



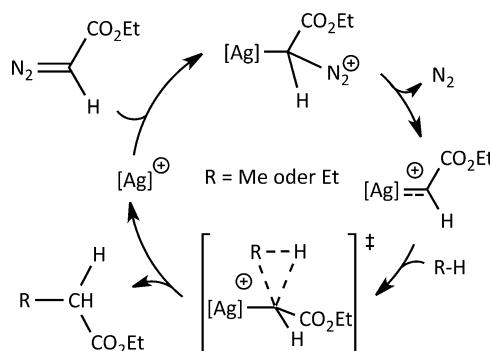
# Kupfer- und Silber-Carbenkomplexe ohne Heteroatom-Stabilisierung: Struktur, Spektroskopie und relativistische Effekte\*\*

Matthias W. Hussong, Wilhelm T. Hoffmeister, Frank Rominger und Bernd F. Straub\*

**Abstract:** Salze eines Kupfercarben- und eines Silbercarben-Komplexes wurden aus Dimesityldiazomethan hergestellt, ermöglicht durch die sterische Abschirmung des N-heterocyclischen Steuerliganden  $\text{IPr}^{**}$ . Der minzgrüne Komplex  $[\text{IPr}^{**}\text{Ag}=\text{CMes}_2]^+[\text{NTf}_2]^-$  ist der erste isolierte Silbercarben-Komplex ohne Heteroatom-Donorsubstituenten. Seine durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erhaltene Festkörperstruktur erbringt den Nachweis für einen vorherrschenden Carbenoid-Charakter und stützt die Annahme solch reaktiver Spezies als Intermediate in Silber-katalysierten CH-Aktivierungsreaktionen. Die spektroskopischen Eigenschaften des grünlich-currygelben Kupfercarben-Komplexes  $[\text{IPr}^{**}\text{Cu}=\text{CMes}_2]^+[\text{NTf}_2]^-$  liegen zwischen denen des isostrukturellen Silberkomplexes und denen des schon beschriebenen smaragdgrünen Goldcarben-Komplexes. Ein Vergleich der Elemente der Kupfertriade weist darauf hin, dass relativistische Effekte für die starke  $\sigma$ -Bindung und die signifikante  $\pi$ -Rückbindung in der Goldcarben-Einheit verantwortlich sind.

Die Münzmetalle Kupfer, Silber und Gold haben die Geschichte, Mythologie und Religionen der Menschheit seit Jahrtausenden beeinflusst.<sup>[1]</sup> Die Elemente der 11. Gruppe und ihre Legierungen sind aufgrund ihrer einzigartigen physikalischen und chemischen Eigenschaften von enormer technologischer und monetärer Bedeutung.<sup>[2]</sup> Wie in keiner anderen Gruppe des Periodensystems spielen relativistische Effekte eine entscheidende Rolle in der Chemie der Elemente der Kupfertriade.<sup>[3]</sup> Die Geschwindigkeit der Elektronen dicht am Gold-Atomkern nähert sich der Lichtgeschwindigkeit, wodurch sich die Masse der Elektronen erhöht und zu kompakteren s-Orbitalen mit niedrigerer Energie führt.<sup>[4]</sup> In der Konsequenz sind die d-Orbitale eines Goldatoms diffuser und höherenergetisch als im hypothetischen nicht-relativistischen Fall. Die buchstäblich goldgelbe Farbe von Goldmetall ist eine Folge der Absorption von violettem und blauem Licht, die durch den relativistisch verkleinerten Energieabstand zwischen dem 5d-Band und dem Fermi-

Niveau mit 6s-Orbitalcharakter verursacht wird.<sup>[5]</sup> Der Vergleich von Verbindungen des Kupfers, des Silbers und des Golds illustriert die Auswirkungen relativistischer Effekte.<sup>[6]</sup> Isostrukturelle einkernige Hexinkomplexe von Kupfer(I), Silber(I) und Gold(I) sind von Dias und Kroll schon hergestellt und strukturell charakterisiert worden.<sup>[7]</sup> Carbenkomplexe zeigen größere strukturelle und spektroskopische Unterschiede als Alkinkomplexe, da Carbenliganden ohne Stabilisierung durch Heteroatom-haltige Donorsubstituenten stärker mit Metallfragmenten wechselwirken. Einige Silberkomplexe katalysieren die Eliminierung von Distickstoff aus Diazoalkanen.<sup>[8]</sup> Silbercarben-Komplexe werden als hochreaktive Intermediate in organisch-synthetischen Katalysen vorgeschlagen, waren aber bisher schwer zu fassen. Der angenommene Mechanismus der Silber(I)-katalysierten Alkanfunktionalisierung durch Ethyldiazoacetat beinhaltet einen hochgradig elektrophilen Silbercarben-Komplex, der den Carbentransfer vermittelt (Schema 1).<sup>[9]</sup> Solche Inter-



