



Oxidative Addition von 2-Halogenazolen – direkte Synthese von Palladium(II)-Komplexen mit protischen NH,NH-funktionalisierten NHC-Liganden**

Rajorshi Das, Constantin G. Daniliuc und F. Ekkehardt Hahn*

Abstract: Die Chemie der N-heterocyclischen Carbene (NHCs) wird von N,N'-dialkylierten oder -diarylierten Derivaten dominiert. Derartige Carbenliganden werden normalerweise durch C2-Deprotonierung von Azoliumkationen oder durch reduktive Entschwefelung von Azol-2-thionen erhalten. Wir beschreiben hier eine einfache Prozedur für die Synthese von Komplexen mit NH,NH-NHC-Liganden, die durch oxidative Addition von 2-Halogenazolen an Komplexe mit nullwertigen Übergangsmetallen erhalten werden.

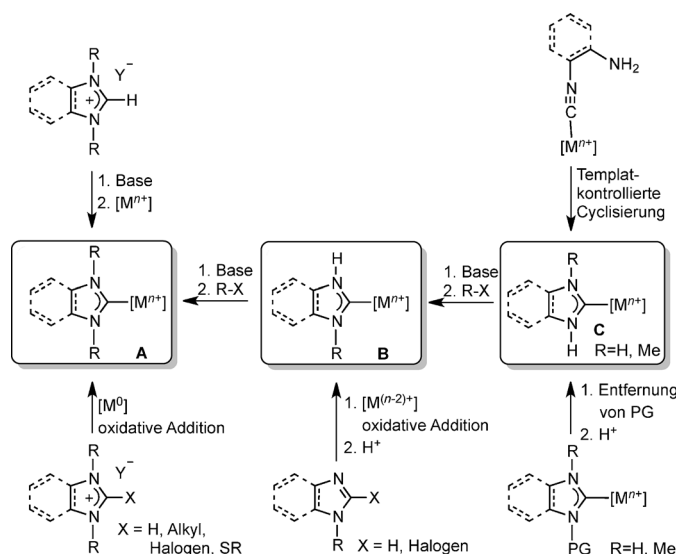
Metallkomplexe mit NR,NR-NHCs (**A**; NHC = N-heterocyclisches Carben; Schema 1) können durch die Reaktion der freien NHCs mit geeigneten Übergangsmetallkomplexen,^[1,2] die Spaltung von Entetraaminen mit Übergangsmetallkomplexen,^[3] die oxidative Addition einer C2-X-Bindung (X = H, Alkyl, Halogen, SR) von Azoliumkationen an niedervalente Übergangsmetalle^[4a–g] oder zweifache C-H-Bindungsaktivierung in Imidazolidinen erhalten werden.^[4h,i] Komplexe mit protischen NHCs, d. h. mit NHCs, die ein NH,NR- (**B**) oder NH,NH-Substitutionsmuster aufweisen (**C**), haben weit weniger Aufmerksamkeit erhalten. Komplexe mit protischen Carbenen des Typs **C**, deren NHC-Liganden nach Entfernung vom Metallzentrum nicht stabil sind, haben sich als nützliche Intermediate erwiesen, da sie bei Templat-kontrollierten Reaktionen^[5] schrittweise N,N'-alkyliert werden können, wobei beispielsweise makrocyclische Liganden mit NHC-Donorfunktionen erhalten werden können.^[6]

Komplexe des Typs **C** sind durch Templat-kontrollierte Cyclisierung von β -Amino-funktionalisierten Phenyl- oder Alkylisocyaniden zugänglich.^[5] Auch die Entfernung der N-Schutzgruppen von koordinierten, N,N'-alkylierten NHCs führt in ausgewählten Fällen zu Komplexen der Typen **B** oder

