



HEINRICH HEINE  
UNIVERSITÄT DÜSSELDORF

# Beiträge zur Chemie elektronenarmer N-heterocyclischer Carbene

Kumulative Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

**Abdelaziz Makhloufi**

aus Wuppertal

Düsseldorf, November 2013

aus dem Institut für Anorganische und Strukturchemie der Heinrich-Heine Universität  
Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. C. Ganter  
Korreferent: Prof. Dr. T. J. J. Müller

Tag der mündlichen Prüfung: 30.01.2014

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 2011 bis Oktober 2013 am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Abteilung für Metallorganische Chemie, der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf im Arbeitskreis von Prof. Dr. Christian Ganter angefertigt.

### **PUBLIKATIONEN:**

Markus Jonek, **Abdelaziz Makhloufi**, Philipp Rech, Walter Frank, Christian Ganter: „Synthesis and reactivity of (Benz)imidazol-2-ylidenes with exocyclic N-acyl or N-sulfonyl groups”, *Journal of Organometallic Chemistry* **2013**, accepted.

**Abdelaziz Makhloufi**, Michalea Wahl, Walter Frank, Christian Ganter: „A new Mixed Amino-Amido N-Heterocyclic Carbene Based on Anthranilic Acid”, *Organometallics* **2013**, 32 (3), 854-861.

**Abdelaziz Makhloufi**, Walter Frank, Christian Ganter: „Converting Caffeine to Electronically Different N-Heterocyclic Carbenes with a Hypoxanthine Backbone”, *Organometallics* **2013**, 31 (20), 7272-7277.

**Abdelaziz Makhloufi**, Walter Frank, Christian Ganter: „Diamino- and Mixed Amino-Amido-N-Heterocyclic Carbenes Based on Triazine Backbones”, *Organometallics* **2012**, 31 (5), 2001-2008.

### **VORTRÄGE:**

Abdelaziz Makhloufi, Christian Ganter: „*Electronically different N-heterocyclic Carbenes*”, **2013**, 11<sup>th</sup> Ferrocene Colloquium, Hannover, Deutschland.

### **POSTER:**

Abdelaziz Makhloufi, Christian Ganter: „Diamino- and Mixed Amino-Amido-N-Heterocyclic Carbenes Based on Triazine Backbones“, **2012**, 10<sup>th</sup> Ferrocene Colloquium, Braunschweig, Deutschland.

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Für meine Eltern

# Danksagung

Ich bedanke mich herzlichst bei Prof. Dr. Christian Ganter für die freundliche Aufnahme in seinem Arbeitskreis, das angenehme Arbeitsklima und für die hervorragende Begleitung meiner Dissertation. Die mir gewährten Freiräume zur Realisierung eigener Ideen und seine stetige Diskussionsbereitschaft haben das Gelingen dieser Arbeit erst ermöglicht.

Herrn Prof. Dr. T. J. J. Müller danke ich für die Erstellung des Zweitgutachtens.

Darüber hinaus möchte ich mich zunächst bei allen ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises für die angenehme Atmosphäre und ihre Hilfsbereitschaft bedanken. Mein besonderer Dank gilt folgenden Personen: Dr. Holger Wilms, Dr. Julia Faßbender, Dr. Björn Hildebrandt, Dr. Markus Braun und Phillip Koch.

Meinen aktuellen Arbeitskollegen Sebastian Appel, Markus Jonek, Michaela Wahl, Kathrin Verlinden, Kai Ries und Hannes Buhl danke ich für die gute Stimmung innerhalb und auch außerhalb der Uni sowie für zahlreiche und lebhaftige Diskussionen zu fachlichen wie auch privaten Themen.

Darüber hinaus bedanke ich mich bei meinen motivierten Bachelorstudenten für die zahlreichen Synthesen und Verbindungen: Maximilian Klopotoski, Arne Lars Rittich und Sophia Boden.

Für die analytischen Untersuchungen aus den Abteilungen der NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie danke ich Herrn Peter Behm, Herrn Dr. Peter Tommes und Herrn Ralf Bürgel.

Herrn Prof. Dr. Walter Frank danke ich für die Bestimmungen der Kristallstrukturen.

Und auch allen Mitarbeitern des Instituts, insbesondere meinem Bruder Gamall Makhloufi, danke ich für die fortwährende Unterstützung und freundliche Atmosphäre. Mein größter Dank gebührt meiner Familie und meinen Freunden für die immerwährende Unterstützung über das ganze Studium und natürlich darüber hinaus.

## Abkürzungsverzeichnis

Ad	Adamantyl
COD	1,5-Cyclooctadien
CV	Cyclovoltammetrie
DBPO	Dibenzoylperoxid
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl
DMSO	Dimethylsulfoxid
Et	Ethyl
EDA	energy decomposition analysis
eV	Elektronenvolt
HOMO	highest occupied molecular orbital
IMes	N,N'-Dimesitylimidazolin-2-yliden
IR	Infrarot
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LiHMDS	Lithium-bis-(trimethylsilyl)-amid
KO <sup>t</sup> Bu	Kalium-tert.-butanolat
L	Ligand
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
MB	Metallbase
Mes	Mesityl
NaH	Natriumhydrid
NaHMDS	Natrium-bis-(trimethylsilyl)-amid
Mes	Mesityl
NBS	N-Bromsuccinimid
NHC	N-heterocyclisches Carben
RT	Raumtemperatur
TBDMS	tert-Butyldimethylsilylether
TfO <sup>-</sup>	Triflatanion
THF	Tetrahydrofuran