**Schema 1.** Silbercarben-Komplex als vorgeschlagenes Intermediat in der Silber(I)-katalysierten Carbeninsertion in die CH-Bindung eines Alkans.<sup>[8a,9]</sup>

mediate werden ebenfalls für die Carben-Insertion in Arene zu Cycloheptatrienen vorgeschlagen.<sup>[10]</sup> Experimentelle und theoretische Studien implizieren einen Silbercarben-Komplex als aktive Spezies in Silber(I)-katalysierten [3+2]-Cycloadditionen einiger Nitrile und Diazoacetat zu disubstituierten Oxazolen.<sup>[11]</sup> Nach unserem besten Wissen wurden bisher nur Silbercarben-Komplexe mit starken Donorsubstituenten in der kondensierten Phase charakterisiert.<sup>[12]</sup> Übereinstimmend damit haben Pérez, Maseras und Mitarbeiter kürzlich festgestellt, dass solche „hochreaktiven Metallcarben-Intermediate ... schwer experimentell zu beobachten sind.“ (Übersetzung aus Ref. [13]).

Wir streben also die Synthese von Kupfercarben- und Silbercarben-Komplexen an, die isostrukturell zu dem vor

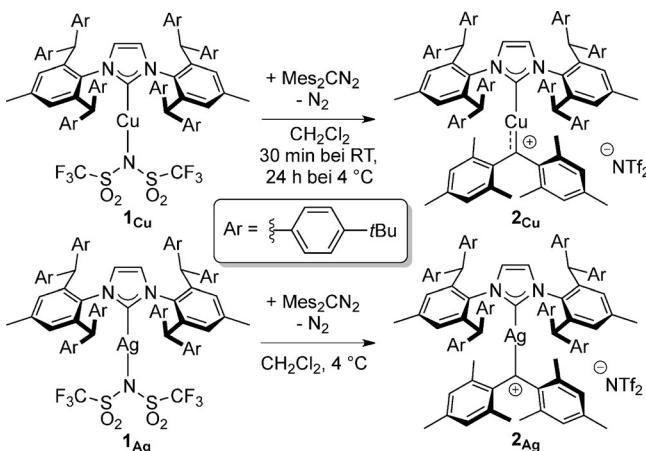
[\*] M. Sc. M. W. Hussong, Dipl.-Chem. W. T. Hoffmeister, Dr. F. Rominger,<sup>[†]</sup> Prof. Dr. B. F. Straub  
Organisch-Chemisches Institut, Universität Heidelberg  
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)  
E-Mail: Straub@oci.uni-heidelberg.de  
Homepage: <http://www.uni-heidelberg.de/fakultaeten/chemgeo/oci/akstraub>

[†] Röntgenstrukturanalysen

[\*\*] Wir danken der Universität Heidelberg und der DFG für finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201504117> zu finden.

kurzem beschriebenen ersten Goldcarben ohne Heteroatom-haltige Donorsubstituenten sind.<sup>[14]</sup> Wir stellen hier die Charakterisierung solcher labiler Spezies vor, um das mechanistische Verständnis von homogenen Münzmetall-katalysierten Reaktionen zu erweitern, um bei der Entwirrung der „Carben versus Carbenoid“-Kontroverse zu helfen,<sup>[14,15]</sup> und um Daten für die Quantifizierung von relativistischen Effekten bereitzustellen. Das sterisch anspruchsvolle N-heterocyclische Carben IPr<sup>\*\*</sup> eignet sich hervorragend als Steuerligand, da es effizient reaktive Metallfragmente abschirmt.<sup>[16]</sup> Die Kupfer- und Silber-Bistriflimidkomplexe **1**<sub>Cu</sub> und **1**<sub>Ag</sub> sind im Festkörper isostrukturell zu IPr<sup>\*\*</sup>AuNTf<sub>2</sub> (**1**<sub>Au</sub>)<sup>[14,16a]</sup> und reagieren analog mit Dimesityldiazomethan zu Distickstoff und den Carbenkomplexen **2**<sub>Cu</sub> und **2**<sub>Ag</sub>. Die Reaktion des roten Dimesityldiazomethans<sup>[17]</sup> mit dem farblosen, lufotempfindlichen IPr<sup>\*\*</sup>CuNTf<sub>2</sub> (**1**<sub>Cu</sub>) in Dichlormethan führt zur Bildung des grünlich-currygelben, diamagnetischen, thermolabilen und wasserempfindlichen Kupfercarben-Komplexes **2**<sub>Cu</sub> (Schema 2, erste Reaktion). Die analoge Reaktion von