C.^[7] Die N-Monoalkylierung von Komplexen des Typs **C** ergibt dagegen Komplexe des Typs **B** mit NH,NR-NHC-Liganden.^[5] Derartige Komplexe wurden kürzlich auch durch die direkte oxidative Addition neutraler 2-Halogen-N-alkylbenzimidazole an geeignete Übergangsmetallkomplexe erhalten.^[8] Eine ähnliche Reaktion, bei der 2-Chlorthiazol zum Einsatz kam, wurde vor mehr als 40 Jahren erstmals beschrieben.^[8d,e] Einige weitere Methoden für die Herstellung von Komplexen des Typs **B**, wie die oxidative Addition der C2-H-Bindung Donor-funktionalisierter Azole^[9] oder die Tautomerisierung von N-metallierten Azolen, sind ebenfalls beschrieben worden.^[10]

Generell ist der Zugang zu Komplexen mit protischen NHC-Liganden des Typs **C** zeitaufwändig und kompliziert. Die Herstellung der β -funktionalisierten Isocyanide und ihre Templat-kontrollierte Cyclisierung zum protischen NHC-Liganden sind oft problematisch und werden signifikant durch das eingesetzte Metalltemplat beeinflusst.^[11] Außerdem wurde bisher nur über ein Beispiel für die Synthese von Komplexen des Typs **C** durch Entfernung der N,N'-Schutzgruppen berichtet.^[7b]

Aufbauend auf unseren Untersuchungen zur oxidativen Addition von 2-Chlor-N-alkylbenzimidazolen an Übergangsmetalle^[8] haben wir nun die oxidative Addition neutraler 2-Halogenazole untersucht. Hier zeigen wir, dass auch unsubstituierte Azole in einer bisher noch nicht beobachteten Reaktion oxidativ an Pd⁰-Komplexe addiert werden können,



Scheme 1. Syntheserouten zu den NHC-Komplexen **A–C**. PG = Schutzgruppe.

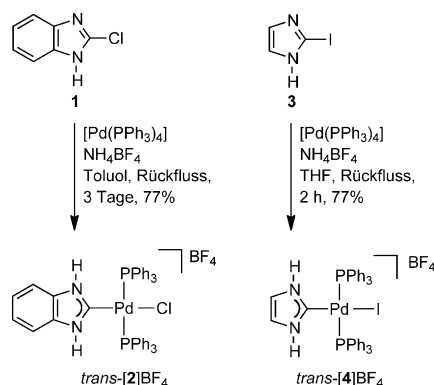
[*] R. Das, Prof. Dr. F. E. Hahn
Institut für Anorganische und Analytische Chemie und
NRW Graduate School of Chemistry
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Corrensstraße 30, 48149 Münster (Deutschland)
E-Mail: fehahn@uni-muenster.de
Dr. C. G. Daniliuc
Organisch-Chemisches Institut
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 858) für finanzielle Unterstützung. R. Das dankt der NRW Graduate School of Chemistry für ein Promotionsstipendium. NHC = N-heterocyclisches Carben.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201308269> zu finden.

wobei Komplexe des Typs **C** mit einem protischen NHC-Liganden in einer simplen Eintopfreaktion gebildet werden.

Die Reaktion stöchiometrischer Mengen an 2-Chlorbenzimidazol **1** und $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ in der Gegenwart eines Überschusses von NH_4BF_4 in siedendem Toluol führt in sehr guter Ausbeute von 77 % zum Komplex *trans*-**[2]** BF_4 , der als farbloser Feststoff anfällt (Schema 2). Dabei addiert zunächst die



Schema 2. Oxidative Addition der 2-Halogenazole **1** und **3** an Pd^0 .