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung und Zielsetzung</b> .....	1
<b>2. Allgemeiner Teil</b> .....	4
2.1 Carbene – die Stammfamilie der NHCs.....	5
2.2 Historische Entwicklung der NHCs .....	8
2.3 Elektronische Eigenschaften der Carbene.....	11
2.3.1 N-heterocyclische Singulett-Carbene .....	13
2.4 Darstellung und Charakterisierung freier NHCs .....	15
2.5 Darstellungsmethoden von NHC-Vorläufern .....	18
2.6 Darstellungsmöglichkeiten von NHC-Metallkomplexen .....	21
2.7 NHCs vs. klassische Phosphane – Gemeinsamkeiten und Unterschiede .....	23
2.8 Quantifizierungsmethoden der Bindungseigenschaften von NHC- und Phosphan-Liganden .....	26
2.9 Entwicklung theoretischer und experimenteller Befunde über die Bindungssituation in NHC-Metallkomplexen .....	29
2.10 Elektronenarme NHCs mit besonderen Eigenschaften .....	40
2.11 Neue Quantifizierungsmethoden der Bindungseigenschaften von NHCs.....	44
2.12 Weitere relevante NHC-Systeme .....	46
2.12.1 Zur Chemie des fünfgliedrigen Monoamido-NHCs - A.....	46
2.12.2 Zur Chemie des coffeinbasierten NHCs - B.....	49
2.12.3 Zur Chemie des sechsgliedrigen gemischten NHCs - C .....	52
2.12.4 Zur Chemie des sechsgliedrigen Hydrotriazin NHCs -D .....	54
<b>3. Ergebnisse</b> .....	56
3.1 Veröffentlichung I.....	57
3.2 Veröffentlichung II .....	66
3.3 Veröffentlichung III.....	75
3.4 Veröffentlichung IV.....	82
<b>4. Zusammenfassung und Ausblick</b> .....	93
<b>5. Summary</b> .....	98
<b>6. Literaturverzeichnis</b> .....	102
<b>7. Eidesstattliche Erklärung</b> .....	109

# 1. Einleitung und Zielsetzung

In Zeiten immer knapper werdender Ressourcen und zunehmender Umweltbelastungen hat sich die Katalyse in den letzten Jahrzehnten zu einem der wichtigsten Zweige der akademischen und industriellen chemischen Forschung entwickelt. Das enorme Verlangen nach kostengünstigen und hocheffizienten Katalysatorsystemen stellt für den präparativen Chemiker eine große Herausforderung dar. Sowohl die chemische als auch die pharmazeutische Industrie haben großes Interesse daran, bereits etablierte Verfahren zu optimieren und Produkte noch effizienter und kostengünstiger herstellen zu können.

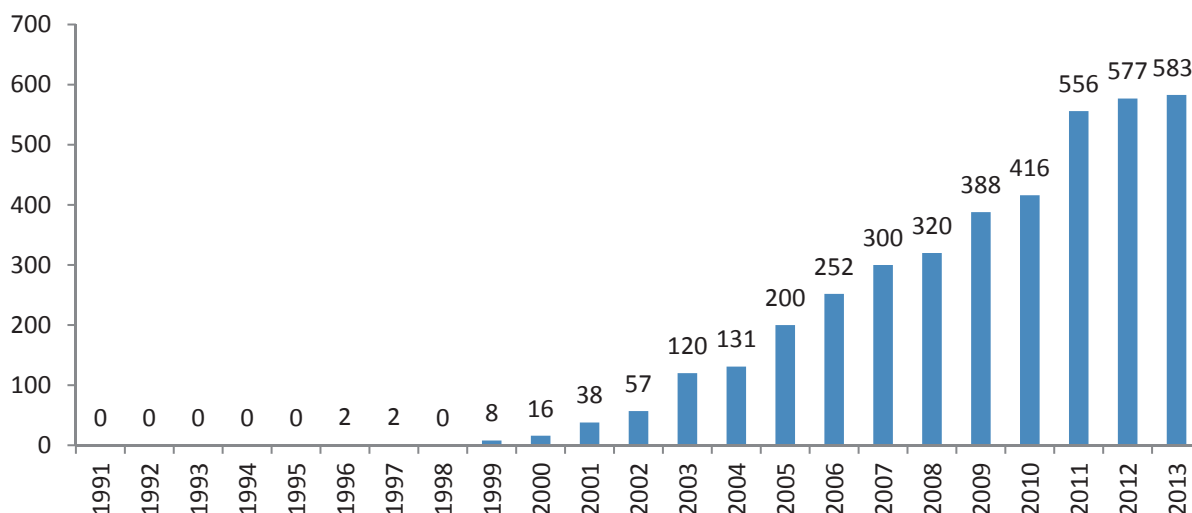
In der Katalyse werden häufig katalytisch aktive Spezies mit besonderen Eigenschaften benötigt und auch eingesetzt. Die Effizienz einer metallkatalysierten Reaktion hängt erheblich von der Beschaffenheit der Liganden ab, die das katalytisch aktive Zentrum stabilisieren, bei denen es sich häufig um Übergangsmetalle handelt.<sup>[1]</sup> Der Ligand kann durch seine sterischen und elektronischen Eigenschaften einen erheblichen Einfluss auf die Stabilität, Aktivität und Selektivität eines solchen Katalysators nehmen. Besonders häufig werden phosphor- oder stickstoffhaltige ein- und mehrzählige Liganden eingesetzt.<sup>[2],[3]</sup>

