



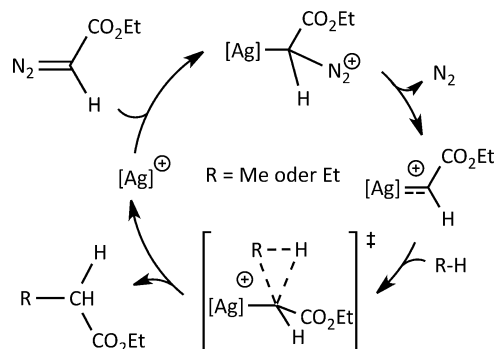
Kupfer- und Silber-Carbenkomplexe ohne Heteroatom-Stabilisierung: Struktur, Spektroskopie und relativistische Effekte**

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 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 σ -Bindung und die signifikante π -Rückbindung in der Goldcarben-Einheit verantwortlich sind.

Die Münzmetalle Kupfer, Silber und Gold haben die Geschichte, Mythologie und Religionen der Menschheit seit Jahrtausenden beeinflusst.^[1] Die Elemente der 11. Gruppe und ihre Legierungen sind aufgrund ihrer einzigartigen physikalischen und chemischen Eigenschaften von enormer technologischer und monetärer Bedeutung.^[2] Wie in keiner anderen Gruppe des Periodensystems spielen relativistische Effekte eine entscheidende Rolle in der Chemie der Elemente der Kupfertriade.^[3] 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.^[4] In der Konsequenz sind die d-Orbitale eines Goldatoms diffuser und höherenergetischer als im hypothetischen nicht-relativistischen Fall. Die buchstäblich goldgelbe Farbe von Goldmetall ist eine Folge der Absorption von violetttem und blauem Licht, die durch den relativistisch verkleinerten Energieabstand zwischen dem 5d-Band und dem Fermi-

Niveau mit 6s-Orbitalcharakter verursacht wird.^[5] Der Vergleich von Verbindungen des Kupfers, des Silbers und des Golds illustriert die Auswirkungen relativistischer Effekte.^[6] Isostrukturelle einkernige Hexinkomplexe von Kupfer(I), Silber(I) und Gold(I) sind von Dias und Kroll schon hergestellt und strukturell charakterisiert worden.^[7] 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.^[8] 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).^[9] Solche Inter-



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

mediate werden ebenfalls für die Carben-Insertion in Arene zu Cycloheptatrienen vorgeschlagen.^[10] 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.^[11] Nach unserem besten Wissen wurden bisher nur Silbercarben-Komplexe mit starken Donorsubstituenten in der kondensierten Phase charakterisiert.^[12] 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-

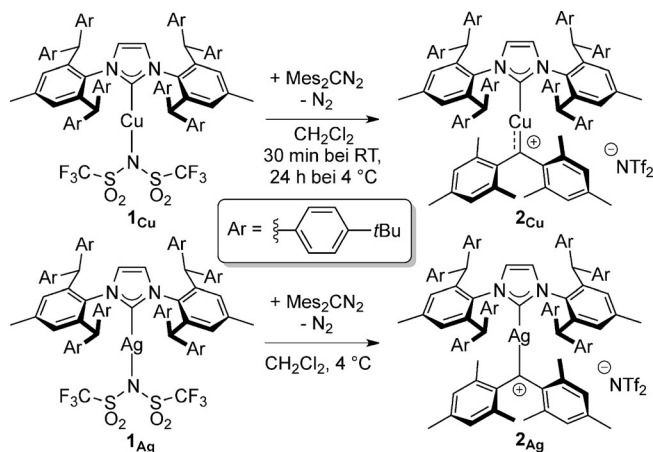
[*] M. Sc. M. W. Hussong, Dipl.-Chem. W. T. Hoffmeister, Dr. F. Rominger,^[a] Prof. Dr. B. F. Straub
Organisch-Chemisches Institut, Universität Heidelberg
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)
E-Mail: Straub@oci.uni-heidelberg.de
Homepage: <http://www.uni-heidelberg.de/fakultaeten/chemgeo/oci/akstraub>

[†] 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.^[14] 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,^[14,15] und um Daten für die Quantifizierung von relativistischen Effekten bereitzustellen. Das sterisch anspruchsvolle N-heterocyclische Carben IPr** eignet sich hervorragend als Steuerligand, da es effizient reaktive Metallfragmente abschirmt.^[16] Die Kupfer- und Silber-Bistriflimidkomplexe **1_{Cu}** und **1_{Ag}** sind im Festkörper isostrukturell zu IPr**AuNTf₂ (**1_{Au}**)^[14,16a] und reagieren analog mit Dimesityldiazomethan zu Distickstoff und den Carbenkomplexen **2_{Cu}** und **2_{Ag}**. Die Reaktion des roten Dimesityldiazomethans^[17] mit dem farblosen, luftempfindlichen IPr**CuNTf₂ (**1_{Cu}**) in Dichlormethan führt zur Bildung des grünlich-currygelben, diamagnetischen, thermolabilen und wasserempfindlichen Kupfercarben-Komplexes **2_{Cu}** (Schema 2, erste Reaktion). Die analoge Reaktion von