C2-Cl -Bindung oxidativ an das Pd^0 -Zentrum, gefolgt von Protonierung des Ring-Stickstoffatoms.^[8a-c] Die vorstellbare Protonierung von **1** zum 2-Chlorbenzimidazoliumkation durch N-Protonierung mithilfe von NH_4BF_4 ist unwahrscheinlich, da NH_4BF_4 nicht acidic genug ist, um neutrale Benzimidazole zu protonieren.^[8a]

In vorausgegangenen Untersuchungen fanden wir, dass 2-Chlor-*N*-methylbenzimidazol oxidativ an Komplexe nullwertiger Gruppe-10-Metalle addiert und das dabei gebildete, C2-metallierte Intermediat durch nachfolgende Protonierung mit der schwachen Säure NH_4BF_4 zum Komplex mit einem $\text{NH}_4\text{NMe-NHC}$ -Liganden reagiert.^[8a-c] Es ist anzunehmen, dass die oxidative Addition des 2-Chlorbenzimidazols in identischer Weise verläuft, aber wir konnten bisher den dabei zunächst gebildeten neutralen Komplex mit anionischen NHC- und Chloroliganden nicht isolieren. Einige Vorversuche zeigten, dass die hier beschriebene Reaktionssequenz für die Bildung von Komplexen mit protischen NH_4NHC -Liganden ebenfalls mit Ni^0 , Pt^0 und Ir^I als Ausgangsmaterialien möglich ist.

Die beschriebene oxidative Addition führt zu einer Mischung aus *cis*- und *trans*-Isomeren, wenn $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ als Metallkomponente eingesetzt wird,^[8a] während nur das thermodynamisch stabilere *trans*-Isomer in der Reaktion mit Pd^0 und Ni^0 beobachtet wird.^[8a,b] Studien mit quadratisch-planaren NHC/ PPh_3 -Komplexen von Palladium(II) zeigten, dass der NHC-Ligand normalerweise die *cis*-Position relativ zum PPh_3 -Liganden bevorzugt.^[12] In Übereinstimmung mit dieser Beobachtung reagiert **1** mit $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ in der Gegenwart von NH_4BF_4 ausschließlich zum Komplex *trans*-**[2]** BF_4 .

Der Komplex *trans*-**[2]** BF_4 ist in Lösung luft- und feuchtigkeitsempfindlich, aber als Feststoff relativ stabil. Die Bildung von *trans*-**[2]** BF_4 wurde durch NMR-Spektroskopie und

Massenspektrometrie bestätigt. Das ^1H -NMR-Spektrum von *trans*-**[2]** BF_4 (siehe Hintergrundinformationen) zeigt das Signal für das stark entschirmte N-H-Proton bei $\delta = 12.72$ ppm. Dieser Wert stimmt gut mit beschriebenen Werten für das Signal der N-H-Protonen in Komplexen mit protischen Benzimidazolin-2-ylidenliganden überein.^[5a,b,d,6a] Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Triplett für das C_{NHC} -Atom bei $\delta = 165.9$ ppm (t, $^2J_{\text{C,P}} = 9.1$ Hz in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/[\text{D}_6]\text{DMSO}$), das auf Kopplung mit zwei chemisch identischen Phosphoratomen und somit auf eine *trans*-Anordnung der Phosphandonororen schließen lässt. Daher wird im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum auch nur ein Singulett bei $\delta = 21.2$ ppm beobachtet. Das hochaufgelöste ESI-Massenspektrum (positive Ionen) zeigt das intensivste Signal bei $m/z = 783.1084$, was dem Moleküllion **[2]** $^+$ (ber. $m/z = 783.1090$) entspricht.

