

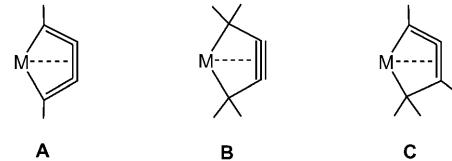
# [Cp<sub>2</sub>Ti<sup>III</sup>(NCy)<sub>2</sub>C-Ti<sup>III</sup>Cp<sub>2</sub>]: ein transienter Titanocen-Carben-komplex?\*\*

Oliver Theilmann, Martin Ruhmann, Alexander Villinger, Axel Schulz,\* Wolfram W. Seidel, Katharina Kaleta, Torsten Beweries, Perdita Arndt und Uwe Rosenthal\*

In memoriam Herbert Schumann

Metallacyclen der Übergangsmetalle sind für viele Anwendungen in der Katalyse und Synthesechemie von Bedeutung.<sup>[1]</sup> In den letzten Jahren galt unser Interesse der Synthese, der Bildung und den Reaktionen drei-, vier- und fünfgliedriger Titano-, Zircona- und Hafnacyclen,<sup>[1,2]</sup> die wir durch den Einsatz des reaktiven Metallocenfragments {Cp<sub>2</sub>M} (Cp = Cyclopentadienyl; M = Ti, Zr, Hf), das „versteckt“ im  $\eta^2$ -gebundenen Bis(trimethylsilyl)acetylenkomplex vorliegt, erhalten konnten. Die Anwendung und Einsatzbreite solcher Metallocenkomplexe in stöchiometrischen oder katalytischen Reaktionen, die z.B. zur Bildung von ungewöhnlichen, reinen Kohlenstoff-Metallacyclen führen, sind bereits vielfach beschrieben worden.<sup>[1,2]</sup>

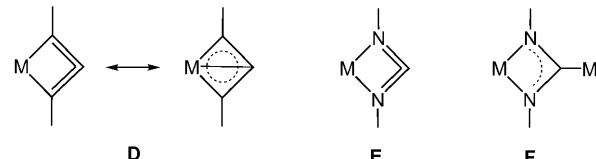
Besonders wenn kumulierte Doppel- oder Dreifachbindungen in kleinen, reinen Kohlenstoff-Metallacyclen auftreten, müssen sterische Spannungen berücksichtigt werden.<sup>[3]</sup> Zum Beispiel berechneten Johnson et al. Ringspannungsenergien von 55 und 90 kcal mol<sup>-1</sup> für 1,2-Cyclopentadien bzw. 1,2-Cyclobutadien.<sup>[3]</sup> Die Stabilisierung kleiner, gespannter Metallacyclen wird hierbei durch Komplexierung und Anbringen von Substituenten erreicht.<sup>[1,2,4]</sup> Aufgrund von Rehybridisierungseffekten verringert die externe Komplexierung (d.h. eine Koordination der Mehrfachbindung an ein zusätzliches Metallzentrum außerhalb des Rings) der C=C=C=C-, C=C=C- oder C≡C-Einheiten signifikant die Ringspannung. Aber auch eine interne Komplexierung (d.h. eine Koordination der Mehrfachbindung an das Metallatom des Metallacyclus) führt zur Stabilisierung von sterisch ungewöhnlich gespannten fünfgliedrigen Metallacyclen der frühen Übergangsmetalle Ti, Zr und Hf, darunter Metallacyclocumulene (1-Metallacyclopenta-2,3,4-triene; **A**), Metallacyclopentine (1-Metallacyclopent-3-ine; **B**) und Metallacycloallene (1-Metallacyclopenta-2,3-diene; **C**; Schema 1). Weiterhin verringert eine isolobale Substitution der Kohlen-



**Schema 1.** Ungewöhnliche fünfgliedrige Metallacyclen der frühen Übergangsmetalle Ti, Zr und Hf.

stoffatome durch Heteroatome wegen einer längeren Heteroatom-Kohlenstoff-Bindung die Ringspannung.<sup>[1,2]</sup>

