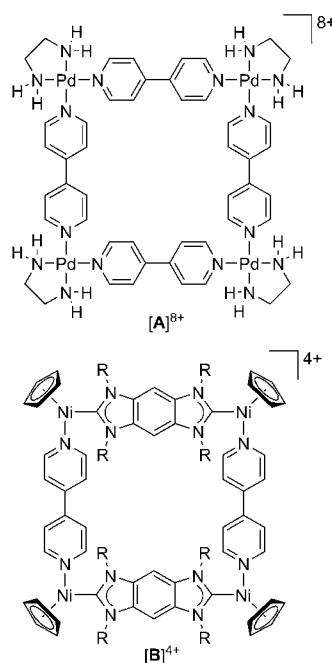


Stufenweise Synthese eines molekularen Quadrats mit NR,NR- und NH,O-substituierten Dicarbenbausteinen**

Markus Schmidtendorf, Tania Pape und F. Ekkehardt Hahn*

Die metallosupramolekulare Selbstorganisation ist ein Gebiet intensiver Forschung geworden, seit Lehn et al. die spontane Selbstorganisation von zweikernigen Helicates aus Bipyridin und Kupfer(I) demonstrierten.^[1] Danach wurden verschiedene weitere metallosupramolekulare Aggregate synthetisiert.^[2] Einige dieser Verbindungen enthalten einen Hohlraum, der für den Einschluss von kleinen Molekülen geeignet ist.^[3] Reaktive Intermediate wurden in derartigen Hohlräumen stabilisiert,^[3b,f,k] und selektive katalytische Umsetzungen konnten im Inneren metallosupramolekularer Komplexe durchgeführt und beschleunigt werden.^[3g-j]

Das von Fujita et al.^[4] detailliert untersuchte molekulare Quadrat $[A]^{8+}$, bestehend aus vier Palladium(II)-Ionen und vier 4,4'-Bipyridinbausteinen (Schema 1), gehört zu den



Schema 1. Molekulares Quadrat $[A]^{8+}$ und molekulares Rechteck $[B]^{4+}$ ($R = n\text{-Butyl}$).

ersten beschriebenen metallosupramolekularen Strukturen. Ähnliche molekulare Quadrate wurden in der Folge von Stang und Olenyuk^[5] sowie anderen Arbeitsgruppen untersucht.^[6] Komplex $[A]^{8+}$ und die meisten anderen der bis heute beschriebenen metallosupramolekularen Verbindungen enthalten mehrzählige Liganden, die über Stickstoff- oder Sauerstoffdonoren an das Metallzentrum koordiniert sind.^[3] Supramolekulare Aggregate auf der Basis mehrzähliger Liganden, die Kohlenstoffdonoratome enthalten, sind dagegen selten, auch wenn einige wenige Beispiele mit verbrückenden Diisocyaniden,^[7] acyclischen Diaminocarbenen,^[8] Remote-NHC-Liganden^[9] oder α,ω -Dicarbanionliganden^[10] bekannt sind.

Das molekulare Rechteck $[B]^{4+}$,^[11] das aus rigiden linearen Dicarbenen^[12] und 4,4'-Bipyridinbausteinen aufgebaut ist, wie auch zylindrische Strukturen auf der Basis macrocyclischer^[13] und weiterer Poly-NHC-Liganden^[14] sind erst seit Kurzem bekannt, obwohl N-heterocyclische Carbene (NHCs) innerhalb der letzten 30 Jahre zu einem wichtigen Liganden-typ in der metallorganischen Chemie geworden sind.^[15] Wir beschreiben hier ein neuartiges molekulares Quadrat mit vier Platin(II)-„Ecken“, die durch zwei klassische lineare Bis(diaminocarbene) sowie zwei Di(NH,O-NHC)-Liganden verbrückt sind. Im Unterschied zu den bereits bekannten metallosupramolekularen Strukturen mit verbrückenden Liganden, die M-C-Bindungen bilden,^[7–10] werden hier für die Synthese des molekularen Quadrates ausschließlich Pt-C_{Carben}-Bindungen gebildet.