Eine weitere Ligandenklasse, deren Potenzial derzeit erforscht wird, sind die Derivate des zweibindigen Kohlenstoffs – die Carbene.<sup>[4],[5]</sup> Allerdings leiden Carbene unter einer hohen Reaktivität, die sie unter Normalbedingungen nur schwer handhabbar macht. Werden in Nachbarschaft des Elektronensextetts Stickstoff- oder Phosphoratome eingebracht, so sind diese Verbindungen teilweise bei Raumtemperatur stabil und können bequem gehandhabt werden.<sup>[6],[7]</sup>

Die größte und wichtigste Gruppe stabiler stickstoffhaltiger Carbene bilden die N-heterocyclischen Carbene (NHCs).<sup>[8],[9]</sup> Sie sind die derzeit am besten untersuchten nucleophilen Carbene überhaupt.<sup>[10]</sup>

NHCs haben sich seit ihrer Entdeckung Anfang der 90er Jahre bis heute zu einem vielseitigen Ligandensystem entwickelt. Aufgrund ihrer hervorragenden  $\sigma$ -Donoreigenschaften<sup>[7],[11]</sup> werden sie seit einigen Jahren auch als Liganden in der Katalyse erfolgreich untersucht und eingesetzt, wie aus der Zahl der jährlichen Publikationen zu diesem Thema ersichtlich ist (Abb. 1.1).





**Abbildung 1.1:** Anzahl der wissenschaftlichen Veröffentlichungen laut Scifinder Einträge des Suchbegriffs „catalysis and N-heterocyclic carbene“ (Stand: November 2013).

Vor diesem Hintergrund nehmen NHCs heute einen besonderen Stellenwert in der Metallorganischen Chemie ein. Darüber hinaus werden sie seit kurzem, mit viel versprechenden Ergebnissen, auch in der Organokatalyse eingesetzt.<sup>[10],[12]</sup>

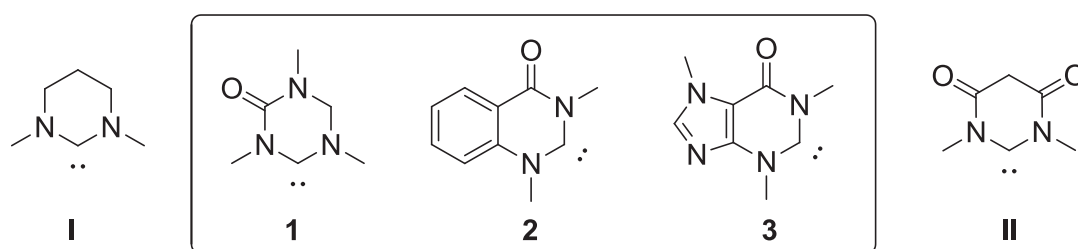
Weiterhin haben die NHCs auch den Übergang aus der Katalyse in andere Forschungsbereiche der Chemie gefunden. An dieser Stelle sei auf weiterführende Literatur verwiesen.<sup>[13],[14]</sup>

Die Anwendungsmöglichkeiten von NHCs erklären sich maßgeblich durch ihre besonderen elektronischen Bindungseigenschaften. Ihr Elektronenreichtum klassifiziert sie als starke  $\sigma$ -Donorliganden mit einem (vernachlässigbaren)  $\pi$ -Rückbindungscharakter. Inwieweit eine Verringerung dieses Elektronenreichtums die Bindungs-, speziell die  $\pi$ -Rückbindungseigenschaften eines NHC-Liganden beeinflusst, wird erst seit wenigen Jahren intensiv erforscht.

Erste Untersuchungen dazu gehen auf die Arbeitsgruppe um *Bielawski*<sup>[15]</sup> zurück, die mittels Einführung elektronenziehender Substituenten im Rückgrat eines NHC-Liganden den  $\pi$ -Rückbindungscharakter in NHC-Metallkomplexen signifikant erhöhen konnten. Darauf aufbauend konnten auch andere Forschergruppen um *César*<sup>[16]</sup>, *Hudnall*<sup>[17]</sup> und *Ganter*<sup>[18],[19]</sup> weitere rückgratfunktionalisierte elektronenarme NHCs darstellen. Ein bekanntes elektronenarmes NHC ist das sechsgliedrige Diamidocarben **II**, das im Rückgrat zum Carbenkohlenstoff zwei elektronenziehende Carbonylgruppen trägt. Das Diamidocarben **II**, welches erstmalig durch *César*<sup>[20]</sup> und *Bielawski*<sup>[21]</sup> unabhängig voneinander eingeführt wurde, leitet sich vom einfachen sechsgliedrigen Diaminocarben **I** ab (Abb. 1.2). Ein NHC-System mit einer gemischten Amino-Amido Funktionalität im

Rückgrat war hingegen bisher nicht bekannt. An diesem Punkt setzt die vorliegende Arbeit an.