Kleinere Ringe führen zu einer größeren Ringspannung, einem Problem, dem man sich stellen muss, wenn man von fünf- zu viergliedrigen reinen Kohlenstoff-Metallacyclen wie Metallacycloallenen (1-Metallacyclobuta-2,3-diene; **D**) oder diversen Metalla(hetero)cycloallenen übergeht (Schema 2). Bislang gelang es uns nicht, solche Metallacycloallene zu



**Schema 2.** **D:** Viergliedrige Metallacycloallene; **E:** durch formale Substitution von C<sup>-</sup> durch N abgeleitete, viergliedrige Metalla(hetero)cycloallene; **F:** durch externe Komplexierung stabilisiertes **E**.

isolieren. Unserem Interesse an sterisch gespannten Metallacyclen der 4. Gruppe folgend,<sup>[1-3]</sup> gelang uns jedoch zum ersten Mal die hier vorgestellte Synthese, Isolierung und vollständige Charakterisierung eines formalen Titanaheterocycloallens vom Typ **E**. Dieses ist jedoch nicht durch eine intrinsische Koordination – wie in Schema 2 gezeigt – stabilisiert, sondern durch eine externe Komplexierung, die zur Bildung eines viergliedrigen, Carben-ähnlichen Komplexes führt (Schema 2, **F**; Abbildung 1). Komplexe mit einer Alleneinheit, wie [Mo{C<sub>3</sub>(tBu)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>OCH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>] (py = Pyridin) und [CpW{C<sub>3</sub>(tBu)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub>Cl, sind bereits von Schrock et al. publiziert worden.<sup>[5]</sup> Unsere Versuche, einen Komplex des Typs **D** durch Eliminierung von LiCl in der Reaktion von lithiierten Allenen, wie LiRC=C=CRLi, mit Metallocendichloriden [Cp'<sub>2</sub>MCl<sub>2</sub>] (Cp' = Cp, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>; M = Ti, Zr, Hf) zu synthetisieren, waren nicht erfolgreich.

[\*] Dr. O. Theilmann, M. Ruhmann, Dr. A. Villinger, Prof. Dr. A. Schulz, Prof. Dr. W. W. Seidel

Universität Rostock, Institut für Chemie

Albert-Einstein-Straße 3a, 18059 Rostock (Deutschland)

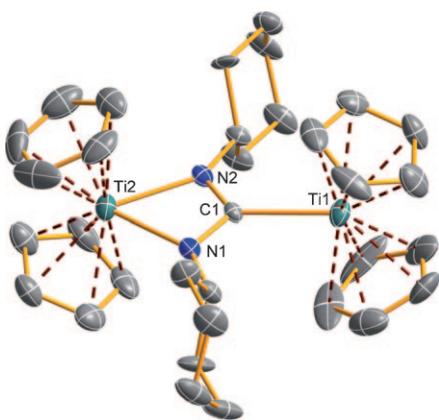
E-Mail: axel.schulz@uni-rostock.de

uwe.rosenthal@catalysis.de

Dr. O. Theilmann, M. Ruhmann, Prof. Dr. A. Schulz, K. Kaleta, Dr. T. Beweries, Dr. P. Arndt, Prof. Dr. U. Rosenthal  
Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock  
Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock (Deutschland)

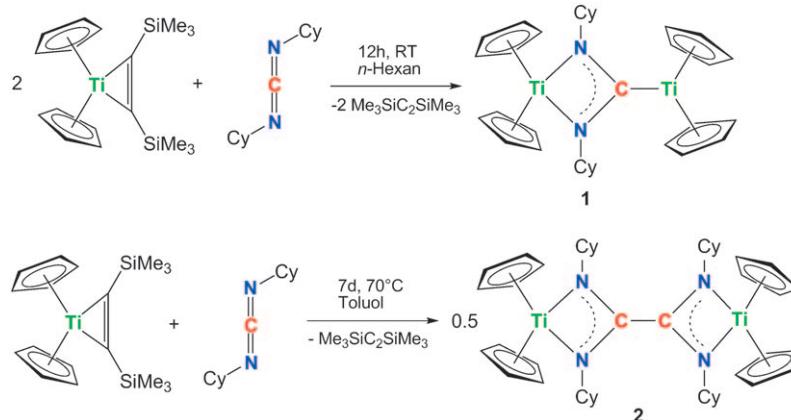
[\*\*] Cp = Cyclopentadienyl, Cy = Cyclohexyl.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201004145> zu finden.



