

# Reversible photochemische Modifikationen an Metallacyclen aus Dicarbenen mit Cumarinsubstituenten\*\*

Ying-Feng Han,\* Guo-Xin Jin, Constantin G. Daniliuc und F. Ekkehardt Hahn\*

**Abstract:** Molekulare Rechtecke werden aus zwei Bis(NHC)-Liganden, die jeweils zwei endständige Cumarinringgruppen tragen, sowie zwei  $\text{Ag}^+$ -,  $\text{Au}^+$ - oder  $\text{Cu}^+$ -Ionen erhalten. Bei UV-Strahlung ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ ) erfolgt eine photochemische Modifikation der zweikernigen Komplexe durch eine [2+2]-Cycloaddition von zwei gegenüberliegenden Cumarinringgruppen unter Bildung eines makrocyclischen Tetra(NHC)-Liganden. Die Photodimerisierung der Cumarinsubstituenten verläuft stereoselektiv und ergibt ausschließlich das *syn*-Kopf-Kopf-Isomer. Eine nachfolgende Bestrahlung bei  $\lambda = 254 \text{ nm}$  initiiert die Photospaltung unter Rückbildung des zweikernigen Ausgangskomplexes mit vier Cumarinsubstituenten.

Die photochemische Modifikation (PCM) wurde kürzlich als nützliche Methode für die Synthese einer Reihe von Verbindungen mit interessanten Eigenschaften etabliert.<sup>[1–3]</sup> PCM eignet sich generell für die Synthese zahlreicher substituerter MOFs<sup>[1,2]</sup> und diskreter Strukturen,<sup>[3]</sup> die mit Standard-Syntheseprotokollen oft nur unter großem Aufwand erhalten werden können.

Insbesondere PCM-Reaktionen, die unter photochemisch initiiert [2+2]-Cycloaddition verlaufen, ermöglichen eine effektive Modifizierung und Funktionalisierung unterschiedlicher Komplexe sowohl im Festkörper als auch in Lösung.<sup>[1a,2,3b,4–6]</sup> Wir berichteten in den vergangenen Jahren über mehrere Synthesen von metallorganischen Verbindungen auf der Basis von mehrzähligen Liganden, die N-heterocyclische Carbene als Donor-Funktionen enthalten.<sup>[7]</sup> Ausgehend von diesen Verbindungen gelangen uns kürzlich PCM-Reaktionen an rechteckigen Metallacyclen, die ver-

brückende Dicarbenliganden mit einer innen liegenden Doppelbindung enthielten (**A**) und unter intramolekularer photochemisch initiiert [2+2]-Cycloaddition reagierten (Schema 1).<sup>[8]</sup> Wir konnten so zeigen, dass  $[\text{M}_2(\text{Dicarben})_2]^{2+}$ -Metallacyclen ( $\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}$ ) ein geeignetes Gerüst für die nachfolgende Photodimerisierung der Olefinbindungen sind und so Cyclobutaneinheiten innerhalb der molekularen Quadrate (**B**) sowohl in Lösung als auch im Festkörper erhalten werden können. Als Nächstes interessierten wir uns für  $[\text{M}_2(\text{Dicarben})_2]^{2+}$ -Komplexe ( $\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}$ ), die Doppelbindungen in Substituenten der Carbenliganden enthalten (**C**) und nach einer [2+2]-Cycloaddition zweikernige Komplexe mit einem makrocyclischen Liganden wie in **D** ergeben (Schema 1). Entfernen der Metallionen aus solchen Strukturen könnte zu interessanten neuen Makrocyclen führen.

Als Quelle für die Doppelbindungen zur [2+2]-Cycloaddition wählten wir Dicarbenliganden mit zwei Cumarinsubstituenten wie in **C** (Schema 1). Die Photodimerisierung von Cumarin<sup>[9]</sup> wurde bereits gründlich untersucht, und die Verwendung von Cumarin und seinen Derivaten für die Synthese von Polymeren durch [2+2]-Cycloaddition ist bereits beschrieben worden.<sup>[10]</sup> Basierend auf der reversiblen Photodimerisierung/Photospaltung von Cumarin wurde beispielsweise ein erfolgversprechender Mechanismus für die gezielte Freisetzung von Substraten aus Cumarin-funktionalisierten mesoporösen Silicaten beschrieben.<sup>[11]</sup>

Die Photodimerisierung von Cumarin kann prinzipiell zu *syn*-Kopf-Kopf- (*syn*-HH), *syn*-Kopf-Schwanz- (*syn*-HT), *anti*-Kopf-Kopf- (*anti*-HH) und *anti*-Kopf-Schwanz-Cyclobutanen (*anti*-HT) führen (Schema 2). Erhebliche Bemühungen wurden darauf verwandt, die Stereochemie dieser [2+2]-Photodimerisierung durch Kristall-Engineering oder durch Packungseffekte im Festkörper zu steuern.<sup>[12]</sup> Die stereoselektive Photodimerisierung von Cumarin und seinen Derivaten in Lösung kann durch Einschluss der Substrate in supramolekulare Wirtmoleküle wie Cucurbit[8]uril,<sup>[13]</sup> Pd-Nanokäfige<sup>[14]</sup> und andere Verbindungen<sup>[15]</sup> erreicht werden.