Ziel dieser Untersuchung ist, durch eine gezielte Funktionalisierung mittels Einführung einer Carbonylgruppe ein gemischtes amino-amidohaltiges NHC-Ligandensystem zu entwerfen. Aufbauend auf vorherige Ergebnisse des Arbeitskreises *Ganter*<sup>[22],[23]</sup> im Bereich elektronenarmer fünfgliedriger NHCs und deren  $\pi$ -Rückbindungseigenschaften soll nun der Forschungsbereich um sechsgliedrige NHCs erweitert werden. Neben der Untersuchung der Donoreigenschaften soll ebenfalls das Koordinationsverhalten der entsprechend modifizierten NHCs erforscht werden. Mögliche Übergangsmetallkomplexe sollen spektroskopisch und - wenn möglich - auch röntgendiffraktometrisch charakterisiert und auf ihre jeweiligen spektroskopischen Eigenschaften hin ausführlich analysiert werden. Abbildung 1.2 fasst die Zielmoleküle der vorliegenden Arbeit zusammen. Sie weisen als gemeinsames Strukturelement die gemischte Amino-Amido-Funktionalität auf. Das erste NHC-System **1** basiert auf einem gesättigten Hydrotriazin, aus welchem aufbauend dann ein chinazolinbasiertes System **2** und ein Coffein-Derivat **3** abgeleitet werden.



**Abbildung 1.2:** Abgeleitete Zielmoleküle **1-3** von NHC **I** und **II** der vorliegenden Arbeit.

Elektronenarme NHCs verbessern nicht nur das Verständnis der komplexen Bindungseigenschaften zwischen Metall und NHC-Ligand, sondern zeigen auch teilweise völlig neue Reaktionsmuster. Hier seien zum Beispiel Insertionsreaktionen oder die Aktivierung kleiner Moleküle ( $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$ ) erwähnt.<sup>[21]</sup> Reaktionen, die für elektronenreiche NHCs nur wenig bis gar nicht bekannt sind. Die Ursachen für derartige Reaktionen werden im nachfolgenden Kapitel näher thematisiert. Das obige Diamidocarbon **II** von *Bielawski* verfügt über diese ungewöhnliche Reaktionsvielfalt, die in Kapitel 2.10 näher beleuchtet wird. Da die Erforschung elektronenarmer NHCs erst seit wenigen Jahren betrieben wird, soll die vorliegende Arbeit die Klasse elektronenarmer NHCs um weitere Systeme erweitern und so einen Beitrag zu einem besseren Verständnis dieser Moleküle liefern.

## 2. Allgemeiner Teil

Zu Beginn der NHC-Forschung wurden NHCs als reine  $\sigma$ -Donorliganden betrachtet, deren mögliche  $\pi$ -Rückbindungseigenschaften in Übergangsmetallkomplexen als unbedeutend angesehen wurden.<sup>[24],[11]</sup> Vermehrte quantenmechanische und experimentelle Untersuchungen der letzten Jahre stellten diese allgemein akzeptierte Ansicht über die Bindungssituation der NHCs jedoch infrage.<sup>[15],[25],[26],[27]</sup>

Um die Bindungssituation zwischen NHC-Liganden und Übergangsmetallen näher beleuchten zu können, müssen zunächst einige grundlegende Einzelheiten zum besseren Verständnis der NHCs dargelegt werden.

Daher wird im Folgenden zunächst eine kurze Einführung in die Substanzklasse der NHCs gegeben, wobei im ersten Teil des Kapitels zunächst elektronenreiche nucleophile NHCs betrachtet werden. Neben möglichen Quantifizierungsmethoden zur Beurteilung ihrer elektronischen Bindungseigenschaften sollen anschließend NHCs mit reduzierter Nucleophilie vermehrt in den Fokus der Betrachtungen rücken. Ambiphile Carbene, welche sowohl über nucleophile als auch elektrophile Eigenschaften verfügen, sollen dabei nicht außer Acht gelassen werden.

Gegen Ende des Kapitels rückt das Zentrum des Interesses in Richtung elektronenarmer Carbene. Abschließend werden dann ausgewählte NHC-Systeme, die im Rahmen dieser Arbeit besondere Bedeutung erlangt haben, aufgezeigt und entsprechend bewertet. Für ein besseres Verständnis der Thematik wird jedoch zunächst die Stammfamilie der NHCs - die Carbene - betrachtet.

## 2.1 Carbene – die Stammfamilie der NHCs

Kohlenstoff, das Grundelement der organischen Chemie, ist vierbindig und besitzt in seinen konventionellen Verbindungen eine abgeschlossene Elektronenschale mit acht Valenzelektronen. Diese Elektronenkonfiguration verleiht dem Kohlenstoff die notwendige Stabilität und ist Ursache für die unüberschaubare Vielzahl an stabilen organischen Molekülen.<sup>[28]</sup>

Verbindungen mit einer geringeren Zahl als vier kovalente Bindungen bzw. acht Valenzelektronen hingegen sind überwiegend instabil und besonders reaktiv. Sie spielen häufig eine wichtige Rolle als Zwischenstufen bei chemischen Reaktionen.

In Tabelle 2.1 sind wichtige Zwischenstufen und deren besondere Merkmale zusammengefasst. Dort finden sich elektronenreiche Carbanionen, freie Radikale, Carbeniumionen sowie letztendlich die Carbene, die sich untereinander in der Zahl kovalenter Bindungen und Valenzelektronen differenzieren.

