

C-N-Bindungsspaltung und Ringerweiterung N-heterocyclischer Carbene durch Hydrosilane**

David Schmidt, Johannes H. J. Berthel, Sabrina Pietsch und Udo Radius*

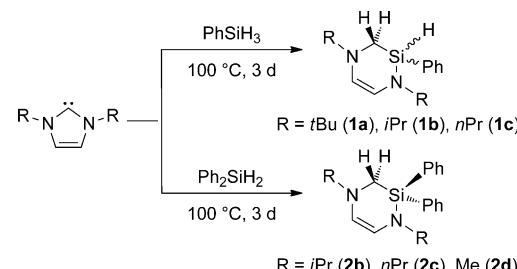
Dieter Fenske zum 70. Geburtstag gewidmet

Seit der Isolierung N-heterocyclischer Carbene (NHCs) im Jahre 1991^[1] hat sich die Chemie dieser und verwandter Moleküle^[2] rapide entwickelt. Bis zum heutigen Zeitpunkt wurden vielfältige Anwendungen von NHCs speziell in der Hauptgruppenelement-^[3] und Übergangsmetallchemie^[4] als auch in der Katalyse^[5] veröffentlicht. Aufgrund ihres guten Donorcharakters^[6] werden NHCs insbesondere als Liganden zur Stabilisierung von Übergangsmetallkomplexen verwendet. Darüber hinaus finden NHCs mittlerweile breite Anwendung im Bereich der Hauptgruppenelementchemie. Drei Forschungsrichtungen sind hier unter anderem bedeutend, in denen durch die Verwendung von NHCs und verwandten Molekülen in den letzten Jahren signifikante Beiträge entstanden sind: 1) Die Stabilisierung subvalenter Hauptgruppenelementverbindungen,^[7,8] 2) die Aktivierung von Element-Element-Bindungen^[9] und 3) die Anwendung von NHCs in FLPs (Molekülen mit „frustrierten“ Lewis-Paaren).^[10] So gelang es durch die guten σ -Donor-Eigenschaften N-heterocyclischer Carbene, subvalente Hauptgruppenelementverbindungen zu stabilisieren, wie Robinson et al. beispielhaft mit der Isolierung eines NHC-stabilisierten :Si=Si: -Systems mit formal nullwertigen Siliciumatomen zeigen konnten.^[7a] Des Weiteren wurden beispielsweise Di-halogensilylene (SiX_2) und Silanone mit einer Si=O -Doppelbindung durch N-heterocyclische Carbene stabilisiert.^[8] Die ebenfalls sehr interessante Aktivierung kleiner Moleküle, wie etwa von Diwasserstoff, Ammoniak oder Silanen, konnte unter Verwendung der zu den NHCs eng verwandten cyclischen Alkylamino-Carbene^[9] (CAACs) oder mithilfe von „frustrierten“ NHC-Boran-Lewis-Paaren erreicht werden.^[11]

In all diesen Fällen scheinen N-heterocyclische Carbene eine koordinativ stabile Umgebung zu bilden. In der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen sind jedoch sowohl konstruktive als auch destruktive Zersetzungspfade von NHC-Liganden gut untersucht. Diese beinhalten in der Regel eine C-H-,^[12] C-N-,^[13] C-C-^[14] oder N-H-^[15]-Bindungsaktivie-

zung der Alkyl-, Aryl- oder Wasserstoff-Substituenten am Stickstoffatom des NHC. Während unserer Untersuchungen zur Reaktivität von $[\text{Ni}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_4(\text{cod})]$ ^[16] (iPr_2Im = 1,3-Di-isopropylimidazolin-2-yliden; cod = 1,5-Cyclooctadien) gegenüber Hydrosilanen $\text{H}_n\text{SiR}_{4-n}$ ^[17] und der katalytischen Hydrodefluorierung polyfluorierter Arene durch Hydrosilane^[18] wurden wir auf die Bildung von Nebenprodukten bei höheren Reaktionstemperaturen aufmerksam, die aus der Dissoziation eines NHC-Liganden und der Reaktion des nichtkomplexierten NHC mit dem Hydrosilan stammen. Hier berichten wir über die C-N-Bindungsspaltung des Imidazolin-Gerüstes N-heterocyclischer Carbene unter reduktiver Ringöffnung und Silylen-Ringerweiterung des NHC. Diese Reaktion sollte sowohl für die Desaktivierung NHC-basierter Katalysatoren als auch für die Hauptgruppenelement-NHC-Chemie von Relevanz sein. In der Endphase unserer Arbeit berichteten Hill et al.^[19] über die eng verwandte Insertion von BeH_2 in die C-N-Bindung von Dipp₂Im unter milden Reaktionsbedingungen.