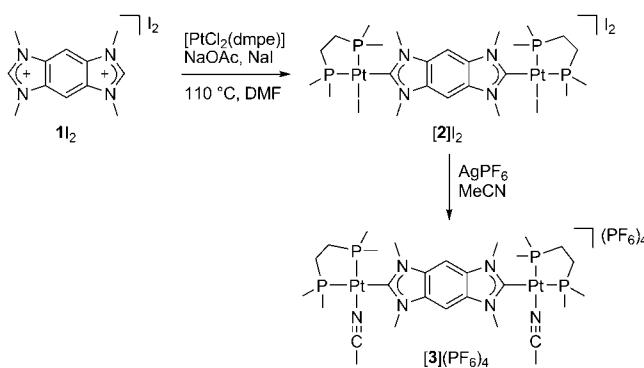
Wir konnten bereits zeigen, dass die Reaktion von quadratisch-planarem Platin(II) mit sterisch anspruchsvollen Diphosphinliganden und rigiden linearen Dicarbenen (erhalten durch doppelte Deprotonierung von Benzobisimidazoliumsalzen) eine Mischung von zweikernigen, Dicarben-verbrückten *syn*- (Nebenprodukt) und *anti*-Komplexen (Hauptprodukt) liefert.^[16] Haben sich diese beiden Isomere einmal gebildet, wandeln sie sich nicht mehr ineinander um. Das *anti*-Isomer ist allerdings geometrisch ungeeignet für die Synthese eines molekularen Quadrates. Wir haben nun festgestellt, dass die Verringerung des sterischen Anspruchs der Liganden am Platin(II)-Zentrum zu einer geringeren Rotationsbarriere um die Pt-C_{Carben}-Bindung führt und damit die Bildung eines zweikernigen Komplexes mit der gewünschten *syn*-Geometrie, eventuell auch durch Umwandlung der geometrischen Isomere, ermöglicht.

Das Tetramethyl-substituierte Benzobisimidazoliumsalz **1I**₂ reagiert mit NaOAc^[17] und $[\text{PtCl}_2(\text{dmpe})]$ (anstelle des zuvor eingesetzten $[\text{PtCl}_2(\text{dppe})]$)^[16] zum Komplex **[2I**₂] (Schema 2; siehe Hintergrundinformationen; dmpe = Bis(dimethylphosphanyl)ethan, dppe = Bis(diphenylphosphanyl)ethan). Die Verbindung kann durch die charakteristische

[*] M. Schmidtendorf, T. Pape, Prof. Dr. F. E. Hahn
Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Westfälische
Wilhelms-Universität Münster
Corrensstraße 30, 48149 Münster (Deutschland)
E-Mail: fehahn@uni-muenster.de

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (IRTG 1444 und SFB 858) für die finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201107227> zu finden.



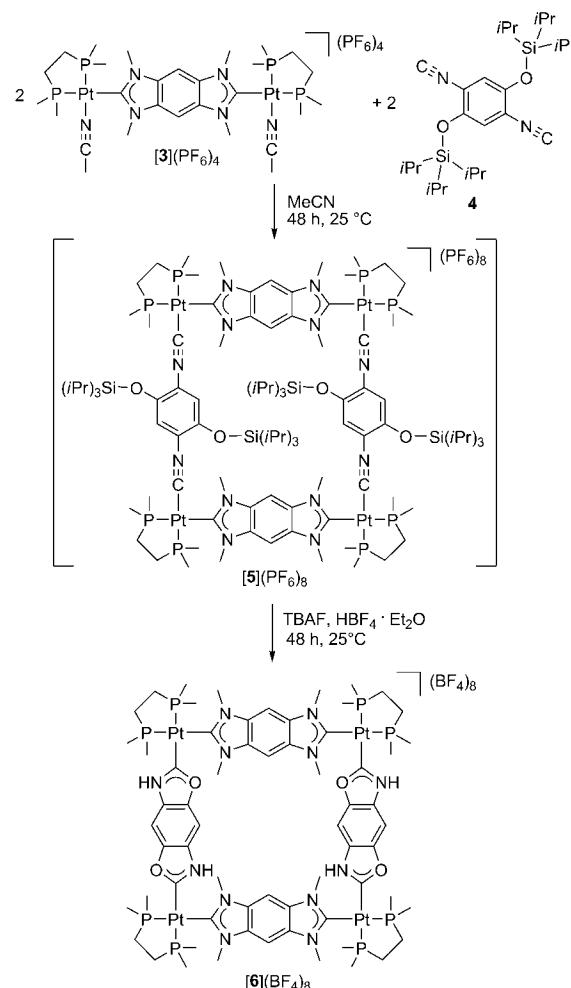
Schema 2. Synthese der Platin(II)-Komplexe $[\mathbf{2}]\text{I}_2$ und $[\mathbf{3}](\text{PF}_6)_4$.