		Zahl der kovalenten Bindungen	Zahl der Valenzelektronen
Carbanionen	$\text{>C}^-$	3	8
Radikale	$\text{>C}\cdot$	3	7
Carbeniumionen	$\text{>C}^+$	3	6
<b>Carbene</b>	$\text{>C:}$	<b>2</b>	<b>6</b>

**Tabelle 2.1:** Bedeutende Zwischenstufen auf Basis von Kohlenstoff.<sup>[28]</sup>

Die Eigenschaften dieser Zwischenstufen werden auf die besondere Elektronenkonfiguration des Kohlenstoffs zurückgeführt. Einerseits verfügen die Carbene analog zu den Carbeniumionen über eine Elektronenlücke und andererseits wie Carbanionen über zwei nichtbindende Elektronen. Carbene sind somit in der Lage, sowohl elektrophile als auch nucleophile Eigenschaften anzunehmen.<sup>[28]</sup>

Welche Eigenschaft dabei dominiert, hängt vom jeweiligen Substituenten am Carbenkohlenstoff ab.<sup>[8],[29]</sup> Dazu zählen vor allem Substituenten mit induktiven und mesomeren Effekten. Vor allem donorsubstituierte Liganden sind in der Lage, den elektrophilen Charakter des Carbens zu reduzieren oder ihm sogar nukleophile Eigenschaften aufzuzwingen (Kapitel 2.3.1). So können auf diese Weise stabile Carbene generiert und sogar isoliert „in Flaschen“ aufbewahrt werden.<sup>[30]</sup> Eine Eigenschaft, die besonders typisch für NHCs ist.

Alle Carbentypen haben jedoch eines gemeinsam: Trotz größerer Unterschiede basiert ihr ausgeprägtes Reaktionsvermögen auf dem Ziel der elektronischen Absättigung. Aufgrund dieses Bestrebens sind Carbene in der Lage, eine Vielzahl von Reaktionen mit unterschiedlichen Substraten einzugehen.<sup>[11]</sup>

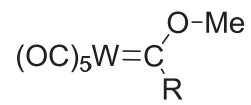
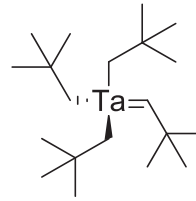
Eine Möglichkeit, Carbene zu stabilisieren, erfolgt über eine Koordination an ein Übergangsmetall, bei dem entsprechende Übergangsmetallcarbenkomplexe entstehen. Übergangsmetallcarbenkomplexe werden in drei Kategorien unterteilt. Neben den NHC-basierten Komplexen gibt es noch zwei weitere Klassen, die in der Literatur historisch nach ihren Entdeckern in *Fischer*- und *Schrock*-Carbenkomplexe klassifiziert werden.<sup>[31],[32]</sup> Diese Unterteilung erfolgt zudem auch anhand der Reaktivität des Carbenkohlenstoffs, den Substituenten, der Oxidationsstufe des Metallatoms sowie den koordinierenden Liganden. Bei NHCs handelt es sich hauptsächlich um Diaminocarbene, die *fischer*ähnliche Carbenkomplexe bilden und aufgrund ihrer speziellen Eigenschaften gesondert betrachtet werden (Kapitel 2.7).

Des Weiteren lassen sich NHCs als freie Liganden isolieren, während die Carbenliganden in den *Fischer*- und *Schrock*-Carbenkomplexen als freie Carbene nicht existent sind. *Fischer*-Carbenkomplexe, erstmalig durch *E. O. Fischer*<sup>[33]</sup> 1964 dargestellt, besitzen in der Regel ein Metall der sechsten bis achten Nebengruppe in einer niedrigen Oxidationsstufe, in dessen Koordinationssphäre sich gute  $\pi$ -Akzeptorliganden befinden. In diesen Komplexen koordiniert das Carben über eine  $\sigma$ -Bindung und verfügt über einen elektrophilen Charakter, der durch weitere Heteroatomsubstituenten zustande kommt. Neben dem  $\sigma$ -Bindungsanteil, der durch eine Interaktion des gefüllten  $\sigma$ -Orbitals mit einem nicht besetzten d-Orbital des Metalls entsteht, tritt ein nicht vernachlässigbarer  $\pi$ -Rückbindungscharakter auf, wodurch die Metallcarbenbindung einen partiellen Doppelbindungscharakter aufweist (Abb. 2.1).<sup>[34]</sup> Der  $\pi$ -Rückbindungscharakter vom Metall zum Liganden hängt vom jeweiligen Substitutionsmuster ab und kann unterschiedlich stark ausgeprägt sein.<sup>[35]</sup>

Im Vergleich dazu sind die *Schrock*-Carbene als nucleophile Carbenkomplexe bekannt, welche nicht heteroatomsubstituiert sind. Sie enthalten ebenso eine Metallkohlenstoffdoppelbindung, bei der jedoch die koordinierenden Übergangsmetalle in hohen Oxidationsstufen vorliegen. Am Carbenkohlenstoffatom befinden sich keine  $\pi$ -Donor- oder  $\pi$ -Akzeptorliganden, sondern lediglich Wasserstoff- oder Kohlenstoffsubstituenten.<sup>[34]</sup>

Bedeutende Beispiele für *Schrock*-Carbene<sup>[32],[36]</sup> sind die *Grubbs*-Katalysatoren, die Anwendung in der Olefinmetathese finden.<sup>[37]</sup> Die Vorteile dieser Katalysatoren bestehen

in ihrer relativen Unempfindlichkeit gegenüber funktionellen Gruppen und ihrer nahezu universellen Modifizierungsmöglichkeiten.<sup>[38]</sup>

**2.1****2.2**

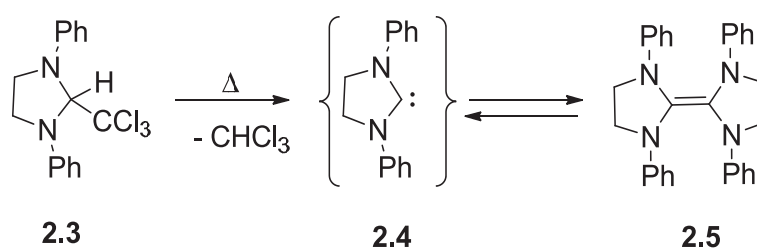
**Abbildung 2.1:** Metallcarbenkomplexe nach *E. O. Fischer* (links) und nach *R. Schrock* (rechts).