Basierend auf unseren Beobachtungen in der Nickelchemie sowie auf jüngeren Berichten, wonach manche Carbene in die Si-H-Bindung einiger Silane insertieren,^[9] waren wir an der Reaktivität ausgewählter NHCs gegenüber phenylsubstituierten Silanen des Typs $\text{Ph}_{4-n}\text{SiH}_n$ ($n = 1, 2, 3$) interessiert. Bei Umsetzungen der alkylsubstituierten NHCs $t\text{Bu}_2\text{Im}$, iPr_2Im und $n\text{Pr}_2\text{Im}$ mit einem Äquivalent Phenylsilan (PhSiH_3) in Toluol bei 100 °C für drei Tage wurden nach der Aufarbeitung in allen Fällen blassgelbe Rückstände in geringen Ausbeuten isoliert. Diese Verbindungen wurden als Derivate des 3,4-Dehydro-2,5-diazasilinans **1** ($\text{R} = t\text{Bu}$ **1a**, iPr **1b**, $n\text{Pr}$ **1c**) identifiziert (Schema 1). Formal werden bei dieser Reaktion zwei Wasserstoffatome vom Phenylsilan auf das Carben-Kohlenstoffatom übertragen, während das verbleibende Silylenfragment unter Bildung eines sechsgliedrigen Heterocyclus in die C-N-Bindung des N-heterocyclischen Carbens insertiert.



Schema 1. Reaktionen unterschiedlicher 1,3-Dialkylimidazolin-2-ylidene mit PhSiH_3 und Ph_2SiH_2 .

[*] D. Schmidt, J. H. J. Berthel, S. Pietsch, Prof. Dr. U. Radius
Institut für Anorganische Chemie
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
E-Mail: u.radius@uni-wuerzburg.de
Homepage: <http://www.ak-radius.de>

[**] Diese Arbeit wurde von der Julius-Maximilians-Universität Würzburg und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) gefördert.
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (weitere Abbildungen und experimentelle Details) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201204333> zu finden.

Die Reaktionsprodukte sind spektroskopisch leicht von den Ausgangsverbindungen unterscheidbar. In den Protonenspektren der Verbindungen **1a–c** werden je zwei Multipletts in einem Bereich von 2.29 bis 2.50 ppm für die diastereotopen NCH_2Si -Protonen beobachtet. Die verbleibenden SiH -Protonen von **1a–c** führen zu Resonanzen in einem Bereich von 5.25 bis 5.46 ppm mit $^1\text{J}_{\text{SiH}}$ -Kopplungskonstanten von 205.9 (**1a**), 205.5 (**1b**) beziehungsweise 206.9 Hz (**1c**). In den $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR-Spektren finden sich anstelle der charakteristischen Carben-Resonanzen der NHCs bei ungefähr 212 ppm die signifikant hochfeldverschobenen Signale der NCH_2Si -Kohlenstoffatome der Produkte bei 32.4 (**1a**), 31.7 (**1b**) und 36.7 ppm (**1c**). In den ^{29}Si -NMR-Spektren werden Resonanzen bei -25.4 (**1a**), -24.9 (**1b**) und -21.6 (**1c**) ppm beobachtet. Die Si-H -Streckschwingungen der Produkte liegen in den IR-Spektren bei 2129 (**1a**), 2115 (**1b**) und 2115 cm^{-1} (**1c**). Darüber hinaus wurde die Zusammensetzung aller Verbindungen vollständig durch Massenspektrometrie (EI-MS) und Elementaranalyse abgesichert.