Schema 2. Herstellung der Kupfercarben- und Silbercarben-Komplexe **2_{Cu}** und **2_{Ag}** ohne Heteroatom-Stabilisierung.

Mes₂CN₂ mit farblosem IPr**AgNTf₂ (**1_{Ag}**) in Dichlormethan ergibt einen minzgrünen, diamagnetischen, lichtempfindlichen, wasserempfindlichen und noch thermolabileren Silbercarben-Komplex **2_{Ag}** (Schema 2, zweite Reaktion). Im Gegensatz zu der bemerkenswerten Stabilität des unlängst beschriebenen Goldcarbens **2_{Au}** zersetzen sich die Kupfer- und Silberanaloga schnell unter den Bedingungen einer Säulenchromatographie. Aufgrund konkurrierender Zersetzungsprozesse waren wir nicht in der Lage, Reaktionsbedingungen mit einer sauberen und vollständigen Umsetzung des Diazoalkansubstrates und den Bistriflimid-Komplexen **1_{Cu}** und **1_{Ag}** zu finden. Die instabilen Carbenkomplexe erzeugen Verbindungen, die die Diazoalkan-Substrate zersetzen. Trotz dieser Hindernisse ergaben optimierte Reaktionsprotokolle hohe Konzentrationen der Carbenkomplexe **2_{Cu}** und **2_{Ag}**, 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 Silbermethoxymethylen-Komplexes

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

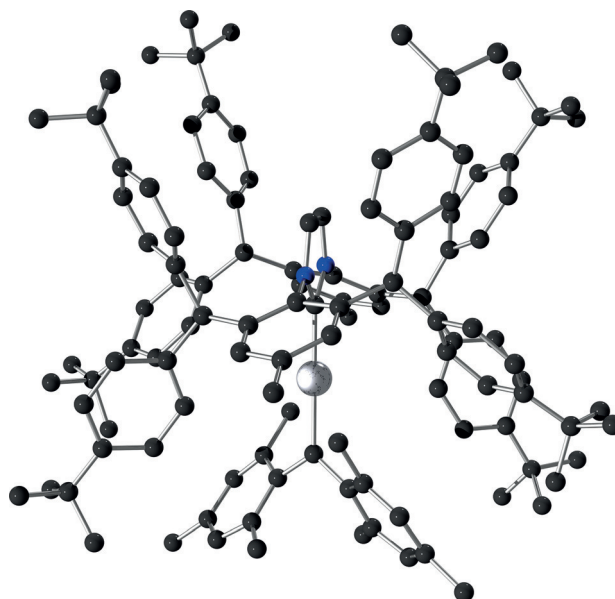


Abbildung 1. Vereinfachtes Kugel-Stab-Modell des kationischen Silbercarben-Komplexes im Salz **2_{Ag}** im Festkörper.^[19] Bistriflimid-Gegenion, Wasserstoffatome und zwei Toluol-Lösungsmittelmoleküle sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt (CCDC 1050688). Bindungslängen [pm]: Ag-C(IPr**) 199(3), Ag-CMes₂ 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]CMes₂ 359.8°.

Wie in der Festkörperstruktur des Goldanalogs **2_{Au}**^[14] sind die Mesitylsubstituenten in **2_{Ag}** aus der Silbercarben-Ebene herausgedreht, was die mesomere Stabilisierung des Carbens durch die aromatischen π -Systeme verringert. Die Ag-C(IPr**)-Bindung ist um etwa 6 pm kürzer als die Ag-CMes₂-Bindung. In scharfem Gegensatz dazu steht der zuvor charakterisierte isostrukturelle Goldcarben-Komplex **2_{Au}**, bei dem die Au-CMes₂-Bindung etwas kürzer ist als die Au-C(IPr**)-Bindung [$\Delta d_{\text{CAu}} = 1.6$ pm]. Dies gibt die marginale Rückbindung des Silbers an die Dimesitylcarben-Einheit wieder, während sich Gold durch einen signifikanten [Au]=CMes₂-Doppelbindungscharakter auszeichnet. Die Regel von Bent trifft für die Carbenkomplexe **2** aller drei