Unseres Wissens wurde Cumarin noch nicht als funktionelle Gruppe in metallosupramolekularen Assoziaten eingesetzt, und photochemische Modifikationen (PCM) von Cumarin-funktionalisierten Verbindungen wurden bisher noch nicht untersucht. Wir interessierten uns für derartige Umsetzungen, insbesondere da die Cumarinsubstituenten in Verbindungen des Typs **C** (Schema 1) bereits für die stereoselektive Bildung von Kopf-Kopf-Isomeren in photochemisch induzierten [2+2]-Cycloadditionen vororientiert sind, was die Zahl möglicher Isomere von vier auf maximal zwei reduziert (Schema 2).

Im Folgenden beschreiben wir die Synthese und Charakterisierung einer Reihe von zweikernigen molekularen

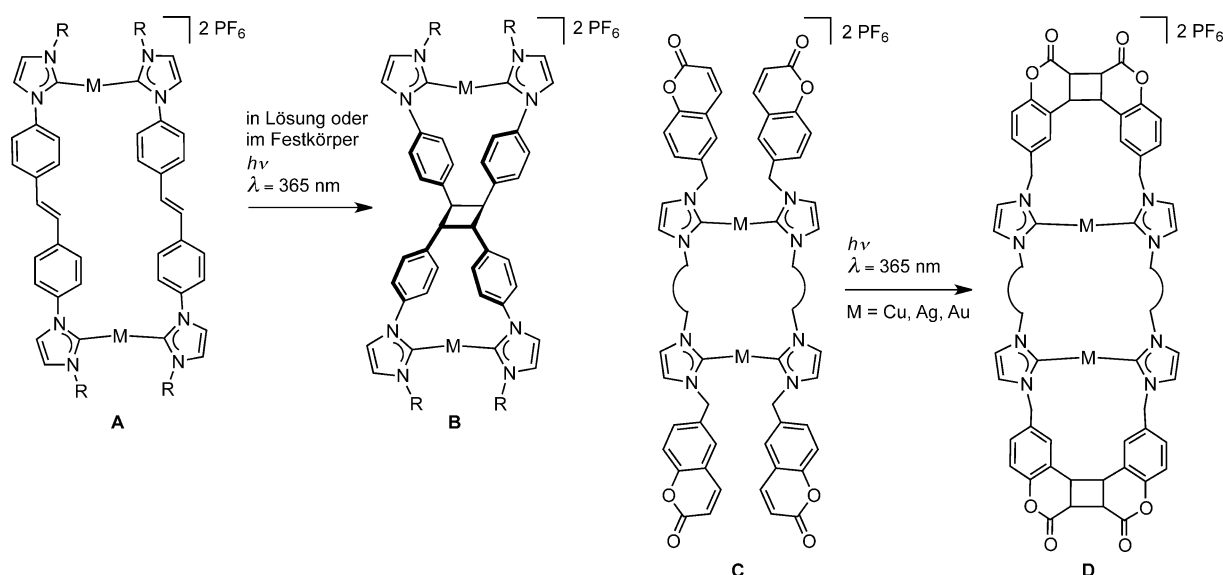
[\*] Prof. Y.-F. Han, Prof. G.-X. Jin  
Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials, Department of Chemistry  
Fudan University  
220 Handan Road, 200433 Shanghai (V.R. China)  
E-Mail: yfhan1980@fudan.edu.cn

Prof. Y.-F. Han, Prof. F. E. Hahn  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
Westfälische Wilhelms-Universität Münster  
Corrensstraße 30, 48149 Münster (Deutschland)  
E-Mail: fehahn@uni-muenster.de

