplex **186** mit DMPU bestätigt, dass sich in Lösung eine N–H···O-Wasserstoffbrücke bildet. Beim Zusatz von DMPU zu einer Lösung von **186** in Dichlormethan verschiebt sich die Resonanz für das NH-Proton von $\delta = 9.25$ zu 10.45 ppm, während die chemischen Verschiebungen für alle anderen Protonen nahezu konstant bleiben. Der Zusatz von mehr als einem Äquivalent DMPU führt nur noch zu einer Verbreiterung der Resonanz für das NH-Signal (Abbildung 6).^[307]

Die Assoziationskonstante $\Delta G_{\text{ass}} = 2.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ für diesen Prozess zeigt, dass sich die Bildung der Wasserstoffbrücke für die Steuerung der Selektivität chemischer Reaktionen nutzen lässt. So kann ein Rhodiumkomplex mit einem NH,NR-stabilisierten Benzimidazolin-2-yliden-Liganden über eine Zweipunkt-Wechselwirkung selektiv carbonylfunktionalisierte Olefine koordinieren. Nach der katalytischen Hydrierung der C–C-Doppelbindung liegt nur noch eine Einpunkt-Wechselwirkung vor, was den schnellen Austausch des Substrats ermöglicht (Schema 98). Erste katalyti-

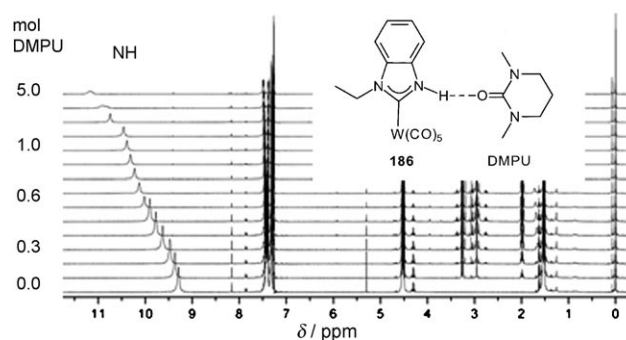
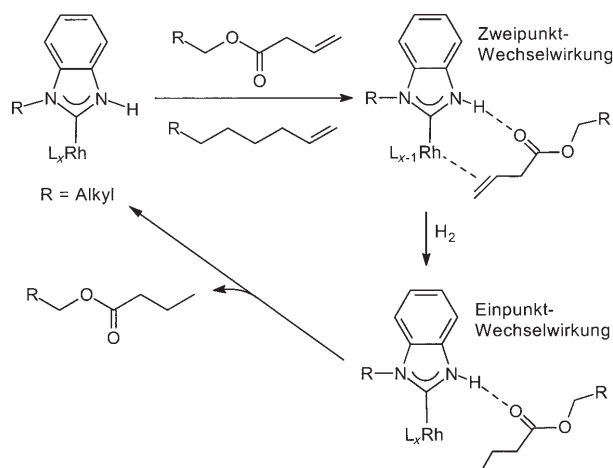


Abbildung 6. Wasserstoffbrücke zwischen dem Komplex **186** und DMPU.



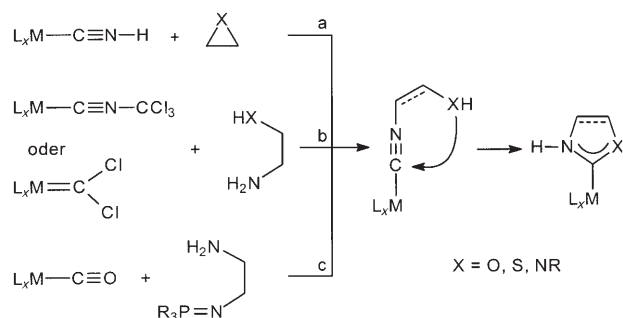
Schema 98. Selektive Hydrierung durch Rhodiumkomplexe mit NH,NR-stabilisierten Benzimidazolin-2-ylidenen.

sche Untersuchungen belegen, dass Rhodiumkomplexe mit NH,NR-funktionalisierten Benzimidazolin-2-yliden-Liganden für selektive Hydrierungen eingesetzt werden können.^[307]

3.6. Templatsynthesen von NHC-Komplexen

Die meisten N-heterocyclischen Carbene und ihre Metallkomplexe werden ausgehend von cyclischen Azoliumderivaten erhalten (Schema 66). Es ist allerdings auch bekannt, dass koordinierte Isocyanide von Protonenbasen HX (X = OR, RNH) unter Bildung von Heterocarbenkomplexen nucleophil angegriffen werden (Schema 3).^[17,18] Während ein derartiger Angriff von Nucleophilen HX zu acyclischen Heterocarbenkomplexen führt, ergeben funktionalisierte Isocyanide, die sowohl die Isocyanidfunktion wie auch das Nucleophil enthalten, Komplexe mit heterocyclischen Carbenliganden durch eine intramolekulare 1,2-Addition an die C–N-Dreifachbindung. Mehrere Arbeitsgruppen haben Methoden entwickelt, um Nucleophil-funktionalisierte Isocyanide an Metallzentren in situ zu erzeugen. Die Arbeitsgruppen um Beck,^[309] Fehlhammer^[310] und Michelin^[311] berichteten über die Reaktionen von Isoblausäure- oder Isocyanid-

komplexen mit Epoxiden oder Aziridin (Schema 99a). Komplexe mit Nucleophil-substituierten Isocyanidliganden entstehen ebenfalls durch die Reaktionen von Ethylendiamin

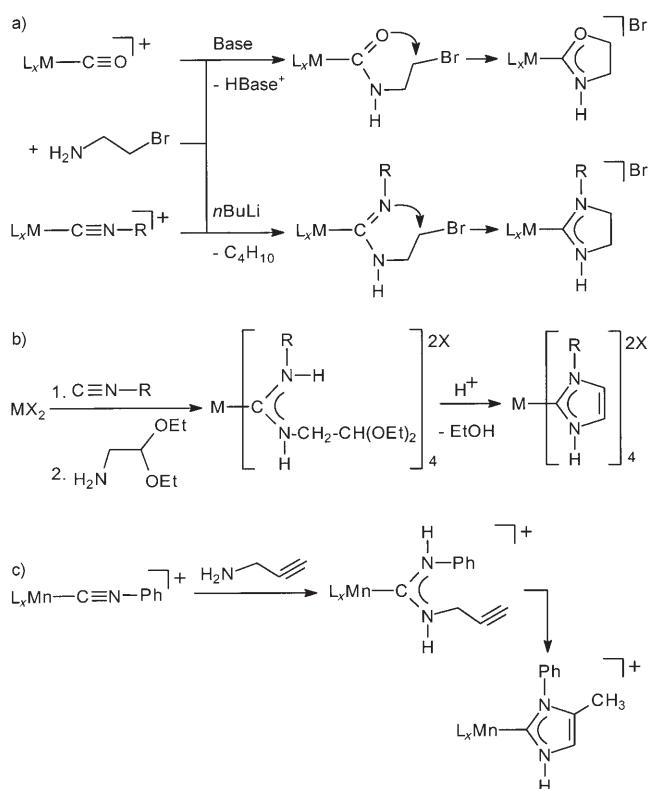


Schema 99. Synthese von Heterocarbenkomplexen durch Cyclisierung β -funktionalisierter Isocyanide am Metalltemplat.

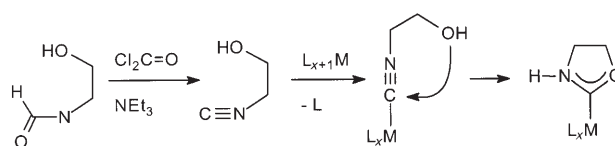
oder Ethanolamin mit Trichlormethylisocyanid^[312] oder Dichlorcarben-Komplexen^[313] (Schema 99b). Eine besonders vielseitige Reaktion wurde von Liu und Mitarbeitern beschrieben. Dabei wird ein Amin-Phosphanimin mit einem Metallcarbonyl umgesetzt. Zunächst reagiert die Phosphanimin-Funktion mit einer Carbonylgruppe unter Bildung des Isocyanids und $R_3P=O$. Das Amin-funktionalisierte Isocyanid kann dann zum Heterocarbenliganden cyclisieren (Schema 99c).^[314]

Weitere Templatsynthesen von Komplexen mit heterocyclischen Carbenliganden ausgehend von Isocyanid- oder Carbonylkomplexen sind beschrieben worden. Besondere Beachtung verdient die Reaktion von Carbonyl^[315] oder Isocyanidkomplexen^[316] mit 2-Bromethylamin, bei der Komplexe mit Oxazolidin- oder Imidazolidin-2-yliden-Liganden entstehen (Schema 100a). Der nucleophile Angriff des als Diacetal geschützten 2-Aminoacetaldehyds am Tetraisocyanidpalladium-Komplex führt zu Komplexen mit acyclischen Diaminocarbenliganden. In der nachfolgenden säurekatalysierten Cyclisierung wird der Palladiumkomplex mit vier Imidazolin-2-yliden-Liganden gebildet (Schema 100b).^[317] Kürzlich wurde auch über die Kupplung von Propargylamin mit Phenylisocyanid zum NHC-Liganden an einem Metalltemplat berichtet (Schema 100c).^[318] Weiterhin synthetisierten Fehlhammer et al. NHC-Liganden über die α -Metallierung von koordinierten Isocyaniden gefolgt von der Cyclisierung mit 1,2-dipolaren Substraten.^[319] Diese Methode ähnelt der organischen Route zur Heterocyclensynthese von Schöllkopf und Hoppe.^[320]

Einfacher als der Aufbau funktionalisierter Isocyanide an einem Templat ist ihr direkter Einsatz. Fehlhammer et al. nutzten 2-Hydroxyalkylisocyanide, in denen die nucleophile Gruppe und das Isocyanid vor der Koordination an das Metallzentrum bereits miteinander verbunden sind. Bei der Aktivierung des Isocyanids durch Koordination an ein elektronenarmes Metallzentrum wird die spontane Cyclisierung zum Oxazolidin-2-yliden-Liganden beobachtet (Schema 101).^[321] Auf diesem Weg wurden homoleptische Tetra^[21a] und Hexa-NHC-Komplexe^[21b] synthetisiert. In elektronenreichen Komplexen mit dem 2-Hydroxyethyliso-



Schema 100. Synthese von Heterocarbenkomplexen durch Reaktionen am Metalltemplat.

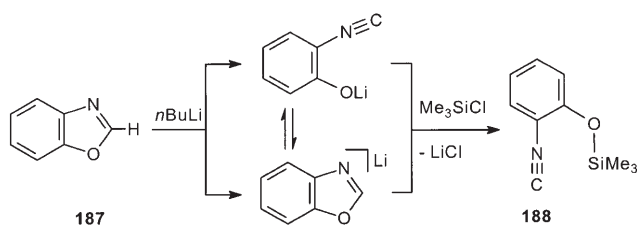


Schema 101. Cyclisierung von 2-Hydroxyethylisocyanid an Übergangsmetallkomplexen.

cyanid-Liganden wird die Cyclisierung allerdings durch verstärkte $M \rightarrow CNR-\pi$ -Rückbindung und die damit einhergehende Desaktivierung der Isocyanidfunktion bezüglich eines nucleophilen Angriffs verhindert.^[321c]

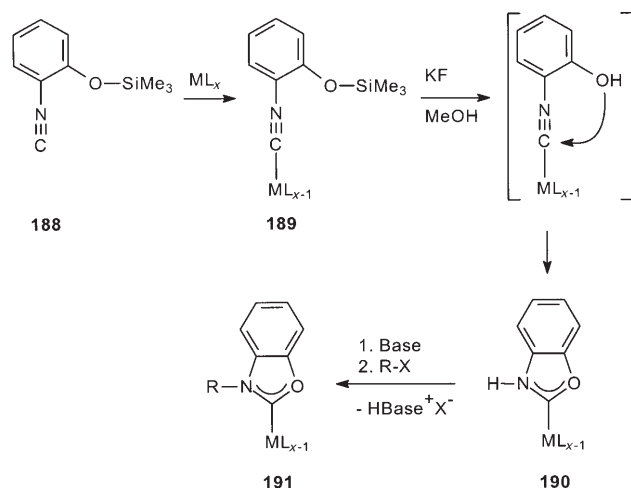
In 2-Hydroxyarylisocyaniden^[322] befinden sich das Nucleophil und die Isocyanidgruppe nicht nur im gleichen Molekül, sondern beide Gruppen liegen bereits in einer Ebene. Diese Anordnung, wie auch die Aromatizität des nach der Cyclisierung gebildeten Benzoxazolin-2-yliden-Liganden, fördern den intramolekularen Ringschluss im Metallkomplex. Im Unterschied zum stabilen 2-Hydroxyethylisocyanid ist 2-Hydroxyphenylisocyanid instabil und cyclisiert spontan zu Benzoxazol (**187**).^[323] Benzoxazol kann umgekehrt mit $nBuLi$ geöffnet und mit Trimethylsilylchlorid zum stabilen Trimethylsiloxyphenylisocyanid (**188**) umgesetzt werden (Schema 102).^[324]

Das Phenylisocyanid **188** koordiniert an elektrophile Metallzentren zum Isocyanidkomplex **189** und cyclisiert nach Spaltung der $O-SiMe_3$ -Bindung spontan zum Benzoxazolin-2-



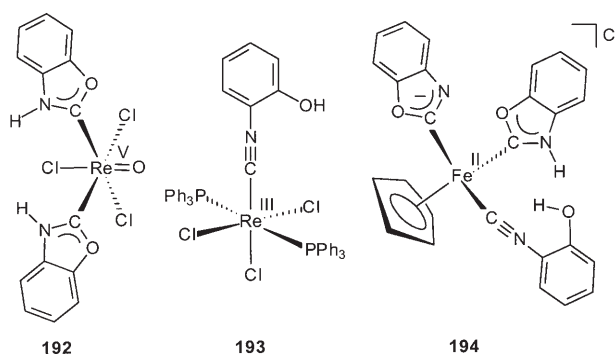
Schema 102. Synthese von 2-Trimethylsiloxyphenylisocyanid (**188**).

yliden-Liganden in **190**. Die N-Alkylierung des Heterocyclus zu **191** ist problemlos möglich (Schema 103). Zahlreiche Komplexe mit NH,O- und NR,O-stabilisierten Benzoxazolin-2-yliden-Liganden an W,^[325,326] Cr,^[326] Pt, Pd,^[327] B,^[328] Fe^[329] und Re^[308] wurden auf diesem Weg erhalten. Michelin et al. berichteten über ähnliche Palladium- und Platinkomplexe mit dem sechsgliedrigen Heterocyclus Benzo[1,3]oxazin-2-yliden, die ebenfalls durch Cyclisierung eines β -funktionalisierten Phenylisocyanids erhalten wurden.^[21d]



Schema 103. Cyclisierung von 2-Hydroxyphenylisocyanid am Metalltemplat.

