

Ungewöhnliche gekippte Carbenkoordination in Carbenkomplexen von Gallium(I) und Indium(I)**

Alexander Higelin, Sarah Keller, Christian Göhringer, Cameron Jones* und Ingo Krossing*

Die ersten Versuche, Carbene zu isolieren, reichen bis in das frühe 19. Jahrhundert zurück,^[1] und das Interesse daran nahm im Laufe des 20. Jahrhunderts zu,^[2,3] aber die Erforschung und Anwendung dieser niedervalenten Kohlenstoffliganden kam erst mit der Herstellung von isolier- und lagerbaren N-heterocyclischen Carbenen (NHCs) richtig in Gang. In den zwei Jahrzehnten seit der Publikation über das erste stabile kristalline Carben von Arduengo et al.,^[4] haben sich die Carbene von bloßen Reaktionsintermediaten in biologischen oder industriellen Prozessen zu essenziellen Liganden in der modernen Koordinationschemie^[5] und Katalyse^[6,7] entwickelt. NHCs sind hauptsächlich bekannt für ihre Fähigkeit, an Übergangsmetalle zu binden,^[8,9] aber es gibt auch eine Reihe von Hauptgruppenkomplexen.^[8,10–12] Unter diesen sind einige Gallium(III)-^[10,13] und Indium(III)-Komplexe,^[14,15] jedoch sind bisher noch keine derartigen Verbindungen für Gallium(I) und Indium(I) bekannt. Frühere Versuche führten zur Bildung von dimerisierten M^{II}-Spezies,^[16,17] was jedoch durch den Einsatz passender Ausgangsverbindungen verhindert werden kann. In diesem Kontext haben wir eine einfache Syntheseroute zu schwachen solvatisierten Komplexen [M^I-(Aren)_{2,3}]⁺[Al(OR^F)₄]⁻ (M = Ga, In) entwickelt.^[18–20] Diese sind vielseitige Vorstufen für die Koordinationschemie, z. B. für die Bildung von Komplexen mit Phosphanen und Kronenethern.^[18,19,21] NHCs sind dafür bekannt, dass sie wie Phosphane starke σ -Bindungen, aber nur schwache π -Bindungen zu Metallzentren ausbilden.^[22] In vielen Anwendungen haben sie Phosphane sogar übertrffen und ersetzt.^[7]

Entsprechend haben wir nun die Koordinationschemie von Gallium(I) und Indium(I) um NHC-Komplexe erweitert.

Durch das Lösen von Ga⁺[Al(OR^F)₄]⁻ zusammen mit zwei Äquivalenten 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden (IPr) in Fluorbenzol wurde eine gelbe Lösung erhalten, in welcher die charakteristischen NMR-Resonanzen des [Al(OR^F)₄]⁻-Anions beobachtet wurden ($\delta(^{19}F) = -74.9$ ppm; $\delta(^{27}Al) = 33.8$ ppm).^[23] Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte Resonanzen, die insgesamt nahe an den bekannten Verschiebungen des IPr-Liganden lagen,^[24] jedoch mit einem nennenswert hochfeldverschobenen Signal für das Methinproton der Isopropylgruppe (2.19 ppm; vgl. 2.96 ppm). Dies ist in Übereinstimmung mit Spektren ähnlicher Übergangsmetallkomplexe.^[25,26] Im Gegensatz zur reinen Ausgangsverbindung wurde im ⁷¹Ga-NMR-Spektrum, ähnlich wie für Gallium-Phosphan-Komplexe, kein Signal beobachtet. Dies wird als Anzeichen für die Komplexierung des Ga⁺-Kations durch das Carben interpretiert.^[18,19,27]

Durch Konzentration und Lagerung der gelben Ga⁺-IPr-Lösung bei -40°C wurden Kristalle erhalten, die als [Ga(IPr)₂]⁺[Al(OC(CF₃)₃)₄]⁻·PhF (**1**; Abbildung 1a) analysiert wurden. Wie in den Komplexen mit sperrigen Phosphanliganden wie PtBu₃^[18] bilden die beiden Liganden am zentralen Galliumion einen Winkel von 118.2° ($d_{Ga-C} = 229$ pm).