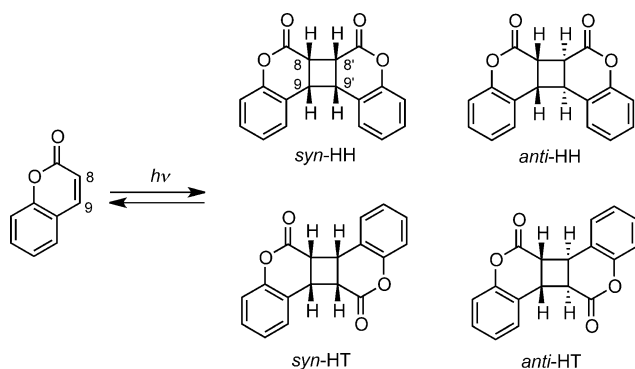
C. G. Daniliuc  
Organische-Chemisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität Münster (Deutschland)

[\*\*] Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 858 und IRTG 2027) für finanzielle Unterstützung. Y.-F.H. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung und dem Shanghai Pujiang Program (14PJ D006) für finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201411006> zu finden.



**Scheme 1.** Photochemisch initiierte [2+2]-Cycloadditionen von innerhalb und außerhalb des Metallacyclus von  $[M_2(\text{Dicarben})_2]^{2+}$ -Kationen liegen den Doppelbindungen.



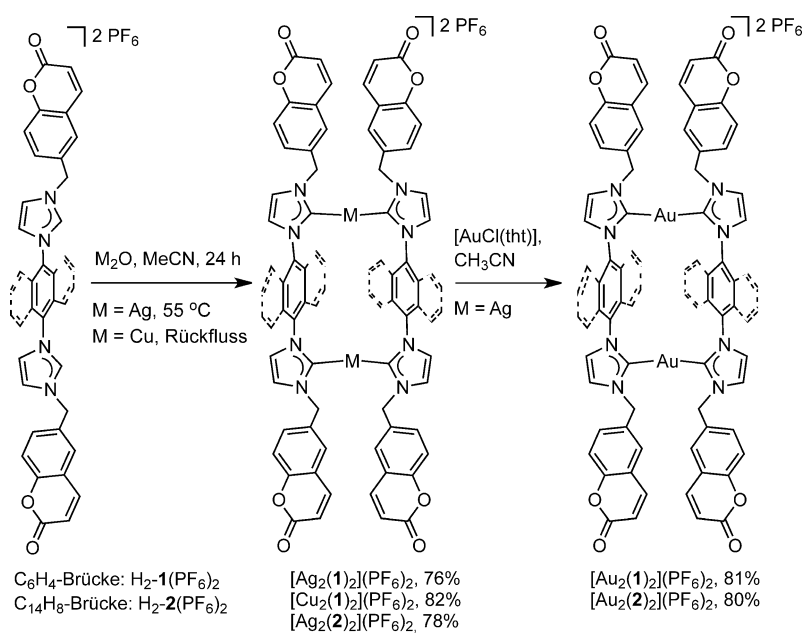
**Scheme 2.** Isomere der Photodimerisierung von Coumarin.

Spektrometrie bestätigt (siehe die Hintergrundinformationen). Analog führte die Reaktion von  $\text{Cu}_2\text{O}$  mit  $\text{H}_2\text{-1}(\text{PF}_6)_2$  in Acetonitril zum Dikupfertetracarben-Metallacyclus  $[\text{Cu}_2(\mathbf{1})_2](\text{PF}_6)_2$ .

Sowohl  $[\text{Ag}_2(\mathbf{1})_2](\text{PF}_6)_2$  als auch  $[\text{Ag}_2(\mathbf{2})_2](\text{PF}_6)_2$  reagierten mit zwei Äquivalenten  $[\text{AuCl}(\text{tht})]$  in Acetonitril in exzellenter Ausbeute von ca. 80 % durch Transmetallierung zu den zweikernigen Goldkomplexen  $[\text{Au}_2(\mathbf{1})_2](\text{PF}_6)_2$  bzw.  $[\text{Au}_2(\mathbf{2})_2](\text{PF}_6)_2$ . Mehrkern-NMR-Spektroskopie ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{19}\text{F}$  und  $^{31}\text{P}$ ) und Massenspektrometrie belegen die Bildung dieser Komplexe. Ein Beleg für die erfolgreiche Transmetallierung ist beispielsweise die geringe Tieffeldverschiebung des  $\text{C}_{\text{NHC}}$ -

Rechtecken des Typs **C** mit  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  oder  $\text{Au}^+$ -Ionen, die Coumarinsubstituenten enthalten (Schema 3). Mit diesen Komplexen wurden photochemisch initiierte [2+2]-Cycloadditionen durchgeführt, die zu neuen Komplexen mit makrocyclischen Tetracarbenliganden führten.