Metalle $M = \text{Cu, Ag und Au}$ zu.^[20] 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-CMes₂- σ -Bindung. Wir haben diese Hybridisierungseffekte schon für das Goldcarben **2**_{Au} postuliert.^[14] Die Komplexe **1**_{Ag} und **2**_{Ag} zeigen ein charakteristisches ¹³C{¹H}-NMR-Muster der Carbensignale, das von der Kopplung von Kohlenstoff-13 mit den Silberisotopen ¹⁰⁷Ag und ¹⁰⁹Ag herrührt (Abbildung 2). Diese

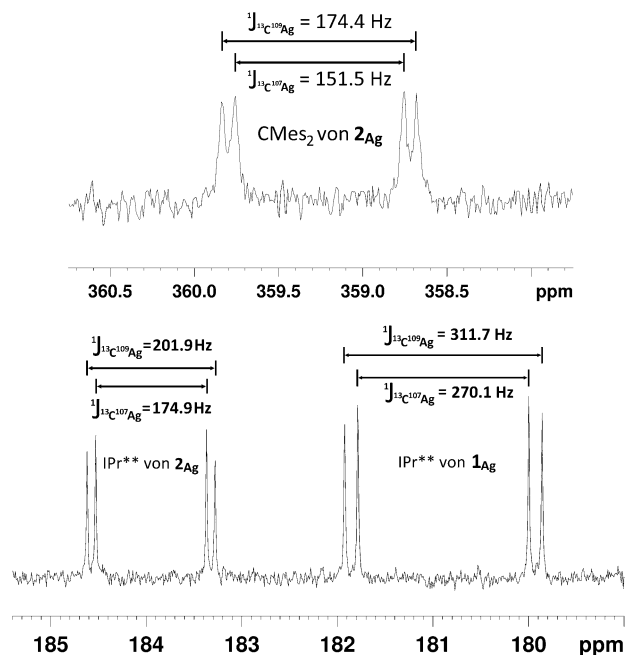


Abbildung 2. Ausschnitte eines ¹³C{¹H}-NMR-Spektrums (150.93 MHz, 283 K, CD₂Cl₂): Dimesitylcarben-Ligandsignal des Komplexes **2**_{Ag} mit ¹J_{CAg}-Kopplung beider Silberisotope ¹⁰⁹Ag und ¹⁰⁷Ag (oberes Spektrum) und IPr⁺-Carbensignale von **2**_{Ag} (zwei Dubletts im unteren Spektrum, linke Seite) und des verbliebenen Vorläufers **1**_{Ag} (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 ¹J_{CAg}-Kopplungskonstanten. Aufgrund des schwach koordinierenden Bistriflimid-Liganden widmet das Silberion im Vorläuferkomplex **1**_{Ag} der IPr⁺-Ag-Bindung mehr 5s-Charakter als das Silberion im Carbenkomplex **2**_{Ag}. Dies erklärt die Zunahme der ¹J_{CAg}-Kopplungskonstanten in der Reihenfolge Mes₂C-Ag (**2**_{Ag}) < IPr⁺-Ag (**2**_{Ag}) < IPr⁺-Ag (**1**_{Ag}).

Das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum von **2**_{Ag} 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**_{Au} ($\delta = 321.3$ ppm).^[14]

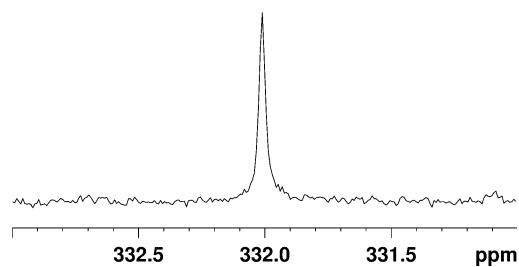


Abbildung 3. Ausschnitt des ¹³C{¹H}-NMR-Spektrums (150.93 MHz, 295 K, CD₂Cl₂) mit dem Dimesitylcarben-Signal des Kupfersalzes **2**_{Cu}.