chemische Verschiebung des Signals für das Carben-Kohlenstoffatom bei $\delta = 183.9$ ppm, die aufgrund der Kopplung mit den zwei Phosphoratomen als Multiplett beobachtet wird, identifiziert werden. Das HR-Massenspektrum (ESI, positive Ionen) zeigt die Masse des kationischen Komplexions $[\mathbf{2}]^{2+}$ als den Peak mit der höchsten Intensität. Im ${}^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird nur ein Multiplett bei $\delta = 30.9$ ppm für die beiden chemisch unterschiedlichen Phosphoratome beobachtet.

Zwar resultiert aus der Reaktion von $\mathbf{1}\text{I}_2$ mit $[\text{PtCl}_2(\text{dmpe})]$ wahrscheinlich eine Mischung von *syn*- (gezeigt in Schema 2) und *anti*- $[\mathbf{2}]\text{I}_2$, allerdings kann sich das *anti*-Isomer für nachfolgende Reaktionen in das *syn*-Isomer umwandeln (siehe Schema 3). Die Vergrößerung des sterischen Anspruchs der Stickstoffsubstituenten am Carbenliganden (N,N,N',N'' -Tetrabutyl) führt dagegen zur bevorzugten Bildung des *anti*-Komplexes, der durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert wurde (siehe Hintergrundinformationen). Weiterhin zeigt das ${}^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum dieses Komplexes nur zwei Signale für die chemisch verschiedenen Phosphoratome ($\delta = 34.7$ und 27.2 ppm) und liefert damit einen Hinweis darauf, dass sich das *anti*-Isomer nicht in das *syn*-Isomer umwandelt.

Für die nachfolgenden Reaktionen wurden die Iodoliganden und Gegenionen in $[\mathbf{2}]\text{I}_2$ gegen Acetonitrilliganden und PF_6^- -Gegenionen ausgetauscht. So wurde der tetrakationische Komplex $[\mathbf{3}]^{4+}$ erhalten. $[\mathbf{3}](\text{PF}_6)_4$ entsteht durch Umsetzung von $[\mathbf{2}]\text{I}_2$ mit AgPF_6 in Acetonitril in quantitativer Ausbeute (Schema 2; siehe Hintergrundinformationen). Im ${}^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum tritt das Signal des Carben-Kohlenstoffatoms relativ zu jenem von $[\mathbf{2}]\text{I}_2$ leicht hochfeldverschoben als Dublett von Doublets auf ($\delta = 179.4$ ppm, ${}^2J_{\text{C},\text{Pt},\text{trans}} = 119.9$ Hz, ${}^2J_{\text{C},\text{Pt},\text{cis}} = 9.1$ Hz).

Wir konnten in der Vergangenheit zeigen, dass β -Hydroxyphenylisocyanide an geeigneten Metalltemplaten in $\text{NH}_2\text{O}-\text{NHCs}$ umgewandelt werden können. Diese Reaktion ist reversibel und wird durch die elektronische Situation am Metallzentrum und insbesondere durch die Befähigung des Metallatoms zur $\text{M} \rightarrow \text{C}_{\text{Isocyanid}}$ -Rückbindung gesteuert.^[18] Wir haben diese Cyclisierungsreaktion nun für die Synthese des molekularen Quadrates $[\mathbf{6}](\text{BF}_4)_8$ mit zwei unterschiedlichen verbrückenden Dicarbenliganden eingesetzt (Schema 3). Durch Reaktion von $[\mathbf{3}](\text{PF}_6)_4$ mit β,β' -Bis(triisopropylsiloxy)phenyl-1,4-diisocyanid (**4**) wird das molekulare Rechteck



