



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.

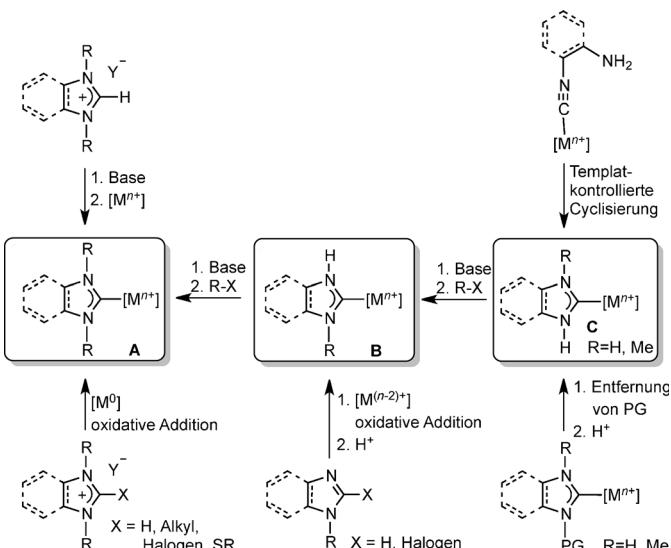
Metallkomplexe mit NR,NR-NHCs (**A**; NHC = N-heterocyclisches Carben; Schema 1) können durch die Reaktion der freien NHCs mit geeigneten Übergangsmetallkomplexen,^[1,2] die Spaltung von Enttetraaminen mit Übergangsmetallkomplexen,^[3] die oxidative Addition einer C2-X-Bindung (X = H, Alkyl, Halogen, 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-alkylbenzimidazonen 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,



Schema 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

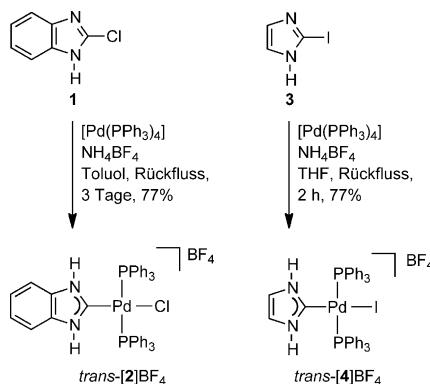
Dr. C. G. Daniliuc
Organisch-Chemisches Institut
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)

[**] 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 acide 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 NH,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,NH-NHC-Liganden ebenfalls mit Ni^0 , Pt^0 und Ir^1 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/PPh₃-Komplexen von Palladium(II) zeigten, dass der NHC-Ligand normalerweise die *cis*-Position relativ zum PPh₃-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 ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum zeigt ein Triplet für das C_{NHC}-Atom bei $\delta = 165.9$ ppm ($t, J_{\text{C},\text{P}} = 9.1$ Hz in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/[\text{D}_6]\text{DSMO}$), das auf Kopplung mit zwei chemisch identischen Phosphoratomen und somit auf eine *trans*-Anordnung der Phosphandonoren schließen lässt. Daher wird im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum auch nur ein Singulett bei $\delta = 21.2$ ppm beobachtet. Das hochauflöste ESI-Massenspektrum (positive Ionen) zeigt das intensivste Signal bei $m/z = 783.1084$, was dem Molekülion [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 Triphenylphosphandonoren (Abbildung 1).^[16] Das Palladiumatom ist leicht verzerrt quadratisch-planar umgeben. Es werden typische Bindungswinkel von P-Pd-P* 178.95(19) $^\circ$ und 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-Cl-Bindungslängen (1.963(16) Å) fallen in den Bereich, der bereits für Palladium(II)-Komplexe mit protischen NH,NR-NHC-^[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,NR-NHCs (107.3(2) $^\circ$)^[8a] oder NR,NR-NHCs (ca. 108 $^\circ$).^[12] Der N1-C-N-Winkel im freien Benzimidazolin-2-yliden fällt in den Bereich von 103.5(1) $^\circ$ bis 104.3(1) $^\circ$.^[2c]