Die Koordination ist eigentlich nicht ideal, die Übertragung der Elektronendichte vom Carben in die leeren p-Orbitale des Galliums würde von einem viel kleineren Winkel profitieren (vergleiche die Gallium(I)-Phosphan-Komplexe^[18,19]). Das Gallium(I)-Ion liegt auch nicht mit einem der Ringe in einer Ebene. Abbildung 1b stellt die leicht gekippte Position der Liganden deutlicher dar. Auf den ersten Blick scheint diese Neigung durch einen Kompromiss von 1) enge Kontakte von Ligand zu Metall und vorzugsweise kleiner Koordinationswinkel mit 2) dem großen Raumbedarf des NHC-Liganden erzwungen zu sein. Solche Effekte wurden gelegentlich bei Hauptgruppenmetallkomplexen und seltener für Übergangsmetalle beschrieben.^[28–31] Die Neigung wird quantitativ durch den Versatzwinkel der M-C-Bindung zur C₂-Achse des NHCs gemessen, welcher in „Pitch“-Winkel und „Yaw“-Winkel aufgeteilt wird, um die zugrundeliegenden Effekte besser verständlich zu machen (Abbildung 1c).

„Yaw“-Winkel werden manchmal aufgrund von sterischer Überfrachtung beobachtet und haben keinen fundamentalen Einfluss auf die Bindungsart. Die viel erstaunlichere Beobachtung sind die extrem großen „Pitch“-Winkel. Unsere Wissens wurden solch hohe „Pitch“-Winkel für nicht chelatisierte Carbenkomplexe noch nie in der Literatur beschrieben. Allerdings wurden in einigen Fällen mit chelatisierenden Carbenen ähnliche Werte angegeben.^[32] Aldridge und Jones berichteten kürzlich über gebogene Borylkomplexe von Si^{II},

[*] A. Higelin, S. Keller, C. Göhringer, Prof. Dr. I. Krossing

Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Freiburger Materialforschungszentrum, FMF, und
Freiburg Institute for Advanced Studies FRIAS

Section Soft Matter Science
Albertstr. 21, 79104 Freiburg (Deutschland)
E-Mail: krossing@uni-freiburg.de

Prof. C. Jones
School of Chemistry, Monash University
PO Box 23, Melbourne, VIC, 3800 (Australien)
E-Mail: cameron.jones@monash.edu

[**] Diese Arbeit wurde unterstützt von der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, der DFG (Normalverfahren und IRTG 1038) und des Fonds der Chemischen Industrie. Wir danken Dr. Daniel Himmel für wertvolle Diskussionen und Franziska W. Scholz für die Illustrationen.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (rechnerische Details, einschließlich XYZ-Koordinaten, Energien und Schwingungsfrequenzen, sowie detaillierte kristallographische Informationen und eine Beschreibung der Experimente) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201209757> zu finden.