Schema 3. Synthese des molekularen Rechtecks $[\mathbf{5}](\text{PF}_6)_8$ und seine Umsetzung zum molekularen Quadrat $[\mathbf{6}](\text{BF}_4)_8$. $\text{TBAF} = \text{Tetrabutylammoniumfluorid}$.

$[\mathbf{5}](\text{PF}_6)_8$ als Intermediat erhalten, das aber nicht isoliert wurde. Die Zugabe von Tetrabutylammoniumfluorid und $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ zur Reaktionsmischung führt zur Spaltung der vier $\text{O}-\text{Si}(i\text{Pr})_3$ -Bindungen in $[\mathbf{5}](\text{PF}_6)_8$ und zum nachfolgenden intramolekularen nukleophilen Angriff der freien Hydroxygruppen an den Isocyanidgruppen in den β -Positionen. Durch diesen Angriff wird das molekulare Quadrat $[\mathbf{6}](\text{BF}_4)_8$, das zwei verbrückende $\text{Di}(\text{NR},\text{NR}-\text{NHC})$ - und zwei $\text{Di}(\text{NH},\text{O}-\text{NHC})$ -Liganden enthält, in exzellenter Ausbeute von 95 % erhalten (Schema 3).

Wegen der schlechten Löslichkeit von Komplex $[\mathbf{6}](\text{BF}_4)_8$ und der zu erwartenden Multiplizität der C_{Carben} -Signale durch Kopplung mit den Phosphoratomen wurden keine Signale für die Carben-Kohlenstoffatome im ${}^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet. Das ${}^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale bei $\delta = 30.6$ ppm (${}^1J_{\text{PPt}} = 2140$ Hz, ${}^2J_{\text{PP}} = 7.5$ Hz) und bei $\delta = 28.3$ ppm (${}^1J_{\text{PPt}} = 2175$ Hz, ${}^2J_{\text{PP}} = 7.5$ Hz). Die Kopplungskonstanten im Bereich von ${}^1J_{\text{PPt}} \approx 2150$ Hz lassen darauf schließen, dass beide Phosphoratome in *trans*-Position zu Carben-Kohlenstoffatomen gebunden sind. Das HR-