Um die Allgemeingültigkeit dieser Reaktion zu demonstrieren, wurde derselbe Satz an NHCs ($t\text{Bu}_2\text{Im}$, $i\text{Pr}_2\text{Im}$ und $n\text{Pr}_2\text{Im}$) mit Diphenylsilan unter gleichen Reaktionsbedingungen (3 d bei 100°C) umgesetzt. Für $i\text{Pr}_2\text{Im}$ und $n\text{Pr}_2\text{Im}$ wurden die entsprechenden Insertionsprodukte **2b** und **2c** in mäßigen Ausbeuten (48 und 61 %) isoliert. Im Fall von $t\text{Bu}_2\text{Im}$ konnte kein Umsatz beobachtet werden, was vermutlich auf den Raumbedarf der sperrigen *tert*-Butyl-Substituenten und der Phenylgruppen des Silans zurückzuführen ist. Der Einsatz des sterisch weit weniger gehinderten NHC 1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden (Me_2Im) führte jedoch zur Bildung des entsprechenden methylsubstituierten 3,4-Dehydro-2,5-diazasilinans **2d** (Schema 1). In den ^1H -NMR-Spektren der Produkte werden keine Signale für SiH -Protonen mehr beobachtet. Die Singulets für die NCH_2Si -Protonen liegen bei 2.59 (**2b**), 2.89 (**2c**) und 2.56 ppm (**2d**). Die Resonanzen der NCH_2Si -Kohlenstoffatome können in den $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR-Spektren, ähnlich wie für **1a–c** beschrieben, bei 33.0 (**2b**), 51.4 (**2c**) und 41.5 ppm (**2d**) detektiert werden. Die Siliciumatome führen in den ^{29}Si -NMR-Spektren zu Resonanzen bei -20.8 (**2b**), -20.4 (**2c**) und -19.4 ppm (**2d**). Um die Konnektivität der Reaktionsprodukte eindeutig zu belegen, wurden Einkristalle von **2b** durch langsames Abkühlen einer siedenden Lösung der Verbindung in Hexan auf Raumtemperatur gezüchtet. Das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Abbildung 1 dargestellt.

Die Molekülstruktur von **2b** belegt, dass die Ringerweiterung die Folge eines formalen zweifachen Wasserstoffatomtransfers vom Diphenylsilan auf das Carben-Kohlenstoffatom unter Insertion des verbleibenden Silylenfragments in eine der C-N-Bindungen des N-heterocyclischen Carbens darstellt. Die Abstände Si-C1 (1.872(2) Å) und Si-N2 (1.718(2) Å) liegen in einem Bereich, der typischerweise für Si-C - oder Si-N -Einfachbindungen in Sechsringen beobachtet wird.^[20] Die C-C-Doppelbindung des Rückgrates ist weiterhin intakt (C2-C3 1.337(3) Å), und der Torsionswinkel N1-C2-C3-N2 von 1.995(40)° bestätigt die coplanare Anordnung um die C2-C3-Doppelbindung. Das Kohlenstoffatom C1 liegt 0.576 Å über, das Siliciumatom Si 0.121 Å unter der Ebene,

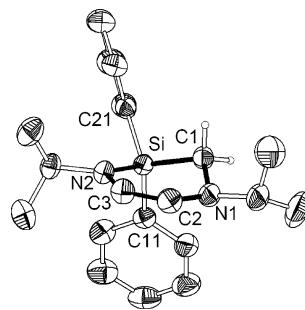
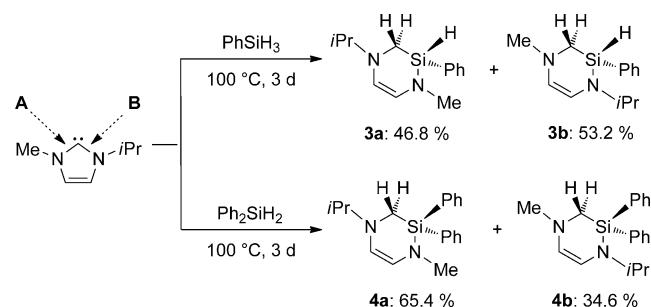


Abbildung 1. ORTEP-Diagramm der Molekülstruktur von **2b**^[21] im Festkörper (Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit; nur die Wasserstoffatome an C1 sind gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°] und Torsionswinkel [°]: Si-C1 1.872(2), C1-N1 1.463(3), N1-C2 1.398(3), C2-C3 1.337(3), C3-N2 1.410(3), N2-Si 1.718(2); C1-Si-N1 101.83(9), N1-C1-Si 110.72(15), N1-C1-Si-N2 46.915(17), N1-C2-C3-N2 1.995(40), C3-C2-N1-C1 27.352(34), C2-C3-N2-Si 6.013(31).

die durch die Atome N1-C2-C3-N2 definiert wird, was zu einem verdrillten Sechsring führt.

