

Nickel(0)- und Platin(0)-Bis-NHC-Chelatkomplexe**

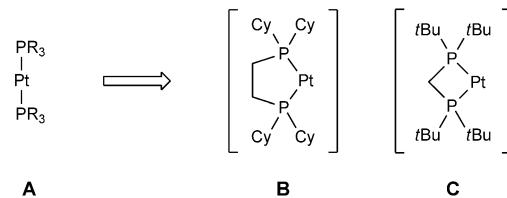
Matthias Brendel, Carolin Braun, Frank Rominger und Peter Hofmann*

Dem MPI für Kohlenforschung anlässlich des 100-jährigen Bestehens gewidmet

Abstract: d^{10} -ML₂-Fragmente sind seit langem für ihr Potenzial bekannt, unreaktive Bindungen durch oxidative Addition zu aktivieren. Bei der Entwicklung aktiverer Spezies haben sich zwei Ansätze bewährt: Der Einsatz von starken σ -Donorliganden, die zu elektronenreichen Metallzentren führen, sowie von Chelatliganden, die eine gewinkelte Koordinationsgeometrie erzeugen. Wir haben beide Strategien kombiniert und Nickel(0)- sowie erstmals Platin(0)-Bis-NHC-Chelatkomplexe synthetisiert. Bis(1,5-Cyclooctadien)nickel(0) und -platin(0) reagieren mit *in situ* deprotonierten Bisimidazoliumsalzen bei Raumtemperatur zu tetraedrischen oder trigonal-planaren Bis-NHC-Chelat-Olefinkomplexen. Die Synthese und Charakterisierung dieser Komplexe sowie ein erstes Beispiel einer C-C-Bindungsaktivierung mit diesen Systemen werden beschrieben. Wegen der erzwungenen *cis*-Anordnung zweier NHCs eröffnen diese Verbindungen interessante Perspektiven für Bindungsaktivierungen und Katalyse.

Die Übergangsmetall-vermittelte Aktivierung und Funktionalisierung von C-H-, C-C- oder starken C-X-Bindungen ist ein zentrales Gebiet in der homogenen Katalyse. Mit niedervalenten, elektronenreichen Komplexen später Übergangsmetalle gelingt die Aktivierung hauptsächlich durch oxidative Addition an das Metallzentrum.^[1] Zu Singulett-Methylen isolobale Metallfragmente weisen die idealen energetischen und geometrischen Voraussetzungen auf, die entscheidend für das Design hochreaktiver Spezies sind.

In den 1970er Jahren beobachteten Stone et al. sehr unterschiedliche Reaktivitäten für zwei aus geeigneten Vorstufen gebildete, nahezu identische, lineare Bisphosphanplatino(0)-Komplexe **A** (Schema 1).^[2] Molekülorbital-Rechnungen zeigten, dass die Grenzorbitale von d^{10} -ML₂-Fragmenten energetisch und bezüglich ihrer Hybridisierung sehr stark



Schema 1. Bisphosphanplatino(0)-Systeme, die Bindungsaktivierungen ermöglichen ($R = \text{Me, Et; Cy} = \text{Cyclohexyl}$).

vom L-M-L-Winkel abhängen. Für den Fall linearer Komplexe wie **A** kann die unterschiedliche Reaktivität daher mit dem sterischen Anspruch der Phosphane erklärt werden, der die erreichbare Abweichung von der Linearität des Fragments während der oxidativen Addition einschränkt.^[3]

Komplexe chelatisierender Bisphosphane, die eine gewinkelte Koordinationsgeometrie vorgeben, zeigen eine erhöhte Aktivität: Das Platin(0)-Fragment **B** mit Bis(dicyclohexylphosphanyl)ethan als Ligand, gebildet durch reduktive Eliminierung aus dem entsprechenden Neopentylhydridoplatin(II)-Komplex (P-Pt-P-Winkel von 87.2°), aktiviert eine Vielzahl von C-H-Bindungen.^[4] Mit einem noch kleineren Winkel von 74.7° zeigt das analoge Bis(di-*tert*-butylphosphanyl)methan-Platinneopentylhydrid sehr ungewöhnliche Reaktionsmuster, vermutlich über Intermediat **C**.^[5] Bei der Umsetzung mit Tetramethylsilan werden sowohl C-H- als auch C-Si-Bindungen aktiviert,^[5a] und Epoxide reagieren in einer zuvor unbekannten C-C-Aktivierung zu 3-Platinaoxytanen.^[5c]