Der intramolekulare nucleophile Angriff der Hydroxyfunktion am Isocyanid-Kohlenstoffatom wird allerdings durch die Stärke der Rückbindung vom Metallzentrum zum Isocyanid beeinflusst. Ist die Rückbindung zu stark, dann findet die Cyclisierung nicht statt, und es lassen sich die Komplexe des in freier Form instabilen 2-Hydroxyphenylisocyanid-Liganden isolieren. Die IR-Spektren und die daraus berechneten Kraftkonstanten der $\text{C}\equiv\text{NR}$ -Bindung von Komplexen mit dem Liganden **188** ermöglichen eine Voraussage über das Verhalten des koordinierten Liganden nach der Spaltung der O-SiMe₃-Bindung.^[330] Beispielsweise cyclisiert das an Re^V koordinierte 2-Hydroxyphenylisocyanid spontan unter Bildung von Komplex **192**, während der gleiche Ligand im elektronenreicheren Rhenium(III)-Komplex **193** stabil ist (Schema 104).^[308] Im Eisen(II)-Komplex mit drei Liganden **188** führt die Spaltung der O-SiMe₃-Bindungen zunächst zur Bildung von zwei Benzoxazolin-2-yliden-Li-

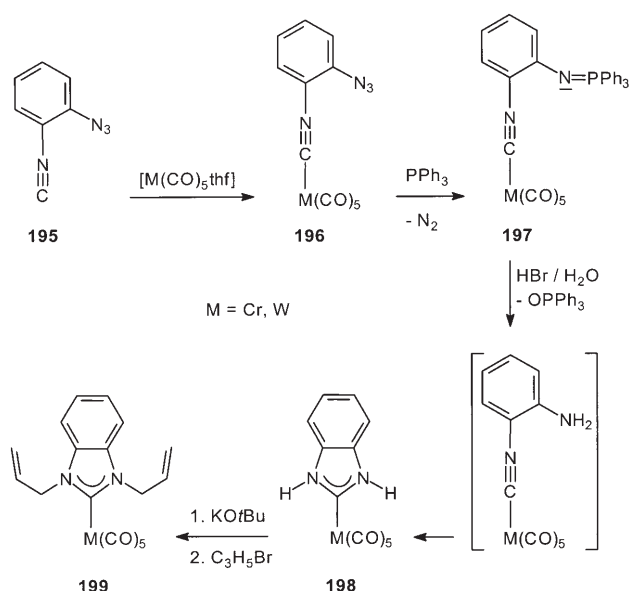


Schema 104. Reaktivität von koordiniertem 2-Hydroxyphenylisocyanid.

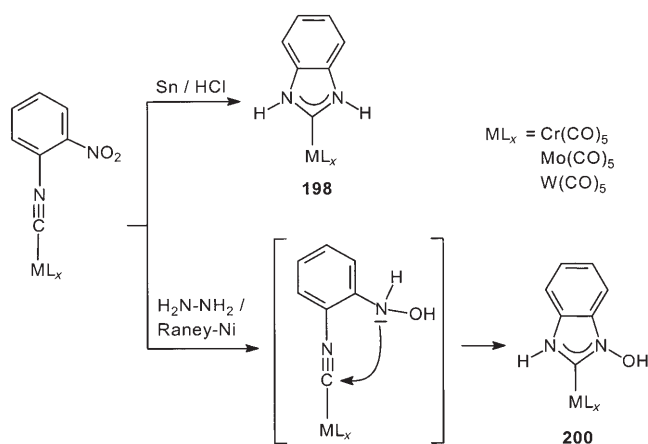
ganden. Diese sind stärkere σ -Donoren und schwächere π -Akzeptoren als der Phenylisocyanidligand, aus dem sie gebildet wurden. Dadurch steigt die Elektronendichte am Fe^{II} und die vermehrte Rückbindung zum verbleibenden 2-Hydroxyphenylisocyanid-Liganden verhindert dessen Cyclisierung. Auf diesem Weg wird der Komplex **194** erhalten, in dem die isomeren 2-Hydroxyphenylisocyanid- und Benzoxazolin-2-yliden-Liganden nebeneinander vorliegen (Schema 104).^[331] Die Lage des Gleichgewichts zwischen Komplexen mit dem 2-Hydroxyphenylisocyanid- oder dem Benzoxazolin-2-yliden-Liganden kann auch durch Zusatz von Basen verschoben werden.^[332] Wird die $\text{M}\rightarrow\text{C}\equiv\text{N}$ -Rückbindung sehr stark, dann wird der koordinierte Isocyanidligand von Elektrophilen am Isocyanid-Stickstoffatom angegriffen.^[333] Die Reaktionen von β -funktionalisierten Isocyaniden sind zusammenfassend beschrieben worden.^[21c,334]

Das Konzept der Cyclisierung β -funktionalisierter Isocyanide lässt sich auch auf die Synthese von cyclischen Diaminocarbenen anwenden. Bei der Herstellung von Komplexen mit benzanellierten N-heterocyclischen Carbenen wird ein Synthon für 2-Aminophenylisocyanid benötigt, da dieses in freier Form nicht beständig ist und spontan zum Benzimidazol cyclisiert. Als geeignetes Synthon erwies sich das 2-Azidophenylisocyanid (**195**; Schema 105).^[335] Dieser Ligand koordiniert problemlos an Übergangsmetalle wie im Komplex **196**. Die Aminofunktion für den intramolekularen nucleophilen Angriff wird durch eine Staudinger-Reaktion freigesetzt.^[336] Dazu wird **196** mit einem tertiären Phosphan zu **197** umgesetzt. Die Iminophosphoran-Funktion in **197** lässt sich leicht hydrolysieren, wobei sich Triphenylphosphanoxid und der instabile Komplex mit dem koordinierten 2-Aminophenylisocyanid-Liganden bilden. Der β -funktionalisierte Isocyanidligand cyclisiert spontan unter Bildung des Komplexes **198** mit einem NH,NH-stabilisierten NHC-Liganden. Die Alkylierung der beiden NH-Funktionen zu **199** verläuft problemlos.^[335]

An redoxinerten Metallzentren kann die Bildung des NH,NH-stabilisierten Benzimidazolin-2-yliden-Liganden auch durch Reduktion der Nitrogruppe von koordiniertem 2-Nitrophenylisocyanid mit Sn/HCl ausgelöst werden (Schema 106).^[337] Mit Raney-Nickel und Hydrazin dagegen wird die Nitrogruppe des Phenylisocyanidliganden nur unvollständig reduziert, und es bildet sich intermediär der Komplex mit dem Hydroxylamin-substituierten Phenyliso-



Schema 105. Cyclisierung von 2-Azidophenylisocyanid am Metalltemplat.

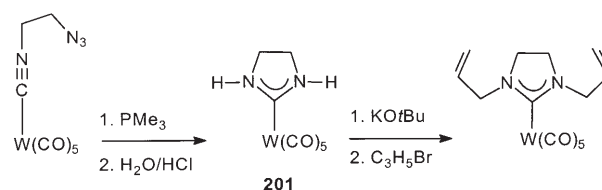


Schema 106. Reduktion und Cyclisierung von 2-Nitrophenylisocyanid.

cyanidliganden, der dann zum NH,NOH -stabilisierten NHC-Liganden in **200** cyclisiert. Die Alkylierung der NH - und OH -Funktionen in **200** erfolgt schrittweise, wobei die OH -Gruppe zuerst reagiert.^[337] Über eine ähnliche Cyclisierung von (2-Azidomethyl)phenylisocyanid berichteten Michelin und Mitarbeiter.^[338]

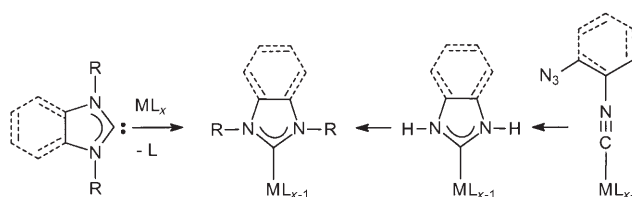
Analog zum 2-Azidophenylisocyanid lässt sich auch das leicht zugängliche 2-Azidoethylisocyanid an einem Metalltemplat zu dem Komplex **201** mit einem NH,NH -stabilisierten Imidazolidin-2-yliden-Liganden cyclisieren (Schema 107).^[339] **201** wurde auf alternativem Weg bereits 1996 von Liu und Mitarbeitern durch die Reaktion eines Amin-Phosphanimins mit $[W(CO)_6]$ erhalten (Schema 99c).^[314]

Mit den Cyclisierungen von 2-Azidophenyl- und 2-Azidoethylisocyanid steht eine alternative und komplementäre Methode zur klassischen Synthese von NHC-Komplexen



Schema 107. Cyclisierung von 2-Azidoethylisocyanid am Metalltemplat.

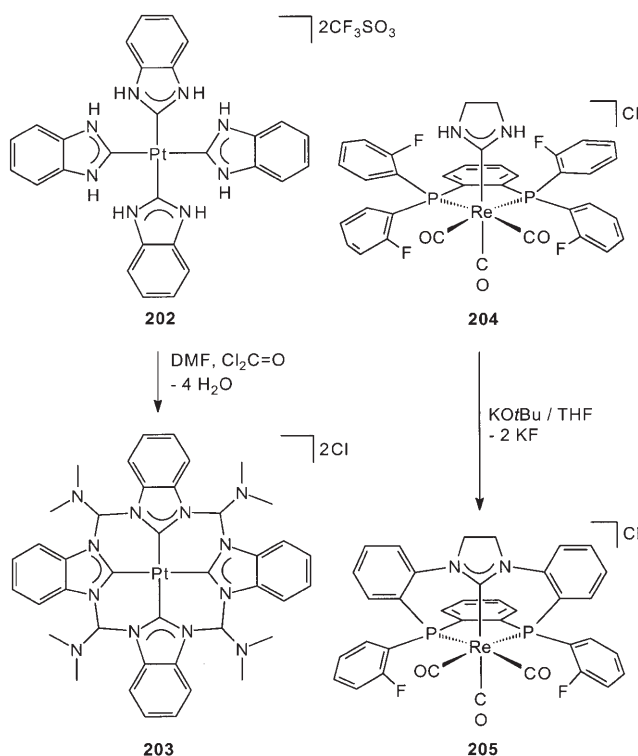
aus cyclischen Azoliums Salzen oder stabilen NHC-Liganden zur Verfügung (Schema 108). Diese Methode erweist sich beispielsweise dann als vorteilhaft, wenn die Azoliumspezies nicht problemlos deprotoniert werden kann. Weiterhin eröffnet die schrittweise Substitution an den Ringstickstoffatomen einen Zugang zu Komplexen mit unsymmetrisch N,N' -substituierten NHC-Liganden.



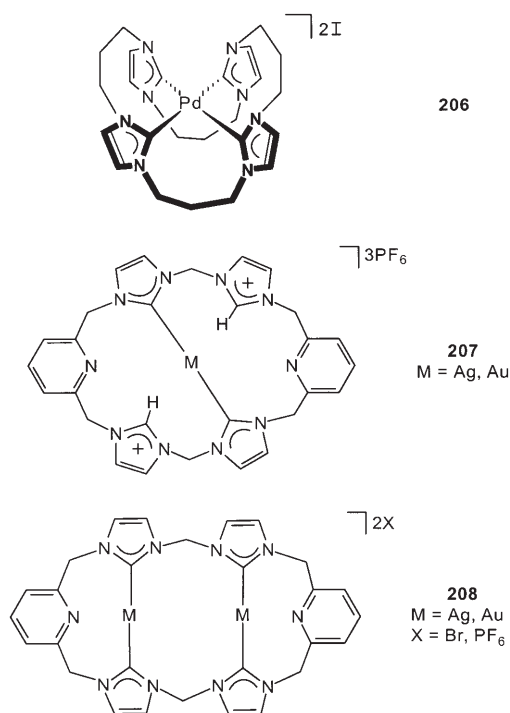
Schema 108. Alternative Synthesemethoden für NHC-Komplexe.