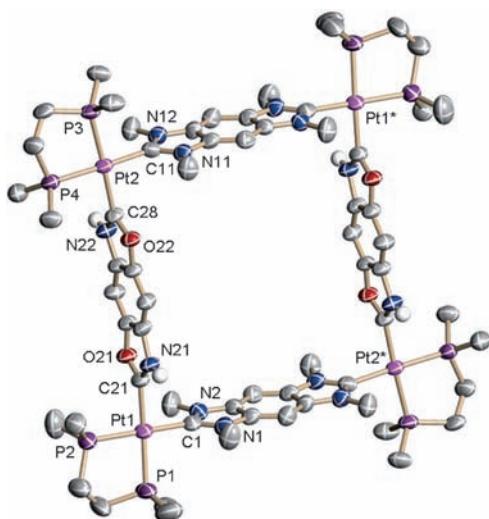


Abbildung 1. Molekülstruktur von $[6]^{8+}$ in $[6](\text{BF}_4)_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$. Schwingungssellipsoide bei 50% Aufenthalts wahrscheinlichkeit. Die Lösungsmittelmoleküle sowie alle Wasserstoffatome, mit Ausnahme der N-H-Wasserstoffatome, sind weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Pt1–P1 2.284(2), Pt1–P2 2.292(2), Pt1–C1 2.042(7), Pt1–C21 2.011(7), Pt2–P3 2.285(2), Pt2–P4 2.291(2), Pt2–C11 2.053(8), Pt2–C28 2.021(7), N1–C1 1.332(10), N2–C1 1.380(10), O21–C21 1.352(9), N21–C21 1.329(10), N11–C11 1.349(10), N12–C11 1.332(10), O22–C28 1.352(9), N22–C28 1.314(10); Pt1–Pt1–P2 85.05(7), Pt1–Pt1–C1 92.9(2), Pt1–Pt1–C21 177.2(2), P2–Pt1–C1 177.9(2), P2–Pt1–C21 92.4(2), C1–Pt1–C21 89.7(3), P3–Pt2–P4 85.30(8), P3–Pt2–C11 93.8(2), P3–Pt2–C28 173.9(2), P4–Pt2–C11 175.4(2), P4–Pt2–C28 91.5(2), C11–Pt2–C28 89.8(3), N1–C1–N2 106.7(6), O21–C21–N21 107.9(6), N11–C11–N12 106.9(7), O22–C28–N22 109.0(6).

Massenspektrum (ESI, positive Ionen) zeigt das kationische Komplexion $[6]^{8+} - 4\text{H}^+ + \text{BF}_4^{-3+}$ als Signal höchster Intensität mit dem erwarteten Isotopenmuster.

Geeignete Einkristalle von $[6](\text{BF}_4)_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ wurden röntgenkristallographisch untersucht (Abbildung 1). Der Komplex kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Das Komplexkation liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum. Die für $[6]^{8+}$ gefundenen geometrischen Parameter fallen in den typischen Bereich für Platin(II)-Komplexe mit koordinierten NR,NR-^[20] oder NH,O-NHC-Liganden.^[21] Die Pt1–Pt2- und Pt2–Pt1*-Abstände betragen 10.534 bzw. 10.671 Å. Die geringe Differenz dieser Werte von ca. 1 % ermöglicht die Beschreibung von $[6]^{8+}$ als molekulares Quadrat und demonstriert die Ähnlichkeit der geometrischen Parameter der verbrückenden Di(NR,NR)- und Di(NH,O)-NHC-Liganden. Die Pt–C_{NH,O-NHC}-Bindungen (2.011(7) und 2.021(7) Å) sind nur geringfügig kürzer als die Pt–C_{NR,NR-NHC}-Bindungen (2.042(7) und 2.053(8) Å) und verdeutlichen so die unterschiedliche Natur der verbrückenden Dicarbenliganden. Dieser Unterschied führt allerdings nicht zu einer signifikanten Differenz der Pt–P-Bindungslängen.

Komplexe wie $[6]^{8+}$, die zwei unterschiedliche NHC-Liganden enthalten, sind sehr selten. Bekannt sind einige Komplexe, die gleichzeitig NHC-Liganden enthalten, die einerseits vom Benzimidazol und andererseits vom Imidazol abgeleitet sind. Ein deutlicher Unterschied in den M–C_{NHC}-Abständen wird in diesen Komplexen aber nicht beobachtet.^[22]

Kation $[6]^{8+}$ ist das erste Beispiel für einen Komplex, der gleichzeitig NR,NR- und NH,O-NHC-Liganden enthält.

Wir konnten zeigen, dass N,N',N'',N''' -Tetramethyl-substituierte rigide Dicarbenliganden und β,β' -Bis(triisopropylsiloxy)phenyl-1,4-diisocyanidliganden zusammen mit Platin(II)-Ionen zur Synthese von neuartigen molekularen Quadraten mit zwei unterschiedlichen verbrückenden Dicarbenliganden eingesetzt werden können. Die Strukturparameter der verbrückenden Di(NR,NR)- und Di(NH,O)-Carbenliganden sind nahezu identisch.