In den letzten beiden Jahrzehnten haben sich N-heterocyclische Carbene (NHCs) zu einer der bedeutendsten Klassen von Zuschauerliganden in der Metallorganik entwickelt.^[6] Verglichen mit tertiären Phosphanan haben NHCs häufig einen stärkeren σ -Donorcharakter, weshalb ihr Einsatz zu elektronenreicherem Metallzentren führt. Daher wird von d^{10} -ML₂-Fragmenten mit NHCs erwartet, dass sie die Aktivität verwandter Phosphankomplexe übertreffen. Im Hinblick auf Katalysen, bei denen sich die Bindungsaktivierung oxidative Prozesse anschließen, sind NHCs den oxidationsempfindlichen Phosphanan überlegen.^[7]

Es gibt nur wenige Untersuchungen zu Platin(0)-Komplexen, die zwei NHC-Liganden tragen.^[8] Der einzige Fall einer Bindungsaktivierung wurde von Nolan et al. mit Pt(IMes)₂ (IMes = 1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden) beschrieben, die eine intramolekulare C-H-Aktivierung des Liganden beobachteten.^[8d] Nickel(0)-Bis-NHC-Komplexe sind besser etabliert; sie sind in stöchiometrischen Bindungsaktivierungen und als Katalysatoren in Kreuzkupplungen aktiv.^[8a,b,9]

[*] M. Brendel, C. Braun, Dr. F. Rominger, Prof. Dr. P. Hofmann
Organisch-Chemisches Institut
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)
E-Mail: ph@oci.uni-heidelberg.de

Prof. Dr. P. Hofmann
Catalysis Research Laboratory (CaRLa)
Im Neuenheimer Feld 584, 69120 Heidelberg (Deutschland)

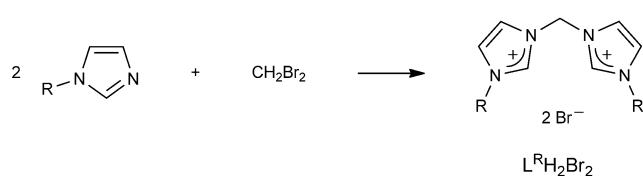
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 623 „Molekulare Katalysatoren: Struktur und Funktionsdesign“) gefördert. P.H. arbeitet bei CaRLa, das von der Universität Heidelberg, dem Land Baden-Württemberg und BASF SE finanziert wird. Wir danken diesen Institutionen für die großzügige Unterstützung. NHC = N-heterocyclisches Carben.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201401024> zu finden.

Umfassende Studien wurden von Radius et al. mit $[\text{Ni}(\text{IiPr})_4(\text{cod})]$ ($\text{cod}=1,5\text{-Cyclooctadien}$; $\text{IiPr}=1,3\text{-Diisopropylimidazol-2-ylieden}$) als Vorstufe für zahlreiche Bindungsaktivierungen durchgeführt.^[10]

Auf Grundlage des aktuellen Forschungsstandes zu reaktiven $d^{10}\text{-ML}_2$ -Systemen erschien es vielversprechend, aktiveren Verbindungen durch den Einsatz chelatisierender Bis-NHC-Liganden zu erhalten, die eine *cis*-Konfiguration am Metallzentrum erzwingen.^[11] Bereits im ersten Beispiel einer Anwendung von NHC-Komplexen in der homogenen Katalyse wurden Palladium(II)-Bis-NHC-Chelatkomplexe untersucht.^[12a] Inzwischen gibt es Komplexe dieser Liganden für die meisten späten Übergangsmetalle in allen gängigen Oxidationsstufen.^[12b] Bis-NHC-Chelatkomplexe sind für Platin(II) und -(IV) bekannt und wurden erstmals von Strassner et al. hergestellt.^[13] Nickel(II)-Komplexe dieser Ligandenklasse wurden bereits vor 15 Jahren von den Gruppen um Herrmann und Green untersucht.^[14] Allerdings gibt es unseres Wissens keine Beispiele für Platin(0)-Verbindungen dieser Art und nur drei Verbindungen für Nickel(0).^[15,20]

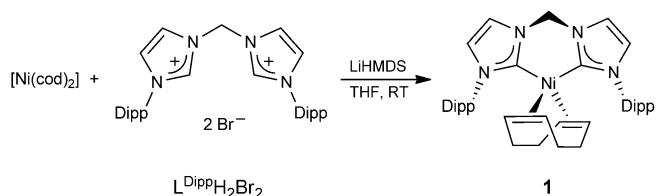
In unserer Studie haben wir die aryl- bzw. alkylsubstituierten Bis-NHCs L^{Dipp} ($\text{Dipp}=2,6\text{-Diisopropylphenyl}$) und L^{tBu} eingesetzt. Die als Vorstufen genutzten Bisimidazoliumsalze sind leicht durch Mikrowellen-unterstützte $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionen der entsprechenden Imidazole mit Dibrommethan zugänglich (Schema 2). Da die isolierten Biscarbene sehr luft-