## 2.2 Historische Entwicklung der NHCs

Die ersten Untersuchungen auf dem Gebiet der Carbene gehen auf bedeutende Forscher wie *Dumas*,<sup>[39]</sup> *Geuther*,<sup>[39],[5]</sup> *Doering*<sup>[40]</sup> und *Skell*<sup>[41]</sup> zurück. Unabhängig voneinander versuchten sie, die Existenz freier Carbene nachzuweisen. Zwar konnten interessante Ansätze mit bedeutenden Ergebnissen gewonnen werden, dennoch gelang lediglich der Nachweis von Carbenen als transiente Spezies.

Das Fehlen analytischer Nachweise und geeigneter Synthesemethoden verhinderten den gewünschten frühzeitigen Durchbruch auf dem Gebiet der Carben-Chemie. Folglich beschränkten sich die Untersuchungen auf rein organische Moleküle als reaktive Intermediate.<sup>[42]</sup>

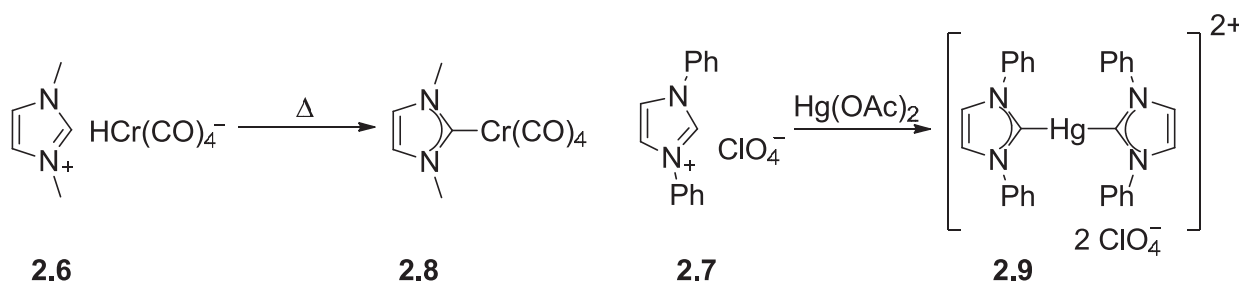
Weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet gehen auf die 60er Jahre zurück, als *Wanzlick*<sup>[43],[44]</sup> versuchte, das Carbenkohlenstoffatom in ein heteroaromatisches System auf Basis von Imidazol zu integrieren. Sein Ziel war die Erzeugung des Carbens **2.4** mittels thermischer  $\alpha$ -Eliminierung von Chloroform aus Verbindung **2.3**. *Wanzlick* konnte allerdings nur das entsprechende Dimer **2.5** isolieren. Zur Unterscheidung der beiden Verbindungen **2.4** und **2.5** diente ihm die damals gängige Molmassenbestimmung.<sup>[39],[6]</sup> Seine Forschung ergab, dass das Produkt der Reaktion ein Molgewicht aufwies, welches genau zwischen dem Carben und dem Dimer lag. Daraus schloss er auf ein mögliches Gleichgewicht zwischen Dimer **2.5** und Carben **2.4** (Abb. 2.2).



**Abbildung 2.2:** Das „Wanzlick-Carben“ und sein entsprechendes Dimer **2.5**.

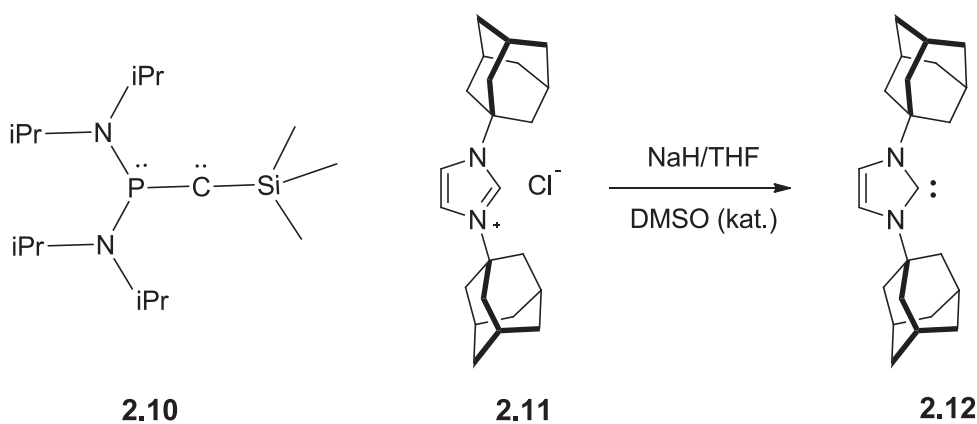
Das von ihm nun vorgeschlagene Gleichgewicht zwischen dem Olefin **2.5** und dem Carben **2.4** wurde auch als „Wanzlick-Gleichgewicht“ bekannt und kurze Zeit später durch Kreuzungsexperimente von *Lemal* widerlegt.<sup>[6],[45]</sup> Trotz dieses Rückschlags versuchte *Wanzlick* weiterhin die Isolierung eines freien Carbens voranzubringen. Schließlich gelang *Wanzlick*<sup>[46]</sup> und *Öfele*<sup>[47]</sup> unabhängig voneinander eine Stabilisierung eines Carbens durch die Koordination an ein Übergangsmetall. Dies führte zu den ersten NHC-basierten Carbenkomplexen überhaupt. Dabei nutzten beide die leichte Abstrahierbarkeit des aciden C2H-Protons eines 1,3-disubstituierten Imidazoliumkations aus. *Öfele* konnte unter