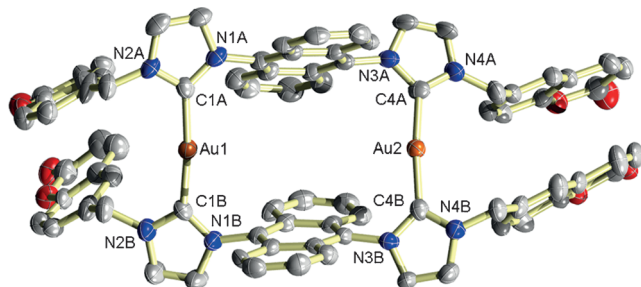
Die Coumarin-substituierten Diazoliumsalsen  $\text{H}_2\text{-1}(\text{PF}_6)_2$  und  $\text{H}_2\text{-2}(\text{PF}_6)_2$  wurden durch Alkylierung von 1,4-Bis(1-imidazolyl)benzol bzw. 9,10-Bis(1-imidazolyl)anthracen mit 6-Brommethylcoumarin gefolgt von Anionenaustausch mit  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  in Methanol synthetisiert (siehe die Hintergrundinformationen). Die nachfolgende Reaktion von äquimolaren Mengen an  $\text{Ag}_2\text{O}$  mit  $\text{H}_2\text{-1}(\text{PF}_6)_2$  oder  $\text{H}_2\text{-2}(\text{PF}_6)_2$  in Acetonitril ergab die zweikernigen Silbertetracarbenkomplexe  $[\text{Ag}_2(\mathbf{1})_2](\text{PF}_6)_2$  bzw.  $[\text{Ag}_2(\mathbf{2})_2](\text{PF}_6)_2$  in guten Ausbeuten (Schema 3). Die Bildung der molekularen Rechtecke wurde durch  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie, die in allen Fällen das  $\text{C}_{\text{NHC}}$ -Signal lieferte, sowie durch HRMS-



**Scheme 3.** Synthese und Transmetallierung von Dicarben-basierten molekularen Rechtecken. tht = Tetrahydrothiophen.

Signals beim Übergang von den Silber(I)- zu den Gold(I)-Komplexen. Im HRMS-Spektrum traten intensive Peaks für die zweikernigen Gold(I)-Kationen  $[\text{Au}_2(\mathbf{1})_2]^{2+}$  und  $[\text{Au}_2(\mathbf{2})_2]^{2+}$  mit der korrekten Isotopenverteilung auf.

Eine Röntgenstrukturanalyse an Kristallen von  $[\text{Au}_2(\mathbf{2})_2](\text{PF}_6)_2$  bestätigte die Bildung des zweikernigen Komplexes mit vier Cumarinsubstituenten (Abbildung 1). Sämtliche metrischen Parameter im  $[\text{Au}_2(\mathbf{2})_2]^{2+}$ -Kation ( $\text{Au}-\text{C}_{\text{NHC}}$



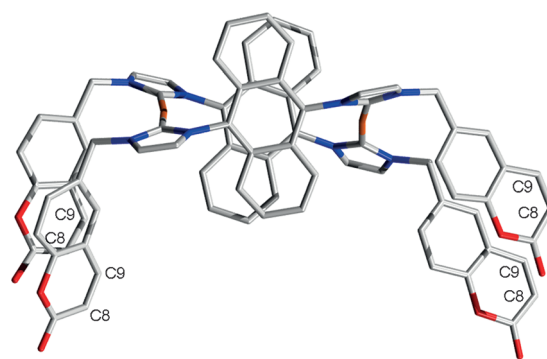
**Abbildung 1.** Molekülstruktur des Dikations  $[\text{Au}_2(\mathbf{2})_2]^{2+}$  in Kristallen von  $[\text{Au}_2(\mathbf{2})_2](\text{PF}_6)_2$  (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel (deg): Au1-C1A 2.017(9), Au1-C1B 2.007(9), Au2-C4A 2.004(9), Au2-C4B 2.021(9); C1A-Au1-C1B 173.9(4), C4A-Au2-C4B 172.8(4).