**Abbildung 1.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **1** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]: Ti1–C1 2.199(4), Ti2–N1 2.154(3), Ti2–N2 2.144(3), N1–C1 1.325(4), N2–C1 1.340(4); C1–N1–Ti2 93.6(2), C1–N2–Ti2 93.6(2), N1–C1–N2 111.2(3), N1–C1–Ti1 128.1(3), N2–C1–Ti1 120.7(2), N1–C1–Ti2 55.8(2), N2–C1–Ti2 55.4(2), Ti1–C1–Ti2 175.8(2).<sup>[17]</sup>

Bei Versetzen einer Lösung von  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)]$  mit einem Äquivalent 1,3-*N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid, gelöst in *n*-Hexan, wechselt die hellbraune Farbe sofort nach Rot, was die Oxidation von  $\text{Ti}^{II}$  nach  $\text{Ti}^{III}$  anzeigt (Schema 3). Innerhalb von 12 h bei Raumtemperatur bildeten sich tiefrote Kristalle (schwarzes Aussehen). Diese Kristalle verschwanden nach weiteren sieben Tagen wieder,



**Schema 3.** Synthese von **1** und **2**. Cy = Cyclohexyl.

wobei sich die Farbe von Rot nach Grün veränderte (Schema 3). Einkristallröntgenstrukturanalysen offenbarten die Bildung eines Carben-ähnlichen Komplexes **1** im ersten Reaktionsschritt und die Bildung eines Diamidinatkomplexes **2** als Endprodukt der Reaktion von Dicyclohexylcarbodiimid mit  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)]$ . Die größte Hürde bestand darin, die besten Bedingungen (Stöchiometrie, Solvens, Temperatur und Konzentration) für die Isolierung von **1** aus dem Reaktionsgemisch herauszufinden. Durch die Optimierung der Stöchiometrie (2:1-Verhältnis; Schema 3) konnte die Ausbeute an isoliertem **1** auf 41 % erhöht werden. Die

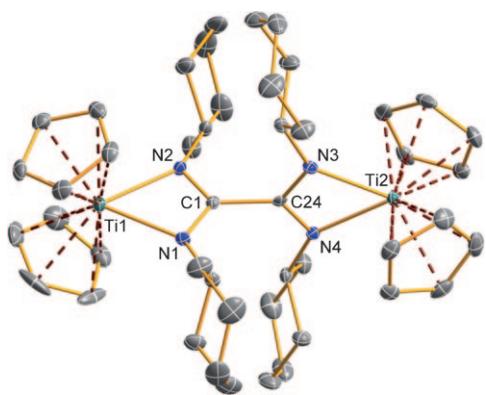
besten Ausbeuten für kristallines **2** wurden bei einem 1:1-Verhältnis und mit Toluol als Solvens erzielt.

**1** und **2** sind bis über 100 °C [Zersetzung bei 190 (**1**) und 135 °C (**2**)] stabil, luft- und feuchtigkeitsempfindlich, jedoch unter Argon bei Raumtemperatur in Substanz haltbar. Beide Verbindungen lassen sich leicht in größeren Mengen synthetisieren und können, abgeschmolzen in einer Glasampulle, unbegrenzt aufbewahrt werden. Zusammen mit der guten Löslichkeit in üblichen organischen Lösungsmitteln macht dies beide Verbindungen zu guten Ausgangsmaterialien für weitere Synthesen.