Schema 2. Mikrowellen-unterstützte Synthese von Bisimidazoliumsalzen, die als Vorstufen für die in dieser Arbeit eingesetzten Bis-NHC-Liganden fungieren. $\text{R}=\text{Dipp}$: Xylo, 190°C , 2 h, 79%; $\text{R}=\text{tBu}$: THF, 130°C , 5 h, 74%.

und temperaturempfindlich sind, werden sie in unserer Synthese *in situ* erzeugt. Der Einsatz von Lithiumhexamethyldisilazid (LiHMDS) als Base führt zur Bildung von Lithium-Carbenaddukten. Gegenüber den Signalen der freien Biscarbene, die durch Deprotonierung mit KHMDS hergestellt werden können, sind die Carbensignale der Lithiumaddukte in den ^{13}C -NMR-Spektren um $\Delta\delta=8.2$ (L^{Dipp}) und 2.8 ppm (L^{tBu}) hochfeldverschoben.

Bei der Zugabe von $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ zu deprotoniertem $\text{L}^{\text{Dipp}}\text{H}_2\text{Br}_2$ in THF bei Raumtemperatur entsteht sofort eine tiefrote Lösung (Schema 3, siehe Hintergrundinformationen (SI)). Nach dem Entfernen aller flüchtigen Stoffe im Vakuum wird das Rohprodukt mit einer Mischung aus Wasser und Toluol versetzt. Hierbei ist die gleichzeitige Zugabe dieser Lösungsmittel essenziell, da das Produkt mit Toluol beim Vorhandensein geringer Mengen an überschüssiger Base zu einem bisher unbekannten Produkt reagiert. Wasser hydrolysiert die Base und sorgt für eine vollständige Abtrennung von Lithiumbromid. Die Zugabe von Wasser vor dem Versetzen mit Toluol verringert die Ausbeute. Nach Phasen-



Schema 3. Synthese von $[\text{L}^{\text{Dipp}}\text{Ni}(\eta^4\text{-cod})]$ (**1**).

trennung und Waschen mit *n*-Hexan wird der reine Komplex $[\text{L}^{\text{Dipp}}\text{Ni}(\eta^4\text{-cod})]$ (**1**) in einer Ausbeute von 50 % erhalten.

Sowohl als Feststoff als auch in Lösung ist die orangefarbene Verbindung äußerst sauerstoffempfindlich. In Dichlormethan oder Chloroform ist der Komplex nicht stabil. Das ^1H -NMR-Spektrum von **1** zeigt ein Singulett für die Methylenbrücke des Bis-NHC-Liganden, was bedeutet, dass die Inversion des wattenförmigen, sechsgliedrigen Nickelacyclus bei Raumtemperatur schnell abläuft. Die olefinischen Protonen des cod-Liganden erscheinen als Singulett mit einem Integral von vier Protonen bei $\delta=3.66$ ppm, was auf eine η^4 -Koordination schließen lässt. Rote Einkristalle für eine Kristallstrukturanalyse wurden durch Überschichten einer THF-Lösung von **1** mit Pentan erhalten. Die Festkörperstruktur weist eine verzerrt tetraedrische Geometrie mit einem Bisswinkel des Bis-NHC-Liganden von 93.8° auf (Abbildung 1). Dieser ist deutlich kleiner als der im Radius-System von den beiden Mono-NHCs aufgespannte Winkel von 118.1° .^[10a]

In analoger Weise kann das alkylsubstituierte Bisimidazoliumsalz $\text{L}^{\text{tBu}}\text{H}_2\text{Br}_2$ verwendet werden, um den Nickel(0)-Komplex **2** zu synthetisieren (Schema 4, siehe SI). Die Aufreinigung erfolgt ähnlich wie bei **1**, wobei Diethylether anstelle von Toluol eingesetzt wird. Komplex **2** wird in einer Ausbeute von 34 % als orangefarbener Feststoff isoliert. Das ^1H -NMR-Spektrum weist signifikante Unterschiede zu dem von **1** auf. Da die Methylengruppe des Liganden zwei Dubletts zeigt, findet bei Raumtemperatur keine Inversion der Wannenkonformation des Nickelacyclus statt, was durch den