2.004(9)–2.021(9) Å,  $\text{C}_{\text{NHC}}-\text{Au}-\text{C}_{\text{NHC}}$  172.8(4) und 173.9(4)° passen zu denen ähnlicher  $[\text{Au}_2\{\text{(bis)NHC}\}_2]^{2+}$ -Kationen<sup>[7,8,16]</sup> und verwandter linear koordinierter  $\{\text{Au}(\text{NHC})_2\}$ -Komplexe.<sup>[7]</sup>

Wie bereits beobachtet, beeinflusst das N3,N3'-Substitutionsmuster der Dicarbenliganden die Geometrie zweikerniger  $[\text{M}_2\{\text{(bis)NHC}\}_2]^{2+}$ -Komplexe.<sup>[8]</sup> Interaktionen zwischen den Cumarinsubstituenten in  $[\text{Au}_2(\mathbf{2})_2]^{2+}$  führen zu einer geringfügigen Rotation einer  $\{\text{Au}(\text{NHC})_2\}$ -Einheit relativ zur zweiten. Die sich gegenüberliegenden Cumarineinheiten sind nicht exakt koplanar ausgerichtet. Sie interagieren aber über  $\pi$ -Stapelwechselwirkungen mit Abständen zwischen den Mittelpunkten der C8=C9-Bindungen von ungefähr 4.2 Å (Abbildung 2). Diese Ausrichtung der Cumarineinheiten sollte die ausschließliche Bildung des *syn*-Kopf-Kopf-[2+2]-Cycloaddukts nach der photochemischen Anregung begünstigen.

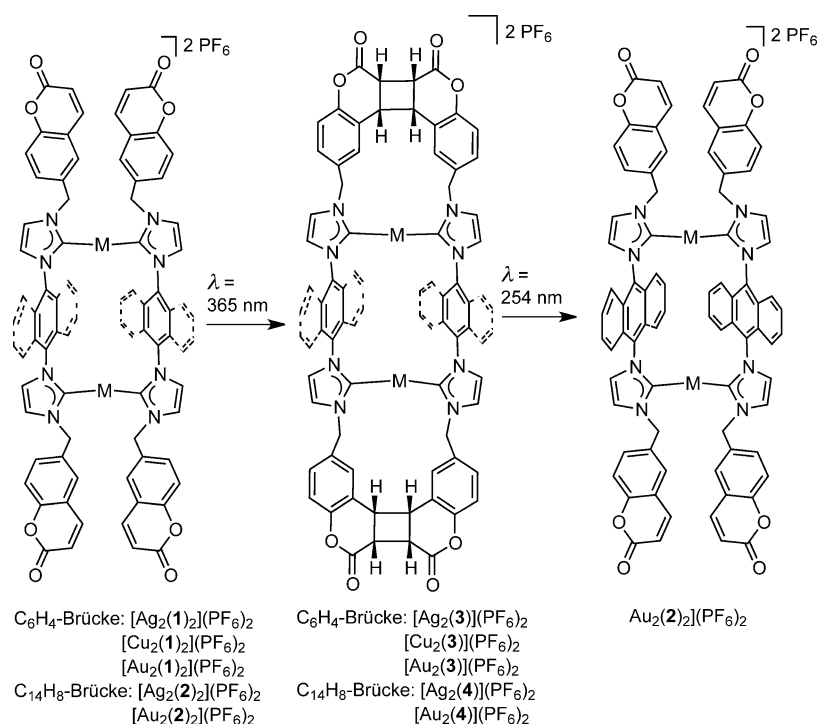
Bestrahlung der zweikernigen Komplexe  $[\text{M}_2(\mathbf{1})_2](\text{PF}_6)_2$  (M = Ag, Cu, Au) und  $[\text{M}_2(\mathbf{2})_2](\text{PF}_6)_2$  (M = Ag, Au) mit einer Quecksilberlampe ( $\lambda = 365$  nm, Raumtemperatur) in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  oder  $\text{CD}_3\text{CN}$  führte ausschließlich zu den *syn*-Kopf-Kopf-Cycloaddukten  $[\text{M}_2(\mathbf{3})](\text{PF}_6)_2$  bzw.  $[\text{M}_2(\mathbf{4})](\text{PF}_6)_2$  (Schema 4, experimentelle Details finden sich in den Hintergrundinformationen). Bestrahlungszeiten zwischen 16 h und 36 h sind nötig, um die Ausbeute an [2+2]-Cycloaddukt zu maximieren.

Die Bildung der zweikernigen Komplexe mit den makrocyclischen Tetracarbenliganden