Die Festkörperstrukturen von **1** und **2** sind in den Abbildungen 1 und 2 gezeigt. Komplex **1** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$  mit zwei Formeleinheiten, **2** in der monoklinen Raumgruppe  $P2/c$  mit vier Formeleinheiten (und zwei unabhängigen Molekülen) in der Elementarzelle. In **1** befinden sich sowohl beide Stickstoffatome als auch das Kohlenstoffatom in einer trigonal-planaren Umgebung, was auf eine formale  $sp^2$ -Hybridisierung schließen lässt. Wie in Abbildung 1 gezeigt, bildet der planare, viergliedrige N1-N2-C1-Ti2-Ring, der mit Ti1 über das Kohlenstoffatom C1 verknüpft ist [ $d(\text{Ti1-C1}) = 2.199(4)$  Å], das wesentliche Strukturmotiv in **1**.<sup>[6]</sup> Ti1 liegt in der gleichen Ebene [ $\angle \text{Ti1C1N1Ti2} = 179.0(6)^\circ$ ] und ist nahezu linear über C1 mit Ti2 verknüpft [ $\angle \text{Ti1-C1-Ti2} = 175.8(5)^\circ$ ]. Der Ti1-C1-Abstand befindet sich mit 2.199(4) Å im Bereich desjenigen einer typischen Einfachbindung [vgl. 2.107(5) in  $[\text{Cp}\text{TiMe}_3]$ <sup>[7]</sup> oder 2.213(2) Å im Titanocenmonomethyl-Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3)_2\text{TiMe}]$ <sup>[8]</sup>]. Der N1-N2-C1-Ti2-Ring ist leicht verzerrt und enthält zwei kurze C-N-Bindungen [ $d(\text{N1-C1}) = 1.325(4)$ ,  $d(\text{N2-C1}) = 1.340(4)$  Å];  $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{C-N}) = 1.47$  und  $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{C-N}) = 1.27$  Å;  $r_{\text{cov}}$  = Kovalenzradius]<sup>[9]</sup> die auf einen partiellen C≡N-Doppelbindungscharakter schließen lassen, und zwei leicht geweitete Ti-N-Einfachbindungen [ $d(\text{Ti2-N1}) = 2.154(3)$ ,  $d(\text{Ti2-N2}) = 2.144(3)$  Å; vgl.  $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Ti-N}) = 2.02$ ]<sup>[9]</sup>.

Der Brückenligand in **2**, der sich bei der Dimerisierung von zwei *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid-Molekülen bildet, fungiert als vierzähliger Ligand, der beide Ti-Zentren über die vier Stickstoffatome verknüpft. Hinsichtlich des viergliedrigen Ringes zeigt die Einkristallröntgenstrukturanalyse von **2** ähnliche Strukturmerkmale, wie zuvor für **1** beschrieben (Abbildung 2): Beide viergliedrigen Ringe in **2** sind planar und stehen senkrecht zueinander [ $\angle (\text{N1-C1-C24-N4}) = 90.3(3)$ ,  $\angle (\text{N2-C1-C24-N3}) = 90.5(3)^\circ$ ]. Wie erwartet lassen alle C-N-Abstände [N1–C1 1.323(3)/N2–C1 1.323(3) und N3–C24 1.328(3)/N4–C24 1.328(3) Å] auf eine über die gesamte NCN-Einheit delokalisierte  $\pi$ -Bindung schließen. Da jedoch beide NCN-Einheiten orthogonal zueinander stehen, kann keine Delokalisierung entlang der verknüpfenden C1-C24-Bindung erfolgen, in Einklang mit der gefundenen Bindungslänge von 1.527(3) Å, die typisch für eine Einfachbindung ist [vgl.  $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{C-C}) = 1.54$  Å<sup>[9]</sup>].

Brückenliganden des Typs  $\mu\text{-}\kappa^2\text{-}\kappa^2\text{-C}_2(\text{NR})_4$  können als Diamid- (**G**; Schema 4) wie auch als Diamidinatliganden (**H**)