thermischen Bedingungen mittels basischem Carbonylchromat eine Deprotonierung herbeiführen und somit den Chromkomplex **2.8** erhalten. *Wanzlick* hingegen setzte das sterisch anspruchsvollere Imidazoliumsalz **2.7** mit einem basischem Quecksilber(II)-Acetatsalz um. Dabei sollte das *in situ* generierte Carben durch die Koordination ans Quecksilberkation zum entsprechenden Bis-Hg-Komplex **2.9** stabilisiert werden (Abb. 2.3).



**Abbildung 2.3:** Die ersten NHC-Komplexe nach *Wanzlick* und *Öfele*.

Trotz dieser recht eleganten Vorgehensweise zur Herstellung der obigen Carben-Komplexe misslang beiden die Isolierung eines freien Carbens. Dennoch entwickelte sich im Laufe der Zeit ihr Konzept, basierend auf 1,3-disubstituierten Imidazoliumkationen, zur gängigsten Methode zu Herstellung freier NHCs. Bedingt durch *Wanzlicks* Rückschläge und dem weiter fehlenden Interesse der Fachwelt kam es vorerst zu einem Stillstand in der Erforschung rund um das freie Carben. Erst 1988 konnte *Bertrand* mit dem Phosphinosilylcarben **2.10** das erste freie Carben herstellen und als rotes Öl isolieren (Abb. 2.4).<sup>[48]</sup>



**Abbildung 2.4:** Die ersten freien Carbene nach *Bertrand* und *Arduengo*.

Drei Jahre darauf gelang der erste Durchbruch auf dem Gebiet der NHCs: 1991 isolierte *Arduengo* das erste freie NHC **2.12** in Form eines farblosen kristallinen Feststoffs, welcher mittels Einkristallstrukturanalyse vollständig charakterisiert werden konnte.<sup>[49]</sup> Als Ausgangsverbindung diente ihm das sterisch anspruchsvolle 1,3-Diadamantylimidazoliumchloridsalz **2.11**, welches in THF und in Gegenwart von katalytischen Mengen



DMSO mit Natriumhydrid deprotoniert wird. Interessanterweise ist dieses Carben bei Ausschluss von Luftsauerstoff und Luftfeuchtigkeit äußerst stabil und schmilzt erst bei 240°C ohne Zersetzung. Die hohe Stabilität des freien Carbens wird vor allem auf die sterisch anspruchsvollen Adamantylliganden zurückgeführt, die eine entsprechende spontane Dimerisierung unterbinden.

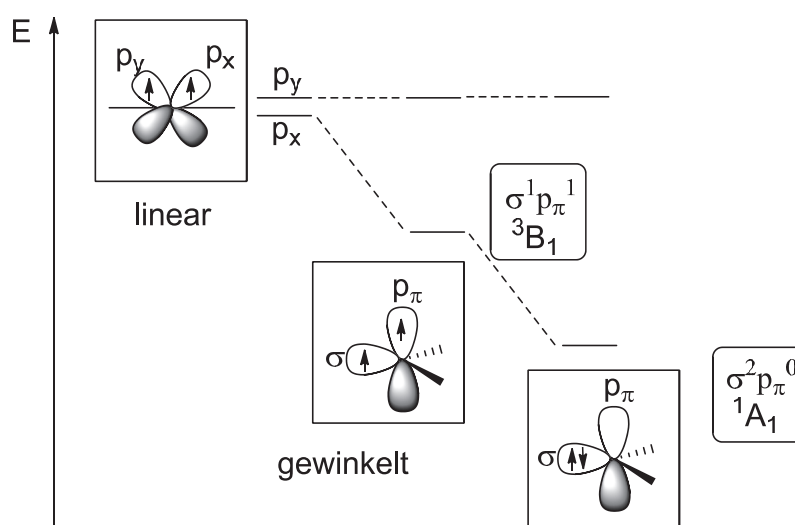
Sein sterisch anspruchsvolles Imidazoliumsalz konnte er nach einem von ihm neuen patentierten Eintopfverfahren herstellen, mit dem er nicht nur das erste freie NHC produzieren konnte, sondern auch einen neuen Weg zur Herstellung geeigneter Carbenvorläufer präsentierte.<sup>[50]</sup> Die Annahme, dass die Aromatizität für die Stabilität von NHCs zwingend erforderlich ist, konnte ebenfalls durch *Arduengo* vier Jahre später durch die Isolierung eines gesättigten NHCs widerlegt werden.<sup>[51]</sup>

Zeitgleich konnte die Arbeitsgruppe um *Enders*<sup>[52]</sup> ein freies triazolbasiertes Carben analog zu *Wanzlick* durch eine  $\alpha$ -Eliminierung herstellen. Der zusätzliche Einbau eines Stickstoffatoms im Fünfring und die durch *Arduengo* bewiesene, nicht mehr notwendige Aromatizität schienen keinen negativen Einfluss auf die Stabilität des Carbens zu haben. Darauf basierend konnte die Arbeitsgruppe um *Alder*<sup>[53]</sup> 1996 das erste freie azyklische NHC synthetisieren und es ebenfalls per Einkristallstrukturanalyse vollständig charakterisieren.