In vorherigen Untersuchungen wurde gezeigt, dass die Umwandlung von β -Hydroxyphenylisocyaniden in NH,O-NHCs eine reversible Reaktion ist, die durch die Fähigkeit zur Rückbindung des Metallzentrums zum koordinierten Liganden kontrolliert wird.^[18] Diese Eigenschaft sollte im Prinzip die Rücktransformation der Di(NH,O)-NHCs in Komplexen des Typs $[6]^{8+}$ in verbrückende β,β' -Dihydroxyphenyl-1,4-diisocyanidliganden ermöglichen und damit zu ähnlichen Komplexen wie $[5]^{8+}$ führen. In derartigen molekularen Verbindungen sind die M···M-Abstände der Diisocyanid-verbrückten Kanten länger als die M···M-Abstände der Dicarben-verbrückten Kanten. Die Umwandlung Di(NH,O-NHC)→Diisocyanid kann durch die Änderung der Oxidationsstufe des Metallatoms erreicht werden und würde ein Tetrakis(dicarben)-verbrücktes molekulares Quadrat des Typs $[6]^{8+}$ in ein Bis(dicarben)/Bis(diisocyanid)-verbrücktes molekulares Rechteck überführen. Diese Art der Umwandlung kann allerdings nicht mit Platinkomplexen realisiert werden, da diese prinzipiell elektronenarm sind und deshalb immer die Bildung der NH,O-Carbenkomplexe bevorzugt ist.^[21] Gegenwärtig untersuchen wir daher Derivate von $[6]^{8+}$ mit Eisen- oder Rheniumatomen in unterschiedlichen Oxidationsstufen ($\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ oder $\text{Re}^{\text{I}}/\text{Re}^{\text{III}}$). Solche Komplexe sollten einen Zugang zu molekularen Quadraten und Rechtecken eröffnen, die sich in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe der Metallatome an den Eckpunkten ineinander überführen lassen.

Eingegangen am 12. Oktober 2011,
veränderte Fassung am 23. November 2011
Online veröffentlicht am 27. Januar 2012

Stichwörter: Carbenliganden · Metallorganische Chemie · Platin · Selbstorganisation · Supramolekulare Chemie

- [1] J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1987**, *84*, 2565–2569.
- [2] a) S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853–908; b) G. F. Swiegers, T. J. Malefetse, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3483–3537; c) R. W. Saalfrank, H. Maid, A. Scheurer, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8924–8956; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8794–8824; d) D. L. Caulder, K. N. Raymond, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 975–982; e) C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2005–2062; f) M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3457–3497; g) T. Kreickmann, F. E. Hahn, *Chem. Commun.* **2007**, 1111–1120; h) S. R. Seidel, P. J. Stang, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 972–983.
- [3] a) K. Kumazawa, K. Biradha, T. Kusukawa, T. Okano, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4039–4043; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3909–3913; b) S. Sato, J. Iida, K. Suzuki, M. Kawano, T.