Die postulierte Zusammensetzung und Koordinationsgeometrie von *trans*-**[2]** BF_4 wurde durch Einkristallröntgenbeugung bestätigt. Für die Strukturanalyse geeignete Einkristalle der Zusammensetzung *trans*-**[2]** $\text{BF}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ wurden durch Abkühlen einer gesättigten THF-Lösung von *trans*-**[2]** BF_4 auf -20°C erhalten. Die Strukturanalyse bestätigte die *trans*-Anordnung der Triphenylphosphandonororen (Abbildung 1).^[16] Das Palladiumatom ist leicht verzerrt quadratisch-planar umgeben. Es werden typische Bindungswinkel von $\text{P-Pd-P}^* 178.95(19)^\circ$ und $\text{Cl-Pd-Cl} 176.1(5)^\circ$ beobachtet. Die vom Carbenliganden gebildete Ebene steht fast senkrecht zur Koordinationsebene um das Palladiumatom. Die Pd-Cl- (2.338(5) Å), Pd-P- (2.334(2) Å) und Pd-C1- Bindungslängen (1.963(16) Å) fallen in den Bereich, der bereits für Palladium(II)-Komplexe mit protischen NH_4NHC -^[8a] oder NR,NR-NHC -Liganden beschrieben wurde.^[4d] Der N1-C1-N2 -Winkel im Komplex *trans*-**[2]** BF_4 hat einen Wert von $106.7(13)^\circ$ und ist damit geringfügig kleiner als der entsprechende Winkel in Palladium(II)-Komplexen mit NH_4NHC -^[8a] ($107.3(2)^\circ$) oder NR,NR-NHC -^[12] ($\text{ca. } 108^\circ$). Der N-C-N -Winkel im freien Benzimidazolin-2-yliden fällt in den Bereich von $103.5(1)^\circ$ bis $104.3(1)^\circ$.^[2c]

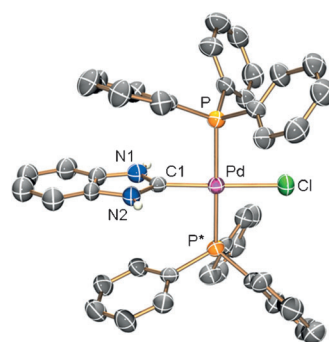


Abbildung 1. Molekülstruktur des Kations *trans*-**[2]** $^+$ in *trans*-**[2]** $\text{BF}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (Schwungungsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome, mit Ausnahme des N-H-Atoms, sind nicht eingezeichnet. Das Kation *trans*-**[2]** $^+$ befindet sich auf einer kristallographischen Spiegelebene. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel $^\circ$: Pd-Cl 2.338(5), Pd-P 2.334(2), Pd-C1 1.963(16), N1-C1 1.360(18), N2-C1 1.306(18); Cl-Pd-P $90.19(10)$, Cl-Pd-C1 $176.1(5)$, P-Pd-P^* $178.95(19)$, P-Pd-C1 $89.77(10)$, N1-C1-N2 $106.7(13)$.

Um die generelle Anwendbarkeit der oxidativen Addition von 2-Halogenazolen für die Herstellung von Komplexen mit protischen NHC-Liganden zu zeigen, wurde die Reaktion von 2-Iodimidazol mit Pd⁰ untersucht. Die Reaktion von 2-Iodimidazol (**3**) mit einer äquimolaren Menge an [Pd(PPh₃)₄] in der Gegenwart eines Überschusses an NH₄BF₄ führt zur Bildung des Komplexes *trans*-[**4**]BF₄, der als gelber Feststoff in 77 % Ausbeute erhalten wird (Schema 2). Die Reaktion ist bereits nach 2 h in siedendem THF abgeschlossen. In Übereinstimmung mit vorherigen Beobachtungen reagiert die schwächere C2-I-Bindung in **3** schneller als die C2-Cl-Bindung in **1** bei der oxidativen Addition an Pd⁰.^[4a,b]