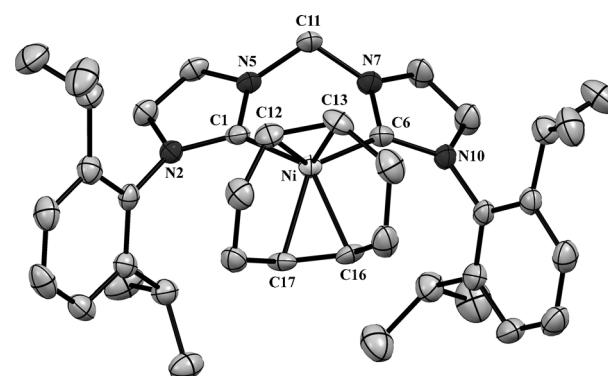
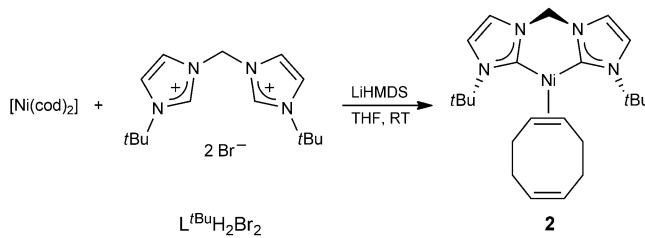


Abbildung 1. Festkörperstruktur von **1** (Schwingungsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).^[16a] Wasserstoffatome sind nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: $\text{Ni}-\text{C}1$ 1.938(3), $\text{Ni}-\text{C}6$ 1.953(3), $\text{Ni}-\text{C}12$ 2.136(3), $\text{Ni}-\text{C}13$ 2.114(3), $\text{Ni}-\text{C}16$ 2.065(3), $\text{Ni}-\text{C}17$ 2.075(3), $\text{C}12-\text{C}13$ 1.383(5), $\text{C}16-\text{C}17$ 1.355(5); $\text{C}1-\text{Ni}-\text{C}6$ 93.83(13).



Schema 4. Synthese von $[\text{L}^{t\text{Bu}}\text{Ni}(\eta^2\text{-cod})]$ (2).

sterischen Anspruch der *tert*-Butylgruppen erklärt werden kann. Erstaunlicherweise unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen der beiden Doppelbindungen des Olefinliganden deutlich. Ein Multiplett bei $\delta = 2.92$ ppm kann einer koordinierenden Doppelbindung zugeordnet werden, das zweite Signal befindet sich im Bereich eines nicht koordinierenden Olefins bei $\delta = 6.08$ ppm. Dies lässt auf eine für dieses Dien ungewöhnliche η^2 -Koordination schließen.^[17]

Aus einer *n*-Hexanlösung wurden durch Abkühlen auf -30°C orangefarbene Einkristalle erhalten. Die Festkörperstruktur von **2** bestätigt die η^2 -Koordination des cod-Liganden, der eine Sesselkonformation einnimmt (Abbildung 2).

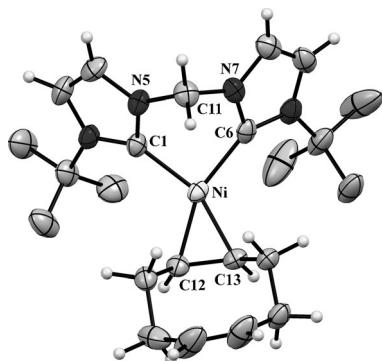
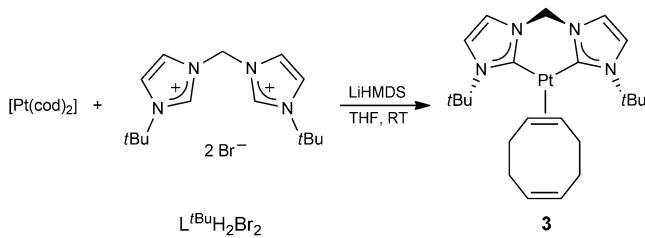


Abbildung 2. Festkörperstruktur von **2** (Schwingungsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).^[16b] Wasserstoffatome der *tert*-Butylgruppen sind nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Ni–Cl 1.905(3), Ni–C6 1.921(4), Ni–C12 1.951(4), Ni–C13 1.955(3), C12–C13 1.426(5); C1–Ni–C6 91.00(16).

Mehrere Versuche, mögliche Energieminima für einen tetraedrischen Komplex mit η^4 -Koordination mit DFT-Rechnungen zu lokalisieren, schlugen fehl und führten stattdessen zur η^2 -Koordination. Dies ist auf den sich stark unterscheidenden sterischen Anspruch der beiden Bis-NHC-Liganden zurückzuführen. Der Bereich um das Metallzentrum ist wegen der *tert*-Butylgruppe deutlich überfrachteter in dem Komplex mit $\text{L}^{t\text{Bu}}$, was die gewohnte chelatisierende Koordination des cod-Liganden in **2** verhindert. Der Bisswinkel des Chelatliganden beträgt 91.0° und ist damit kleiner als der in **1**.