Das Carbensignal des Kupferkomplexes **2**_{Cu} 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.^[21]

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.^[14] Der formale Austausch eines Goldions im Carbenkomplex **2**_{Au} durch ein Kupferion führt zu einer bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums von 642 nm nach 730 nm im Kupferkomplex **2**_{Cu} (Abbildung 4). Das Silberanalog **2**_{Ag} weist sogar ein breites Absorptionsmaximum bei 742 nm auf. Absorptionsmaxima, chemische Verschiebungen in der ¹³C-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^[22] an optimierten Strukturen von C₂-symmetrischen 1,3-Dimethylimidazol-2-yliden-Kupfertriade-Dimesitylcarben-Kationen in der Gasphase auf dem M06/LACV3P⁺⁺-Niveau^[23] mit dem Jaguar-Programmpaket an.^[24] 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,^[14] korrespondieren die bathochrom verschobenen Absorptionen der Kupfer- und Silber-Analoga hauptsächlich mit elektronischen Anregungen vom HOMO, welches auf der antibindenden σ -Wechselwirkung des sp²-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=CMe₂-Bindung etwas kürzer als die NHC-Metall-Bindung, während sie bei Silber länger ist – konsistent mit den Festkörperstrukturen der Carbenkomplexe **2**_{Ag} und **2**_{Au}.

Die Farbe aller Carbenkomplexe **2** mit ihrer elektronischen d¹⁰-ML₂-Struktur ist grün oder grünlich (Abbildung 5). Interessanterweise sind Imidophosphamidato- und β -Diketiminato-Kupfercarben-Komplexe^[25] und ein Bis-

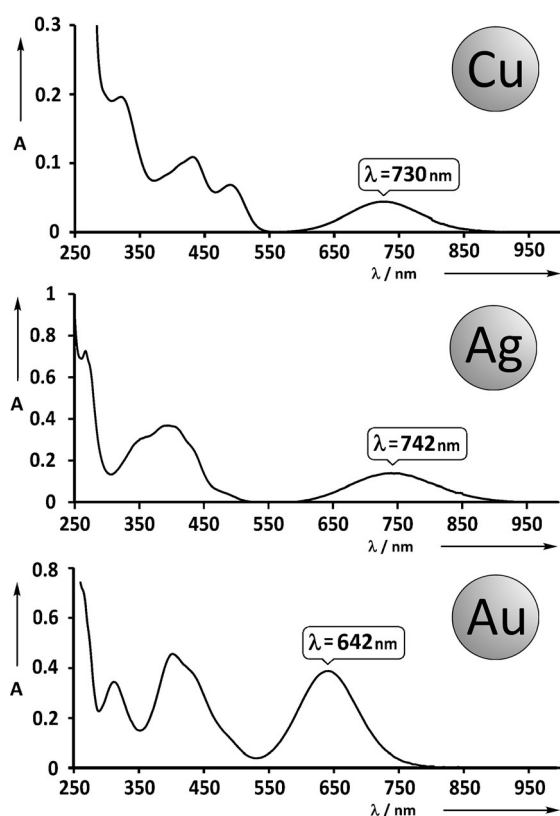


Abbildung 4. UV/Vis-Spektren der Reaktionsmischungen des Kupfercarben-Komplexes **2_{Cu}** (oben), des Silbercarben-Komplexes **2_{Ag}** (Mitte) und des Goldcarben-Komplexes **2_{Au}** (unten) jeweils in Dichlormethan.^[14]



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

phosphan-Goldcarben^[26] des Typs d^{10} -ML₃ 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 ¹³C-NMR-Verschiebungen von ungeladenen Kupfercarben-Komplexen zeigen stärker abgeschirmte Carbensignale ($\delta = 229.9$ ppm,^[25a] $\delta = 253.1$ ppm,^[25b] $\delta = 264.5$ und 239.7 und 266.4 ppm,^[25c] sechs Carbenkomplexe mit α -Carbonylsubstituenten und 219.0 ppm $\leq \delta \leq 235.8$ ppm^[25d]) als der Kupferkomplex **2_{Cu}** ($\delta = 332.0$ 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 π -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} -ML₂ ohne Heteroatom-Stabilisierung hergestellt und charakterisiert.^[27] 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 überein. Der Carbenoidcharakter der Metallkomplexe der 11. Gruppe nimmt in der Reihenfolge $Au \ll Cu < Ag$ zu. Die Carbenoidreaktivität 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 AuC- σ -Bindung und die signifikante 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 σ -Bindung, während die schwache Ag-C- σ -Bindung und die marginale 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. Pykkö, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4412–4456; *Angew. Chem.* **2004**, 116, 4512–4557; b) P. Pykkö, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, 358, 4113–4130; c) P. Pykkö, *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. Pykkö, J.-P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 276–281; g) P. Pykkö, *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. Jalilvand, *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. Despagne-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.jorganchem.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-Gelloz, 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, Schrodinger, 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. Amgoune, D. Bourissou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 14512–14516; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 14740–14744.
- [27] Röntgenstrukturanalysen für **1_{Cu}**, **1_{Ag}** und **2_{Ag}**: CCDC 1050686–1050688.

Eingegangen am 5. Mai 2015

Online veröffentlicht am 14. Juli 2015