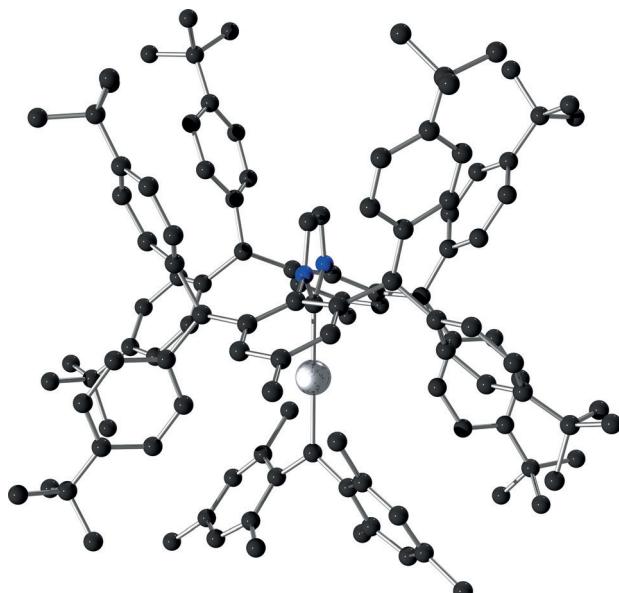


**Schema 2.** Herstellung der Kupfercarben- und Silbercarben-Komplexe **2**<sub>Cu</sub> und **2**<sub>Ag</sub> ohne Heteroatom-Stabilisierung.

Mes<sub>2</sub>CN<sub>2</sub> mit farblosem IPr<sup>\*\*</sup>AgNTf<sub>2</sub> (**1**<sub>Ag</sub>) in Dichlormethan ergibt einen minzgrünen, diamagnetischen, lichtempfindlichen, wasserempfindlichen und noch thermolabileren Silbercarben-Komplex **2**<sub>Ag</sub> (Schema 2, zweite Reaktion). Im Gegensatz zu der bemerkenswerten Stabilität des unlängst beschriebenen Goldcarbens **2**<sub>Au</sub> zersetzen sich die Kupfer- und Silberanaloga schnell unter den Bedingungen einer Säulenchromatographie. Aufgrund konkurrierender Zerstreuungsprozesse waren wir nicht in der Lage, Reaktionsbedingungen mit einer sauberen und vollständigen Umsetzung des Diazoalkansubstrates und den Bistriflimid-Komplexen **1**<sub>Cu</sub> und **1**<sub>Ag</sub> zu finden. Die instabilen Carbenkomplexe erzeugen Verbindungen, die die Diazoalkan-Substrate zersetzen. Trotz dieser Hindernisse ergaben optimierte Reaktionsprotokolle hohe Konzentrationen der Carbenkomplexe **2**<sub>Cu</sub> und **2**<sub>Ag</sub>, die durch HR-ESI+-Massenspektrometrie, UV/Vis-Spektroskopie und NMR-Spektroskopie charakterisiert wurden.

Die extreme kinetische Reaktivität und thermodynamische Labilität von Silbercarben-Komplexen wurde aus dem Nicht-Entstehen eines Silbermethoxymethyliden-Komplexes