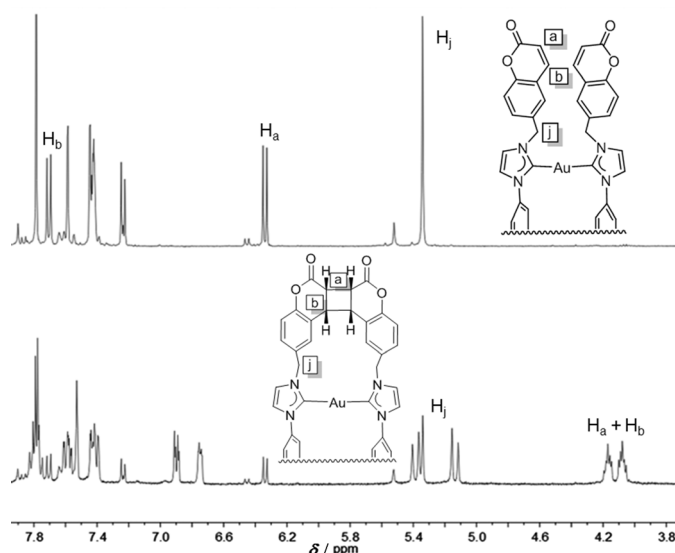


**Abbildung 2.** Anordnung der Cumarinringe in der Molekülstruktur des Dikations  $[\text{Au}_2(\mathbf{2})_2]^{2+}$ .

den **3** oder **4** wurde für alle in Schema 4 gezeigten Verbindungen eindeutig durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie belegt. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Au}_2(\mathbf{1})_2](\text{PF}_6)_2$  (Abbildung 3, oben) zeigt beispielsweise die charakteristischen Dubletts für die Protonen  $\text{H}_a$  und  $\text{H}_b$  bei  $\delta = 6.31$  bzw. 7.70 ppm. Während der Bestrahlung ( $\lambda = 365$  nm) verringert sich die Intensität dieser Dubletts, und nach 18 h werden zwei neue Multipletts bei  $\delta = 4.04$  und 4.15 ppm beobachtet, die charakteristisch für den Komplex  $[\text{Au}_2(\mathbf{3})](\text{PF}_6)_2$  mit *syn*-HH-Cyclobutanringen sind (Abbildung 3, unten). Weiterhin werden die Protonen der Methylenbrücke, die den Cumarinring mit dem NHC verbindet (z. B. in  $[\text{Au}_2(\mathbf{1})_2](\text{PF}_6)_2$ ,  $\text{H}_i$ ,  $\delta = 5.34$  ppm), nach der Bestrahlung und der [2+2]-Cycloaddition (Bildung von  $[\text{Au}_2(\mathbf{3})](\text{PF}_6)_2$ ) diastereotop und erscheinen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum als zwei Dubletts bei  $\delta = 5.12$  und 5.34 ppm. Ähnliche Beobachtungen wurden für sämtliche in Schema 4 ge-



**Schema 4.** Doppelte [2+2]-Cycloaddition in zweikernigen Komplexen.



**Abbildung 3.**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $[\text{Au}_2(\mathbf{1})_2](\text{PF}_6)_2$  und dem [2+2]-Cycloaddukt  $[\text{Au}_2(\mathbf{3})](\text{PF}_6)_2$  (beide in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ).

zeigten Komplexe gemacht (siehe die Hintergrundinformationen).

Die *syn*-HH-Anordnung in den Photodimerisierungsprodukten wurde durch Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der  $\text{H}_a$ - und  $\text{H}_b$ -Protonen mit denen bekannter 6-Alkylcumarine vor und nach der Photodimerisierung bestimmt.<sup>[17]</sup> Der Umsatz in der [2+2]-Cycloaddition wurde durch Vergleich der Signalintensitäten von  $\text{H}_a$  im Ausgangsmaterial ( $\delta \approx 6.4$  ppm) mit denen der Cyclobutanprotonen  $\text{H}_a$  und  $\text{H}_b$  ( $\delta \approx 4.1$ – $4.2$  ppm) abgeschätzt. Eine Verlängerung der Bestrahlungszeit hatte keine Auswirkung auf die Stereochemie der Reaktionsprodukte, erhöhte aber den Umsatz bis auf 100 % (für  $[\text{Au}_2(\mathbf{4})](\text{PF}_6)_2$ ). Allerdings wurde bei einer Bestrahlungszeit ab 12 h, insbesondere bei den lichtempfindlichen Silberkomplexen, Zersetzung beobachtet, was die maximal erreichbare Ausbeute einschränkte (siehe die Hintergrundinformationen). Die Komplexe  $[\text{Ag}_2(\mathbf{4})](\text{PF}_6)_2$  und  $[\text{Au}_2(\mathbf{4})](\text{PF}_6)_2$  wurde isoliert. Die Photodimerisierung kann intra- wie intermolekular verlaufen. MALDI-TOF-Experimente mit den isolierten Komplexen lieferten allerdings keine Hinweise auf eine intermolekulare Photodimerisierung. Photodimerisierung unter Beteiligung der Anthraceneinheiten wurde ebenfalls nicht beobachtet.