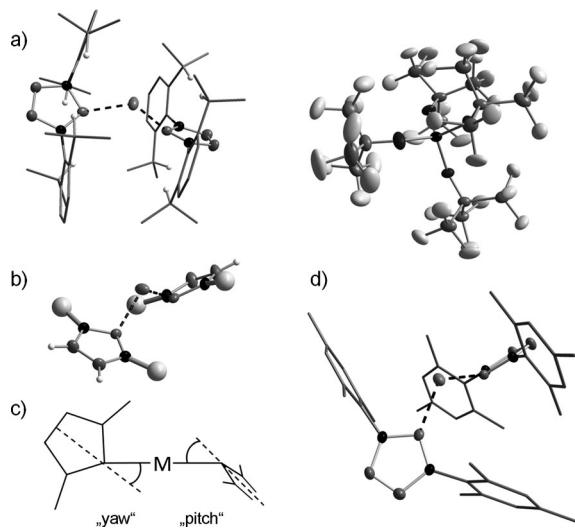


Abbildung 1. a) Molekülstruktur von **1**. Die sperrigen Substituenten am NHC sind als Stabmodelle dargestellt. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome weggelassen, mit Ausnahme der Methinprotonen, deren NMR-spektroskopische Eigenschaften diskutiert werden. b) Vereinfachte Darstellung der Koordinationsumgebung an Ga^+ in **1**. Die sperrigen Substituenten sind als Kugeln dargestellt. c) „Pitch“- und „Yaw“-Winkel bei der NHC-Koordination an einem Metallkation.^[28] d) Molekülstruktur des Kations $[\text{Ga}(\text{IMes})_2]^+$ in **3**. Strukturdetails von **1**, **2** und **3** sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die thermischen Ellipsoide sind bei 50% abgeschnitten.

Ge^{II} und Sn^{II} , z. B. $\text{Sn}\{\text{B}(\text{NArCH})_2\}_2$, das isostrukturell und isoelektronisch zu Komplex **2**⁺ ist und auffällige „Pitch“-Winkel bis zu 18° zeigt.^[33] Aus der Kristallstruktur von **1** ist auch ersichtlich, dass alle Methinprotonen der Isopropylgruppe nach innen zeigen, ein Stück weit in die Richtung der Imidazolringe. Dies erklärt die starke Hochfeldverschiebung des zugehörigen Signals im ^1H -NMR-Spektrum als Folge der Koordination.^[25, 26]

Vollständig analoge Komplexe wurden durch folgenden Reaktionen erhalten: $\text{In}^+[\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_4]^-$ mit IPr ergab $[\text{In}(\text{IPr})_2]^+[\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_4]^-$ (**2**) und $\text{Ga}^+[\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_4]^-$ mit zwei Äquivalenten 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden (IMes) ergab $[\text{Ga}(\text{IMes})_2]^+[\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_4]^- \cdot 0.5\text{PhF}$ (**3**).^[34] Die Strukturdetails der Komplexe **1** und **2** werden in Tabelle 2 zusammengefasst und verglichen. Der Abstand $d_{\text{M-C}}$ bei In ist etwa 20 pm länger als bei Ga (vgl. 27–29 pm Differenz bei den Phosphankomplexen).^[18] Der C-In-C-Koordinationswinkel ist im Wesentlichen identisch zum Ga-System, wohingegen die Neigungswinkel leicht größer sind. Die Struktur von **3** ist in Abbildung 1d gezeigt, und die Strukturdetails sind in Tabelle 2 gemeinsam mit denen der IPr-Komplexe zusammengefasst. Der im Vergleich zum IPr-Komplex nahezu 10 pm kleinere Abstand $d_{\text{Ga-C}}$ und wesentlich kleinere C-Ga-C-Koordinationswinkel werden dem geringeren Raumbedarf des Liganden zugeschrieben. Die weniger ausgeprägte Neigung des NHC-Rings könnte ebenfalls auf den verminderten Raumbedarf zurückgehen. Versuche, die homologe Indiumverbindung zu kristallisieren, waren nicht erfolgreich.

Als Modellsystem für Rechnungen wurde anstelle der großen und sperrigen Systemen, welche in den Experimenten verwendet wurden, das viel kleinere NHC 1,3,4,5-Methylimidazol-2-yliden (TMI) ausgewählt. Unsere Versuche, die Struktur des Gallium(I)-TMI-Komplexes experimentell zu analysieren, scheiterten. Wie auch in früheren Arbeiten,^[18, 21] wurde der Ligandenaustausch auf BP86/SV(P)- und B3LYP/def2-TZVPP-Niveau untersucht (Tabelle 1).