Da zwischen Diphenylsilan und dem *tert*-Butyl-substituierten NHC $t\text{Bu}_2\text{Im}$ keine Reaktion zu beobachten war, wurde der Einfluss der NHC-Alkyl-Substituenten und der Einfluss der Zahl an Phenylgruppen im verwendeten Silan eingehender untersucht. Die Umsetzungen des unsymmetrisch substituierten 1-Isopropyl-3-methylimidazolin-2-ylidens ($i\text{PrMeIm}$) mit Mono- und Diphenylsilan können zu zwei unterschiedlichen Insertionsprodukten führen (in Schema 2 mit **A** und **B** bezeichnet). Die Verwendung von Phenylsilan lieferte den ^1H -NMR-Spektren zufolge die Iso-

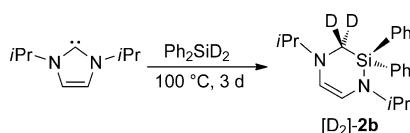


Schema 2. Reaktion von 1-Isopropyl-3-methylimidazolin-2-yliden mit PhSiH_3 und Ph_2SiH_2 .

mere **3a** und **3b** in einem Verhältnis von 0.88:1.00, wobei das sterisch ungünstigere **3b** als Hauptprodukt gebildet wurde. Die Reaktion von $i\text{PrMeIm}$ mit Ph_2SiH_2 führte zu einem 1.00:0.53-Gemisch von **4a** und **4b** zugunsten des sterisch weniger überfrachteten **4a**.

Mit dem Ziel, mechanistische Details der Reaktion von $i\text{Pr}_2\text{Im}$ mit Ph_2SiH_2 aufzuklären, wurden NMR-spektroskopische Untersuchungen an dieser Umsetzung durchgeführt. Ein im Vakuum abgeschmolzenes NMR-Rohr mit äquimolaren Mengen an $i\text{Pr}_2\text{Im}$ und Ph_2SiH_2 in C_6D_6 wurde dazu zunächst langsam in Schritten von fünf Grad pro 30 Minuten erhitzt, bis ein Einsetzen der Reaktion bei einer Temperatur von ungefähr 75°C beobachtet werden konnte. Darüber hinaus wurde die Reaktion bei 90°C in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ^1H -NMR-

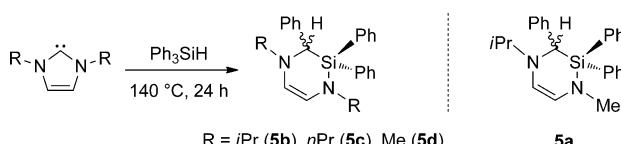
spektroskopisch verfolgt (siehe Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen). In den Spektren lassen sich lediglich die Resonanzen von *iPr*₂Im, Ph₂SiH₂ und dem Produkt **2b** beobachten. Dieses Ergebnis bestätigt im Grunde die quantitative Bildung von **2b** aus den Reaktanten im NMR-Maßstab, gibt allerdings keine Informationen über mögliche Intermediate der Reaktion. Die Experimente legen allerdings die Vermutung nahe, dass der erste Schritt der Reaktion eine hohe Aktivierungsbarriere aufweist. In einem weiteren Experiment wurde *iPr*₂Im mit deuteriertem Ph₂SiD₂ zur Reaktion gebracht (Schema 3), wobei ausschließlich das am NHC-Carben-Kohlenstoffatom deuterierte [D₂]-**2b** erhalten wurde (deuteriert an C1, siehe Abbildung 1). Die Reaktion von *iPr*₂Im mit einem 1:1-Gemisch von Ph₂SiH₂ und Ph₂SiD₂ führte nicht zu einem H/b-Kreuzprodukt, sondern zu einem Gemisch von **2b** und [D₂]-**2b**.



Schema 3. Reaktion von 1,3-Diisopropylimidazolin-2-yliden mit Ph₂SiD₂.

Bertrand und Mitarbeiter^[9] berichteten vor kurzem darüber, dass einige CAACs und das gesättigte NHC Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolidin-2-yliden (Dipp₂ImH₂) mit Hydrosilanen unter Bildung der entsprechenden Si-H-Aktivierungsprodukte reagieren. Da solche Verbindungen vermutlich entscheidende Intermediate der hier beobachteten Reaktion darstellen, sollten die verwendeten NHCs mit Triphenylsilan zur Reaktion gebracht werden. Die Hoffnung dabei war, den Transfer zweier Wasserstoffatome auf das Carben-Kohlenstoffatom zu verhindern, um so eine Si-H-Addition an das NHC beobachten zu können. Überraschenderweise wurden jedoch in allen Fällen zu **1** und **2** analoge Verbindungen isoliert, die vermutlich durch den Transfer je eines Wasserstoff- und eines Phenylsubstituenten des Silans auf das Carben-Kohlenstoffatom unter Insertion des verbleibenden [SiPh₂]-Fragmentes in eine der C-N-Bindungen des NHC gebildet werden (Schema 4). Bei Verwendung des unsymmetrisch substituierten NHC *iPr*MeIm wurde ausschließlich die Insertion in die C-N(Me)-Bindung unter Bildung des Isomers **5a** beobachtet.