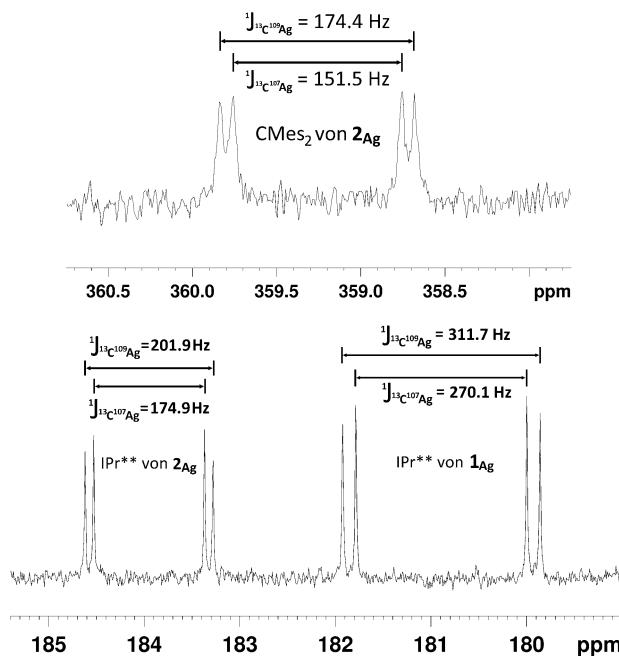
in der kollisionsinduzierten Dissoziation (CID) von *cis*-1,2-Dimethoxycyclopropan mit [IMesAg]<sup>+</sup> in der Gasphase durch Batiste und Chen abgeleitet.<sup>[18]</sup> Kupfer- und Goldkationen ergaben die analogen elektronisch stabilisierten Methoxymethyliden-Komplexe in der Gasphase. Dies untermauerte den quantenchemisch abgeleiteten Trend Ag < Cu < Au für die Stabilität der Carbenkomplexe der Kupfertriaide.<sup>[18]</sup> Jedweder Versuch einer Kristallisation des thermolabilen Silbercarben-Komplexes **2**<sub>Ag</sub> erscheint somit als ein verwegenes Unterfangen. Das Lösungsmittel Dichlormethan wurde im Vakuum aus der kalten Reaktionsmischung von **1**<sub>Ag</sub> und **2**<sub>Ag</sub> entfernt, der Rückstand in Toluol gelöst und Hexamethyldisiloxan zugegeben, um eine übersättigte Lösung zu schaffen. Wir erhielten einen Einkristall des Carbensalzes **2**<sub>Ag</sub>, welcher für eine Röntgenstrukturanalyse ausreichte (Abbildung 1).



**Abbildung 1.** Vereinfachtes Kugel-Stab-Modell des kationischen Silbercarben-Komplexes im Salz **2**<sub>Ag</sub> im Festkörper.<sup>[19]</sup> Bistriflimid-Gegenion, Wasserstoffatome und zwei Toluol-Lösungsmittelmoleküle sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt (CCDC 1050688). Bindungslängen [pm]: Ag-C(IPr<sup>\*\*</sup>) 199(3), Ag-CMes<sub>2</sub> 205(2). Bindungswinkel [°]: C-Ag-C 177.7(8), N-C-Ag 131.9(15) und 131.6(15), N-C-N 97(2), C(Mes)-C-C(Mes) 113(2). Winkelsumme [Ag]CMes<sub>2</sub> 359.8°.

Wie in der Festkörperstruktur des Goldanalogs **2**<sub>Au</sub><sup>[14]</sup> sind die Mesitylsubstituenten in **2**<sub>Ag</sub> aus der Silbercarben-Ebene herausgedreht, was die mesomere Stabilisierung des Carbens durch die aromatischen π-Systeme verringert. Die Ag-C-(IPr<sup>\*\*</sup>)-Bindung ist um etwa 6 pm kürzer als die Ag-CMes<sub>2</sub>-Bindung. In scharfem Gegensatz dazu steht der zuvor charakterisierte isostrukturelle Goldcarben-Komplex **2**<sub>Au</sub>, bei dem die Au-CMes<sub>2</sub>-Bindung etwas kürzer ist als die Au-C-(IPr<sup>\*\*</sup>)-Bindung [ $\Delta d_{\text{CAu}} = 1.6 \text{ pm}$ ]. Dies gibt die marginale Rückbindung des Silbers an die Dimesitylcarben-Einheit wieder, während sich Gold durch einen signifikanten [Au]=CMes<sub>2</sub>-Doppelbindungscharakter auszeichnet. Die Regel von Bent trifft für die Carbenkomplexe **2** aller drei

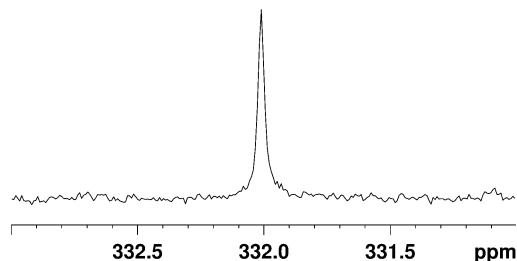
Metalle M = Cu, Ag und Au zu.<sup>[20]</sup> Die elektronegativeren Stickstoffatome im IPr\*\*-Steuerliganden und die größeren M-C-N-Bindungswinkel führen zu einem höheren 2s-Orbitalanteil in der M-C(IPr\*\*)–σ-Bindung als in der M-CMes<sub>2</sub>–σ-Bindung. Wir haben diese Hybridisierungseffekte schon für das Goldcarben **2<sub>Au</sub>** postuliert.<sup>[14]</sup> Die Komplexe **1<sub>Ag</sub>** und **2<sub>Ag</sub>** zeigen ein charakteristisches <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Muster der Carbensignale, das von der Kopplung von Kohlenstoff-13 mit den Silberisotopen <sup>107</sup>Ag und <sup>109</sup>Ag herrührt (Abbildung 2). Diese