Koordinierte NH,NH -stabilisierte NHC-Liganden haben sich als nützliche Bausteine für den Aufbau cyclischer Polycarbenliganden erwiesen. Der Komplex **202** wird in einer mehrstufigen Dominoreaktion aus $[Pt(PMe_3)_4](CF_3SO_3)_2$ und 2-Azidophenylisocyanid synthetisiert. Die vier NH,NH -stabilisierten Benzimidazolin-2-yliden-Liganden lassen sich mit DMF in Gegenwart von Phosgen verbrückend alkylieren. Dabei entsteht der Komplex **203** mit einem cyclischen Tetracarbenliganden, dessen Topologie an einen Kronenether erinnert (Schema 109).^[340] Der NH,NH -stabilisierte Imidazolidin-2-yliden-Ligand in **204** lässt sich mit dem koordinierten Diphosphan in einer templatkontrollierten Reaktion^[341] zum facial koordinierenden cyclischen $P-C^{NHC}-P$ -Liganden in **205** verbinden (Schema 109).^[342]

In diesem Zusammenhang sind neuere Versuche zur Synthese von Komplexen mit cyclischen Polycarbenliganden ausgehend von Polyimidazoliumsalzen von Interesse. Das Tetraimidazoliumsalz **104** (Schema 60) reagiert mit PdI_2 und $NaOAc$ als Base unter Bildung des Palladiumtetracarbenkomplexes **206** (Schema 110). Silber- und Kupfer-Zweikernkomplexe dieses Liganden wurden ebenfalls beschrieben.^[343] Das Lutidin-verbrückte Tetraimidazoliumsalz **106** (Schema 61) ergibt in Abhängigkeit von der eingesetzten Menge an Silbersalzen einkernige (**207**) oder zweikernige (**208**) Silberkomplexe, die eine Transmetallierung mit Gold(I) eingehen.^[194a] Im Unterschied zu **104** weist das Tetraimidazoliumsalz **106** zwei zusätzliche Pyridin-Donorfunktionen auf, was unter geeigneten sterischen Voraussetzungen die Synthese von zweikernigen endocyclischen Doppelpinzettenkomplexen (Schema 57) ermöglicht.



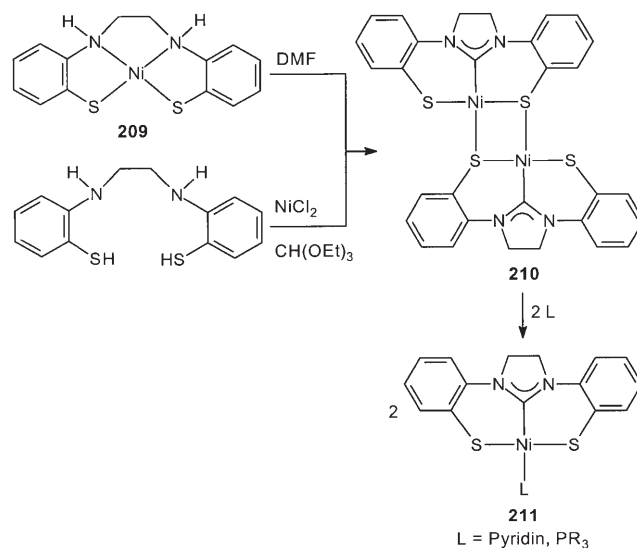
Schema 109. Templatsynthese cyclischer Carbenliganden.



Schema 110. Komplexe cyclischer Tetracarbenliganden.

Über die unerwartete Addition eines Kohlenstoffatoms an die Ehylendiamin-Einheit von Komplex **209** unter Bildung von Komplex **210** berichteten Sellmann et al. Der zweiker- nige Nickelcarbenkomplex **210** kann auch gezielt aus NiCl_2 ,

1,2-Ethandiamin-*N,N'*-bis(2-benzolthiol) und $\text{CH}(\text{OEt})_3$ hergestellt werden.^[344] Nucleophile spalten **210** in die quadra- tisch-planaren Einkernkomplexe **211** (Schema 111).



Schema 111. Synthesen der Carbenkomplexe **210** und **211**.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Heterocyclische Carbene haben sich als Zuschauerligan- den hervorragend bewährt. Die elektronischen und sterischen Eigenschaften dieser Liganden können durch Veränderungen der Heteroatome sowie der Substituenten an den Hetero- atomen und am Heterocyclus über einen weiten Bereich variiert werden. Diese Möglichkeit einer genauen Einstellung der elektronischen Eigenschaften macht die heterocyclischen Carbene insbesondere als Steuerliganden bei der Entwick- lung neuer, effektiver Katalysatoren interessant.

Die bereits enorme Datenmenge wird regelmäßig durch Berichte über neue Synthesemethoden für heterocyclische Carbene und ihre Komplexe ergänzt. Besonders im Hinblick auf den Aufbau geeigneter Heterocyclen sind auch zukünftig interessante Entwicklungen zu erwarten. Kürzlich berichte- ten Yamamoto et al. beispielsweise über die Synthese von Imidazolen durch die kupferkatalysierte Cycloaddition von zwei verschiedenen Isocyaniden.^[345] Carbenkomplexe mit Isochinolin-2-yliden-Liganden wurden kürzlich beschrie- ben,^[346] und auch die Klick-Reaktion hat Eingang in die Synthese von Carbenkomplexen mit Triazolidliganden ge- funden.^[347]

Tamm et al. beschrieben das erste chirale Diaminocyclo- propyliden,^[348a] und nach dem ersten „selbstumpolungsfä- higen“ Carben **28d** (Schema 37) wurde mit dem Dinitroxid- carben ein zweiter Vertreter dieser Klasse von N-heterocy- clischen Carbenen vorgestellt.^[348b] Ein Bericht über das erste stabile N-heterocyclische Siebenringcarben (Diazepanylid) erschien kürzlich,^[349a] während Fürstner et al. ein N-hetero- cyclisches Fünfringcarben mit planar-chiralem Gerüst und bemerkenswerter σ -Donorfähigkeit beschrieben.^[349b] Neue C-N-C-Pinzettenliganden^[350] und Phosphoniumylid-substitu-

ierte NHCs, die als C-C-Chelatliganden fungieren, wurden ebenfalls bekannt.^[351] Im Rahmen dieser rasanten Entwicklung kam es gelegentlich auch zu nichtreproduzierbaren Berichten, wie dem über die Synthese des Isothiazolcarbens.^[352]

N-heterocyclische Carbene sind nicht nur stabile Zuschauerliganden. Unter bestimmten Bedingungen kommt es bereits bei freien NHCs zur Aktivierung der N,N'-Substituenten oder zu einer Reaktion mit dem Lösungsmittel.^[353] Noch vielfältiger ist die Reaktivität an Metallzentren koordinierter NHC-Liganden. In der Literatur finden sich Berichte über die C-H-Aktivierung an N-Aryl- oder N-Alkylsubstituenten des NHC-Liganden.^[354a-f] Auch die Einschlebung eines NHC-Liganden in eine Platin-Olefin-Bindung^[354g] und der Angriff des C²-Atoms eines NHCs an der Alkyldengruppe eines Ruthenium-Metathesekatalysators sind beschrieben worden.^[354h]

Neben Komplexen von zweizähligen Bis(imidazolin-2-yliden)-Liganden und einem Tris(imidazolin-2-yliden)-Liganden^[355] mit Käfigstruktur ist seit kurzem auch der Palladiumkomplex eines Dicarbenliganden bekannt, in dem beide NHC-Einheiten anomal koordiniert sind.^[356] Sogar ein doppelt deprotonierter (an C⁴ und C⁵) und verbrückend koordinierter anomaler NHC-Ligand ist beschrieben worden.^[357] N-Phenylimidazol koordiniert über das unsubstituierte Stickstoffatom an Mn^I. Versuche zur Deprotonierung dieses Komplexes an C² führten zu einem instabilen Intermediat, das bei der nachfolgenden Protonierung zum C²-metallierten NH,NPh-stabilisierten NHC-Komplex reagiert.^[358] Diese basenkatalysierte Tautomerisierung^[359] eines Imidazolkomplexes in einen NHC-Komplex könnte sich als alternative Synthesemethode für NHC-Komplexe erweisen. Ähnliche Komplexe mit NH,NR-stabilisierten Benzimidazolin-2-yliden-Liganden wurden ausgehend von N-Alkylbenzimidazol erhalten (Schema 97).^[307] CAAC-Liganden sind zur Synthese von Rutheniumkomplexen für die Olefinmetathese eingesetzt worden,^[360] und über Komplexe mit einem starren Bis(triazolin-5-yliden)-Chelatliganden wurde ebenfalls berichtet.^[361]

Das Gleichgewicht zwischen einem N-heterocyclischen Carben und seinem Entetraamin ist auch weiterhin von Interesse. Denk et al. untersuchten dieses Gleichgewicht anhand einer Serie von symmetrisch und unsymmetrisch N,N'-substituierten Imidazolidin-2-ylidenen.^[362]

Zahlreiche Untersuchungen beschäftigen sich mit dem Einsatz von N-heterocyclischen Carbenen als Organokatalysatoren.^[363] Solche metallfreien katalytischen Verfahren stellen eine interessante, oft atomökonomische Alternative zu klassischen organischen Transformationen dar. Nachdem dabei zunächst C-C-Verknüpfungsreaktionen wie die Benzoinkondensation oder die Stetter-Reaktion im Mittelpunkt standen, wurden in den letzten Jahren neue Anwendungsgebiete wie die Herstellung von Homoenolaten aus α,β -ungesättigten Aldehyden, Umesterungen, Ringöffnungsreaktionen und 1,2-Additionen präparativ erschlossen. Neueste Anwendungen beschäftigen sich mit der Erzeugung von reaktiven Arylanionen durch Elektronentransfer von Dibenzotetraazafulvalenen auf Aryliodide.^[364]

Bertrand und Mitarbeiter zeigten, dass CAACs CO addieren.^[365] Im Rahmen der Entwicklung von Wasserstoffspeichermaterialien entdeckten Baker et al., dass Nickel-

NHC-Komplexe Ammoniak-Boran-Addukte katalytisch dehydrieren können.^[366] Selbst elementarer Wasserstoff kann durch CAACs aktiviert werden.^[367] Dabei übernimmt das Carben-Kohlenstoffatom mit seinem gefüllten sp²- und seinem ungefüllten p_π-Orbital die Funktion des Metallatoms in der lange bekannten Aktivierung von Wasserstoff durch Übergangsmetalle. Im Unterschied zur elektrophilen Aktivierung von Wasserstoff durch Übergangsmetalle führt die Reaktion von nucleophilen CAACs mit H₂ zunächst zu hydridischem Wasserstoff, der dann das positiv polarisierte Carben-Kohlenstoffatom angreift. Auf diesem Weg wird auch Ammoniak nucleophil aktiviert. Ein solcher Prozess kann wegen der Bildung von Lewis-Säure-/Lewis-Base-Addukten nicht an Übergangsmetallen ablaufen.

Neueste Untersuchungen beschäftigen sich mit Carbodicarbenen.^[368] Diese Liganden enthalten, wie die ähnlichen Carbodiphosphorane, ein zweibindiges Kohlenstoff(0)-Atom, das durch zwei Carbenzentren stabilisiert wird und somit prinzipiell zweifach metalliert werden kann.^[369]

Die meisten der in Abschnitt 4 beschriebenen Ergebnisse wurde erst 2007 publiziert, und heterocyclische Carbene werden weiterhin intensiv erforscht. Ein Ende des Booms ist nicht abzusehen, und es kann daher mit Sicherheit angenommen werden, dass auch die Zukunft spektakuläre und nützliche Entdeckungen auf dem Gebiet der heterocyclischen Carbene und ihrer Metallkomplexe bringen wird.

Unsere Arbeiten wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (IRTG 673, 1444 und SFB 424), dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG unterstützt.