Die übergreifenden Trends, welche für die Phosphankomplexe gefunden wurden, werden hier bestätigt: Der Austausch von Fluorbenzol ist bereits für den ersten Liganden bevorzugt, jedoch ist er für zwei Liganden viel exothermer. Die Werte für Indium liegen leicht unter den Werten für Gallium, sind aber grob in derselben Größenordnung. Verglichen mit den Phosphanreaktionen waren die Carbenreaktionen in unseren Rechnungen um bis zu 155 kJ mol^{-1} exothermer. Dies bestätigt die überlegenen Donorqualitäten der Carbene im Vergleich zu Phosphanen.^[22, 35] Während jedoch Ga^+ und In^+ drei Moleküle eines weniger anspruchsvollen Phosphans wie PPh_3 binden können, scheint dies selbst für das kleine Modellcarben TMI aus sterischen oder möglicherweise auch elektronischen Gründen nicht möglich zu sein, da TMI über eine stärkere Donorfähigkeit verfügt und daher die Akzeptorfähigkeit des Metalls verringert ist (siehe Partialladungen M in Tabelle 2).

Das grundlegende Koordinationsschema in den Biscarbonylkomplexen wird in der graphischen Darstellung der Grenzorbitale des $[\text{Ga}(\text{TMI})_2]^+$ -Komplexes illustriert (siehe die Hintergrundinformationen): Das HOMO ist im Grunde das s-Orbital am Gallium, wohingegen das LUMO die Form des senkrecht zur Koordinationsebene stehenden Gallium-p-Orbitals aufweist. Dies ist ähnlich wie bei den Gallium(I)- und Indium(I)-Bisphosphankomplexen^[18] und verleiht dem Komplex einen Germylem-ähnlichen Charakter.

Der C-Ga-C-Winkel wurde zu 100.0° mit einem Ga-C-Abstand von 221 pm für die geometrieeoptimierte $[\text{Ga}(\text{TMI})_2]^+$ -Struktur (Tabelle 2) berechnet. Wie auch im Experiment liegt das Zentralion nicht in der Ebene des koordinierten Liganden („Pitch“-Winkel von 4.7°), wenn auch weniger ausgeprägt als in den Kristallstrukturen. Sterische Gründe scheinen hier aufgrund der geringen Größe des Liganden unwahrscheinlich. Wenn jedoch der Monocarben-

Tabelle 1: Auf BP86/SV(P)- und B3LYP/def2-TZVPP-Niveau berechnete Enthalpien für Ligandenaustauschreaktionen in der Gasphase.^[a]

Reaktion	$\Delta H_r(\text{Ga})$	$\Delta H_r(\text{In})$
1 a) $[\text{M}(\text{PhF})_2]^+ + \text{TMI} \rightarrow [\text{M}(\text{TMI})]^+ + 2\text{PhF}$	$-105/-109$	$-95/-97$
1 b) $[\text{M}(\text{PhF})_2]^+ + \text{PPh}_3 \rightarrow [\text{M}(\text{PPh}_3)]^+ + 2\text{PhF}$	$-14/-29^{[18]}$	$-13/-30^{[18]}$
2 a) $[\text{M}(\text{PhF})_2]^+ + 2\text{TMI} \rightarrow [\text{M}(\text{TMI})_2]^+ + 2\text{PhF}$	$-278/-250$	$-251/-218$
2 b) $[\text{M}(\text{PhF})_2]^+ + 2\text{PPh}_3 \rightarrow [\text{M}(\text{PPh}_3)_2]^+ + 2\text{PhF}$	$-110/-109^{[18]}$	$-96/-99^{[18]}$
3 a) $[\text{M}(\text{PhF})_2]^+ + 3\text{TMI} \rightarrow [\text{M}(\text{TMI})_3]^+ + 2\text{PhF}$	[b]	[b]
3 b) $[\text{M}(\text{PhF})_2]^+ + 3\text{PPh}_3 \rightarrow [\text{M}(\text{PPh}_3)_3]^+ + 2\text{PhF}$	$-162/-141^{[18]}$	$-147/-134^{[18]}$

[a] Enthalpien bei RT in kJ mol^{-1} . Die Werte für den jeweiligen Triphenylphosphankomplex sind zum Vergleich angegeben. [b] Hier wurde kein Energieminimum gefunden, wahrscheinlich aus sterischen Gründen.