**Abbildung 2.** Ausschnitte eines <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrums (150.93 MHz, 283 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): Dimesitylcarben-Ligandenignal des Komplexes **2<sub>Ag</sub>** mit <sup>1</sup>J<sub>CAg</sub>-Kopplung beider Silberisotope <sup>109</sup>Ag und <sup>107</sup>Ag (oberes Spektrum) und IPr\*\*-Carbensignale von **2<sub>Ag</sub>** (zwei Dubletts im unteren Spektrum, linke Seite) und des verbliebenen Vorläufers **1<sub>Ag</sub>** (zwei Dubletts im unteren Spektrum, rechte Seite).

Kopplung verleiht unserer Argumentation für die analogen Wechselwirkungen des IPr\*\*-Steuerliganden mit dem Silber(I)-Ion und des Silberions mit dem Dimesitylcarben-Fragment mehr Gewicht. Die Hybridisierung der Carbene, also das 2s/2p-Verhältnis, und der 5s-Anteil in der Ag-C-Bindung korrelieren mit den Werten der zugehörigen <sup>1</sup>J<sub>CAg</sub>-Kopplungskonstanten. Aufgrund des schwach koordinierenden Bistriflimid-Liganden widmet das Silberion im Vorläuferkomplex **1<sub>Ag</sub>** der IPr\*\*-Ag-Bindung mehr 5s-Charakter als das Silberion im Carbenkomplex **2<sub>Ag</sub>**. Dies erklärt die Zunahme der <sup>1</sup>J<sub>CAg</sub>-Kopplungskonstanten in der Reihenfolge Mes<sub>2</sub>C-Ag (**2<sub>Ag</sub>**) < IPr\*\*-Ag (**2<sub>Ag</sub>**) ≪ IPr\*\*-Ag (**1<sub>Ag</sub>**).

Das <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von **2<sub>Ag</sub>** spiegelt den extremen elektronischen Unterschied des N-heterocyclischen Carbenliganden vom Iminio-Ylid-Typ ( $\delta = 184.0$  ppm) und dem Dimesitylcarben wider ( $\delta = 359.3$  ppm, Abbildung 2). Der Kohlenstoffkern des letzteren ist sogar stärker abgeschirmt als der des isostrukturellen Goldcarbens **2<sub>Au</sub>** ( $\delta = 321.3$  ppm).<sup>[14]</sup>



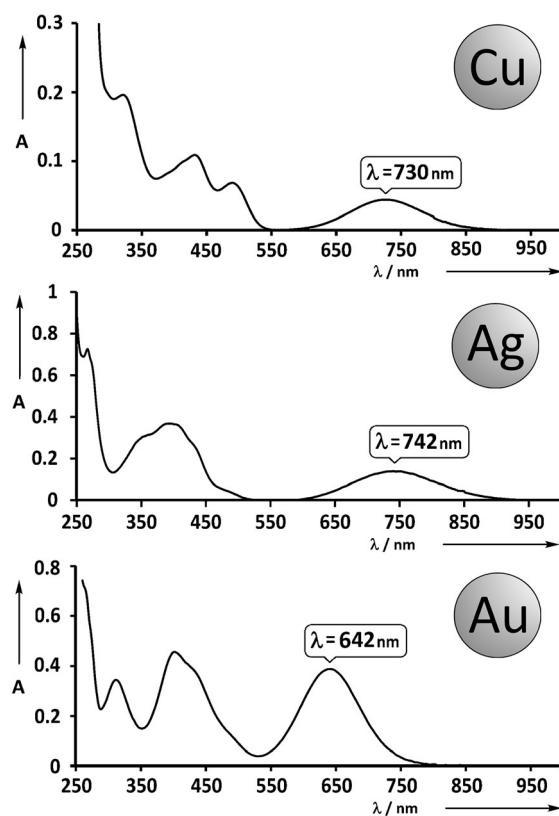
**Abbildung 3.** Ausschnitt des <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrums (150.93 MHz, 295 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) mit dem Dimesitylcarben-Signal des Kupfersalzes **2<sub>Cu</sub>**.