Eingegangen am 23. August 2007

- [1] J. U. Nef, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1895**, 287, 265–359.
- [2] G. B. Schuster, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1986**, 22, 311–361.
- [3] R. Hoffmann, G. D. Zeiss, G. W. Van Dine, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 1485–1499.
- [4] a) J. F. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 4112–4119; b) C. W. Bauschlicher, Jr., H. F. Schaefer III, P. S. Bagus, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 7106–7110; c) J. F. Harrison, R. C. Liedtke, J. F. Liebman, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 7162–7168; d) D. Feller, W. T. Borden, E. R. Davidson, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, 71, 22–26.
- [5] N. C. Baird, K. F. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 1333–1338.
- [6] I. Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley, New York, **1976**.
- [7] a) W. W. Schoeller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 124–125; b) L. Pauling, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 688–689.
- [8] A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6463–6466.
- [9] M. Soleilhavoup, A. Baceiredo, O. Treutler, R. Ahlrichs, M. Nieger, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10959–10961.
- [10] a) B. Pötter, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 138; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 150; b) R. Gerhardt, T. Grelbig, J. Buschmann, P. Luger, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1592–1594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1534–1536.
- [11] a) H. E. Zimmerman, D. H. Paskovich, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 2149–2160; b) W. Sander, G. Bucher, S. Wierlacher, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1583–1621; c) H. Tomioka, *Acc. Chem. Res.*

- 1997, 30, 315–321; d) W. Kirmse, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 2165–2167; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2117–2119.
- [12] a) R. A. Moss, M. Włostowski, S. Shen, K. Krogh-Jespersen, A. Matro, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4443–4444; b) X.-M. Du, H. Fan, J. L. Goodman, M. A. Kesselmayr, K. Krogh-Jespersen, J. A. LaVilla, R. A. Moss, S. Shen, R. S. Sheridan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1920–1926.
- [13] a) R. A. Mitsch, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 758–761; b) R. A. Moss, C. B. Mallon, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 344–347; c) S. Koda, *Chem. Phys. Lett.* **1978**, 55, 353–357.
- [14] a) D. A. Dixon, A. J. Arduengo III, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 4180–4182; b) A. J. Arduengo III, H. V. Rasika Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5530–5534; c) A. J. Arduengo III, H. V. Rasika Dias, D. A. Dixon, R. L. Harlow, W. T. Klooster, T. F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6812–6822; d) C. Heinemann, T. Müller, Y. Apeloig, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2023–2038; e) C. Boehme, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2039–2046; f) D. A. Dixon, K. D. Dobbs, A. J. Arduengo III, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8782–8785; g) M. Tafipolsky, W. Scherer, K. Öfele, G. Artus, B. Pedersen, W. A. Herrmann, G. S. McGrady, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 5865–5880; h) D. Nemcsok, K. Wichmann, G. Frenking, *Organometallics* **2004**, 23, 3640–3646.
- [15] a) A. J. Arduengo III, R. Krafczyk, *Chem. Unserer Zeit* **1998**, 32, 6–14; b) A. J. Arduengo III, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 913–921.
- [16] W. von E. Doering, A. K. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 6162–6165.
- [17] L. Tschugajeff, M. Skanawy-Grigorjewa, A. Posnjak, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1925**, 148, 37–42.
- [18] a) G. Rouschias, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 183; b) A. Burke, A. L. Balch, J. H. Enemark, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2555–2557; c) W. M. Butler, J. H. Enemark, J. Parks, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 451–457.
- [19] a) E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, 3, 580–581; b) E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 651–663.
- [20] a) Y. A. Wanniarachchi, L. M. Slaughter, *Chem. Commun.* **2007**, 3294–3296; b) A. I. Moncada, S. Manne, J. M. Tanski, L. M. Slaughter, *Organometallics* **2006**, 25, 491–505; c) J. R. Stork, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 7508–7515; d) J. R. Stork, M. M. Olmstead, J. C. Fettingner, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 849–857.
- [21] a) W. P. Fehlhammer, K. Bartel, U. Plaia, A. Völkl, A. T. Liu, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 2235–2254; b) U. Plaia, H. Stolzenberg, W. P. Fehlhammer, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2171–2172; neuere Übersichten hierzu: c) M. Tamm, F. E. Hahn, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 182, 175–209; d) M. Basato, R. A. Michelin, M. Mozzon, P. Sgarbossa, A. Tassan, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5414–5420.
- [22] a) H.-W. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chem.* **1960**, 72, 494; b) H.-W. Wanzlick, H.-J. Kleiner, *Angew. Chem.* **1961**, 73, 493; c) H.-W. Wanzlick, *Angew. Chem.* **1962**, 74, 129–134; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1962**, 1, 75–80.
- [23] a) D. M. Lemal, R. A. Lovald, K. I. Kawano, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 2518–2519; b) H. E. Winberg, J. E. Carnahan, D. D. Coffman, M. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 2055–2056.
- [24] a) R. A. Olofson, W. R. Thompson, J. S. Michelman, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 1865–1866; b) H. A. Staab, M.-T. Wu, A. Mannschreck, G. Schwalbach, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 5, 845–848; c) H. Quast, S. Hünig, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 989–990; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, 3, 800–801; d) H. Quast, S. Hünig, *Chem. Ber.* **1966**, 99, 2017–2038.
- [25] H.-J. Schönherr, H.-W. Wanzlick, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1970**, 731, 176–179.
- [26] A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, R. Krafczyk, W. J. Marshall, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2062–2064; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1963–1965.
- [27] a) H.-W. Wanzlick, H.-J. Schönherr, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 154; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, 7, 141–142; b) H.-J. Schönherr, H.-W. Wanzlick, *Chem. Ber.* **1970**, 103, 1037–1046.
- [28] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 12, P42–P43.
- [29] a) D. J. Cardin, B. Cetinkaya, M. F. Lappert, L. Manojlović-Muir, K. W. Muir, *Chem. Commun.* **1971**, 400–401; b) M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5467–5473.
- [30] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361–363.
- [31] W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2256–2282; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2162–2187.
- [32] D. Bourissou, O. Guerret, F. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 39–91.
- [33] a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1342–1363; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1290–1309; b) T. Weskamp, V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 600, 12–22.
- [34] a) C. M. Crudden, D. P. Allen, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2247–2273; b) *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis* (Hrsg.: S. P. Nolan), Wiley-VCH, Weinheim, **2006**, ; c) F. A. Glorius, *Top. Organomet. Chem.* **2007**, 21, 1–20.
- [35] a) A. C. Hillier, G. A. Grasa, M. S. Viciu, H. M. Lee, C. Yang, S. P. Nolan, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 653, 69–82; b) E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 2824–2870; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2768–2813.
- [36] a) A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3140–3172; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3012–3043; b) S. J. Connon, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1944–1968; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1900–1923; c) H. Clavier, K. Grela, A. Kirschning, M. Mauduit, S. P. Nolan, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 6906–6922; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 6786–6801.
- [37] T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 18–29.
- [38] Y. Chauvin, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3824–3831; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3740–3747.
- [39] R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3845–3850; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3760–3765.
- [40] R. R. Schrock, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3832–3844; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3748–3759.
- [41] N. Kuhn, A. Al-Sheikh, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 829–857.
- [42] V. César, S. Bellemin-Laponnaz, L. H. Gade, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 619–636.
- [43] R. W. Alder, M. E. Blake, L. Chaker, J. N. Harvey, P. Paolini, J. Schütz, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 6020–6036; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5896–5911.
- [44] F. E. Hahn, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 1374–1378; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1348–1352.
- [45] R. I. Kaiser, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1309–1358.
- [46] H. P. Reisenauer, G. Maier, A. Riemann, R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 596; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 641.
- [47] K. Komatsu, T. Kitagawa, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1371–1427.
- [48] a) R. D. Wilson, Y. Kamitori, H. Ogoshi, Z.-i. Yoshida, J. A. Ibers, *Organomet. Chem.* **1979**, 173, 199–209; b) M. Tamm, A. Grzegorzewski, F. E. Hahn, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 501, 309–313.
- [49] H. Schumann, M. Glanz, F. Girgsdies, F. E. Hahn, M. Tamm, A. Grzegorzewski, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2328–2330; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2232–2234.
- [50] a) V. Lavallo, Y. Canac, B. Donnadiou, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2006**, 312, 722–724; b) Z.-i. Yoshida, H. Konishi, S.-i. Sawada, H. Ogoshi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 850–851; c) S. Miki, T. Ohno, H. Iwasaki, Z.-i. Yoshida, *J. Phys. Org. Chem.* **1988**, 1, 333–349; d) R. Weiss, C. Priesner, H. Wolf, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 486–487; *Angew.*

- Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 446–447; e) R. Weiss, H. Wolf, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 1746–1753; f) V. Lavallo, Y. Ishida, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6804–6807; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6652–6655.
- [51] E. Despagne-Ayoub, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10198–10199.
- [52] P. Fournari, P. de Cointet, E. Laviron, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, 2438–2446.
- [53] B. K. M. Chan, N.-H. Chang, M. R. Grimmer, *Aust. J. Chem.* **1977**, *30*, 2005–2013.
- [54] A. Kiyomori, J.-F. Marcoux, S. L. Buchwald, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2657–2660.
- [55] a) W. A. Herrmann, L. J. Gooßen, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *547*, 357–366; b) F. E. Hahn, B. Heidrich, T. Lügger, T. Pape, *Z. Naturforsch. B* **2004**, *59*, 1519–1523; c) F. E. Hahn, B. Heidrich, T. Pape, A. Hepp, M. Martin, E. Sola, L. A. Oro, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 4840–4846; d) B. Çetinkaya, S. Demir, I. Özdemir, L. Toupet, D. Sémeril, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2323–2330; e) I. Özdemir, S. Demir, B. Çetinkaya, L. Toupet, R. Castarlenas, C. Fischmeister, P. H. Dixneuf, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2862–2869.
- [56] a) W. A. Herrmann, C. Köcher, L. J. Gooßen, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1627–1636; b) V. P. W. Böhm, T. Weskamp, C. W. K. Gstöttmayr, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1672–1674; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1602–1604.
- [57] a) B. Bildstein, M. Malaun, H. Kopacka, K. Wurst, M. Mitterböck, K.-H. Ongania, G. Opromolla, P. Zanello, *Organometallics* **1999**, *18*, 4325–4336; b) J. Huang, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9889–9890.
- [58] A. A. Gridnev, I. M. Mihaltseva, *Synth. Commun.* **1994**, *24*, 1547–1555.
- [59] a) A. Fürstner, M. Alcarazo, V. César, C. W. Lehmann, *Chem. Commun.* **2006**, 2176–2178; b) G. V. Boyd, A. J. H. Summers, *J. Chem. Soc. C* **1971**, 409–414.
- [60] a) G. Altenhoff, R. Goddard, C. W. Lehmann, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3818–3821; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3690–3693; b) G. Altenhoff, R. Goddard, C. W. Lehmann, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15195–15201.
- [61] a) N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561–562; b) G. Kjellin, J. Sandström, *Acta Chem. Scand.* **1969**, *23*, 2879–2887.
- [62] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 772–780.
- [63] a) N. Kuhn, J. Fahl, R. Fawzi, C. Maichle-Mößmer, M. Steimann, *Z. Naturforsch. B* **1998**, *53*, 720–726; b) N. Kuhn, J. Fahl, R. Fawzi, M. Steimann, *Z. Kristallogr.* **1998**, *213*, 434.
- [64] B. L. Benac, E. M. Burgess, A. J. Arduengo III, *Org. Synth.* **1986**, *64*, 92–94.
- [65] G. B. Ansell, D. M. Forkey, D. W. Moore, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 56–57.
- [66] J. Huang, H.-J. Schanz, E. D. Stevens, S. P. Nolan, K. B. Capps, A. Bauer, C. D. Hoff, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1042–1045.
- [67] a) M. K. Denk, S. Gupta, J. Brownie, S. Tajammul, A. J. Lough, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4477–4486; b) M. K. Denk, J. M. Rodriguez, S. Gupta, A. J. Lough, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617–618*, 242–253; c) A. J. Arduengo III, H. Bock, H. Chen, M. Denk, D. A. Dixon, J. C. Green, W. A. Herrmann, N. L. Jones, M. Wagner, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6641–6649.
- [68] A. J. Arduengo III, S. F. Gamper, M. Tamm, J. C. Calabrese, F. Davidson, H. A. Craig, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 572–573.
- [69] A. J. Arduengo III, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523–14534.
- [70] A. J. Arduengo III, F. Davidson, H. V. R. Dias, J. R. Goerlich, D. Khasnis, W. J. Marshall, T. Prakasha, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12742–12749.
- [71] C. Heinemann, W. Thiel, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *217*, 11–16.
- [72] a) T. A. Taton, P. Chen, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1098–1100; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1011–1013; b) R. P. Thummel, V. Goulle, B. Chen, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3057–3061; c) D. C. Graham, K. J. Cavell, B. F. Yates, *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, *18*, 298–309.
- [73] a) E. A. Carter, W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 998–1001; b) J. A. Blush, H. Clauberg, D. W. Kohn, D. W. Minsek, X. Zhang, P. Chen, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 385–392.
- [74] A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11027–11028.
- [75] M. K. Denk, A. Thadani, K. Hatano, A. J. Lough, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2719–2721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2607–2609.
- [76] a) S. Saba, A. Brescia, M. K. Kaloustian, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 5031–5034; b) M. Alcarazo, S. J. Roseblade, E. Alonso, R. Fernández, E. Alvarez, F. J. Lahoz, J. M. Lassaletta, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13242–13243; c) H. Türkmen, O. Şahin, O. Büyükgüngör, B. Çetinkaya, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4915–4921; d) H. Türkmen, T. Pape, F. E. Hahn, B. Çetinkaya, *Organometallics* **2008**, *27*, 571–575.
- [77] a) R. A. Donia, J. A. Shotton, L. O. Bentz, G. E. P. Smith, *J. Org. Chem.* **1949**, *14*, 946–951; b) C.-d. Li, S. L. Mella, A. C. Sartorelli, *J. Med. Chem.* **1981**, *24*, 1089–1092.
- [78] a) F. E. Hahn, M. Paas, D. Le Van, T. Lügger, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5402–5405; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5243–5246; b) F. E. Hahn, M. Paas, D. Le Van, R. Fröhlich, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5080–5085.
- [79] a) R. S. Bon, C. Hong, M. J. Bouma, R. F. Schmitz, F. J. J. de Kanter, M. Lutz, A. L. Spek, R. V. A. Orru, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3759–3762; b) R. S. Bon, B. van Vliet, N. E. Sprengels, R. F. Schmitz, F. J. J. de Kanter, C. V. Stevens, M. Swart, F. M. Bickelhaupt, M. B. Groen, R. V. A. Orru, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 3542–3553; c) R. S. Bon, F. J. J. de Kanter, M. Lutz, A. L. Spek, M. C. Jahnke, F. E. Hahn, M. B. Groen, R. V. A. Orru, *Organometallics* **2007**, *26*, 3639–3650.
- [80] A. Dömling, I. Ugi, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3300–3344; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3168–3210.
- [81] a) M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953–956; b) G. W. Nyce, S. Cishony, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4073–4079; c) A. P. Blum, T. Ritter, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2007**, *26*, 2122–2124.
- [82] a) G. Boche, C. Hilf, K. Harms, M. Marsch, J. C. W. Lohrenz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 509–511; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 487–489; b) A. J. Arduengo III, M. Tamm, J. C. Calabrese, F. Davidson, W. J. Marshall, *Chem. Lett.* **1999**, 1021–1022; c) R. Fränkel, C. Birg, U. Kernbach, T. Haberer, H. Nöth, W. P. Fehlhammer, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1961–1964; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1907–1910; d) P. L. Arnold, S. A. Mungur, A. J. Blake, C. Wilson, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 6163–6166; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5981–5984; e) P. L. Arnold, M. Rodden, K. M. Davies, A. C. Scarsbrick, A. J. Blake, C. Wilson, *Chem. Commun.* **2004**, 1612–1613.
- [83] a) R. W. Alder, M. E. Blake, C. Bortolotti, S. Bufali, C. P. Butts, E. Linehan, J. M. Oliva, A. G. Orpen, M. J. Quayle, *Chem. Commun.* **1999**, 241–242; b) P. L. Arnold, M. Rodden, C. Wilson, *Chem. Commun.* **2005**, 1743–1745.
- [84] M. K. Denk, K. Hatano, M. Ma, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2057–2060.
- [85] Y. Liu, D. M. Lemal, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 599–602.
- [86] F. E. Hahn, M. D. Ibarra Arias, T. Pape, A. Hepp, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [87] M. Paas, B. Wibbeling, R. Fröhlich, F. E. Hahn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 158–162.
- [88] A. J. Arduengo III, D. A. Dixon, K. K. Kumashiro, C. Lee, W. P. Power, K. W. Zilm, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6361–6367.