Tabelle 2: Vergleich der Strukturdetails von Gallium(I)- und Indium(I)-Carben-Komplexen: experimentelle Werte für **1**, **2** und **3** und Ergebnisse von Rechnungen auf dem BP86/SV(P)-Niveau für TMI-Modellkomplexe.^[a]

	M-C	(C-M-C)	N-C-N	Ladung (M) PABOON	NPA	θ_{pitch}	θ_{yaw}
1	229	118.2(1)	102.7	–	–	29.4	11.4
2	250	120.8	103.1	–	–	32.8	11.5
3	219	104.5(1)	104.0	–	–	22.6	12.7
$[\text{Ga}(\text{TMI})]^+$	221.1	–	104.8	0.335	0.795	0.0	0.0
$[\text{Ga}(\text{TMI})_2]^+$	221.2	96.94	104.1	–0.143	0.585	19.4	4.7
$[\text{In}(\text{TMI})]^+$	241.6	–	103.9	0.333	0.834	0.0	0.0
$[\text{In}(\text{TMI})_2]^+$	243.8	93.01	103.9	–0.147	0.666	17.9	3.7
$[\text{Ga}(\text{H})(\text{TMI})]$	222.8	–	103.8	–0.411	0.309	12.4	5.0
$[\text{Ga}(\text{TMI})(\text{CO})]^+$	220.4	90.44	105.0	0.177	0.705	7.1	1.1

[a] Ausgewählte Abstände in pm, ausgewählte Winkel in °. Wo angebracht sind Durchschnittswerte angegeben.

komplex $[\text{Ga}(\text{TMI})]^+$ berechnet wird, findet sich ein perfekter „Pitch“-Winkel von 0°. Um zu ermitteln, ob die orbitalbasierten elektronischen Effekte mit der Koordination des zweiten TMI-Liganden zusammenhängen, wurde ein Carbenligand durch einen Hydridliganden ersetzt, um einen σ -Donor ohne jegliche Rückbindungsmöglichkeit und mit geringstem Raumbedarf zu imitieren. Überraschenderweise wurde für die optimierte Struktur ein „Pitch“-Winkel von 12.4° berechnet, begleitet von einer starken Abnahme der positiven Ladung am Gallium. Unsere Arbeitshypothese ist, dass Ga^+ (und In^+) die von einem Carbenliganden zur Verfügung gestellten Elektronen leicht aufnehmen können, jedoch nicht die eines sehr elektronenreichen zweiten Liganden (vgl. die berechnete Ladungsverteilung in Tabelle 2). Eine Rückbindung ist erforderlich, um die Elektronendichte gleichmäßiger zu verteilen. Eine klassische π -Rückbindung, wie sie oft für Übergangsmetalle diskutiert wird, ist aufgrund der Symmetrie des freien Elektronenpaares im s-Orbital des zentralen Metalls nicht möglich. Das Kippen des Liganden ermöglicht die Donierung von Elektronendichte aus dem freien s-Orbital am Gallium in das unbesetzte p-Orbital der Carbene.^[36] Dieser Effekt kann mit der sehr ähnlichen Wechselwirkung, die die Bildung von *trans*-gebogen konfigurierten, formalen Doppelbindungen in den schwereren Disylenen, Digermylenen und Distannenen $\text{R}_2\text{E}=\text{ER}_2$ hervorruft, verglichen werden (Abbildung 2).