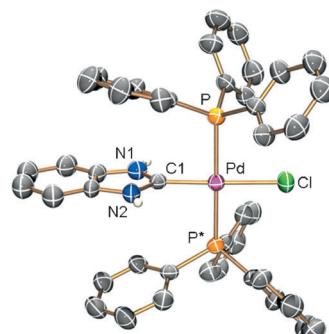


Abbildung 1. Molekülstruktur des Kations *trans*-[2]⁺ in *trans*-[2] $\text{BF}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome, mit Ausnahme des N-H-Atoms, sind nicht eingezeichnet. Das Kation *trans*-[2]⁺ befindet sich auf einer kristallographischen Spiegelebene. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$]: Pd-Cl 2.338(5), Pd-P 2.334(2), Pd-Cl 1.963(16), N1-C1 1.360(18), N2-C1 1.306(18); Cl-Pd-P 90.19(10), Cl-Pd-Cl 176.1(5), P-Pd-P* 178.95(19), P-Pd-Cl 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 (**3**) mit einer äquimolaren Menge an $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ in der Gegenwart eines Überschusses an NH_4BF_4 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 $\delta = 11.90$ ppm. Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum erscheint das Signal für das Carben-Kohlenstoffatom bei $\delta = 156.5$ ppm (t , $^2J_{\text{C},\text{P}} = 9.1$ Hz in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{D}_6\text{DMSO}$) als Triplet durch Kopplung mit den beiden chemisch äquivalenten *cis*-koordinierten Phosphoratomen. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei $\delta = 18.8$ ppm, wodurch die *trans*-Anordnung der chemisch äquivalenten Phosphandonoren bestätigt wird. Die Zusammensetzung von *trans*-**[4]BF₄ wurde durch hochauflösende ESI-Massenspektrometrie untersucht. Im HR-ESI-Massen-Spektrum (positive Ionen) findet sich das intensivste Signal bei $m/z = 825.0275$ und kann dem Molekülionen **[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) $^\circ$) und P1-Pd-P2-Winkel (178.18(6) $^\circ$) weichen nur geringfügig von der Linearität ab und zeigen das Vorliegen eines fast perfekt quadratisch-planaren Kations.

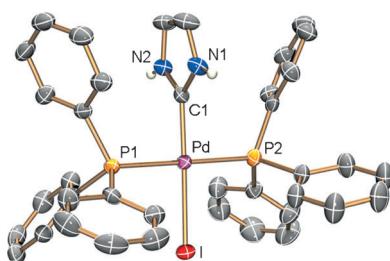
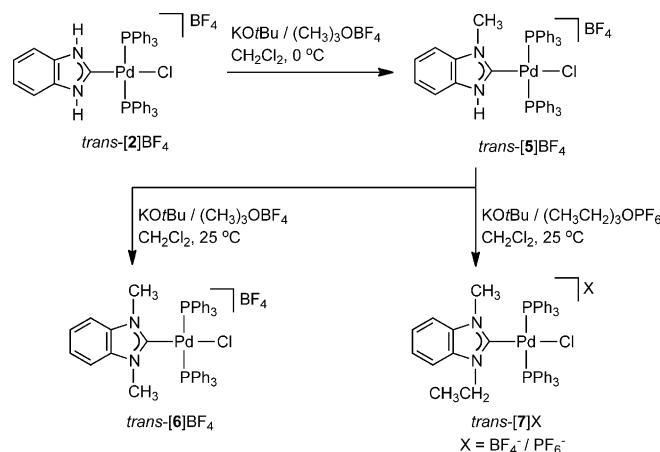


Abbildung 2. Molekülstruktur des Kations *trans*-**[4]⁺ in *trans*-**[4]BF₄·CH₂Cl₂ (Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome, mit Ausnahme des N-H-Atoms, sind nicht eingezeichnet. Ausgewählte Bindungs-längen [Å] und -winkel [$^\circ$]: Pd–I 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) $^\circ$, 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** ($X = \text{BF}_4^- / \text{PF}_6^-$) 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.^[11] 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 $\delta = 171.9$ ppm (t , $^2J_{\text{C},\text{P}} = 9.1$ Hz in CD_2Cl_2) und, geringfügig ins Tieffeld verschoben, bei $\delta = 174.2$ ppm (t , $^2J_{\text{C},\text{P}} = 9.0$ Hz in CD_2Cl_2). Diese Werte weichen nur geringfügig vom C_{NHC}-Signal ab, das für *trans*-**[2]BF₄ bei $\delta = 165.9$ ppm (t , $^2J_{\text{C},\text{P}} = 9.1$ 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 NH,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 NH,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 Pt⁰, Ni⁰, Rh^I und Ir^I einsetzen. Der präparative Nutzen der protischen NH,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 Synthesenzieiel 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**, *293*, 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. Viciana, 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. Garcíá 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]BF₄·C₄H₈O) 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.