- [89] D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, J.-P. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1119–1122; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1021–1023.
- [90] D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Simonet, A. Ghanimi, H. B. Stegmann, J. H. Teles, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2833–2836.
- [91] a) D. Enders, U. Kallfass, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1822–1824; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1743–1745; b) D. Enders, O. Niemeier, T. Balensiefer, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1491–1495; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1463–1467.
- [92] a) O. Guerret, S. Solé, H. Gornitzka, M. Teichert, G. Trinquier, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6668–6669; b) O. Guerret, S. Solé, H. Gornitzka, G. Trinquier, G. Bertrand, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 112–117; c) E. Mas-Marzá, J. A. Mata, E. Peris, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3803–3805; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3729–3731.
- [93] a) F. E. Hahn, L. Wittenbecher, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1931–1935; b) B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3094–3099; c) E. Çetinkaya, P. B. Hitchcock, H. Küçükbay, M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *481*, 89–95.
- [94] a) M. R. Haque, M. Rasmussen, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 5535–5554; b) E. Lukevics, P. Arsenyan, I. Shestakova, I. Domracheva, A. Nesterova, O. Pudova, *Eur. J. Med. Chem.* **2001**, *36*, 507–515; c) G. F. Raenko, N. I. Korotkikh, T. M. Pekhtereva, O. P. Shvaika, *Russ. J. Org. Chem.* **2001**, *37*, 1153–1157; d) O. V. Starikova, G. V. Dolgushin, L. I. Larina, P. E. Ushakov, T. N. Komarova, V. A. Lopyrev, *Russ. J. Org. Chem.* **2003**, *39*, 1467–1470; e) F. E. Hahn, C. Holtgrewe, T. Pape, M. Martin, E. Sola, L. A. Oro, *Organometallics* **2005**, *24*, 2203–2209; f) A. J. Boydston, D. M. Khramov, C. W. Bielawski, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 5123–5125; g) E. A. Goresnik, D. Schollmeyer, M. G. Mys'kiv, O. V. Pavl'uk, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1016–1019.
- [95] a) B. Bildstein, M. Malaun, H. Kopacka, K.-H. Ongania, K. Wurst, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *572*, 177–187; b) B. Bildstein, M. Malaun, H. Kopacka, K.-H. Ongania, K. Wurst, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *552*, 45–61.
- [96] N. I. Korotkikh, G. F. Raenko, T. M. Pekhtereva, O. P. Shvaika, A. H. Cowley, J. N. Jones, *Russ. J. Org. Chem.* **2006**, *42*, 1822–1833.
- [97] D. M. Khramov, A. J. Boydston, C. W. Bielawski, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6332–6335; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6186–6189.
- [98] a) D. M. Khramov, A. J. Boydston, C. W. Bielawski, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1831–1834; b) A. J. Boydston, K. A. Williams, C. W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12496–12497.
- [99] J. W. Kamplain, C. W. Bielawski, *Chem. Commun.* **2006**, 1727–1729.
- [100] a) A. J. Boydston, C. W. Bielawski, *Dalton Trans.* **2006**, 4073–4077; b) A. J. Boydston, J. D. Rice, M. D. Sanderson, O. L. Dykhno, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2006**, *25*, 6087–6098.
- [101] a) R. Weiss, S. Reichel, M. Handke, F. Hampel, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 352–354; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 344–347; b) R. Weiss, S. Reichel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1935–1939.
- [102] M. Nonnenmacher, D. Kunz, F. Romminger, T. Oeser, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5647–5653.
- [103] a) M. Alcarazo, S. J. Roseblade, A. R. Cowley, R. Fernández, J. M. Brown, J. M. Lassaletta, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3290–3291; b) S. J. Roseblade, A. Ros, D. Monge, M. Alcarazo, E. Álvarez, J. M. Lassaletta, R. Fernández, *Organometallics* **2007**, *26*, 2570–2578.
- [104] C. Burstein, C. W. Lehmann, F. Glorius, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 6207–6217.
- [105] M. Nonnenmacher, D. Kunz, F. Rominger, T. Oeser, *Chem. Commun.* **2006**, 1378–1380.
- [106] M. D. Sanderson, J. W. Kamplain, C. W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16514–16515.
- [107] S. Saravanakumar, A. I. Oprea, M. K. Kindermann, P. G. Jones, J. Heinicke, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3143–3154.
- [108] S. Saravanakumar, M. K. Kindermann, J. Heinicke, M. Köckerling, *Chem. Commun.* **2006**, 640–642.
- [109] F. Ullah, G. Bajor, T. Veszprémi, P. G. Jones, J. W. Heinicke, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2751–2754; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2697–2700.
- [110] L. Pause, M. Robert, J. Heinicke, O. Kühl, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2001**, 1383–1388.
- [111] F. E. Hahn, L. Wittenbecher, D. Le Van, R. Fröhlich, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 551–554; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 541–544.
- [112] Y. Liu, P. E. Lindner, D. M. Lemal, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10626–10627.
- [113] a) E.-U. Würthwein, C. Mück-Lichtenfeld, T. von Fehren, L. Wittenbecher, F. E. Hahn, unveröffentlichte Ergebnisse; b) V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4200–4202; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4036–4038.
- [114] C. Holtgrewe, C. Diedrich, T. Pape, S. Grimme, F. E. Hahn, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 3116–3124.
- [115] a) J. A. Chamizo, M. F. Lappert, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4684–4686; b) J. A. Chamizo, P. B. Hitchcock, H. A. Jasim, M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *451*, 89–96; c) J. A. Chamizo, J. Morgado, C. Álvarez, R. A. Toscano, *Transition Met. Chem.* **1995**, *20*, 508–510; d) J. A. Chamizo, J. Morgado, S. Bernès, *Transition Met. Chem.* **2000**, *25*, 161–165.
- [116] B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, J. A. Chamizo, P. B. Hitchcock, H. A. Jasim, H. Küçükbay, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1998**, 2047–2054.
- [117] a) A. J. Arduengo III, H. R. Goerlich, W. J. Marshall, *Liebigs Ann.* **1997**, 365–374; b) G. Morel, G. Gachot, D. Lorcy, *Synlett* **2005**, 1117–1120.
- [118] G. Morel, *Synlett* **2003**, 2167–2170.
- [119] R. Kluger, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 863–876.
- [120] a) R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3719–3726; b) Y.-T. Chen, F. Jordan, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5029–5038; c) F. J. Leeper, D. H. C. Smith, *J. Chem. Soc. Perkin 1* **1995**, 861–873.
- [121] a) G. Maier, J. Endres, H. P. Reisenauer, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1788–1790; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1709–1712.
- [122] G. A. McGibbon, J. Hrušák, D. J. Lavorato, H. Schwarz, J. K. Terlouw, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 232–236.
- [123] a) H. V. Huynh, N. Meier, T. Pape, F. E. Hahn, *Organometallics* **2006**, *25*, 3012–3018; b) S. K. Yen, L. L. Koh, F. E. Hahn, H. V. Huynh, T. S. A. Hor, *Organometallics* **2006**, *25*, 5105–5112.
- [124] a) J. E. Baldwin, J. A. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 596–597; b) J. E. Baldwin, S. E. Branz, J. A. Walker, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 4142–4144.
- [125] T. Kato, H. Gornitzka, A. Baceiredo, A. Savin, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 998–999.
- [126] R. W. Alder, P. R. Allen, M. Murray, A. G. Orpen, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1211–1213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1121–1123.
- [127] a) N. Merceron, K. Miqueu, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6806–6807; b) E. Teuma, C. Lyon-Saunier, H. Gornitzka, G. Mignani, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5541–5545.
- [128] Y. Canac, S. Conejero, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7312–7313.
- [129] a) R. W. Alder, C. P. Butts, A. G. Orpen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11526–11527; b) P. Couture, J. K. Terlouw, J. Warkentin, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4214–4215.
- [130] Y. Canac, M. Soleilhavoup, S. Conejero, G. Bertrand, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3857–3865.