Verglichen mit den Spektren von **1** und **2** sind in den ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen **5** die N-CH(C₆H₅)-Si-Protonen (4.27, **5b**; 4.23, **5c**; 4.03 ppm, **5d**) aufgrund des elektronenziehenden Effekts der Phenylsubstituenten tief-



Schema 4. Reaktion verschiedener 1,3-Dialkylimidazolin-2-ylidene mit Ph₃SiH.

feldverschoben. In den ¹³C{¹H}-NMR-Spektren werden die N-CH(C₆H₅)-Si-Resonanzen bei 53.1 (**5b**), 53.5 (**5c**) und 56.4 ppm (**5d**) beobachtet. Die Siliciumkerne dieser Verbindungen führen in den ²⁹Si-NMR-Spektren zu Resonanzen bei -23.8 (**5b**), -22.7 (**5c**) und -22.2 ppm (**5d**). Einkristalle von **5b** (Abbildung 2) und **5c** (siehe Hintergrundinformationen,

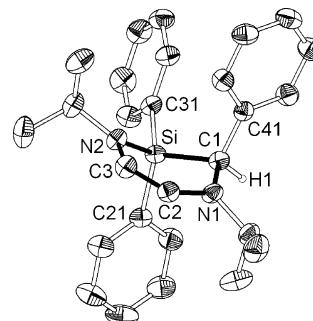
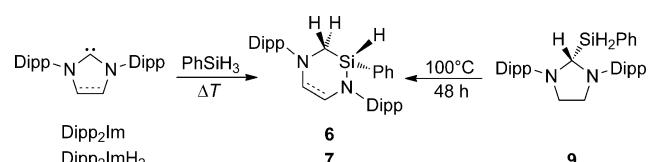


Abbildung 2. ORTEP-Diagramm der Molekülstruktur von **5b**^[21] im Festkörper (Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit; nur das Wasserstoffatom an C1 ist gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°] und Torsionswinkel [°]: Si-C1 1.912(2), C1-N1 1.474(2), N1-C2 1.388(2), C2-C3 1.337(2), C3-N2 1.421(2), N2-Si 1.717(2); C1-Si-N1 101.95(7), N1-C1-Si 107.90(11), N1-C1-Si-N2 48.785(12), N1-C2-C3-N2 5.865(30), C3-C2-N1-C1 6.760(27), C2-C3-N2-Si 17.825(33).

Abbildung S3) wurden röntgenographisch untersucht, um den Transfer der Phenylgruppen vom Siliciumatom zum NHC-Kohlenstoffatom zu bestätigen. Die Substitution von C1 mit einer Phenylgruppe hat keinen signifikanten Einfluss auf das Diazasilinan-Grundgerüst. Die Verdrillung innerhalb des Rings ist etwas stärker ausgeprägt (Auslenkung von Si und C1 aus der N1-C2-C3-N2-Ebene 0.580 Å beziehungsweise 0.249 Å), und der Si-C-Abstand ist leicht vergrößert (**5b**: 1.912(2) Å, **2b**: 1.872(2) Å).

Auf der Suche nach isolierbaren Intermediaten der Si-H-Aktivierung wurde ebenfalls die Reaktionen des Diisopropylphenyl-substituierten Imidazolidin-2-ylidens Dipp₂Im und Imidazolidin-2-ylidens Dipp₂ImH₂ (mit gesättigtem Rückgrat) mit Silanen eingehender untersucht (Schema 5).