Wenn der Hydridligand durch einen Carbonylliganden ersetzt wird, der bekanntlich ein starker π -Akzeptor ist, nimmt der „Pitch“-Winkel auf 7.1° ab, während das CO einen Winkel von 30.9° gegenüber der C-Ga-Achse zeigt. Die Zunahme an positiver Ladung am Gallium unterstreicht die überlegenen Akzeptoreigenschaften des Carbonylliganden. Sterische Faktoren können wiederum ausgeschlossen werden. Gebogene Carbonylkomplexe von Gallium und Indium wurden schon früher in Tieftemperatur-Matrixstudien vorgeschlagen und könnten aus denselben Gründen entstanden sein.^[37]

Diese eigenartige Neigung wurde systematisch durch eine Serie von geometrieerzwungenen Strukturoptimierungen weiter untersucht. Die Kippwinkel wurden für $[\text{Ga}(\text{NHC})]^+$, $[\text{GaH}(\text{NHC})]$, $[\text{Ga}(\text{NHC})_2]^+$ und $[\text{Na}(\text{NHC})]^+$ in 5°-Schritten, beginnend bei der planaren Position, variiert. Natrium

wurde mit aufgenommen, da es Komplexe mit ähnlichen Koordinationsabständen wie Ga^+ bildet, jedoch keine Möglichkeit der Rückbindung hat. Aus Gründen der kürzeren Rechenzeiten und erleichterten Koordination-Definierung in diesen eingeschränkten Optimierungen, wurde das einfachste NHC ($\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4$) mit vier H-Atomen anstelle der CH_3 -Gruppen verwendet (Abbildung 3).

Der Monocarbenkomplex $[\text{Ga}(\text{NHC})]^+$ zeigt sein Energienimum bei $\theta_{\text{pitch}} = 0^\circ$, wohingegen der

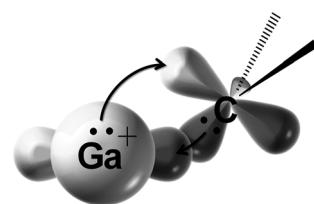


Abbildung 2. Die postulierte σ -Rückbindung.

Koordinationsabstand interressanterweise ein Minimum bei 40° aufweist. Das Hinzufügen des Hydridliganden verschiebt das Energienimum auf zwischen 10° und 15°, mit zwei Minima des Ga-C-Abstands bei 0 und 40°. Der Biscarbenkomplex $[\text{Ga}(\text{NHC})_2]^+$ zeigt jedoch Minima für die Energie und den Abstand $d_{\text{Ga-C}}$ in der experimentell beobachteten Region (15° beziehungsweise 30°). Der Natriumkomplex $[\text{Na}(\text{NHC})]^+$ hat kein freies Elektronenpaar für eine Rückbindung zur Verfügung und zeigt daher ein viel einfacheres Verhaltensmuster mit Minima nur bei 0°. Zusammengefasst deutet das darauf hin, dass die Rückbindung in p-Orbitale wirklich die Ursache für den einzigartig gekippten Carbenkoordinationsmodus sein könnte. Der Scan entlang des Kippwinkels wird auch von einer Abnahme der Besetzung des s-Valenzorbitals am Gallium von 1.88 zu einem Minimum von 1.81 bei 35° begleitet (siehe die Hintergrundinformationen für eine graphische Präsentation der Besetzung von s- und p-Orbitalen bei Veränderung des „Pitch“-Winkel^[38]). Bei kleinen Winkeln bis zum minimalen Winkel von 35° nimmt die Besetzung des p-Orbitals gleichzeitig mit der Abnahme der Besetzung des s-Orbitals zu. Diese Zunahme der p-Orbital-Besetzung kann nur der normalen σ -Donierung der Carbene in diejenigen p-Orbitale des Galliums, die in einer Ebene mit den Liganden liegen, zugeschrieben werden, da die Besetzung des orthogonalen p-Orbitals bei realistischen Winkeln fast konstant und sehr gering (0.02) bleibt. Bei höheren Winkeln nimmt die p-Besetzung wieder mit der Zunahme der s-Population ab, und bei Winkeln nahe 90° (und bei sehr großen Koordinationsabständen) nähert sie sich der elektronischen Konfiguration von freiem Ga^+ an. Dies ergänzt und stützt die Annahme der oben beschriebenen Rückbindung vom s- in das p_{Carben}-Orbital perfekt. Solch eine σ -