- [131] a) C. Buron, H. Gornitzka, V. Romanenko, G. Bertrand, *Science* **2000**, 288, 834–836; b) E. Despagne, H. Gornitzka, A. B. Rozhenko, W. W. Schoeller, D. Bourissou, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2959–2961; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2835–2837; c) E. Despagne-Ayoub, S. Solé, H. Gornitzka, A. B. Rozhenko, W. W. Schoeller, D. Bourissou, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 124–130.
- [132] S. Solé, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, D. Bourissou, G. Bertrand, *Science* **2001**, 292, 1901–1903.
- [133] V. Lavallo, J. Maffhouz, Y. Canac, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8670–8671.
- [134] V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5851–5855; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5705–5709.
- [135] V. Lavallo, Y. Canac, A. DeHope, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7402–7405; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7236–7239.
- [136] B. Schlummer, J. F. Hartwig, *Org. Lett.* **2002**, 4, 1471–1474.
- [137] R. Jazzar, R. D. Dewhurst, J.-B. Bourg, B. Donnadieu, Y. Canac, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 2957–2960; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2899–2902.
- [138] R. Jazzar, J.-B. Bourg, R. D. Dewhurst, B. Donnadieu, G. Bertrand, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 3492–3499.
- [139] J. Kapp, C. Schade, A. M. El-Nahas, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2373–2376; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2236–2238.
- [140] a) A. Fekete, L. Nyulászi, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 643–644, 278–284; b) W. W. Schoeller, D. Eisner, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 2585–2589.
- [141] T. Cantat, N. Mézailles, N. Maigrot, L. Richard, P. Le Floch, *Chem. Commun.* **2004**, 1274–1275.
- [142] a) R. P. Kamalesh Babu, R. McDonald, S. A. Decker, M. Klobukowski, R. G. Cavell, *Organometallics* **1999**, 18, 4226–4229; b) R. P. Kamalesh Babu, R. McDonald, R. G. Cavell, *Organometallics* **2000**, 19, 3462–3465; c) N. D. Jones, R. G. Cavell, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5485–5496; d) J. Ruiz, M. E. G. Mosquera, G. García, E. Patrón, V. Riera, S. García-Granda, F. Van der Maelen, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 4915–4919; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4767–4771.
- [143] a) D. Martin, A. Baceiredo, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 1728–1731; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1700–1703; b) J. D. Masuda, D. Martin, C. Lyon-Saunier, A. Baceiredo, H. Gornitzka, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Chem. Asian J.* **2007**, 2, 178–187.
- [144] L. Nyulászi, *Tetrahedron* **2000**, 56, 79–84.
- [145] Y. Ishida, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, 103, 13585–13588.
- [146] K. E. Krahulic, G. D. Enright, M. Parvez, R. Roesler, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 4142–4143.
- [147] C. Präsang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10182–10183.
- [148] T. D. Forster, K. E. Krahulic, H. M. Tuononen, R. McDonald, M. Parvez, R. Roesler, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 6504–6507; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 6356–6359.
- [149] a) P. P. Power, *Chem. Commun.* **2003**, 2091–2101; b) P. P. Power, *Appl. Organomet. Chem.* **2005**, 19, 488–493.
- [150] D. S. McGuinness, K. J. Cavell, *Organometallics* **2000**, 19, 741–748.
- [151] a) R. Wang, Z. Zeng, B. Twamley, M. M. Piekarski, J. M. Shreeve, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 655–661; b) H. M. Lee, P. L. Chiu, C.-H. Hu, C.-L. Lai, Y.-C. Chou, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 403–414.
- [152] a) C. Yang, H. M. Lee, S. P. Nolan, *Org. Lett.* **2001**, 3, 1511–1514; b) H. M. Lee, P. L. Chiu, J. Y. Zeng, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 4313–4321.
- [153] a) F. E. Hahn, B. Heidrich, A. Hepp, T. Pape, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 4630–4638; b) R. Corberán, M. Sanaú, E. Peris, *Organometallics* **2007**, 26, 3492–3498; c) A. Zanardi, E. Peris, J. A. Mata, *New J. Chem.* **2008**, 32, 120–126.
- [154] A. A. Danopoulos, S. Winston, T. Gelbrich, M. B. Hursthouse, R. B. Tooze, *Chem. Commun.* **2002**, 482–483.
- [155] I. S. Edworthy, M. Rodden, S. A. Mungur, K. M. Davis, A. J. Blake, C. Wilson, M. Schröder, P. L. Arnold, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5710–5719.
- [156] a) L. P. Spencer, S. Winston, M. D. Fryzuk, *Organometallics* **2004**, 23, 3372–3374; b) L. P. Spencer, M. D. Fryzuk, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5788–5803.
- [157] a) S. P. Downing, A. A. Danopoulos, *Organometallics* **2006**, 25, 1337–1340; b) S. P. Downing, S. C. Guadaño, D. Pugh, A. A. Danopoulos, R. M. Bellabarba, M. Hanton, D. Smith, R. P. Tooze, *Organometallics* **2007**, 26, 3762–3770; c) B. Wang, D. Wang, D. Cui, W. Gao, T. Tang, X. Chen, X. Jing, *Organometallics* **2007**, 26, 3167–3172.
- [158] R. E. Douthwaite, D. Hattinger, M. L. H. Green, P. J. Silcock, P. T. Gomes, A. M. Martins, A. A. Danopoulos, *Organometallics* **1999**, 18, 4584–4590.
- [159] a) W. A. Herrmann, J. Schwarz, M. G. Gardiner, *Organometallics* **1999**, 18, 4082–4089; b) J. A. Mata, A. R. Chianese, J. R. Miecznikowski, M. Poyatas, E. Peris, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2004**, 23, 1253–1263; c) J. C. Miecznikowski, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2004**, 23, 629–631; d) S. Ahrens, E. Herdtweck, S. Goutal, T. Strassner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1268–1274; e) J.-W. Wang, Q.-S. Li, F.-B. Xu, H.-B. Song, Z. Z. Zhang, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 1310–1316.
- [160] P. L. Arnold, A. C. Scarisbrick, A. J. Blake, C. Wilson, *Chem. Commun.* **2001**, 2340–2341.
- [161] F. E. Hahn, M. Foth, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 585, 241–245.
- [162] L. Wittenbecher, T. von Fehren, F. E. Hahn, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [163] F. E. Hahn, T. von Fehren, T. Lügger, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, 358, 4137–4144.
- [164] H. V. Rasika Dias, W. Jin, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 1365–1366.
- [165] a) U. Kernbach, M. Ramm, P. Luger, W. P. Fehlhammer, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 333–335; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 310–312; b) R. Fränkel, U. Kernbach, M. Bakola-Christianopoulou, U. Plaia, M. Suter, W. Ponikwar, H. Nöth, C. Moinet, W. P. Fehlhammer, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617–618, 530–545; c) A. P. Forshaw, R. P. Bontchev, J. M. Smith, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 3792–3794.
- [166] X. Hu, I. Castro-Rodriguez, K. Meyer, *Organometallics* **2003**, 22, 3016–3018.
- [167] X. Hu, I. Castro-Rodriguez, K. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12237–12245.
- [168] H. Nakai, Y. Tang, P. Gantzel, K. Meyer, *Chem. Commun.* **2003**, 24–25.
- [169] X. Hu, K. Meyer, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5474–5484.
- [170] a) M. E. van der Boom, D. Milstein, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1759–1792; b) M. Albrecht, G. van Koten, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3866–3898; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3750–3781.
- [171] a) J. C. C. Chen, I. J. B. Lin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 839–840; b) E. Peris, J. A. Loch, J. Mata, R. H. Crabtree, *Chem. Commun.* **2001**, 201–202; c) J. A. Wright, A. A. Danopoulos, W. B. Motherwell, R. J. Carroll, S. Ellwood, J. Saßmannshausen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4857–4865.
- [172] a) S. Gründemann, M. Albrecht, J. A. Loch, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2001**, 20, 5485–5488; b) D. J. Nielsen, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 327, 116–125; c) A. A. Danopoulos, A. A. D. Tulloch, S. Winston, G. Eastham, M. B. Hursthouse, *Dalton Trans.* **2003**, 1009–1015; d) J. R. Miecznikowski, S. Gründemann, M. Albrecht, C. Mégret, E. Clot, J. W. Faller, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *Dalton Trans.* **2003**, 831–838.

- [173] G. T. S. Andavan, E. B. Bauer, C. S. Letko, T. K. Hollis, F. S. Tham, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5938–5947.
- [174] a) R. E. Douthwaite, J. Houghton, B. M. Kariuki, *Chem. Commun.* **2004**, 698–699; b) J. Houghton, G. Dyson, R. E. Douthwaite, A. C. Whitwood, B. M. Kariuki, *Dalton Trans.* **2007**, 3065–3073; c) I. S. Edworthy, A. J. Blake, C. Wilson, P. L. Arnold, *Organometallics* **2007**, 26, 3684–3689.
- [175] A. A. Danopoulos, S. Winston, W. B. Motherwell, *Chem. Commun.* **2002**, 1376–1377.
- [176] a) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, V. Gomez-Benitez, D. Morales-Morales, T. Pape, *Organometallics* **2005**, 24, 6458–6463; b) M. C. Jahnke, T. Pape, F. E. Hahn, *Z. Naturforsch. B* **2007**, 62, 357–361.
- [177] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, T. Pape, *Organometallics* **2007**, 26, 150–154.
- [178] H. M. Lee, J. Y. Zeng, C.-H. Hu, M.-T. Lee, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 6822–6829.
- [179] V. J. Catalano, M. A. Malwitz, A. O. Etogo, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 5714–5724.
- [180] H. Aihara, T. Matsuo, H. Kawaguchi, *Chem. Commun.* **2003**, 2204–2205.
- [181] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, T. Pape, *Organometallics* **2006**, 25, 5927–5936.
- [182] D. Pugh, A. A. Danopoulos, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 610–641.
- [183] E. Peris, R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2239–2246.
- [184] A. Ghosh, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1117–1119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1028–1030.
- [185] a) Z. Shi, R. P. Thummel, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 5935–5945; b) Z. Shi, R. P. Thummel, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 2741–2744; c) Z. Shi, R. P. Thummel, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 33–36.
- [186] a) E. Alcalde, C. Alvarez-Rúa, S. García-Granda, E. García-Rodríguez, N. Mesquida, L. Pérez-García, *Chem. Commun.* **1999**, 295–296; b) S. Ramos, E. Alcalde, G. Doddi, P. Mencairelli, L. Pérez-García, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 8463–8468.
- [187] A. M. Magill, D. S. McGuinness, K. J. Cavell, G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, A. J. P. White, D. J. Williams, A. H. White, B. W. Skelton, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617–618, 546–560.
- [188] a) M. V. Baker, S. K. Brayshaw, B. W. Skelton, A. H. White, C. C. Williams, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 2312–2322; b) M. V. Baker, D. H. Brown, P. V. Simpson, B. W. Skelton, A. H. White, C. C. Williams, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 5845–5855.
- [189] M. V. Baker, B. W. Skelton, A. H. White, C. C. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 111–120.
- [190] P. J. Barnard, L. E. Wedlock, M. V. Baker, S. J. Berners-Price, D. A. Joyce, B. W. Skelton, J. H. Steer, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 6112–6116; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5966–5970.
- [191] M. V. Baker, B. W. Skelton, A. H. White, C. C. Williams, *Organometallics* **2002**, 21, 2674–2678.
- [192] W. W. H. Wong, M. S. Vickers, A. R. Cowley, R. L. Paul, P. D. Beer, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, 3, 4201–4208.
- [193] K. Chellappan, N. J. Singh, I.-C. Hwang, J. W. Lee, K. S. Kim, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 2959–2963; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2899–2903; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2899–2903.
- [194] a) F. E. Hahn, C. Radloff, T. Pape, A. Hepp, unveröffentlichte Ergebnisse; b) ähnliche Makrocyclen: K. Sato, T. Onitake, S. Arai, T. Yamagishi, *Heterocycles* **2003**, 60, 779–784.
- [195] a) L. H. Gade, S. Bellemin-Laponnaz, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 718–725; b) L. H. Gade, S. Bellemin-Laponnaz, *Top. Organomet. Chem.* **2007**, 21, 117–157.
- [196] a) M. C. Perry, K. Burgess, *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, 14, 951–961; b) O. Köhl, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 592–707.
- [197] a) W. A. Herrmann, L. J. Goossen, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2980–2982; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2805–2807; b) W. A. Herrmann, L. J. Goossen, G. R. J. Artus, C. Köcher, *Organometallics* **1997**, 16, 2472–2477; c) S. K. Schneider, J. Schwarz, G. D. Frey, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 4560–4568.
- [198] S. Lee, J. F. Hartwig, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 3402–3415.
- [199] H. Seo, B. Y. Kim, J. H. Lee, H.-J. Park, S. U. Son, Y. K. Chung, *Organometallics* **2003**, 22, 4783–4791.
- [200] A. Ros, D. Monge, M. Alcarazo, E. Álvarez, J. M. Lassaletta, R. Fernández, *Organometallics* **2006**, 25, 6039–6046.
- [201] R. L. Knight, F. J. Leeper, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1998**, 1891–1893.
- [202] D. Enders, H. Gielen, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617–618, 70–80.
- [203] a) M. S. Kerr, J. Read de Alaniz, T. Rovis, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 5725–5728; b) J. Read de Alaniz, T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6284–6289.
- [204] A. Alexakis, C. L. Winn, F. Guillen, J. Pytkowicz, S. Roland, P. Mangeney, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 345–348.
- [205] A. Fürstner, G. Seidel, D. Kremzow, C. W. Lehmann, *Organometallics* **2003**, 22, 907–909.
- [206] D. S. Clyne, J. Jin, E. Genest, J. C. Gallucci, T. V. RajanBabu, *Org. Lett.* **2000**, 2, 1125–1128.
- [207] W.-L. Duan, M. Shi, G.-B. Rong, *Chem. Commun.* **2003**, 2916–2917.
- [208] J. J. Van Veldhuizen, S. B. Garber, J. S. Kingsbury, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 4954–4955.
- [209] C. Bolm, M. Kesselgruber, G. Raabe, *Organometallics* **2002**, 21, 707–710.
- [210] a) D. Broggini, A. Togni, *Helv. Chim. Acta* **2002**, 85, 2518–2522; b) F. Visentin, A. Togni, *Organometallics* **2007**, 26, 3746–3754.
- [211] H. Seo, H.-j. Park, B. Y. Kim, J. H. Lee, S. U. Son, Y. K. Chung, *Organometallics* **2003**, 22, 618–620.
- [212] a) S. Gischig, A. Togni, *Organometallics* **2004**, 23, 2479–2487; b) S. Gischig, A. Togni, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4745–4754.
- [213] Y. Ma, C. Song, C. Ma, Z. Sun, Q. Chai, M. B. Andrus, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 6051–6054; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5871–5874.
- [214] T. Focken, G. Raabe, C. Bolm, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, 15, 1693–1706.
- [215] M. C. Perry, X. Cui, K. Burgess, *Tetrahedron: Asymmetry* **2002**, 13, 1969–1972.
- [216] a) L. G. Bonnet, R. E. Douthwaite, B. M. Kariuki, *Organometallics* **2003**, 22, 4187–4189; b) R. Hodgson, R. E. Douthwaite, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5822–5831.
- [217] L. G. Bonnet, R. E. Douthwaite, R. Hodgson, *Organometallics* **2003**, 22, 4384–4386.
- [218] W. A. Herrmann, L. J. Goossen, M. Spiegler, *Organometallics* **1998**, 17, 2162–2168.
- [219] M. C. Perry, X. Cui, M. T. Powell, D.-R. Hou, J. H. Reibenspies, K. Burgess, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 113–123.
- [220] V. César, S. Bellemin-Laponnaz, L. H. Gade, *Organometallics* **2002**, 21, 5204–5208.
- [221] F. Glorius, G. Altenhoff, R. Goddard, C. Lehmann, *Chem. Commun.* **2002**, 2704–2705.
- [222] C. Bolm, T. Focken, G. Raabe, *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, 14, 1733–1746.
- [223] J. Yuan, G. Raabe, C. Bolm, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5747–5752.
- [224] F. Iwasaki, M. Yasui, S. Yoshida, H. Nishiyama, S. Shimamoto, N. Matsumura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, 69, 2759–2770.
- [225] a) P. Bazinet, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13314–13315; b) P. Bazinet, T.-G. Ong, J. S. O'Brien, N. Lavoie, E. Bell, G. P. A. Yap, I. Korobkov, D. S. Richeson, *Organometallics* **2007**, 26, 2885–2895.