Die Methode ist nicht auf Nickelverbindungen beschränkt. Die Zugabe von $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$ zu deprotoniertem $\text{L}^{t\text{Bu}}\text{H}_2\text{Br}_2$ führt zu dem Platin(0)-Komplex **3** (Schema 5, siehe SI). In einem Verfahren, das analog zur Herstellung der Nickelkomplexe ist, wird die blassgelbe Verbindung in einer Ausbeute von 56 % isoliert. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist dem



Schema 5. Synthese von $[\text{L}^{t\text{Bu}}\text{Pt}(\eta^2\text{-cod})]$ (3).

von **2** ähnlich. Erkennbar an zwei Doublets für die Protonen der Methylengruppe findet keine Inversion der Wannenkonformation des Platinacyclus bei Raumtemperatur statt. Das Platinatom koppelt mit einem dieser Protonen ($^4J(\text{Pt},\text{H}) = 14.6$ Hz), das durch NOESY als das zum Metallzentrum zeigende identifiziert wurde. Wie im Nickelkomplex lassen zwei Doublets bei $\delta = 2.08$ und 5.60 ppm für die olefinischen Doppelbindungen auf eine η^2 -Koordination des cod-Liganden schließen. Durch langsames Konzentrieren einer Diethylether-Lösung wurden gelbe Einkristalle erhalten (Abbildung 3). Die Elementarzelle enthält zwei unabhängige Moleküle mit η^2 -koordinierendem cod in einer Twist- sowie einer Sesselkonformation. Die Bisswinkel des Chelatliganden betragen 84.6° und 83.7° , womit sie zwischen denen der oben beschriebenen Bisphosphansysteme **B** und **C** liegen.

Erste Untersuchungen zur Reaktivität dieser neuen Komplexe sind vielversprechend. Der cod-Ligand kann leicht durch elektronenarme Olefine substituiert werden (siehe SI). Um zu bestätigen, dass die Verbindungen Vorstufen für reaktive 14-Valenzelektronen-Fragmente sind, wurde der Nickelkomplex **2** mit Benzonitril umgesetzt (Schema 6, siehe

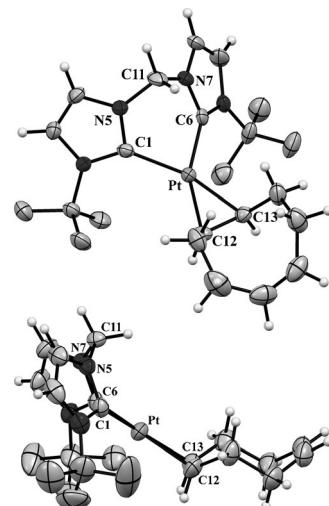
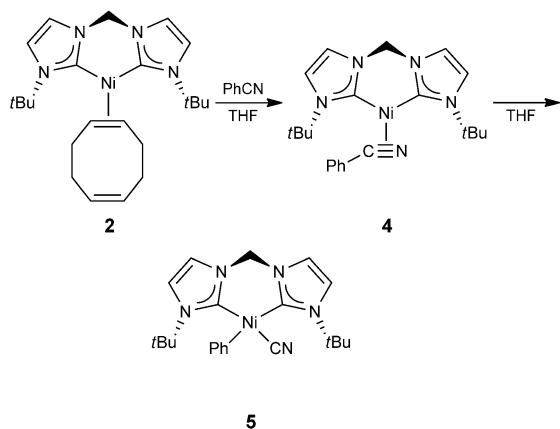


Abbildung 3. Festkörperstrukturen von **3** (Schwingungsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).^[16c] Wasserstoffatome der *tert*-Butylgruppen sind nicht gezeigt. Die Elementarzelle enthält zwei unabhängige Moleküle mit unterschiedlichen Konformationen des cod-Liganden. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Twist (oben): Pt–C1 2.049(6), Pt–C6 2.052(6), Pt–C12 2.077(6), Pt–C13 2.091(6), C12–C13 1.468(8); C1–Pt–C6 84.6(2); Sessel (unten): Pt–C1 2.065(7), Pt–C6 2.052(6), Pt–C12 2.072(6), Pt–C13 2.082(7), C12–C13 1.461(11); C1–Pt–C6 83.7(2).