Der Komplex *trans*-[**4**]BF₄ ist bei Raumtemperatur in moderat polaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan oder THF stabil, zersetzt sich aber innerhalb einiger Wochen in Dimethylsulfoxid. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt das charakteristische Signal für das N-H-Proton bei δ = 11.90 ppm. Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum erscheint das Signal für das Carben-Kohlenstoffatom bei δ = 156.5 ppm (t, ²J_{C,P} = 9.1 Hz in CD₂Cl₂/[D₆]DMSO) als Triplet durch Kopplung mit den beiden chemisch äquivalenten *cis*-koordinierten Phosphor-Atomen. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei δ = 18.8 ppm, wodurch die *trans*-Anordnung der chemisch äquivalenten Phosphandonororen bestätigt wird. Die Zusammensetzung von *trans*-[**4**]BF₄ wurde durch hochauflösende ESI-Massenspektrometrie untersucht. Im HR-ESI-Massenspektrum (positive Ionen) findet sich das intensivste Signal bei *m/z* = 825.0275 und kann dem Molekülion [**4**]⁺ (ber. *m/z* = 825.0291) zugeordnet werden.

Die Einkristallstrukturanalyse mit Kristallen der Zusammensetzung *trans*-[**4**]BF₄·CH₂Cl₂,^[16] die durch Diffusion von Diethylether in eine konzentrierte Dichlormethanolösung von *trans*-[**4**]BF₄ bei 4 °C erhalten wurden, bestätigt den Strukturvorschlag auf der Basis der NMR- und MS-Spektren. Die metrischen Parameter in *trans*-[**4**]BF₄ (Abbildung 2) fallen in den typischen Bereich, der für quadratisch-planare Palladium(II)-*trans*-Diphosphan-Komplexe mit NHC-Donoren beschrieben worden ist.^[13]

Die C1-Pd-I- (178.67(17)°) und P1-Pd-P2-Winkel (178.18(6)°) weichen nur geringfügig von der Linearität ab und zeigen das Vorliegen eines fast perfekt quadratisch-pla-

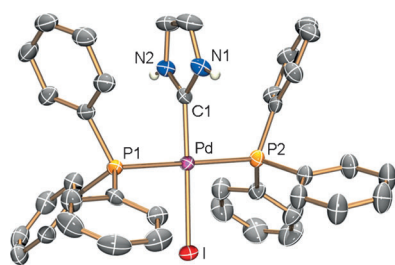
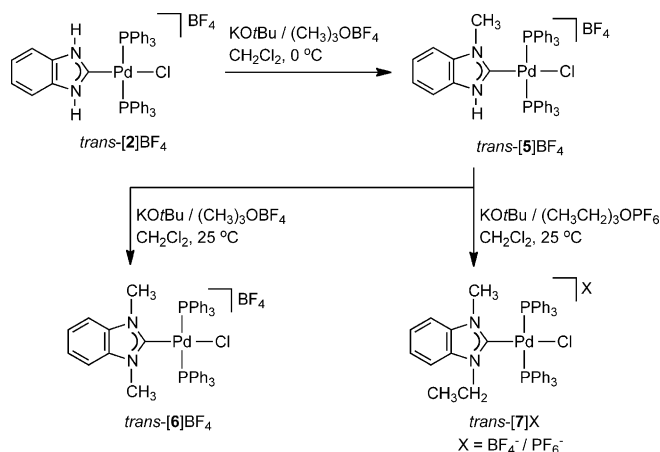


Abbildung 2. Molekülstruktur des Kations *trans*-[**4**]⁺ in *trans*-[**4**]BF₄·CH₂Cl₂ (Schwingungsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome, mit Ausnahme des N-H-Atoms, sind nicht eingezeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pd–I 2.6472(5), Pd–P1 2.333(2), Pd–P2 2.344(2), Pd–C1 1.978(5), N1–C1 1.334(7), N2–C1 1.322(7); I–Pd–P1 90.90(4), I–Pd–P2 89.55(4), I–Pd–C1 178.67(17), P1–Pd–P2 178.18(6), P1–Pd–C1 89.83(16), P2–Pd–C1 89.76(16), N1–C1–N2 103.8(5).

naren Kations an. Der Bindungswinkel N1–C1–N2 hat einen Wert von 103.8(5)°, was etwas kleiner als der N–C–N-Winkel in *trans*-[**2**]BF₄ ist, aber ein typischer Wert für Komplexe mit protischen, vom Imidazol abgeleiteten NHC-Liganden ist.^[7b]