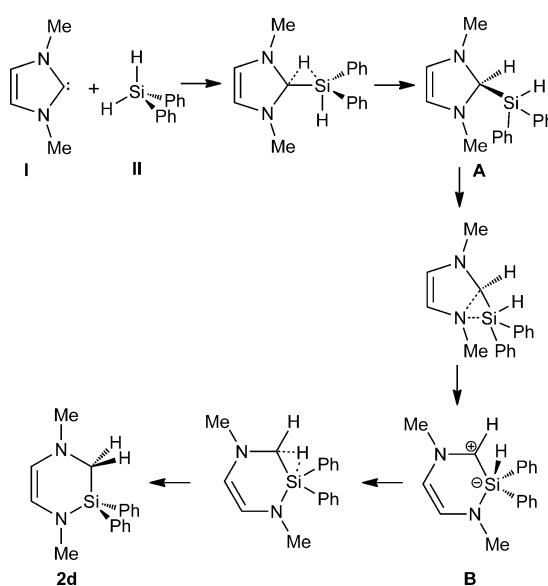


Schema 5. Reaktionen arylsubstituierter NHCs mit PhSiH₃. Dipp = 2,6-*iPr*₂C₆H₃.

Dipp₂Im reagiert in siedendem Toluol nicht mit PhSiH₃. Allerdings konnte in reinem Phenylsilan bei erhöhten Temperaturen eine Reaktion beobachtet werden, die nach fünf Stunden bei 160 °C quantitativ zum Diazasilinan **6** führt. Im Fall von Dipp₂ImH₂ wurde ein vollständiger Umsatz hin zum Diazasilinan **7** nach fünf Stunden bei 100 °C in Toluol erreicht. Wie Bertrand et al. bereits berichtet haben, reagiert Dipp₂ImH₂ mit PhSiH₃ bei Raumtemperatur in Hexan glatt zum Si-

H-Aktivierungsprodukt **9**, welches als Reinsubstanz isoliert werden kann. Das Erhitzen von Verbindung **9** für fünf Stunden auf 100°C in Toluol führte ebenfalls zur quantitativen Bildung von Verbindung **7**. Dieser Befund stützt die Hypothese, dass die hier beschriebene Ringerweiterung zunächst über eine Insertion des NHC in die Si-H-Bindung verläuft, gefolgt von einer Umlagerung des Si-H-Aktivierungsproduktes hin zum Diazasilinan. Allerdings wurden NMR-spektroskopisch keine Intermediate der Umlagerung von **9** zu **7** detektiert.

Für die Bildung der Diazasilinane schlagen wir einen Reaktionsmechanismus vor, wie er exemplarisch für die Umsetzung von 1,3-Dimethyl-imidazolin-2-yliden (Me_2Im , **I**) mit Diphenylsilan (**II**) zu 1,1-Diphenyl-2,5-dimethyl-3,4-dehydro-2,5-diazasilinan (**2d**) in Schema 6 dargestellt ist.



Schema 6. Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus für die Bildung von **2d** aus Me_2Im (**I**) und Diphenylsilan (**II**).

Der erste Schritt der Reaktion ist wohl die Aktivierung einer der Si-H-Bindungen von Diphenylsilan am N-heterocyclischen Carben, d.h. eine Insertion des NHC-Carben-Kohlenstoffatoms in die Si-H-Bindung des Silans unter Bildung des Intermediates **A**. Daraufhin könnte ein Amid-Transfer auf das Siliciumatom hin zum Intermediat **B** erfolgen und im abschließenden Schritt der Reaktionssequenz ein Transfer eines Wasserstoffatoms vom Siliciumatom zum Kohlenstoffatom unter Bildung des Reaktionsproduktes **2d**.

Wir haben hier über die direkte Insertion von Silylen-Einheiten in die C-N-Bindung N-heterocyclischer Carbene unter Ringerweiterung und Bildung von Diazasilinanen berichtet. Eine solche Reaktion konnte für primäre, sekundäre und auch tertiäre Silane $\text{Ph}_{4-n}\text{SiH}_n$ bei Umsetzungen mit verschiedenen N-Alkyl- und N-Aryl-substituierten sowie im Rückgrat gesättigten oder ungesättigten N-heterocyclischen Carbenen nachgewiesen werden. Diese Ringerweiterung sollte von allgemeinem Interesse für die unterschiedlichen Bereiche der NHC-basierten Hauptgruppenelement- und Übergangsmetallchemie sowie für die Katalyse sein, insbe-

sondere wenn Silane in Kombination mit dieser Verbindungsgruppe bei erhöhten Temperaturen verwendet werden.