**Schema 6.** C-C-Aktivierung von Benzonitril.

SI). Das Nitril verdrängt das schwach gebundene Olefin leicht, wodurch sich der η^2 -Nitrilkomplex **4** bildet. Bezuglich des Signals für das freie Nitril führt die Side-on-Koordination zu einer starken Tieffeldverschiebung für das Singulett des Nitril-Kohlenstoffatoms im ^{13}C -NMR-Spektrum ($\delta = 173$ gegenüber 119 ppm) und einer niedrigeren Wellenzahl der Strettschwingung $v_{\text{C}\equiv\text{N}}$ im IR-Spektrum ($\tilde{\nu} = 1713$ gegenüber 2235 cm^{-1}). Bei Raumtemperatur wird das Substrat langsam durch oxidative Addition aktiviert. In dem gebildeten Nickel(II)-Komplex **5** hat der Cyanoligand eine Strettschwin-

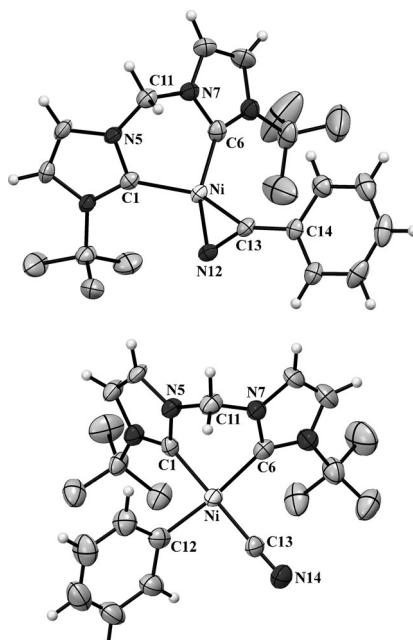
gungswellenzahl von $\tilde{\nu} = 2101 \text{ cm}^{-1}$. Nach fünf Stunden bei 65°C in $[\text{D}_8]\text{THF}$ ist die Umsetzung vollständig.

Wegen der Alkylsubstitution ist Komplex **2** elektronenreicher als **1** und reagiert in der C-C-Aktivierung deutlich schneller. Anders als im Fall des Bis(diisopropylphosphanyl)ethannickel(0)-Fragments mit einem ähnlichen Bisswinkel^[18] verläuft die Aktivierung mit dem Bis-NHC-System irreversibel. Langsames Abkühlen von Lösungen des Intermediates und des Aktivierungsproduktes von 65°C auf Raumtemperatur führte zu Einkristallen, die die erwarteten Strukturen bestätigen (Abbildung 4). Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Acrylatesynthese aus Ethylen und Kohlendioxid^[19] zeigte sich der Bis-NHC-Nickel(0)-Komplex **2** effizienter als Bisphosphansysteme bei der Bildung von Nickelalactonen, was dem ersten Schritt des Katalyzyklus entspricht.

Zusammenfassend haben wir einen schnellen und effizienten Zugang zu neuen Nickel(0)- und Platin(0)-Bis-NHC-Chelatkomplexen entwickelt. Diese Art von Verbindungen ergänzt die Palette zugänglicher Komplexe auf der Suche nach aktiven $d^{10}\text{-ML}_2$ -Systemen für stöchiometrische Bindungsaktivierungen und neuen Homogenkatalysatoren z.B. für Kreuzkupplungen, Hydrocyanierung oder selektive Funktionalisierungen unreaktiver Moleküle.

Eingegangen am 30. Januar 2014,
veränderte Fassung am 17. März 2014
Online veröffentlicht am 21. Mai 2014

Stichwörter: Carbenliganden · Chelate · Nickel · Platin

**Abbildung 4.** Festkörperstrukturen von **4** und **5** (siehe SI; Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome der *tert*-Butylgruppen und nicht koordinierende THF-Moleküle sind nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$]: **4** (oben): Ni–C1 1.932(5), Ni–C6 1.893(5), Ni–N12 1.924(4), Ni–C13 1.841(5), N12–C13 1.234(6); C1–Ni–C6 91.7(2), N12–C13–C14 134.2(5); **5** (unten): Ni–C1 1.896(6), Ni–C6 1.937(6), Ni–C12 1.931(7), Ni–C13 1.856(7), C13–N14 1.159(8); C1–Ni–C6 86.7(2), C12–Ni–C13 88.2(3).