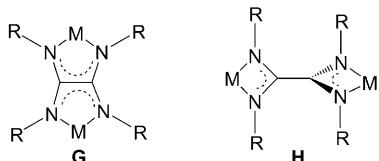


**Abbildung 2.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **2** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–N1 2.177(2), Ti1–N2 2.189(2), Ti2–N3 2.163(2), Ti2–N4 2.199(2), N1–C1 1.323(3), N2–C1 1.323(3), N3–C24 1.328(3), N4–C24 1.328(3), C1–C24 1.527(3); C1–N1–Ti1 93.0(2), C1–N2–Ti1 92.4(2), N2–C1–N1 113.6(2), N2–C1–C24 124.1(2), N1–C1–C24 122.3(2), N2–C1–Ti1 57.1(1), N1–C1–Ti1 56.6(1), N1–Ti1–N2 60.95(7), N3–Ti2–N4 61.33(7).<sup>[17]</sup>

fungieren, sodass entweder fünf- oder viergliedrige Metallacylen entstehen. Zwei Beispiele, die durch reduktive Kuppelung generiert wurden,<sup>[10]</sup> sind bekannt: Der Komplex  $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{Sm}(\text{hmpa})]_2[\mu\text{-}\kappa^2\text{-}\kappa^2\text{-C}_2(\text{NR})_4](\text{thf})_2$  ( $\text{R} = i\text{Pr}$  und Cy; hmpa = Hexamethylphosphorsäuretriamid),<sup>[11]</sup> der (wie

$\frac{1}{2}$ -Zentren mit  $g = 1.94$  liegt.<sup>[13]</sup> Während eine sehr schwache antiferromagnetische Kopplung für **2** mit  $J = -8 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet wird, ist der  $S = 0$ -Grundzustand in **1** mit  $J = -90 \text{ cm}^{-1}$  deutlich stabiler. Hiermit steht die Tatsache in Übereinstimmung, dass der Brückenligand in **2** beide Ti-Zentren über fünf Bindungen verknüpft, während in **1** nur drei benötigt werden, was zu einer deutlich stärkeren antiferromagnetischen Kopplung führt und auch in Einklang mit den beobachteten Strukturmerkmalen ist.

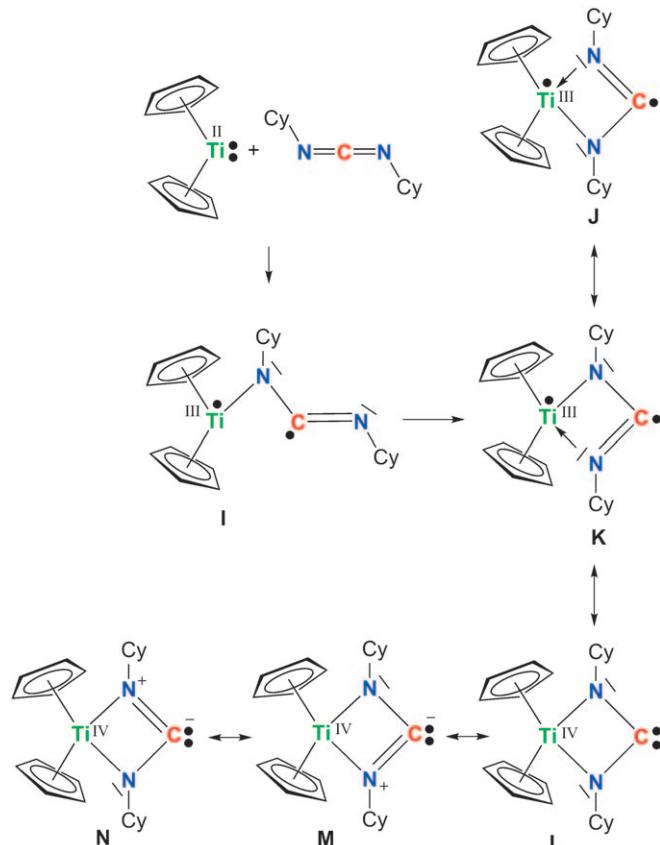
Die Bildung des Carben-ähnlichen Komplexes **1** (mit der Topologie eines viergliedrigen N-heterocyclischen „Ardueno-Carbens“, NHC)<sup>[14]</sup> und sein Verschwinden bei gleichzeitiger Bildung von **2** verdienen einige grundlegende Bemerkungen. Die Schlüsselspezies für die Bildung von **1** und **2** und damit für die reduktive Metall-unterstützte C-C-Bindungs-knüpfung scheint die biradikalische cyclische Carben-ähnliche Ti<sup>III</sup>-Spezies **3** (wie in **J** und **K** in Schema 5) zu sein. Carbene sind neutrale Verbindungen mit einem zweiwertigen Kohlenstoffatom. Singulettcarbene haben ein freies Elektronenpaar in der trigonalen Ebene und senkrecht dazu ein formal leeres Orbital.<sup>[15]</sup> NHCs werden durch zwei benachbarte Heteroatome, die mit dem Carbenzentrum wechselwirken, stabilisiert. Diese Merkmale eines NHC findet man auch für **3**, mit dem einzigen Unterschied, dass nur ein Elektron am Kohlenstoffatom lokalisiert ist. Wie bei den NHCs lässt sich auch die „wahre“ Carbennatur des „metalla-