Das Carbenignal des Kupferkomplexes **2<sub>Cu</sub>** bei  $\delta = 332$  ppm liegt zwischen denen der isostrukturellen Silber- und Goldkomplexe (Abbildung 3) und beweist die Eliminierung von Distickstoff aus dem Diazoalkansubstrat. Im Gegensatz dazu hatten Mankad und Peters die Koordination des terminalen Stickstoffs des Dimesityldiazomethan-Substrats an einen ungeladenen Bisphosphankupfer(I)-Komplex beobachtet.<sup>[21]</sup>

Wir haben die bathochrome Verschiebung der langwelligen Absorptionsbande von Goldcarben-Komplexen als eine erstklassige Messgröße für ihren Carbenoid-Charakter etabliert, im Vergleich zu Komplexen mit Carbenliganden des Ylid-Typs oder verglichen mit den entsprechenden Carbokationen.<sup>[14]</sup> Der formale Austausch eines Goldions im Carbenkomplex **2<sub>Au</sub>** durch ein Kupferion führt zu einer bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums von 642 nm nach 730 nm im Kupferkomplex **2<sub>Cu</sub>** (Abbildung 4). Das Silberanalog **2<sub>Ag</sub>** weist sogar ein breites Absorptionsmaximum bei 742 nm auf. Absorptionsmaxima, chemische Verschiebungen in der <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie und Metall-Kohlenstoff-Bindungslängen stimmen mit der ansteigenden Reihenfolge Au < Cu < Ag für den Carbenoid-Charakter der Münzmetall-Carbenkomplexe überein.

Wir fertigten TDDFT-Rechnungen<sup>[22]</sup> an optimierten Strukturen von C<sub>2</sub>-symmetrischen 1,3-Dimethylimidazol-2-yliden-Kupfertriade-Dimesitylcarben-Kationen in der Gasphase auf dem M06/LACV3P\*\*++-Niveau<sup>[23]</sup> mit dem Jaguar-Programmpaket an.<sup>[24]</sup> Die quantenchemisch berechneten Absorptionsmaxima geben den Trend der experimentellen Werte wieder: Die berechneten Werte betragen 591 nm für Gold, 619 nm für Kupfer und 651 nm für Silber. Wie schon für den Goldkomplex berichtet,<sup>[14]</sup> korrespondieren die bathochrom verschobenen Absorptionen der Kupfer- und Silber-Analoga hauptsächlich mit elektronischen Anregungen vom HOMO, welches auf der antibindenden σ-Wechselwirkung des sp<sup>2</sup>-hybridisierten Singulettcarbens mit einem d-Orbital des Metalls beruht, in das LUMO, welches durch das leere p-Orbital des Carbens dominiert wird. Bei den vereinfachten kationischen Kupfer- und Gold-Modellkomplexen ist die M=CMes<sub>2</sub>-Bindung etwas kürzer als die NHC-Metall-Bindung, während sie bei Silber länger ist – konsistent mit den Festkörperstrukturen der Carbenkomplexe **2<sub>Ag</sub>** und **2<sub>Au</sub>**.

Die Farbe aller drei Carbenkomplexe **2** mit ihrer elektronischen d<sup>10</sup>-ML<sub>2</sub>-Struktur ist grün oder grünlich (Abbildung 5). Interessanterweise sind Imidophosphamido- und β-Diketiminato-Kupfercarben-Komplexe<sup>[25]</sup> und ein Bis-



**Abbildung 4.** UV/Vis-Spektren der Reaktionsmischungen des Kupfercarben-Komplexes  $\mathbf{2}_{\text{Cu}}$  (oben), des Silbercarben-Komplexes  $\mathbf{2}_{\text{Ag}}$  (Mitte) und des Goldcarben-Komplexes  $\mathbf{2}_{\text{Au}}$  (unten) jeweils in Dichlormethan.<sup>[14]</sup>



**Abbildung 5.** Charakteristische Farben der Dichlormethan-Lösungen des neuen Kupfercarben-Komplexes  $\mathbf{2}_{\text{Cu}}$  (linke Seite), des neuen Silbercarben-Komplexes  $\mathbf{2}_{\text{Ag}}$  (Mitte) und des schon publizierten Goldcarbens  $\mathbf{2}_{\text{Au}}$  (rechte Seite).<sup>[14]</sup>

phosphan-Goldcarben<sup>[26]</sup> des Typs  $d^{10}\text{-ML}_3$  alle violett oder purpur. Die Korrelation der entschirmten Carbenkohlenstoffe und dem hohen Carbenoidcharakter ist äquivalent der