- [226] F. Guillen, C. L. Winn, A. Alexakis, *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, 12, 2083–2086.
- [227] R. Jazzar, H. Liang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 3201–3205.
- [228] W. A. Herrmann, S. K. Schneider, K. Öfele, M. Sakamoto, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 2441–2449.
- [229] M. Otto, S. Conejero, Y. Canac, V. D. Romanenko, V. Rudzevitch, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1016–1017.
- [230] L. Rösch, G. Altnau, E. Hahn, H. Havemann, *Z. Naturforsch. B* **1981**, 36, 1234–1237.
- [231] a) C. C. Scarborough, M. J. W. Grady, I. A. Guzei, B. A. Ghandi, E. E. Bunel, S. S. Stahl, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5403–5406; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5269–5272; b) C. C. Scarborough, B. V. Popp, I. A. Guzei, S. S. Stahl, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 6143–6155.
- [232] a) H. Schumann, M. Glanz, J. Winterfeld, H. Hemling, N. Kuhn, T. Kratz, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1829–1830; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1733–1734; b) A. J. Arduengo III, M. Tamm, S. J. McLain, J. C. Calabrese, F. Davidson, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7927–7928; c) für eine Zusammenfassung siehe P. L. Arnold, S. T. Liddle, *Chem. Commun.* **2006**, 3959–3971.
- [233] a) W. J. Oldham, Jr., S. M. Oldham, B. L. Scott, K. D. Abney, W. H. Smith, D. A. Costa, *Chem. Commun.* **2001**, 1348–1349; b) H. Nakai, X. Hu, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, K. Meyer, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 855–857; c) W. J. Evans, S. A. Kozimor, J. W. Ziller, *Polyhedron* **2004**, 23, 2689–2694; d) T. Mehdoui, J.-C. Berthet, P. Thuéry, M. Ephritikhine, *Chem. Commun.* **2005**, 2860–2862.
- [234] H. Braband, T. I. Kückmann, U. Abram, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5421–5429.
- [235] a) T. Nishioka, T. Shibata, I. Konishita, *Organometallics* **2007**, 26, 1126–1128; b) J.-c. Shi, N. Lei, Q. Tong, Y. Peng, J. Wei, L. Jia, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2221–2224; c) F. Tewes, A. Schlecker, K. Harms, F. Glorius, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 4593–4602.
- [236] H. Sato, T. Fujihara, Y. Obora, M. Tokunaga, J. Kiyosu, Y. Tsuji, *Chem. Commun.* **2007**, 269–271.
- [237] a) A. Kascatan-Nebioglu, M. J. Panzner, J. C. Garrison, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *Organometallics* **2004**, 23, 1928–1931; b) A. Kascatan-Nebioglu, A. Melaiye, K. Hindi, S. Durmus, M. J. Panzner, L. A. Hogue, R. J. Mallett, C. E. Hovis, M. Coughenour, S. D. Crosby, A. Milsted, D. L. Ely, C. A. Tessier, C. L. Cannon, W. J. Youngs, *J. Med. Chem.* **2006**, 49, 6811–6818.
- [238] J. Chen, X. Zhang, Q. Feng, M. Luo, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 470–474.
- [239] a) W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2602–2605; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2371–2374; b) W. A. Herrmann, C.-P. Reisinger, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 557, 93–96; c) F. E. Hahn, C. Holtgrewe, T. Pape, *Z. Naturforsch. B* **2004**, 59, 1051–1053.
- [240] C. Köcher, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 532, 261–265.
- [241] E. Despagne-Ayoub, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2005**, 24, 338–340.
- [242] H. G. Raubenheimer, S. Cronje, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617–618, 170–181.
- [243] a) V. Caló, R. Del Sole, A. Nacci, E. Schingaro, F. Scordari, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 869–871; b) F. E. Hahn, N. Meier, T. Pape, *Z. Naturforsch. B* **2006**, 61, 820–824.
- [244] M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 358, 185–214.
- [245] a) F. E. Hahn, L. Wittenbecher, M. Kühn, T. Lügger, R. Fröhlich, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617–618, 629–634; b) zur Stabilisierung eines Germylens durch ein NHC: P. A. Rupar, M. C. Jennings, P. J. Ragogna, K. M. Baines, *Organometallics* **2007**, 26, 4109–4111.
- [246] F. E. Hahn, T. von Fehren, L. Wittenbecher, R. Fröhlich, *Z. Naturforsch. B* **2004**, 59, 544–546.
- [247] F. E. Hahn, T. von Fehren, L. Wittenbecher, R. Fröhlich, *Z. Naturforsch. B* **2004**, 59, 541–543.
- [248] A. J. Arduengo III, H. V. Rasika Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson, *Organometallics* **1993**, 12, 3405–3409.
- [249] H. M. J. Wang, I. J. B. Lin, *Organometallics* **1998**, 17, 972–975.
- [250] Y. Yamaguchi, T. Kashiwabara, K. Ogata, Y. Miura, Y. Nakamura, K. Kobayashi, T. Ito, *Chem. Commun.* **2004**, 2160–2161.
- [251] S.-T. Liu, K. R. Reddy, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 315–322.
- [252] a) H.-P. Chen, R.-Z. Ku, S.-T. Liu, *J. Chin. Chem. Soc.* **2001**, 48, 13–16; b) F. Kessler, N. Szesni, C. Maaß, C. Hohberger, B. Weibert, H. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 3005–3018.
- [253] J. C. Garrison, W. J. Youngs, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 3978–4008.
- [254] I. J. B. Lin, C. S. Vasam, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 642–670.
- [255] A. Kascatan-Nebioglu, M. J. Panzner, C. A. Tessier, C. L. Cannon, W. J. Youngs, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 884–895.
- [256] a) P. J. Fraser, W. R. Roper, F. G. A. Stone, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 50, C54–C56; b) P. J. Fraser, W. R. Roper, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 102–105.
- [257] a) D. S. McGuinness, K. J. Cavell, B. F. Yates, *Chem. Commun.* **2001**, 355–356; b) D. S. McGuinness, K. J. Cavell, B. F. Yates, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8317–8328; c) D. C. Graham, K. J. Cavell, B. F. Yates, *Dalton Trans.* **2007**, 4650–4658.
- [258] S. Gründemann, M. Albrecht, A. Kovacevic, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 2163–2167.
- [259] E. Mas-Marzá, M. Sanaú, E. Peris, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 9961–9967.
- [260] M. A. Duin, N. D. Clement, K. J. Cavell, C. J. Elsevier, *Chem. Commun.* **2003**, 400–401.
- [261] a) M. Hackett, J. A. Ibers, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1436–1448; b) M. Hackett, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1449–1462.
- [262] N. D. Clement, K. J. Cavell, C. Jones, C. J. Elsevier, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 1297–1299; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1277–1279.
- [263] A. J. Arduengo III, S. F. Gamper, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4391–4394.
- [264] a) M. Viciano, E. Mas-Marzá, M. Poyatos, M. Sanaú, R. H. Crabtree, E. Peris, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 448–451; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 444–447; b) M. Viciano, M. Poyatos, M. Sanaú, E. Peris, A. Rossin, G. Ujaque, A. Lledós, *Organometallics* **2006**, 25, 1120–1134.
- [265] D. Kremzow, G. Seidel, C. W. Lehmann, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 1833–1853.
- [266] a) J. A. Cabeza, I. del Río, M. G. Sánchez-Vega, M. Suárez, *Organometallics* **2006**, 25, 1831–1834; b) J. A. Cabeza, I. da Silva, I. del Río, M. G. Sánchez-Vega, *Dalton Trans.* **2006**, 3966–3971.
- [267] B. F. Fieselmann, D. N. Hendrickson, G. D. Stucky, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 2078–2084.
- [268] M. V. Baker, D. H. Brown, V. J. Hesler, B. W. Skelton, A. H. White, *Organometallics* **2007**, 26, 250–252.
- [269] C. Amatore, M. Azzabi, A. Jutand, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8375–8384.
- [270] C. Amatore, A. Jutand, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 314–321.
- [271] a) C. Jones, D. P. Mills, R. P. Rose, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 3060–3064; b) NHC-stabilisierte Gallylkomplexe von Cu^I und Ag^I: S. P. Green, C. Jones, D. P. Mills, A. Stasch, *Organometallics* **2007**, 26, 3424–3430.
- [272] K. J. Cavell, D. S. McGuinness, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 671–681.

- [273] a) M. J. Green, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 554, 175–179; b) D. S. McGuinness, M. J. Green, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 565, 165–178.
- [274] a) D. S. McGuinness, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, *Organometallics* **1999**, 18, 1596–1605; b) D. S. McGuinness, K. J. Cavell, *Organometallics* **2000**, 19, 4918–4920.
- [275] D. S. McGuinness, W. Mueller, P. Wasserscheid, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, U. Englert, *Organometallics* **2002**, 21, 175–181.
- [276] a) D. S. McGuinness, N. Saendig, B. F. Yates, K. J. Cavell, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4029–4040; b) D. C. Graham, K. J. Cavell, B. F. Yates, *Dalton Trans.* **2005**, 1093–1100; c) D. C. Graham, K. J. Cavell, B. F. Yates, *Dalton Trans.* **2006**, 1768–1775.
- [277] a) A. A. D. Tulloch, S. Winston, A. A. Danopoulos, G. Eastham, M. B. Hursthouse, *Dalton Trans.* **2003**, 699–708; b) A. A. Danopoulos, N. Tsoureas, S. A. Macgregor, C. Smith, *Organometallics* **2007**, 26, 253–263; c) D. J. Nielsen, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 1855–1869.
- [278] A. A. Danopoulos, N. Tsoureas, J. C. Green, M. B. Hursthouse, *Chem. Commun.* **2003**, 756–757.
- [279] S. Caddick, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, J. Leonard, A. K. de K. Lewis, D. McKerrecher, L. R. Titcomb, *Organometallics* **2002**, 21, 4318–4319.
- [280] H. C. Martin, N. H. James, J. Aitken, J. A. Gaunt, H. Adams, A. Haynes, *Organometallics* **2003**, 22, 4451–4458.
- [281] a) N. D. Clement, K. J. Cavell, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 3933–3935; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3845–3847; b) A. T. Normand, K. J. Hawkes, N. D. Clement, K. J. Cavell, B. F. Yates, *Organometallics* **2007**, 26, 5352–5363.
- [282] a) K. L. Tan, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 2685–2686; b) K. L. Tan, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 3202–3203; c) K. L. Tan, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 13964–13965; d) K. L. Tan, A. Vasudevan, R. G. Bergman, J. A. Ellman, A. J. Souers, *Org. Lett.* **2003**, 5, 2131–2134; e) J. C. Lewis, S. H. Wiedemann, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *Org. Lett.* **2004**, 6, 35–38; f) S. H. Wiedemann, J. C. Lewis, J. A. Ellman, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 2452–2462; g) J. C. Lewis, J. Y. Wu, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 1619–1621; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1589–1591.
- [283] a) W. H. Meyer, M. Deetlefs, M. Pohlmann, R. Scholz, M. W. Esterhuysen, G. R. Julius, H. G. Raubenheimer, *Dalton Trans.* **2004**, 413–420; b) S. K. Schneider, G. R. Julius, C. Loschen, H. G. Raubenheimer, G. Frenking, W. A. Herrmann, *Dalton Trans.* **2006**, 1226–1233; c) S. K. Schneider, P. Roembke, G. R. Julius, C. Loschen, H. G. Raubenheimer, G. Frenking, W. A. Herrmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2973–2977; d) H. G. Raubenheimer, S. Cronje, *Dalton Trans.* **2008**, 1265–1272.
- [284] O. Schuster, H. G. Raubenheimer, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 7997–7999.
- [285] a) Y. Han, H. V. Huynh, *Chem. Commun.* **2007**, 1089–1091; b) Y. Han, H. V. Huynh, G. K. Tan, *Organometallics* **2007**, 26, 6581–6585.
- [286] P. L. Arnold, S. Pearson, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 596–609.
- [287] W. A. Herrmann, P. W. Roesky, M. Elison, G. Artus, K. Öfele, *Organometallics* **1995**, 14, 1085–1086.
- [288] S. Gründemann, A. Kovacevic, M. Albrecht, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Chem. Commun.* **2001**, 2274–2275.
- [289] G. Sini, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 602–604.
- [290] a) A. Kovacevic, S. Gründemann, J. R. Miecznikowski, E. Clot, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *Chem. Commun.* **2002**, 2580–2581; b) S. Gründemann, A. Kovacevic, M. Albrecht, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10473–10481; c) R. H. Crabtree, *Pure Appl. Chem.* **2003**, 75, 435–443; d) A. R. Chianese, A. Kovacevic, B. M. Zeglis, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2004**, 23, 2461–2468; e) L. N. Appelhans, D. Zuccaccia, A. Kovacevic, A. R. Chianese, J. R. Miecznikowski, A. Macchioni, E. Clot, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 16299–16311.
- [291] N. Stylianides, A. A. Danopoulos, N. Tsoureas, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5948–5958.
- [292] A. R. Chianese, B. M. Zeglis, R. H. Crabtree, *Chem. Commun.* **2004**, 2176–2177.
- [293] D. Bacciu, K. J. Cavell, I. A. Fallis, L.-i. Ooi, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5416–5418; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5282–5284.
- [294] E. Kluser, A. Neels, M. Albrecht, *Chem. Commun.* **2006**, 4495–4497.
- [295] a) H. Lebel, M. K. Janes, A. B. Charette, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5046–5047; b) L.-C. Campeau, P. Thansandote, K. Fagnou, *Org. Lett.* **2005**, 7, 1857–1860.
- [296] a) A. A. Danopoulos, N. Tsoureas, J. A. Wright, M. E. Light, *Organometallics* **2004**, 23, 166–168; b) M. Viciano, M. Feliz, R. Corberán, J. A. Mata, E. Clot, E. Peris, *Organometallics* **2007**, 26, 5304–5314.
- [297] D. S. McGuinness, V. C. Gibson, J. W. Steed, *Organometallics* **2004**, 23, 6288–6292.
- [298] a) J. D. Holbrey, W. M. Reichert, I. Tkatchenko, E. Bouajila, O. Walter, I. Tommasi, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* **2003**, 28–29; b) H. A. Duong, T. N. Tekavec, A. M. Arif, J. Louie, *Chem. Commun.* **2004**, 112–113; c) A. M. Voutchkova, L. N. Appelhans, A. R. Chianese, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 17624–17625; d) A. M. Voutchkova, M. Feliz, E. Clot, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12834–12846.
- [299] P. L. Arnold, F. G. N. Cloke, T. Geldbach, P. B. Hitchcock, *Organometallics* **1999**, 18, 3228–3233.
- [300] S. Caddick, F. G. N. Cloke, G. K. B. Clentsmith, P. B. Hitchcock, D. McKerrecher, L. R. Titcomb, M. R. V. Williams, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617–618, 635–639.
- [301] V. P. W. Böhm, C. W. K. Gstöttmayr, T. Weskamp, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 595, 186–190.
- [302] J. C. Green, R. G. Scurr, P. L. Arnold, F. G. N. Cloke, *Chem. Commun.* **1997**, 1963–1964.
- [303] a) L. R. Titcomb, S. Caddick, F. G. N. Cloke, D. J. Wilson, D. McKerrecher, *Chem. Commun.* **2001**, 1388–1389; b) O. Buisine, G. Berthon-Gelloz, J.-F. Brière, S. Stérin, G. Mignani, P. Branlard, B. Tinant, J.-P. Declercq, I. E. Markó, *Chem. Commun.* **2005**, 3856–3858; c) O. Esposito, A. K. de K. Lewis, P. B. Hitchcock, S. Caddick, F. G. N. Cloke, *Chem. Commun.* **2007**, 1157–1159.
- [304] H. G. Raubenheimer, F. Scott, S. Cronje, P. H. van Rooyen, K. Psotta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1009–1014.
- [305] H. G. Raubenheimer, G. J. Kruger, A. van A. Lombard, L. Linford, J. C. Viljoen, *Organometallics* **1985**, 4, 275–284.
- [306] H. G. Raubenheimer, Y. Stander, E. K. Marais, C. Thompson, G. J. Kruger, S. Cronje, M. Deetlefs, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 590, 158–168.
- [307] N. Meier, F. E. Hahn, T. Pape, C. Siering, S. R. Waldvogel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1210–1214.
- [308] F. E. Hahn, L. Imhof, *Organometallics* **1997**, 16, 763–769.
- [309] W. Beck, W. Weigand, U. Nagel, M. Schaal, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 377–378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 377–378.
- [310] a) E. Bär, A. Völkl, F. Beck, W. P. Fehlhammer, A. Robert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 863–868; b) R. Kunz, P. Le Grel, W. P. Fehlhammer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 3231–3236.
- [311] a) R. Bertani, M. Mozzon, R. A. Michelin, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2809–2815; b) R. Bertani, M. Mozzon, R. A. Michelin, F.