- [1] a) J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Nature* **2002**, *417*, 507–514; b) M. Lersch, M. Tilset, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2471–2526.
- [2] a) J. Browning, M. Green, B. R. Penfold, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 31–32; b) J. Browning, M. Green, A. Laguna, L. E. Smart, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 723–724.
- [3] P. Hofmann, H. Heiß, G. Müller, *Z. Naturforsch. B* **1987**, *42*, 395–409.
- [4] M. Hackett, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1449–1462.
- [5] a) P. Hofmann, H. Heiß, P. Neiteler, G. Müller, J. Lachmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 880–882; *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 935–938; b) P. Hofmann, G. Unfried, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 659–661; c) ein Isomer von **C** mit geöffnetem Chelatring, eine $d^{10}\text{-ML}_2$ -Spezies, ist energetisch zugänglich und kann aktiv in Bindungsaktivierungen sein: P. N. Plessow, J. J. Carbó, A. Schäfer, P. Hofmann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [6] a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290–1309; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342–1363; b) F. Glorius, *Topics in Organometallic Chemistry*, Vol. 21, Springer, Berlin, **2007**; c) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122–3172; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166–3216; d) S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612–3676.
- [7] T. Strassner in *Topics in Organometallic Chemistry*, Vol. 22, Springer, Berlin, **2006**, S. 125–148.
- [8] a) A. J. Arduengo III, S. F. Gamper, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4391–4394; b) P. L. Arnold, F. G. N. Cloke, T. Geldbach, P. B. Hitchcock, *Organometallics* **1999**, *18*, 3228–3233; c) A. Languérand, S. S. Barnes, G. Bélanger-Chabot, L. Maron, P. Berrouard, P. Audet, F.-G. Fontaine,

- Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6695–6698; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6823–6826; d) G. C. Fortman, N. M. Scott, A. Linden, E. D. Stevens, R. Dorta, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1050–1052; e) J. Bauer, H. Braunschweig, P. Brenner, K. Kraft, K. Radacki, K. Schwab, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11985–11992.
- [9] a) M. F. Lappert, P. L. Pye, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 2172–2180; b) K. Öfele, W. A. Herrmann, D. Mihalios, M. Elison, E. Herdtweck, W. Scherer, J. Mink, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 177–184; c) D. S. McGuinness, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, *Organometallics* **1999**, *18*, 1596–1605; d) W. M. Boesveld, B. Gehrus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. v. R. Schleyer, *Chem. Commun.* **1999**, 755–756; e) V. P. W. Böhm, C. W. K. Gstöttmayer, T. Weskamp, W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3387–3389; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3500–3503; f) N. D. Clement, K. J. Cavell, C. Jones, C. J. Elsevier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1277–1279; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1297–1299; g) S. Caddick, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, A. K. de K. Lewis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5824–5827; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5948–5951; h) N. D. Clement, K. J. Cavell, L. Ooi, *Organometallics* **2006**, *25*, 4155–4165; i) A. A. Danopoulos, D. Pugh, *Dalton Trans.* **2008**, 30–31; j) K. Matsubara, S. Miyazaki, Y. Koga, Y. Nibu, T. Hashimura, T. Matsumoto, *Organometallics* **2008**, *27*, 6020–6024; k) K. Zhang, M. Conda-Sheridan, S. R. Cooke, J. Louie, *Organometallics* **2011**, *30*, 2546–2552; l) R. M. Stolley, H. A. Duong, J. Louie, *Organometallics* **2013**, *32*, 4952–4960.
- [10] a) T. Schaub, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5024–5030; b) T. Schaub, M. Backes, U. Radius, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15964–15965; c) T. Schaub, M. Backes, U. Radius, *Chem. Commun.* **2007**, 2037–2039; d) T. Schaub, U. Döring, U. Radius, *Dalton Trans.* **2007**, 1993–2002; e) T. Zell, T. Schaub, K. Radacki, U. Radius, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1852–1854; f) B. Zarzycki, T. Zell, D. Schmidt, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2051–2058, zit. Lit.
- [11] T. R. Cundari, B. M. Prince, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 3982–3986.
- [12] a) W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2371–2374; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2602–2605; b) J. A. Mata, M. Poyatos, E. Peris, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 841–859.
- [13] a) M. Muehlhofer, T. Strassner, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *660*, 121–126; b) D. Meyer, S. Ahrens, T. Strassner, *Organometallics* **2010**, *29*, 3392–3396.
- [14] a) W. A. Herrmann, J. Schwarz, M. G. Gardiner, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *575*, 80–86; b) R. E. Douthwaite, D. Haüssinger, M. L. H. Green, P. J. Silcock, P. T. Gomez, A. M. Martins, A. A. Danopoulos, *Organometallics* **1999**, *18*, 4584–4590.
- [15] Kürzlich wurde ein Dicarbonyl-Bis-NHC-Chelat-Nickel(0)-Komplex veröffentlicht, aber nur durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert: A. Huffer, B. Jeffery, B. J. Waller, A. A. Danopoulos, *C. R. Chim.* **2013**, *16*, 557–565.
- [16] Intensitätsdaten wurden mit einem Bruker-APEX-II-Diffraktometer bei 200 K aufgenommen, MoK α -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, 0.5°- ω -Scans über den gesamten reziproken Raum, empirische Absorptionskorrektur mit SADABS,^[16d] Verfeinern mithilfe des Kleinste-Quadrat-Algorithmus gegen Intensitätsdaten (F^2) unter Verwendung von SHELXL,^[16c] Wasserstoffatome falls nicht anders erwähnt an berechneten Positionen eingefügt und mit Reitermodell verfeinert. a) CCDC 983372 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich; $0.13 \times 0.12 \times 0.12 \text{ mm}^3$, monoklin, $P2_1/n$, $a = 14.881(1)$, $b = 15.636(1)$, $c = 16.040(1) \text{ \AA}$, $\beta = 115.206(2)^\circ$, $V = 3376.8(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho = 1.250 \text{ g cm}^{-3}$, $\theta_{\max} = 25.74^\circ$, mittlere Redundanz 5.58, 36656 Reflexe gemessen, 6434 symmetrieeunabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0609$), $\mu = 0.61 \text{ mm}^{-1}$, $T_{\min} = 0.85$, $T_{\max} = 0.94$, 421 Parameter verfeinert, olefinische Wasserstoffatome isotrop verfeinert, $R(F) = 0.047$, $wR(F^2) = 0.111$ für die beobachteten Reflexe, Restelektronendichte -0.39 bis 0.66 e \AA^{-3} . b) CCDC 991443 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich, $0.24 \times 0.23 \times 0.17 \text{ mm}^3$, orthorhombisch, $Fdd2$, $a = 53.344(2)$, $b = 11.8460(5)$, $c = 14.7010(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 9289.7(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 16$, $\rho = 1.222 \text{ g cm}^{-3}$, $\theta_{\max} = 26.76^\circ$, mittlere Redundanz 9.06, 23913 Reflexe gemessen, 4324 symmetrieeunabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0422$), $\mu = 0.85 \text{ mm}^{-1}$, $T_{\min} = 0.82$, $T_{\max} = 0.89$, 267 Parameter verfeinert, olefinische Wasserstoffatome H12 und H13 isotrop verfeinert, $R(F) = 0.032$, $wR(F^2) = 0.071$ für die beobachteten Reflexe, Restelektronendichte -0.24 bis 0.29 e \AA^{-3} . c) CCDC 933373 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich, $0.14 \times 0.11 \times 0.11 \text{ mm}^3$, monoklin, $P2_1/n$, $a = 13.3820(4)$, $b = 18.1117(6)$, $c = 19.4204(7) \text{ \AA}$, $\beta = 100.7324(9)^\circ$, $V = 4624.6(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $\rho = 1.619 \text{ g cm}^{-3}$, $\theta_{\max} = 25.048^\circ$, mittlere Redundanz 3.52, 29254 Reflexe gemessen, 8187 symmetrieeunabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0355$), $\mu = 6.08 \text{ mm}^{-1}$, $T_{\min} = 0.54$, $T_{\max} = 0.62$, 517 Parameter verfeinert, $R(F) = 0.034$, $wR(F^2) = 0.079$ für die beobachteten Reflexe, Restelektronendichte -1.33 bis 2.75 e \AA^{-3} . d) G. M. Sheldrick, Bruker Analytical X-ray-Diffraktion, Madison, Wisconsin, **2012**; e) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112–122.
- [17] Die einzigen Beispiele der Nickeltriade: a) A. Gunale, H. Pritzkow, W. Siebert, D. Steiner, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1111–1113; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1194–1196; b) M. E. Tauchert, T. R. Kaiser, A. P. V. Göthlich, F. Rominger, D. C. M. Warth, P. Hofmann, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 674–682.
- [18] J. J. Garcia, W. D. Jones, *Organometallics* **2000**, *19*, 5544–5545.
- [19] M. L. Lejkowski, R. Lindner, T. Kageyama, G. É. Bódizs, P. N. Plessow, I. B. Müller, A. Schäfer, F. Rominger, P. Hofmann, C. Futter, S. A. Schunk, M. Limbach, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14017–14025.
- [20] Anmerkung im Fahnens stadium: Das erste Beispiel eines vollständig charakterisierten Nickel(0)-Bis-NHC-Chelatkomplexes findet sich bei N. D. Harrold, G. L. Hillhouse, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 4011–4015.