Korrelation von abgeschirmten Carbenkohlenstoffen und einer starken Metall-zu-Carben-Rückbindung. Die chemischen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen von ungeladenen Kupfercarben-Komplexen zeigen stärker abgeschirmte Carben-signale ( $\delta = 229.9 \text{ ppm}$ ,<sup>[25a]</sup>  $\delta = 253.1 \text{ ppm}$ ,<sup>[25b]</sup>  $\delta = 264.5$  und  $239.7$  und  $266.4 \text{ ppm}$ ,<sup>[25c]</sup> sechs Carbenkomplexe mit  $\alpha$ -Carbonylsubstituenten und  $219.0 \text{ ppm} \leq \delta \leq 235.8 \text{ ppm}$ <sup>[25d]</sup>) als der Kupferkomplex  $\mathbf{2}_{\text{Cu}}$  ( $\delta = 332.0 \text{ ppm}$ ) mit seiner positiven Ladung und niedrigeren Koordinationszahl am Kupfer. Die Identität des Elements der Gruppe 11, seine Koordinationszahl, die Natur und die Ladung des Steuerliganden sowie die  $\pi$ -Donorstärke der Substituenten am Carben bestimmen Reaktivität, Stabilität und die spektralen Eigenschaften der Carbenkomplexe.

Zusammenfassend haben wir die ersten Kupfercarben- und Silbercarben-Komplexe des Typs  $d^{10}\text{-ML}_2$  ohne Heteroatom-Stabilisierung hergestellt und charakterisiert.<sup>[27]</sup> Der Vorschlag ihrer Rolle als kurzlebige und hochreaktive Intermediate in katalytischen Carbentransfer-Reaktionen stimmt mit den Eigenschaften der sterisch stabilisierten, in dieser Studie beobachteten Carbenkomplexe der 11. Gruppe ein. Der Carbenoidcharakter der Metallkomplexe der 11. Gruppe nimmt in der Reihenfolge  $\text{Au} \ll \text{Cu} < \text{Ag}$  zu. Die Carbenoidreakтивität der Kupfer- und Silber-Dimesitylcarbenkomplexe spiegelt sich in ihrer Thermolabilität wider, ihrer bathochrom verschobenen Lichtabsorption und in den entschirmten NMR-Carbensignalen verglichen mit dem isostrukturellen Goldkomplex. Die starke  $\text{AuC-}\sigma$ -Bindung und die signifikante  $\text{Au=C-}$ Rückbindung stimmen mit dem bedeutenden Einfluss relativistischer Effekte auf die Valenzschale des Golds überein, das heißt höhere Energie für die 5d-Orbitale und niedrigere Energie für das 6s-Orbital. Der Kupfercarben-Komplex vereint eine immer noch signifikante Rückbindung mit einer schwachen  $\sigma$ -Bindung, während die schwache  $\text{Ag-C-}\sigma$ -Bindung und die marginale  $\text{Ag=C-}$ Rückbindung Silbercarben-Komplexe als Metall-stabilisierte Singulettcarbene klassifizieren.

**Stichwörter:** Carbene · Carbenoide · Kupfer · Relativistische Effekte · Silber

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10331–10335  
*Angew. Chem.* **2015**, *127*, 10472–10476

- [1] a) M. Radetzki, *Resour. Policy* **2009**, *34*, 176–184; b) *Esra* **8**:25–28; c) *Matthäus* **26**:15; d) *Exodus* **32**:4; e) A. Gopher, T. Tsuk, S. Shalev, R. Gophna, *Curr. Anthropol.* **1990**, *31*, 436–443.
- [2] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Aufl. 102, Walter de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [3] a) D. J. Gorin, F. D. Toste, *Nature* **2007**, *446*, 395–403; b) H. Schmidbaur, S. Cronje, B. Djordjevic, O. Schuster, *Chem. Phys.* **2005**, *311*, 151–161; c) N. Bartlett, *Gold Bull.* **1998**, *31*, 22–25; d) M. Jansen, *Solid State Sci.* **2005**, *7*, 1464–1474.
- [4] a) P. Pyykkö, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4412–4456; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4512–4557; b) P. Pyykkö, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 4113–4130; c) P. Pyykkö, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1967–1997; d) P. Schwerdtfeger, *Heteroat. Chem.* **2002**, *13*, 578–584; e) K. S. Pitzer, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 271–276; f) P. Pyykkö, J.-P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 276–281; g) P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563–594.
- [5] N. E. Christensen, *Int. J. Quantum Chem.* **1984**, *25*, 233–261.