- Benetollo, G. Bombieri, T. J. Castilho, A. J. L. Pombeiro, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, 189, 175–187.
- [312] a) G. Beck, W. P. Fehlhammer, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1391–1394; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1344–1347; b) W. P. Fehlhammer, S. Ahn, G. Beck, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 411, 181–191; c) W. P. Fehlhammer, G. Beck, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 369, 105–116.
- [313] P. J. Brothers, W. R. Roper, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1293–1326.
- [314] a) C.-Y. Liu, D.-Y. Chen, G.-H. Lee, S.-M. Peng, S.-T. Liu, *Organometallics* **1996**, 15, 1055–1061; b) R.-Z. Ku, D.-Y. Chen, G.-H. Lee, S.-M. Peng, S.-T. Liu, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2744–2746; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2631–2632.
- [315] H. Motschi, R. J. Angelici, *Organometallics* **1982**, 1, 343–349.
- [316] R. A. Michelin, L. Zanutto, D. Braga, P. Sabatino, R. J. Angelici, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 93–99.
- [317] a) Y. Ito, T. Hirao, K. Tsubata, T. Saegusa, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 19, 1535–1538; b) W. P. Fehlhammer, T. Bliß, J. Fuchs, G. Holzmann, *Z. Naturforsch. B* **1992**, 47, 79–89.
- [318] a) J. Ruiz, G. García, M. E. G. Mosquera, B. F. Perandones, M. P. Gonzalo, M. Vivanco, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8584–8585; b) J. Ruiz, B. F. Perandones, G. García, M. E. G. Mosquera, *Organometallics* **2007**, 26, 5687–5695.
- [319] a) K. R. Grundy, W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 91, C61–C64; b) W. P. Fehlhammer, K. Bartel, W. Petri, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 87, C34–C36; c) W. P. Fehlhammer, A. Völkl, U. Plaia, G. Beck, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 2031–2040; d) W. P. Fehlhammer, G. Zinner, G. Beck, J. Fuchs, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 379, 277–288.
- [320] a) U. Schöllkopf, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 351–360; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 339–348; b) D. Hoppe, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 878–893; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, 13, 789–804.
- [321] a) K. Bartel, W. P. Fehlhammer, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 588–589; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, 13, 599–600; b) U. Kernbach, W. P. Fehlhammer, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 235, 299–305; c) W. P. Fehlhammer, K. Bartel, B. Weinberger, U. Plaia, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 2220–2234.
- [322] F. E. Hahn, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 681–696; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 650–665.
- [323] J. P. Ferris, F. R. Antonucci, R. W. Trimmer, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 919–920.
- [324] P. Jutz, U. Gilge, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 246, 159–162.
- [325] a) F. E. Hahn, M. Tamm, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 456, C11–C14; b) F. E. Hahn, P. Hein, T. Lügger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1316–1321.
- [326] M. Tamm, F. E. Hahn, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, 288, 47–52.
- [327] a) U. Kernbach, T. Lügger, F. E. Hahn, W. P. Fehlhammer, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 541, 51–55; b) F. E. Hahn, T. Lügger, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 481, 189–193.
- [328] M. Tamm, T. Lügger, F. E. Hahn, *Organometallics* **1996**, 15, 1251–1256.
- [329] F. E. Hahn, M. Tamm, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 842–844.
- [330] F. E. Hahn, M. Tamm, *Organometallics* **1995**, 14, 2597–2600.
- [331] F. E. Hahn, M. Tamm, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 569–570.
- [332] F. E. Hahn, M. Tamm, T. Lügger, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1419–1421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1356–1359.
- [333] M. Glaser, H. Spies, T. Lügger, F. E. Hahn, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 503, C32–C35.
- [334] R. A. Michelin, A. J. L. Pombeiro, M. Fátima, C. Guedes da Silva, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 218, 75–112.
- [335] F. E. Hahn, V. Langenhahn, N. Meier, T. Lügger, W. P. Fehlhammer, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 704–712.
- [336] H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **1919**, 2, 635–646.
- [337] F. E. Hahn, C. García Plumed, M. Münder, T. Lügger, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 6285–6293.
- [338] a) M. Basato, G. Facchin, R. A. Michelin, M. Mozzon, S. Pugliese, P. Sgarbossa, A. Tassan, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 356, 349–356; b) M. Basato, F. Benetollo, G. Facchin, R. A. Michelin, M. Mozzon, S. Pugliese, P. Sgarbossa, S. M. Sbovata, A. Tassan, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 454–462.
- [339] F. E. Hahn, V. Langenhahn, T. Pape, *Chem. Commun.* **2005**, 5390–5392.
- [340] a) F. E. Hahn, V. Langenhahn, T. Lügger, T. Pape, D. Le Van, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 3825–3829; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3759–3763; b) Synthese eines NHC-substituierten Porphyrinkomplexes: S. Richeter, A. Hadj-Aïssa, C. Taffin, A. van der Lee, D. Leclercq, *Chem. Commun.* **2007**, 2148–2150.
- [341] H. Lang, J. J. Vittal, P.-H. Leung, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 2109–2110.
- [342] O. Kaufhold, A. Stasch, P. G. Edwards, F. E. Hahn, *Chem. Commun.* **2007**, 1822–1824.
- [343] R. McKie, J. A. Murphy, S. R. Park, M. D. Spicer, S.-z. Zhou, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 6645–6648; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 6525–6528.
- [344] a) D. Sellmann, W. Pechtel, F. Knoch, M. Moll, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 538–546; b) D. Sellmann, C. Allmann, F. Heinemann, F. Knoch, J. Sutter, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 541, 291–305.
- [345] C. Kanazawa, S. Kamijo, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 10662–10663.
- [346] S. Gómez-Bujedo, M. Alcarazo, C. Pichon, E. Álvarez, R. Fernández, J. M. Lassaletta, *Chem. Commun.* **2007**, 1180–1182.
- [347] C. Nolte, P. Mayer, B. F. Straub, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 2147–2149; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2101–2103.
- [348] a) D. Holschumacher, C. G. Hrib, P. G. Jones, M. Tamm, *Chem. Commun.* **2007**, 3661–3663; b) R. Weiss, N. Kraut, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 327–329; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 311–314.
- [349] a) M. Iglesias, D. J. Beetstra, A. Stasch, P. N. Horton, M. B. Hursthouse, S. J. Coles, K. J. Cavell, A. Dervisi, I. A. Fallis, *Organometallics* **2007**, 26, 4800–4809; b) A. Fürstner, M. Alcarazo, H. Krause, C. W. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12676–12677.
- [350] M. Moser, B. Wucher, D. Kunz, F. Rominger, *Organometallics* **2007**, 26, 1024–1030.
- [351] Y. Canac, C. Duhayon, R. Chauvin, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 6429–6431; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 6313–6315.
- [352] a) J. Wolf, W. Böhlmann, M. Findeisen, T. Gelbrich, H.-J. Hofmann, B. Schulze, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 3179–3182; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3118–3121; b) A. DeHope, V. Lavallo, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 7047–7050; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 6922–6925; c) J. Wolf, W. Böhlmann, M. Findeisen, T. Gelbrich, H.-J. Hofmann, B. Schulze, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 7051; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 6926.
- [353] a) F. E. Hahn, D. Le Van, M. C. Moyes, T. von Fehren, R. Fröhlich, E.-U. Würthwein, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3241–3244; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3144–3148; b) G. C. Lloyd-Jones, R. W. Alder, G. J. J. Owen-Smith, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 5361–5375.
- [354] a) A. Danopoulos, S. Winston, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 3090–3091; b) N. M. Scott, R. Dorta, E. D. Stevens, A. Correa, L. Cavallo, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3516–3526; c) S. H. Hong, A. Chlenov, M. W. Day, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 5240–5243; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 5148–5151; d) Y. Tanabe, F. Hanasaka, K.-i. Fujita, R. Yamaguchi, *Organometallics* **2007**, 26, 4618–4626; e) N. Stylianides, A. A. Danopoulos, D. Pugh, F. Hancock, A. Zanotti-Gerosa, *Organometallics* **2007**, 26, 5627–5635; f) K. Vehlows, S. Gessler, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 8228–8231; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8082–8085; g) S. Fantasia, H. Jacobsen, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2007**, 26, 3286–3288; h) G. Occhipinti, H.-R. Björsvik,

- K. W. Törnroos, A. Fürstner, V. R. Jensen, *Organometallics* **2007**, 26, 4383–4385. .
- [355] C. E. Willans, K. M. Anderson, P. C. Junk, L. J. Barbour, J. W. Steed, *Chem. Commun.* **2007**, 3634–3636.
- [356] M. Heckenroth, E. Kluser, A. Neels, M. Albrecht, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 6409–6412; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 6293–6296.
- [357] C. E. Ellul, M. F. Mahon, O. Saker, M. K. Whittlesey, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 6459–6461; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 6343–6345.
- [358] J. Ruiz, B. F. Perandones, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 9298–9299.
- [359] D. Kunz, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 3473–3476; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3405–3408.
- [360] D. R. Anderson, V. Lavallo, D. J. O’Leary, G. Bertrand, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 7400–7403; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7262–7265.
- [361] M. Poyatos, W. McNamara, C. Incarvito, E. Peris, R. H. Crabtree, *Chem. Commun.* **2007**, 2267–2269.
- [362] M. K. Denk, A. Hezarkhani, F.-L. Zheng, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3527–3534.
- [363] a) D. Enders, T. Balensiefer, *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 534–541; b) N. Marion, S. Díez-González, S. P. Nolan, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 3046–3058; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2988–3000; c) D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 5606–5656.
- [364] J. A. Murphy, S.-z. Zhou, D. W. Thomson, F. Schoenebeck, M. Mahesh, S. R. Park, T. Tuttle, L. E. A. Berlouis, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 5270–5275; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 5178–5183.
- [365] V. Lavallo, Y. Canac, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3568–3571; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3488–3491.
- [366] a) R. J. Keaton, J. M. Blacquiere, R. T. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1844–1845; b) zur katalytischen Zersetzung von Ammoniak-Boran-Addukten: T. B. Marder, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 8262–8264; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8116–8118.
- [367] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, 316, 439–441.
- [368] a) C. A. Dyker, V. Lavallo, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 3250–3253; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3206–3209; b) A. Fürstner, M. Alcarazo, R. Goddard, C. W. Lehmann, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 3254–3258; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3210–3214.
- [369] O. Kaufhold, F. E. Hahn, *Angew. Chem.*, DOI: 10.1002/ange.200800846; *Angew. Chem. Int. Ed.*, DOI: 10.1002/anie.200800846.