Die Acidität der N-H-Protonen in Komplexen mit protischen NH,NH-NHC-Liganden ermöglicht die weitere Funktionalisierung des Heterocyclus und insbesondere die Alkylierung der Ring-Stickstoffatome des koordinierten NHC-Liganden.^[5,6] Die Reaktion von *trans*-[**2**]BF₄ mit einem Äquivalent KOtBu bei 0 °C und anschließende Addition von Me₃OBF₄ führen zum N-monoalkylierten Komplex *trans*-[**5**]BF₄ (Schema 3; siehe Hintergrundinformationen).



Schema 3. Schrittweise Alkylierung des protischen NHC-Liganden in *trans*-[**2**]BF₄.

Diese Reaktionssequenz kann mit *trans*-[**5**]BF₄ bei Raumtemperatur wiederholt werden, wobei der N,N'-dialkylierte Komplex *trans*-[**6**]BF₄ mit einem klassischen NMe,NMe-NHC-Liganden erhalten wird. Der Komplex *trans*-[**5**]BF₄ reagiert auch mit dem Alkylierungsreagens Et₃OPF₆ unter Bildung von *trans*-[**7**]X (X = BF₄[−]/PF₆[−]) mit einem unsymmetrisch N,N'-dialkylierten NHC-Liganden.

Natürlich lassen sich Komplexe wie *trans*-[**6**]BF₄ oder *trans*-[**7**]X durch Deprotonierung der entsprechenden symmetrisch oder unsymmetrisch substituierten Benzimidazoliumsalze in der Gegenwart geeigneter Palladium(II)-Komplexe einfacher präparieren.^[1] Die hier gewählte Reaktionssequenz illustriert allerdings die problemlose Alkylierung der koordinierten NH,NH-NHC-Liganden und ihre präparative Nützlichkeit.

Die ¹³C{¹H}-NMR-Spektren von *trans*-[**5**]BF₄ und *trans*-[**6**]BF₄ zeigen jeweils ein Triplet für das Signal des Carben-Kohlenstoffatoms bei δ = 171.9 ppm (t, ²J_{C,P} = 9.1 Hz in CD₂Cl₂) und, geringfügig ins Tieffeld verschoben, bei δ = 174.2 ppm (t, ²J_{C,P} = 9.0 Hz in CD₂Cl₂). Diese Werte weichen nur geringfügig vom C_{NHC}-Signal ab, das für *trans*-[**2**]BF₄ bei δ = 165.9 ppm (t, ²J_{C,P} = 9.1 Hz) gefunden wurde. Offensichtlich ist die elektronische Situation in den drei Palladium(II)-Komplexen mit NH,NH-, NH,NMe- und NMe,NMe-NHCs sehr ähnlich.

Die oxidative Addition von 2-Halogenazolen, gefolgt von Protonierung des Ring-Stickstoffatoms, ist ein neues Verfahren zur Synthese von Komplexen mit $\text{NH}_2\text{NH-NHC}$ -Liganden. Die wenigen bisher bekannten Beispiele für derartige Komplexe wurden fast ausschließlich durch Templat-kontrollierte Cyclisierung von β -funktionalisierten Isocyaniden hergestellt. Diese Cyclisierungsreaktion weist allerdings wesentliche Einschränkungen auf. Die Cyclisierung von Isocyanidliganden findet nur statt, wenn dieser Ligand an ein elektronenarmes Metallzentrum koordiniert ist, welches das Isocyanid-Kohlenstoffatom für den nukleophilen Angriff des β -Substituenten aktiviert.^[11,14] Komplementär zu dieser Situation findet die hier beschriebene oxidative Addition der 2-Halogenazole nur an elektronenreichen Metallzentren statt.