Eingegangen am 4. Juni 2012
Online veröffentlicht am 31. Juli 2012

Stichwörter: C-N-Bindungsaktivierung · N-heterocyclische Carbene · Silane

- [1] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [2] a) M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8992–9032; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8810–8849; b) J. Vignolle, X. Cattoën, D. Bourissou, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3333–3384; c) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166–3216; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122–3172; d) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39–91; e) A. J. Arduengo, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913–921; f) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342–1363; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290–1309; g) W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2256–2282; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2162–2187.
- [3] a) Y. Wang, G. H. Robinson, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 337–345; b) Y. Wang, G. H. Robinson, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12326–12337; c) D. Martin, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 389–399; d) U. Siemeling, *Aust. J. Chem.* **2011**, *64*, 1109–1112; e) Y. Wang, G. H. Robinson, *Chem. Commun.* **2009**, 5201–5213.
- [4] a) S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612–3676; b) M. Poyatos, J. A. Mata, E. Peris, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3677–3707; c) O. Schuster, L. Yang, H. G. Raubenheimer, M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3445–3478.
- [5] a) *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis* (Hrsg.: S. Nolan), Wiley-VCH, Weinheim, **2006**; b) „*N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis“: Topics in Organometallic Chemistry*, Vol. 21 (Hrsg.: F. Glorius), Springer, Berlin, **2007**; c) D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606–5655; d) *N-Heterocyclic Carbenes: From Laboratory Curiosities to Efficient Synthetic Tools* (Hrsg.: S. Díez-González), RSC, Cambridge, UK, **2011**.
- [6] a) U. Radius, F. M. Bickelhaupt, *Organometallics* **2008**, *27*, 3410–3414; b) U. Radius, F. M. Bickelhaupt, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *293*, 678–686.
- [7] a) Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *Science* **2008**, *321*, 1069–1071; b) T. Yamaguchi, A. Sekiguchi, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14061–14063; c) Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14970–14971; d) Y. Wang, Y. Xie, M. Y. Abraham, R. J. Gilliard, Jr., P. Wei, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *Organometallics* **2010**, *29*, 4778–4780; e) J. D. Masuda, W. W. Schoeller, B. Donnadieu, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14180–14181; f) J. D. Masuda, W. W. Schoeller, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7182–7185; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7052–7055; g) O. Back, G. Kuchenbeiser, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5638–5641; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5530–5533; h) B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3168–3169; i) M. Y. Abraham, Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 432–435; j) Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412–12413; k) Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, Y. Xie, C. S. Wannere, R. B. King, H. F. Schaefer, P. v. R.

- Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3298–3299.
- [8] a) R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5793–5796; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5683–5686; b) R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 85–88; c) A. C. Filippou, O. Chernov, G. Schnakenburg, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5797–5800; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5687–5690; d) A. C. Filippou, O. Chernov, K. W. Stumpf, G. Schnakenburg, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3368–3372; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3296–3300; e) Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7562–7563; f) S. Yao, Y. Xiong, M. Driess, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1281–1288; g) Y. Xiong, S. Yao, R. Müller, M. Kaupp, M. Driess, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 577–580; h) H. Cui, Y. Shao, X. Li, L. Kong, C. Cui, *Organometallics* **2009**, *28*, 5191–5195; i) G. G. Dubinin, H. Furutachi, D. A. Vicic, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8600–8601.
- [9] a) G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, *316*, 439–441; b) G. D. Frey, J. D. Masuda, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9634–9637; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9444–9447.
- [10] a) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 50–81; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46–76; b) D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8526–8533; c) D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2009**, 3129–3136; d) D. W. Stephan, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 1535–1539; e) A. L. Kenward, W. E. Piers, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 38–42; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 38–41.
- [11] a) D. Holschumacher, T. Bannenberg, C. G. Hrib, P. G. Jones, M. Tamm, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7538–7542; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7428–7432; b) D. Holschumacher, C. Taouss, T. Bannenberg, C. G. Hrib, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Dalton Trans.* **2009**, 6927–6929; c) S. Kronig, E. Theuerberg, D. Holschumacher, T. Bannenberg, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7344–7359.
- [12] Ausgewählte Beispiele zur peripheren C-H-Aktivierung innerhalb von NHC-Liganden, siehe: a) N. Bramananthan, E. Mas-Marzá, F. E. Fernández, C. E. Ellul, M. F. Mahon, M. K. Whittlesey, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2213–2219, zit. Lit.; b) M. Würtemberger, T. Ott, C. Döring, T. Schaub, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 405–415; c) R. Wolf, M. Plois, A. Hepp, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 918–925; d) R. Wolf, M. Plois, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4419–4422; e) Y. Ohki, T. Hatanaka, K. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17174–17186; f) J. A. Cabeza, I. del Rio, D. Miguel, M. G. Sánchez-Vega, *Chem. Commun.* **2005**, 3956–3958; g) K. Abdur-Rashid, T. Fedorkiw, A. J. Lough, R. H. Morris, *Organometallics* **2004**, *23*, 86–94; h) D. Giunta, M. Hölscher, C. W. Lehmann, R. Mynott, C. Wirtz, W. Leitner, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 1139–1145; für ein aktuelles Beispiel der Hauptgruppenchemie, siehe: i) D. P. Curran, A. Bouissonnière, S. J. Geib, E. Lacôte, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1634–1637; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1602–1605.
- [13] Für repräsentative Beispiele zur peripheren C-N-Aktivierung innerhalb von NHC-Liganden, siehe: a) L. Xiang, J. Xiao, L. Deng, *Organometallics* **2011**, *30*, 2018–2025; b) L. J. L. Häller, M. J. Page, S. Erhardt, S. A. Macgregor, M. F. Mahon, M. Abu Naser, A. Vélez, M. K. Whittlesey, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 18408–18416; c) Y.-C. Hu, C.-C. Tsai, W.-C. Shih, G. P. A. Yap, T.-G. Ong, *Organometallics* **2010**, *29*, 516–518; d) S. Sabiah, C.-S. Lee, W.-S. Hwang, I. J. B. Lin, *Organometallics* **2010**, *29*, 290–293; e) L. Liu, F. Wang, M. Shi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1723–1728; f) C. E. Cooke, M. C. Jennings, M. J. Katz, R. K. Pomeroy, J. A. C. Clyburne, *Organometallics* **2008**, *27*, 5777–5799; g) J. Ye, X. Zhang, W. Chen, S. Shimada, *Organometallics* **2008**, *27*, 4166–4172; h) S. Burling, M. F. Mahon, R. E. Powell, M. K. Whittlesey, J. M. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13702–13703; i) S. Caddick, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, A. K. de K. Lewis, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5948–5951; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5824–5827.
- [14] Für Beispiele zur peripheren C-C-Aktivierung innerhalb von NHC-Liganden, siehe: a) B. R. Galan, M. Gembicky, P. M. Dominiak, J. B. Keister, S. T. Diver, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15702–15703; b) B. R. Galan, M. Pitak, M. Gembicky, J. B. Keister, S. T. Diver, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6822–6832.
- [15] a) F. E. Hahn, V. Langenhahn, T. Lügger, T. Pape, D. L. Van, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3825–3829; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3759–3763; b) O. Kaufhold, A. Stasch, T. Pape, A. Hepp, P. G. Edwards, P. D. Newman, F. E. Hahn, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 306–317; c) A. Flores-Figueroa, T. Pape, K.-O. Feldmann, F. E. Hahn, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 324–326.
- [16] a) T. Schaub, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5024–5030; b) T. Schaub, M. Backes, U. Radius, *Organometallics* **2006**, *25*, 4196–4206; c) T. Schaub, C. Döring, U. Radius, *Dalton Trans.* **2007**, 1993–2002; d) T. Schaub, M. Backes, U. Radius, *Chem. Commun.* **2007**, 2037–2039; e) T. Schaub, M. Backes, O. Plietzsch, U. Radius, *Dalton Trans.* **2009**, 7071–7079.
- [17] T. Zell, T. Schaub, K. Radacki, U. Radius, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1852–1854.
- [18] a) T. Schaub, M. Backes, U. Radius, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15964–15965; b) T. Schaub, P. Fischer, A. Steffen, T. Braun, U. Radius, A. Mix, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9304–9317; c) P. Fischer, K. Götz, A. Eichhorn, U. Radius, *Organometallics* **2012**, *31*, 1374–1383.
- [19] M. Arrowsmith, M. S. Hill, G. Kociok-Köhn, D. J. MacDougall, M. F. Mahon, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2140–2142; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2098–2100.
- [20] a) N. W. Mitzel, P. Bissinger, J. Riede, K.-H. Dreihaupl, H. Schmidbaur, *Organometallics* **1993**, *12*, 413–416; b) N. W. Mitzel, M. Hofmann, K. Angermaier, A. Schier, P. v. R. Schleyer, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4840–4845; c) K. W. Hellmann, L. H. Gade, O. Gevert, P. Steinert, L. W. Lauher, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4069–4078; d) M. R. Mason, S. S. Phulpagar, M. S. Mashuta, J. F. Richardson, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3931–3933.
- [21] CCDC-884932 (**2b**), -884933 (**5b**), -884934 (**5c**) und -884935 (**7**) 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 erhältlich.