**Schema 4.** Koordinationsmodi für den  $\mu\text{-}\kappa^2\text{-}\kappa^2\text{-C}_2(\text{NR})_4$ -Liganden.

**2)** den Koordinationsmodus **H** einnimmt (Schema 4), ist das einzige bekannte Beispiel eines solchen Komplexes, jedoch mit einem deutlich größeren Metall. Anders als bei **2** findet man in  $[\text{Cp}_2\text{Ti}]_2[\mu\text{-}\kappa^2\text{-}\kappa^2\text{-C}_2(\text{NR})_4]$  ( $\text{R} = p\text{Tol}$ )<sup>[12]</sup> zwei kondensierte planare fünfgliedrige Titanacylen (**G**; Schema 4). Wahrscheinlich sind sowohl die Art als auch die Größe des Liganden verantwortlich dafür, welcher der beiden Koordinationsmodi verwirklicht wird. Obwohl der  $[\mu\text{-}\kappa^2\text{-}\kappa^2\text{-C}_2(\text{NR})_4]$ -Ligand in  $[\text{Cp}_2\text{Ti}]_2[\mu\text{-}\kappa^2\text{-}\kappa^2\text{-C}_2(\text{NR})_4]$  ( $\text{R} = p\text{Tol}$ )<sup>[12]</sup> anders als in **2** planar ist, liegt der C-C-Abstand mit 1.504(6) Å [vgl. 1.527(3) Å in **2**] auch nur im Bereich einer Einfachbindung. Daher ist anzunehmen, dass die Delokalisierung der  $\pi$ -Bindung nur innerhalb der beiden  $\text{CN}_2$ -Einheiten erfolgt, in Einklang mit dem Auftreten zweier paramagnetischer Ti<sup>III</sup>-Zentren.

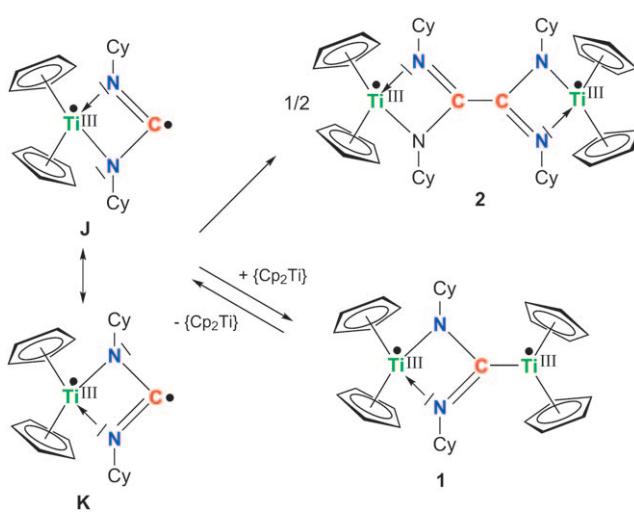
Das Vorliegen von Titan in der Oxidationstufe III in **1** und **2** wird durch temperaturabhängige magnetische Messungen (Abbildung S1, siehe Hintergrundinformationen) gestützt. Der Komplex **2** hat bei 290 K einen  $\mu_{\text{eff}}$ -Wert von 2.35  $\mu_{\text{B}}$ , was in der Nähe des erwarteten Wertes von 2.38  $\mu_{\text{B}}$  für zwei  $S =$



**Schema 5.** Lewis-Darstellung des intermediären Biradikals **3** (Grenzstrukturen **J**–**N**).

N-heterocyclischen Carbens“ (M-NHC) **3** kontrovers diskutieren.