- [6] a) C. M. V. Stålhandske, C. I. Stålhandske, I. Persson, M. Sandström, F. Jalilehvand, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6684–6693; b) S. J. Berners Price, C. Brevard, A. Pagelot, P. J. Sadler, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 596–599.
- [7] H. V. Rasika Dias, J. A. Flores, J. Wu, P. Kroll, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11249–11255.
- [8] a) M. M. Díaz-Requejo, P. J. Pérez, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3379–3394; b) R. J. Billedeau, K. R. Klein, D. Kaplan, Y. Lou, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 1421–1423; c) D. Morton, A. R. Dick, D. Ghosh, H. M. L. Davies, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5838–5840.
- [9] a) A. Caballero, E. Despagnet-Ayoub, M. M. Díaz-Requejo, A. Díaz-Rodríguez, M. E. González-Núñez, R. Mello, B. K. Muñoz, W.-S. Ojo, G. Asensio, M. Etienne, P. J. Pérez, *Science* **2011**, *332*, 835–838; b) J. A. Flores, N. Komine, K. Pal, B. Pinter, M. Pink, C.-H. Chen, K. G. Caulton, D. J. Mindiola, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 2066–2078; c) M. P. Doyle, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1681–1682; d) A. Caballero, P. J. Pérez, *J. Organomet. Chem.* **2015**, DOI: 10.1016/j.jorgchem.2015.02.029.
- [10] N. Komine, J. A. Flores, K. Pal, K. G. Caulton, D. J. Mindiola, *Organometallics* **2013**, *32*, 3185–3191.
- [11] J. A. Flores, K. Pal, M. E. Carroll, M. Pink, J. A. Karty, D. J. Mindiola, K. G. Caulton, *Organometallics* **2014**, *33*, 1544–1552.
- [12] J. C. Garrison, W. J. Youngs, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3978–4008.
- [13] M. Besora, A. A. C. Braga, W. M. C. Sameera, J. Urbano, M. R. Fructos, P. J. Pérez, F. Maseras, *J. Organomet. Chem.* **2015**, *784*, 2–12.
- [14] M. W. Hussong, F. Rominger, P. Krämer, B. F. Straub, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9372–9375; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9526–9529.
- [15] a) G. Seidel, A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4807–4811; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 4907–4911; b) Y. Wang, M. E. Muratore, A. M. Echavarren, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 7332–7339.
- [16] a) S. G. Weber, D. Zahner, F. Rominger, B. F. Straub, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 2330–2335; b) S. G. Weber, C. Loos, F. Rominger, B. F. Straub, *ARKIVOC (Gainesville, FL, U.S.)* **2012**, 226–242; c) G. Berthon-Gélloz, M. A. Siegler, A. L. Spek, B. Tinant, J. N. H. Reek, I. E. Markó, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1444–1446.
- [17] H. E. Zimmermann, D. H. Paskovich, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2149–2160.
- [18] L. Batiste, P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9296–9307.
- [19] a) L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, *45*, 849–854; b) Persistence of Vision Ray Tracer (POV-Ray), <http://www.povray.org>.
- [20] A. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 275–311.
- [21] N. P. Mankad, J. C. Peters, *Chem. Commun.* **2008**, 1061–1063.
- [22] E. Runge, E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 997–1000.
- [23] a) Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215–241; b) R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–654; c) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299–310.
- [24] Jaguar, version 7.9, Schrödinger, LLC, New York, NY, **2011**.
- [25] a) B. F. Straub, P. Hofmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1288–1290; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1328–1330; b) X. Dai, T. H. Warren, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10085–10094; c) P. Hofmann, I. V. Shishkov, F. Rominger, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11755–11762; d) I. V. Shishkov, F. Rominger, P. Hofmann, *Organometallics* **2009**, *28*, 1049–1059; zu einem Kupfer-Alkoxy-carbenkomplex mit oranger Farbe siehe: e) J. Barluenga, L. A. López, O. Löber, M. Tomás, S. García-Granda, C. Alvarez-Rúa, J. Borge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3392–3394; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3495–3497.
- [26] M. Joost, L. Estévez, S. Mallet-Ladeira, K. Miqueu, A. Amougoune, D. Bourissou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 14512–14516; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 14740–14744.
- [27] Röntgenstrukturanalysen für **1<sub>Cu</sub>**, **1<sub>Ag</sub>** und **2<sub>Ag</sub>**: CCDC 1050686–1050688.

Eingegangen am 5. Mai 2015

Online veröffentlicht am 14. Juli 2015