Wir haben eine vielseitig einsetzbare, simple Methode für die Synthese von Komplexen mit protischen $\text{NH}_2\text{NH-NHC}$ -Liganden entwickelt, die in einer Eintopfsynthese ausgehend von 2-Halogenazolen in einer Reaktionssequenz aus oxidativer Addition/Protonierung zugänglich sind. Diese Synthesestrategie werden wir zukünftig für weitere Metallkomplexe mit niedrig oxidierten und daher oxidierbaren Übergangsmetallen wie Pt^0 , Ni^0 , Rh^I und Ir^I einsetzen. Der präparative Nutzen der protischen $\text{NH}_2\text{NH-NHC}$ -Liganden wurde durch ihre schrittweise N,N' -Alkylierung demonstriert. Außer der Deprotonierungs/ N -Alkylierungs-Prozedur könnte auch die Deprotonierung/ N -Metallierung möglich sein. Auf diesem Wege würden C-M/N-M'-Heterodimetallkomplexe gebildet, in denen sich die beiden Metallzentren in räumlicher Nähe zueinander befinden.^[15] Experimente mit diesem Synthesziel werden gegenwärtig unternommen.

Eingegangen am 20. September 2013

Online veröffentlicht am 11. Dezember 2013

Stichwörter: Carbenkomplexe · N-heterocyclische Carbene · Oxidative Additionen · Palladium