Das Lewis-Bild von **3** schließt auch NHC-typische Lewis-Darstellungen ein (**L-N**), allerdings ist deren Beitrag vernachlässigbar. Rechnungen auf dem UHF-, B3LYP- und CAS(2,2)/6-31G(d)-Niveau stützen das Auftreten einer Ti<sup>III</sup>-Spezies für **3**, die als Ti- und C-zentriertes Biradikal aufzufassen ist, wie in den Darstellungen **J** und **K** des Schemas 5 gezeigt (siehe Hintergrundinformationen, Tabellen S6, S7). Die berechneten Spindichten (−1.08 am Ti-Atom, 0.82 am C-Atom, 0.07 an beiden N-Atomen für die <sup>1</sup>A-Singuletspezies; Abbildung S2, siehe Hintergrundinformationen) verdeutlichen, dass fast ein Elektron am Ti-Atom und entlang der NCN-Einheit (jedoch mit der größten Wahrscheinlichkeit am C-Atom) lokalisiert ist. Nun erfolgt entweder eine Dimerisierung (ähnlich dem Wanzlick-Gleichgewicht,<sup>[16]</sup> nur hier mit einem Elektron am C-Atom) unter Bildung der paramagnetischen Verbindung **2** mit zwei Ti<sup>III</sup>-Zentren, oder die Carben-ähnliche Spezies **3** wird durch ein zweites Äquivalent {Cp<sub>2</sub>Ti<sup>II</sup>} unter Bildung von **1** (das sich langsam in **2** umwandelt) abgefangen (Schema 6). Dank der schlechteren Löslichkeit von **1** war es überhaupt nur möglich, diesen kurzlebigen Komplex zu isolieren und zu charakterisieren.



**Schema 6.** Mechanismus der Bildung von **1** und **2**.

Wir haben gezeigt, dass der Carben-ähnliche Komplex **1** leicht und in guten Ausbeuten isoliert werden kann. Als Feststoff ist **1** stabil, dissoziert aber in Lösung in die biradikale, Carben-ähnliche Spezies **3**, in der sowohl am Ringkohlenstoffatom als auch am Ti<sup>III</sup>-Zentrum ungepaarte Elektronen lokalisiert sind. Die Dimerisierung dieses Intermediates führt zur Bildung des Dimetallkomplexes **2**, des eigentlichen Endprodukts der reduktiven Kupplung von Carbodiimid und [Cp<sub>2</sub>Ti( $\eta^2$ -Me<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)].

Eingegangen am 7. Juli 2010,  
veränderte Fassung am 20. August 2010  
Online veröffentlicht am 21. Oktober 2010