Es ist bekannt, dass Cyclobutanderivate, die durch [2+2]-Cycloaddition von Cumarinen erhalten wurden, bei Bestrahlung mit geeignetem UV-Licht wieder gespalten werden.<sup>[10]</sup> Die Bestrahlung von  $[\text{Au}_2(\mathbf{4})](\text{PF}_6)_2$  in Acetonitril mit Licht von  $\lambda = 254$  nm (bei Raumtemperatur) führte zu einer neuen Absorption bei  $\lambda = 322$  nm im UV/Vis-Spektrum. Diese Beobachtung ist konsistent mit dem Vorliegen freier Cumaringruppen und damit mit der photoinduzierten Spaltung der Cyclobutane und der Rückbildung des ursprünglichen Olefinkomplexes  $[\text{Au}_2(\mathbf{2})_2](\text{PF}_6)_2$  (siehe die Hintergrundinformationen).

Wir beschrieben hier die Bildung einer Reihe von Metallacyclen ( $\text{M} = \text{Ag}^I$ ,  $\text{Cu}^I$ ,  $\text{Au}^I$ ), die sich von Dicarbenliganden mit Cumarinsubstituenten ableiten. In den zweikernigen

Metallacyclen finden sich die Cumarinsubstituenten der Dicarbenliganden jeweils paarweise in räumlicher Nähe und reagieren bei Bestrahlung stereoselektiv und mit hoher Ausbeute zu *syn*-HH-Cyclobutanen. Als Ergebnis der doppelten [2+2]-Cycloaddition wurden neue Tetracarbenmakrocyclen erhalten, die an zwei  $\text{M}^I$ -Zentren koordiniert sind. In Anbetracht der allgemein problemlosen Freisetzung von Imidazoliumsalzen aus Silber-NHC-Komplexen<sup>[8]</sup> scheint die Synthese einer Reihe von makrocyclischen Imidazolium-haltigen Cyclophanen durch Freisetzung der Tetracarbene **3** und **4** aus ihren Silberkomplexen möglich. Derartige Cyclophane haben kürzlich Interesse als Chemosensoren für die Detektion von RNA in lebenden Zellen gefunden,<sup>[18]</sup> und Untersuchungen zu diesem Themenbereich werden gegenwärtig von uns durchgeführt.

**Stichwörter:** Carbene · Cumarin · Photochemische Aktivierung · Photodimerisierungen · Supramolekulare Chemie

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4958–4962  
*Angew. Chem.* **2015**, *127*, 5042–5046

- [1] Übersichten zur Modifizierung von MOFs: a) K. Biradha, R. Santra, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 950–967; b) S. M. Cohen, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 970–1000; c) M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, S. Kobatake, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12174–12277.
- [2] Übersichten zur metallgesteuerten Reaktivität im Festkörper: a) I. G. Georgiev, L. R. MacGillivray, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1239–1248; b) L. R. MacGillivray, G. S. Papaefstathiou, T. Friščić, T. D. Hamilton, D.-K. Bucăr, Q. Chu, D. B. Varshney, I. G. Georgiev, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 280–291; c) M. Nagarathinam, A. M. P. Peedikakkal, J. J. Vittal, *Chem. Commun.* **2008**, 5277–5288.
- [3] Beispiele für lichtinduzierte Modifikationen: a) S. Chen, L.-J. Chen, H.-B. Yang, H. Tian, W. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13596–13599; b) Y.-F. Han, G.-X. Jin, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 3571–3579.
- [4] a) M. Pattabiraman, A. Natarajan, L. S. Kaanumalle, V. Ramamurthy, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 529–532; b) Y. Nishioka, T. Yamaguchi, M. Yoshizawa, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7000–7001; c) M. V. S. N. Maddipatla, L. S. Kaanumalle, A. Natarajan, M. Pattabiraman, V. Ramamurthy, *Langmuir* **2007**, *23*, 7545–7554.
- [5] a) T. Caronna, R. Liantonio, T. A. Logothetis, P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4500–4501; b) L. R. MacGillivray, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 3311–3317.
- [6] a) Q. Chu, D. C. Swenson, L. R. MacGillivray, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3569–3572; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3635–3638; b) J. F. Eubank, V. C. Kravtsov, M. Eddaoudi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5820–5821; c) Y.-F. Han, Y.-J. Lin, W.-G. Jia, G.-L. Wang, G.-X. Jin, *Chem. Commun.* **2008**, 1807–1809; d) R. Santra, K. Biradha, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 3315–3320; e) W.-Z. Zhang, Y.-F. Han, Y.-J. Lin, G.-X. Jin, *Organometallics* **2010**, *29*, 2842–2849; f) D. Liu, Z.-G. Ren, H.-X. Li, J.-P. Lang, N.-Y. Li, B. F. Abrahams, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4767–4770; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4877–4880; g) M. H. Mir, L. L. Koh, G. K. Tan, J. J. Vittal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 390–393; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 400–403; h) W.-B. Yu, Y.-F. Han, Y.-J. Lin, G.-X. Jin, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 1863–1871; i) G. K. Kole, G. K. Tan, J. J. Vittal, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 326–332; j) Z.-Z. Lu, C.-C. Lee, M. Velayudham, L.-W. Lee, J.-Y. Wu, T.-S. Kuo, K.-L. Lu, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15714–15721.