- [1] 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) M. C. Jahnke, F. E. Hahn, *Top. Organomet. Chem.* **2010**, 30, 95–129; d) P. de Frémont, N. Marion, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 862–892; e) M. Poyatos, J. A. Mata, E. Peris, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3677–3707; f) J. C. Y. Lin, R. T. W. Huang, C. S. L. Lee, A. Bhattacharyya, W. S. Hwang, I. J. B. Lin, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3561–3598; g) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 3166–3216; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3122–3172.
- [2] a) N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561–562; b) M. K. Denk, A. Thadani, K. Hatano, A. J. Lough, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2719–2721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2607–2609; c) F. E. Hahn, L. Wittenbecher, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1931–1935; d) F. E. Hahn, M. Paas, D. Le Van, T. Lügger, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5402–5405; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5243–5246.
- [3] a) M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5467–5473; b) F. E. Hahn, L. Wittenbecher, D. Le Van, R. Fröhlich, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 551–554; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 541–544.
- [4] a) D. S. McGuinness, K. J. Cavell, B. F. Yates, *Chem. Commun.* **2001**, 355–356; b) D. S. McGuinness, K. J. Cavell, B. F. Yates, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8317–8328; c) E. Mas-Marzá, M. Sanaú, E. Peris, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 9961–9967; d) D. Kremzow, G. Seidel, C. W. Lehmann, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 1833–1853; e) J. A. Cabeza, I. del Río, M. G. Sánchez-Vega, M. Suárez, *Organometallics* **2006**, 25, 1831–1834; f) M. Viciano, E. Mas-Marzá, M. Poyatos, M. Sanaú, R. H. Crabtree, E. Peris, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 448–451; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 444–447; g) Übersicht: K. J. Cavell, D. S. McGuinness, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 671–681; h) M. Poyatos, A. Prades, S. Gonell, D. G. Gusev, E. Peris, *Chem. Sci.* **2012**, 3, 1300–1303; i) A. Prades, M. Poyatos, J. A. Mata, E. Peris, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 7808–7811; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 7666–7669.
- [5] a) F. E. Hahn, V. Langenhahn, N. Meier, T. Lügger, W. P. Fehlhammer, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 704–712; b) F. E. Hahn, C. García Plumed, M. Münder, T. Lügger, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 6285–6293; c) F. E. Hahn, V. Langenhahn, T. Pape, *Chem. Commun.* **2005**, 5390–5392; d) A. Flores-Figueroa, O. Kaufhold, K.-O. Feldmann, F. E. Hahn, *Dalton Trans.* **2009**, 9334–9342.
- [6] a) F. E. Hahn, V. Langenhahn, T. Lügger, T. Pape, D. Le Van, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 3825–3829; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3759–3763; b) 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; d) Übersicht: P. G. Edwards, F. E. Hahn, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 10278–10288.
- [7] a) G. E. Dobereiner, C. A. Chamberlin, N. D. Schley, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2010**, 29, 5728–5731; b) P. C. Kunz, C. Wetzel, S. Kögel, M. U. Kassack, B. Spingler, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 35–37.
- [8] a) T. Kösterke, T. Pape, F. E. Hahn, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 2112–2115; b) T. Kösterke, T. Pape, F. E. Hahn, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 10773–10775; c) T. Kösterke, J. Kösters, E.-U. Würthwein, C. Mück-Lichtenfeld, C. Schulte to Brinke, F. Lahoz, F. E. Hahn, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 14594–14598; d) P. J. Fraser, W. R. Roper, F. G. A. Stone, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 50, C54–C56; e) P. J. Fraser, W. R. Roper, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 102–105.
- [9] a) K. L. Tan, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 3202–3203; b) K. Araki, S. Kuwata, T. Ikariya, *Organometallics* **2008**, 27, 2176–2178; c) V. Miranda-Soto, D. B. Grotjahn, A. G. DiPasquale, R. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 13200–13201; d) V. Miranda-Soto, D. B. Grotjahn, A. L. Cooksy, J. A. Golen, C. E. Moore, A. L. Rheingold, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 657–661; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 631–635; e) F. E. Hahn, A. R. Naziruddin, A. Hepp, T. Pape, *Organometallics* **2010**, 29, 5283–5288; f) A. R. Naziruddin, A. Hepp, T. Pape, F. E. Hahn, *Organometallics* **2011**, 30, 5859–5866.
- [10] a) S. Burling, M. F. Mahon, R. E. Powell, M. K. Whittlesey, J. M. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 13702–13703; b) J. Ruiz, Á. Berros, B. F. Perandones, M. Vivanco, *Dalton Trans.* **2009**, 6999–7007; c) M. A. Huertos, J. Pérez, L. Riera, J. Díaz, R. López, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 6553–6556; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6409–6412; d) Übersicht über Komplexe mit protischen NHCs: F. E. Hahn, *ChemCatChem* **2013**, 5, 419–430.
- [11] a) A. C. Dumke, T. Pape, J. Kösters, K.-O. Feldmann, C. Schulte to Brinke, F. E. Hahn, *Organometallics* **2013**, 32, 289–299; b) Übersicht über die Templat-kontrollierte Cyclisierung β -funktionalisierter Isocyanide: M. Tamm, F. E. Hahn, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 182, 175–209.
- [12] a) H. V. Huynh, Y. Han, J. H. H. Ho, G. K. Tan, *Organometallics* **2006**, 25, 3267–3274; b) J. Vicente, A. Arcas, J. M. Fernández-Hernández, D. Bautista, *Organometallics* **2001**, 20, 2767–2774.

- [13] a) B. Hildebrandt, G. Reiss, C. Ganter, *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 474–477; b) S. Gischig, A. Togni, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4745–4754; c) M. T. Zamora, M. J. Ferguson, R. McDonald, M. Cowie, *Dalton Trans.* **2009**, 7269–7287.
- [14] a) F. E. Hahn, M. Tamm, T. Lügger, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1419–1421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1356–1359; b) F. E. Hahn, M. Tamm, *Organometallics* **1995**, 14, 2597–2600; c) F. E. Hahn, M. Tamm, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 569–570; d) F. E. Hahn, L. Imhof, *Organometallics* **1997**, 16, 763–769.
- [15] F. E. Hahn, P. Hein, T. Lügger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1316–1321.
- [16] CCDC 962104 (*trans*-[2]BF₄C₄H₈O) und 962105 (*trans*-[4]-CH₂Cl₂) 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.