**Stichwörter:** Biradikale · Carbene · Heterocyclen · Strukturaufklärung · Titanocen

- [1] a) U. Rosenthal, V. V. Burlakov, M. A. Bach, T. Beweries, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 719–728; b) U. Rosenthal in *Acetylene Chemistry—Chemistry, Biology, and Material Science* (Hrsg.: F. Diederich, P. Stang, R. R. Tykwiński), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 139–171; c) N. Suzuki, D. Hashizume, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1307–1326.
- [2] a) U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, *Organometallics* **2003**, *22*, 884–900; b) J. Ugolotti, G. Dierker, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, G. Erker, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2662–2665; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2622–2625; c) N. Suzuki, D. Hashizume, H. Koshino, T. Chihara, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5276–5280; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5198–5202; d) J. Ugolotti, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1996–2007; e) U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, A. Spannenberg, U. Jäger-Fiedler, M. Klahn, M. Hapke in *Activating Unreactive Substrates* (Hrsg.: C. Bolm, E. Hahn), Wiley-VCH, Weinheim, **2009**, S. 165–182, zit. Lit.
- [3] a) A. von Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1885**, *18*, 2269–2281; b) A. Krebs, J. Wilke, *Top. Curr. Chem.* **1983**, *109*, 189–233; c) R. Gleiter, R. R. Merger in *Modern Acetylene Chemistry* (Hrsg.: P. J. Stang, F. Diederich), Wiley-VCH, Weinheim, **1995**, S. 284–319; d) W. M. Jones, J. Klosin, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, *42*, 147–221; e) R. P. Johnson, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1111–1124; f) K. J. Daoust, S. M. Hernandez, K. M. Konrad, I. D. Mackie, J. Winstanley, R. P. Johnson, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5708–5714.
- [4] a) A. Krebs, H. Kimling, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 540–541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 509–510; b) W. Ando, F. Hojo, S. Sekigawa, N. Nakayama, T. Shimizu, *Organometallics* **1992**, *11*, 1009–1011.
- [5] a) L. G. McCullough, R. R. Schrock, J. C. Dewan, J. C. Murdzek, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5987–5998; b) L. G. McCullough, M. L. Listemann, R. R. Schrock, M. R. Churchill, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6729–6730.
- [6] Ein ähnliches Strukturmotiv findet man in a) [CpMo(CO)<sub>2</sub>( $\eta^2$ -NR)<sub>2</sub>C-MoCp(CO)<sub>3</sub>]: H. Brunner, W. Meier, J. Wachter, I. Bernal, E. Raabe, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *362*, 95–103; b) [(nacnac)Mg( $\eta^2$ -NR)<sub>2</sub>C-Mg(nacnac)] (nacnac=[(Ar)NC(Me)<sub>2</sub>]): S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* **2007**, *318*, 1754–1757.
- [7] R. Blom, K. Rypdal, M. Mena, P. Royo, R. Serrano, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *391*, 47–51.
- [8] J. Pinkas, L. Lukesova, R. Gyepes, I. Cisarova, P. Lönnecke, J. Kubista, M. Horacek, K. Mach, *Organometallics* **2007**, *26*, 3100–3110.
- [9] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **2007**, Anhang IV.
- [10] Außer diesen beiden Beispielen sind noch einige Diamidkomplexe bekannt, die jedoch alle durch die Deprotonierung eines Oxalsäure-Amidins erhalten wurden; z.B.: a) T. Döhler, H. Görsls, D. Walther, *Chem. Commun.* **2000**, 945–946; b) M. Ruben, D. Walther, R. Knake, H. Görsls, R. Beckert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1055–1060.
- [11] M. Deng, Y. Yao, Y. Zhang, Q. Shen, *Chem. Commun.* **2004**, 2742–2743.
- [12] M. Pasquali, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 349–355.
- [13] a) L. Lukeova, M. Horacek, P. Stepnicka, K. Fejfarova, R. Gyepes, I. Cisarova, J. Kubista, K. Mach, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *663*, 134–144; b) E. Samuel, J. Hénique, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *512*, 183–187.
- [14] a) A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363; b) A. J. Arduengo, *Acc. Chem. Res.* **1999**,

- 32, 913–921; c) O. Schuster, L. Yang, H. G. Raubenheimer, M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3445–3478; d) E. Teuma, C. Lyon-Saunier, H. Gornitzka, G. Mignani, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5541–5545; e) R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 595; f) F. Glorius, *Top. Organomet. Chem.* **2007**, *21*, 1–20; g) *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis*, 1. Aufl. (Hrsg.: S. P. Nolan), Wiley-VCH, Weinheim, **2006**; h) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166–3216; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122–3172.
- [15] J. Vignolle, X. Cattoen, D. Bourissou, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3333–3384.
- [16] a) H.-W. Wanzlick, H. J. Schönher, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 154; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 141; b) K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P42–P43; c) D. J. Cardin, B. Cetinkaya, M. F. Lappert, L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 400–401; d) F. E. Hahn, L. Wittnebecher, D. Le Van, R. Fröhlich, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 551–554; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 541–544.
- [17] CCDC 795585 (**1**) und 795584 (**2**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.