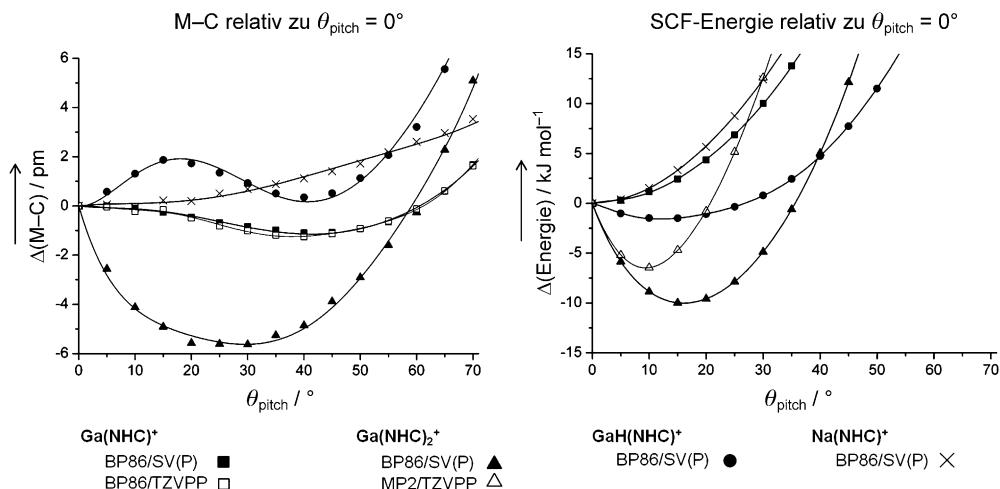


Abbildung 3. Koordinationsabstände und Energieprofile sind gegen Variationen der „Pitch“-Winkel von $[\text{Ga}(\text{NHC})]^+$, $[\text{GaH}(\text{NHC})]$, $[\text{Ga}(\text{NHC})_2]^+$ und $[\text{Na}(\text{NHC})]^+$ auf dem BP86/SVP-Niveau aufgetragen. Alle Werte sind relativ zur geraden Koordination mit einem „Pitch“-Winkel von 0° angegeben. $\Delta(\text{M-C}) = \text{M-C}(\theta_{\text{pitch}}) - \text{M-C}(0^\circ)$ und $\Delta(\text{Energie}) = \text{Energie}(\theta_{\text{pitch}}) - \text{Energie}(0^\circ)$.

Rückbindung könnte ebenso gut auch in anderen verwandten Systemen vorkommen und könnte ein Hinweis zu den gelegentlich beobachteten „Pitch“- und „Yaw“-Winkeln in Metallcarbenkomplexen sein.

Eingegangen am 6. Dezember 2012
Online veröffentlicht am 2. April 2013

Stichwörter: Carbene · Gallium · Hauptgruppenelemente · Indium · Schwach koordinierende Anionen