- [7] a) F. E. Hahn, C. Radloff, T. Pape, A. Hepp, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10900–10904; b) F. E. Hahn, C. Radloff, T. Pape, A. Hepp, *Organometallics* **2008**, *27*, 6408–6410; c) C. Radloff, F. E. Hahn, T. Pape, R. Fröhlich, *Dalton Trans.* **2009**, 7215–7222; d) C. Radloff, J. J. Weigand, F. E. Hahn, *Dalton Trans.* **2009**, 9392–9394; e) A. Rit, T. Pape, F. E. Hahn, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4572–4573; f) A. Rit, T. Pape, A. Hepp, F. E. Hahn, *Organometallics* **2011**, *30*, 334–347; g) A. Rit, T. Pape, F. E. Hahn, *Organometallics* **2011**, *30*, 6393–6401; h) F. M. Conrady, R. Fröhlich, C. Schulte to Brinke, T. Pape, F. E. Hahn, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11496–11499; i) M. Schmidtendorf, T. Pape, F. E. Hahn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2195–2198; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2238–2241; aktuelle Übersichten über die Koordinationschemie von NHCs einschließlich poly-NHC-Liganden: j) M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8810–8849; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8992–9032; k) L. Mercs, M. Albrecht, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1903–1912; l) M. Poyatos, J. A. Mata, E. Peris, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3677–3707; m) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122–3172; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166–3216; n) D. Canseco-Gonzalez, A. Petronilho, H. Mueller-Bunz, K. Ohmatsu, T. Ooi, M. Albrecht, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13193–13203.
- [8] Y.-F. Han, G.-X. Jin, F. E. Hahn, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9263–9266.
- [9] G. Ciamician, P. Silber, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1902**, *35*, 4128–4131.
- [10] a) S. R. Trenor, A. R. Shultz, B. J. Love, T. E. Long, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3059–3077; b) L. Zhao, D. A. Loy, K. J. Shea, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14250–14251; c) J. Motoyanagi, T. Fukushima, N. Ishii, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4220–4221.
- [11] a) M. Fujiwara, K. Shiokawa, N. Kawasaki, Y. Tanaka, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 371–376; b) N. K. Mal, M. Fujiwara, Y. Tanaka, *Nature* **2003**, *421*, 350–353.
- [12] a) S. Dawn, M. B. Dewal, D. Sobransingh, M. C. Paderes, A. C. Wibowo, M. D. Smith, J. A. Krause, P. J. Pellechia, L. S. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7025–7032; b) J. N. Moorthy, K. Venkatesanan, R. G. Weiss, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3292–3297; c) K. Tanaka, F. Toda, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1992**, 943–944.
- [13] B. C. Pemberton, N. Barooah, D. K. Srivatsava, J. Sivaguru, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 225–227.
- [14] S. Karthikeyan, V. Ramamurthy, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6409–6413.
- [15] K. Tanaka, T. Fujiwara, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1501–1503.
- [16] a) J. Cure, R. Poteau, I. C. Gerber, H. Gornitzka, C. Hemmert, *Organometallics* **2012**, *31*, 619–626; b) M. Baron, C. Tubaro, A. Biffis, M. Basato, C. Graiff, A. Poater, L. Cavallo, N. Armaroli, G. Accorsi, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 1778–1784; c) C. Tubaro, M. Baron, M. Costante, M. Basato, A. Biffis, A. Gennaro, A. A. Isse, C. Graiff, G. Accorsi, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 10952–10963.
- [17] X. Yu, D. Scheller, O. Rademacher, T. Wolff, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 7386–7399.
- [18] B. Shirinfar, N. Ahmed, Y. S. Park, G.-S. Cho, S. Youn, J.-K. Han, H. G. Nam, K. S. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 90–93.

Eingegangen am 13. November 2014,  
veränderte Fassung am 8. Januar 2015  
Online veröffentlicht am 25. Februar 2015