- Ozeki, M. Fujita, *Science* **2006**, *313*, 1273–1276; c) J. Mattsson, P. Govindaswamy, J. Furrer, Y. Sei, K. Yamaguchi, G. Süss-Fink, B. Therrien, *Organometallics* **2008**, *27*, 4346–4356; d) Y.-F. Han, W.-G. Jia, Y.-J. Lin, G.-X. Jin, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6352–6356; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6234–6238; e) B. Birkmann, R. Fröhlich, F. E. Hahn, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9325–9329; f) G. Steinfeld, V. Lozan, H.-J. Krüger, B. Kersting, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1988–1991; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1954–1957; g) M. D. Pluth, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *Science* **2007**, *316*, 85–88; h) M. D. Pluth, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8741–8743; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8587–8589; i) C. J. Hastings, M. D. Pluth, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6938–6940; j) M. Yoshizawa, M. Tamura, M. Fujita, *Science* **2006**, *312*, 251–254; k) P. Mal, B. Breiner, K. Rissanen, J. R. Nitschke, *Science* **2009**, *324*, 1697–1699.
- [4] a) M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5645–5647; b) M. Fujita, M. Tominaga, A. Hori, B. Therrien, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 371–380.
- [5] P. J. Stang, B. Olenyuk, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 502–518.
- [6] a) C. H. M. Amijs, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *Dalton Trans.* **2006**, 308–327; b) S. Bélanger, J. T. Hupp, C. L. Stern, R. V. Slone, D. F. Watson, T. G. Carell, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 557–563; c) V. C. Lau, L. A. Berben, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9042–9043; d) S. Shanmugaraju, A. K. Bar, K.-W. Chi, P. S. Mukherjee, *Organometallics* **2010**, *29*, 2971–2980; e) F. Würthner, C.-C. You, C. R. Saha-Möller, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 133–146.
- [7] Y. Yamamotoa, H. Suzuki, N. Tajima, K. Tatsumi, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 372–379.
- [8] S.-W. Lai, K.-K. Cheung, M. C.-W. Chan, C.-M. Che, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 193–195; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 182–184.
- [9] Y. Han, L. J. Lee, H. V. Huynh, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 771–773.
- [10] a) S. Yamago, Y. Watanabe, T. Iwamoto, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 769–771; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 757–759; b) S. J. Lee, C. R. Luman, F. N. Castellano, W. Lin, *Chem. Commun.* **2003**, 2124–2125; c) H. Jiang, A. Hu, W. Lin, *Chem. Commun.* **2003**, 96–97.
- [11] a) F. E. Hahn, C. Radloff, T. Pape, A. Hepp, *Organometallics* **2008**, *27*, 6408–6410; b) C. Radloff, J. J. Weigand, F. E. Hahn, *Dalton Trans.* **2009**, 9392–9394.
- [12] a) D. M. Khramov, A. J. Boydston, C. W. Bielawski, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6332–6335; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6186–6189; b) A. J. Boydston, C. W. Bielawski, *Dalton Trans.* **2006**, 4073–4077; c) L. Mercs, A. Neels, M. Albrecht, *Dalton Trans.* **2008**, 5570–5576.
- [13] a) F. E. Hahn, C. Radloff, T. Pape, A. Hepp, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10900–10904; b) C. Radloff, H.-Y. Gong, C. Schulte to Brinke, T. Pape, V. M. Lynch, J. L. Sessler, F. E. Hahn, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13077–13081; c) D. Wang, B. Zhang, C. He, P. Wu, C. Duan, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4728–4730.
- [14] a) A. Rit, T. Pape, F. E. Hahn, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4572–4573; b) A. Rit, T. Pape, A. Hepp, F. E. Hahn, *Organometallics* **2011**, *30*, 334–347; c) A. Rit, T. Pape, F. E. Hahn, *Organometallics* **2011**, *30*, 6393–6401.
- [15] a) M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8992–9032; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8810–8849; b) L. Mercs, M. Albrecht, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1903–1912; c) P. de Frémont, N. Marion, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 862–892; d) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166–3216; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122–3172.
- [16] C. Radloff, F. E. Hahn, T. Pape, R. Fröhlich, *Dalton Trans.* **2009**, 7215–7222.
- [17] M. Heckenroth, E. Kluser, A. Neels, M. Albrecht, *Dalton Trans.* **2008**, 6242–6249.
- [18] a) F. E. Hahn, M. Tamm, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *456*, C11–C14; b) F. E. Hahn, M. Tamm, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 842–844; c) F. E. Hahn, M. Tamm, T. Lügger, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1419–1421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1356–1359; d) F. E. Hahn, M. Tamm, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 569–570; e) F. E. Hahn, M. Tamm, *Organometallics* **1995**, *14*, 2597–2600; f) M. Tamm, T. Lügger, F. E. Hahn, *Organometallics* **1996**, *15*, 1251–1256; g) F. E. Hahn, L. Imhof, *Organometallics* **1997**, *16*, 763–769; h) M. Tamm, F. E. Hahn, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *182*, 175–209.
- [19] CCDC 847925 enthält 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 erhältlich.
- [20] a) 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; b) M. C. Jahnke, T. Pape, F. E. Hahn, Z. Naturforsch. B **2010**, *65*, 341–346; Komplexe mit NH,NR-NHC-Liganden; c) T. Kösterke, T. Pape, F. E. Hahn, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2112–2115; d) T. Kösterke, T. Pape, F. E. Hahn, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10773–10775.
- [21] F. E. Hahn, D. Klusmann, T. Pape, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4420–4424.
- [22] a) H. V. Huynh, Y. Han, R. Jothibasu, J. A. Yang, *Organometallics* **2009**, *28*, 5395–5404; b) H. V. Huynh, R. Jothibasu, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 3369–3375.