[1] J. B. Dumas, E. Peligot, *Ann. Chim. Phys.* **1835**, 5.
 [2] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 12, P42.
 [3] H. W. Wanzlick, H. J. Schönherr, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 154; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, 7, 141.
 [4] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361.
 [5] P. de Frémont, N. Marion, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 862.
 [6] G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 1746.
 [7] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1342; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1290.
 [8] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 39.
 [9] D. Canella, S. J. Hock, O. Hiltner, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, F. E. Kuhn, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 2110.
 [10] X.-W. Li, J. Su, G. H. Robinson, *Chem. Commun.* **1996**, 2683.
 [11] R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, R. Herbst-Irmer, P. G. Jones, Z. Anorg. Allg. Chem. **2009**, 635, 431.
 [12] N. Kuhn, T. Kratz, D. Bläser, R. Boese, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 245.
 [13] J. D. Gorden, C. L. B. Macdonald, A. H. Cowley, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 643–644, 487.
 [14] C. D. Abernethy, M. L. Cole, C. Jones, *Organometallics* **2000**, 19, 4852.
 [15] S. J. Black, D. E. Hibbs, M. B. Hursthouse, C. Jones, K. M. Abdul Malik, N. A. Smithies, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 4313.
 [16] R. J. Baker, H. Bettentrup, C. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2446.
 [17] R. J. Baker, R. D. Farley, C. Jones, M. Kloth, D. M. Murphy, *Chem. Commun.* **2002**, 1196.
 [18] A. Higelin, U. Sachs, S. Keller, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 10029.
 [19] J. M. Slattery, A. Higelin, T. Bayer, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 3297; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 3228.
 [20] S. Welsch, M. Bodensteiner, M. Dušek, M. Sierka, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 13041.
 [21] A. Higelin, C. Haber, S. Meier, I. Krossing, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 12011.
 [22] H. Jacobsen, A. Correa, A. Poater, C. Costabile, L. Cavallo, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 687.
 [23] I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 490.
 [24] A. J. Arduengo, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* **1999**, 55, 14523.
 [25] M. R. Fructos, T. R. Belderrain, P. de Frémont, N. M. Scott, S. P. Nolan, M. M. Díaz-Requejo, P. J. Pérez, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5418; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5284.
 [26] P. de Frémont, N. M. Scott, E. D. Stevens, T. Rammal, O. C. Lightbody, C. L. B. Macdonald, J. A. C. Clyburne, C. D. Abernethy, S. P. Nolan, *Organometallics* **2005**, 24, 6301.
 [27] Schnelle Relaxation infolge der Wechselwirkung zwischen dem hohen Quadrupolmoment von ^{71}Ga und seiner unsymmetrischen Carben-Koordinationsumgebung (im Unterschied zur einheitlicheren Aren-Koordinationsumgebung) scheint die Detektion des ^{71}Ga -Kerns zu verhindern.
 [28] O. Kühl, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 2481.
 [29] W. A. Herrmann, F. C. Munck, G. R. J. Artus, O. Runte, R. Anwander, *Organometallics* **1997**, 16, 682.
 [30] A. J. Arduengo, R. Krafczyk, R. Schmutzler, W. Mahler, W. J. Marshall, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1813.
 [31] W. M. Boesveld, B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. von R. Schleyer, *Chem. Commun.* **1999**, 755.
 [32] S. A. Mungur, S. T. Liddle, C. Wilson, M. J. Sarsfield, P. L. Arnold, *Chem. Commun.* **2004**, 2738.
 [33] A. V. Protchenko, K. H. Birjkumar, D. Dange, A. D. Schwarz, D. Vidovic, C. Jones, N. Kaltsoyannis, P. Mountford, S. Aldridge, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 6500.
 [34] Die braune Lösung ergab unveränderte Resonanzen für das Anion, aber kein ^{71}Ga -Signal. Die ^1H -NMR-Signale wurden in demselben Bereich beobachtet wie zuvor für $[\text{Ag}(\text{IMes})_2]^+$ -Komplexe^[26] (1.79 ppm für die *ortho*-Methylgruppen).
 [35] D. J. D. Wilson, S. A. Couchman, J. L. Dutton, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 7657.
 [36] C. D. Abernethy, G. M. Codd, M. D. Spicer, M. K. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1128.
 [37] H.-J. Himmel, A. J. Downs, J. C. Green, T. M. Greene, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 3642.
 [38] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 735.