In den darauf folgenden Jahren wurden weitere NHC-Systeme entwickelt. Neben den auf imidazolbasierenden Fünfringcarbenen wurden auch erstmals Sechs- und Siebenringcarbene unterschiedlicher Konstitution erfolgreich hergestellt und charakterisiert.<sup>[54],[55]</sup> Darauf aufbauend führten neue und anspruchsvollere Synthesemethoden zu einer schier unglaublichen Vielzahl an neuen NHC-Systemen. Modifizierungen der elektronischen und sterischen Eigenschaften der NHCs rückten nun in den Vordergrund des Interesses. NHCs mit unterschiedlich ausgeprägtem Elektronenreichtum, vor allem elektronenarme NHCs waren die Folge, die bis heute nichts von ihrer Aktualität verloren haben. Im Rahmen dieser Dissertation können hier nur die wichtigsten Etappen der historischen Entwicklung von NHCs betrachtet werden. Für einen umfassenden Überblick sei an dieser Stelle auf ausgewiesene Fachliteratur verwiesen.<sup>[5],[6]</sup>

## 2.3 Elektronische Eigenschaften der Carbene

Wie bereits einleitend erwähnt, verfügen Carbene über zwei nichtbindende Elektronen, die entweder ungepaart in zwei verschiedenen Orbitalen oder gepaart in einem Orbital vorliegen. Anhand dessen werden für die Carbene zwei unterschiedliche Elektronenkonfigurationen im Grundzustand unterschieden. Aus der Elektronenkonfiguration ergeben sich zusätzliche Informationen über Geometrie, Stabilität und Reaktivität eines Carbens. Die Form kann dabei linear oder gewinkelt sein (Abb. 2.5). In der linearen Struktur ist der Carbenkohlenstoff  $sp$ -hybridisiert und besitzt zwei nichtbindende entartete  $p$ -Orbitale ( $p_x$ ,  $p_y$ ). Diese Struktur stellt allerdings eine Ausnahme dar. Die meisten Carbene verfügen über einen  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoff mit einer gewinkelten Struktur. Diese hebt die Entartung der  $p$ -Orbitale auf und führt zu einer Neubildung des  $\sigma$ -Orbitals, welches einen partiellen  $s$ -Charakter aufweist und dadurch energetisch stabilisiert wird. Eines der  $p$ -Orbitale bleibt dabei nahezu unverändert - seine energetische Lage ändert sich praktisch nicht.<sup>[4],[8]</sup>



**Abbildung 2.5:** Energetische Lage der Grenzorbitale und deren mögliche Elektronenkonfiguration.<sup>[8]</sup>

Im Allgemeinen wird zwischen vier möglichen elektronischen Besetzungszuständen der nichtbindenden Elektronen am Carbenkohlenstoff unterschieden. Besetzen die nichtbindenden Elektronen am  $sp^2$ -hybridisierten Carbenkohlenstoff die beiden leeren Orbitale mit parallelem Spin, so führt dies zu einem Triplett-Zustand ( $^3B_1, \sigma^1 p_\pi^1$ ). Alternativ können beide Elektronen gemeinsam mit antiparallelem Spin das  $\sigma$ -Orbital besetzen und somit den Singulett-Zustand ( $^1A_1, \sigma^2 p_\pi^0$ ) realisieren. Darüber hinaus können zwei weitere Singulett-Zustände vorliegen: ein Singulett-Grundzustand mit gepaarten Elektronen im  $p_\pi$ -Orbital ( $^1A_1, \sigma^0 p_\pi^2$ ) und ein angeregter Singulett-Zustand mit einer antiparallelen

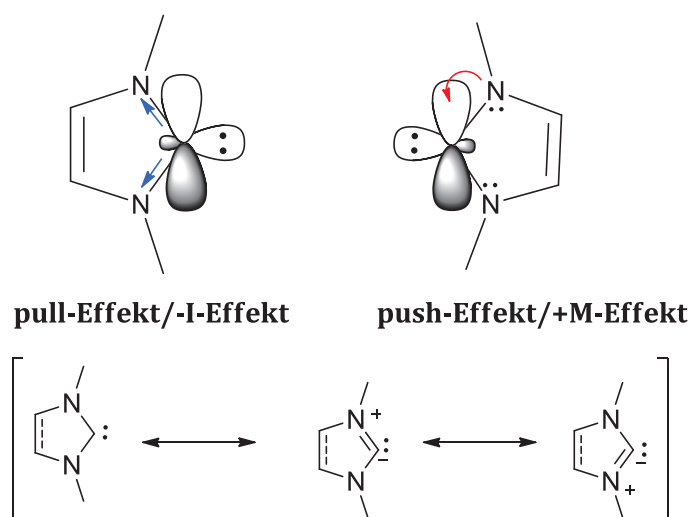
Besetzung ( $^1B_1$ ,  $\sigma^1p_\pi^1$ ) beider Orbitale.<sup>[8],[4]</sup> Diese letzten beiden Zustände spielen jedoch für die Grundzustandsbetrachtung kaum eine Rolle, da sie energetisch ungünstig liegen und somit vernachlässigbar sind. Die Begünstigung des Singulett- oder Triplett-Zustandes hängt erheblich von der Größe der  $\sigma$ - $p_\pi$ -Aufspaltung ab. Der Triplett-Zustand wird laut *Hoffman*<sup>[8],[56]</sup> eher bevorzugt, wenn der Energiezustand kleiner als 1.5 eV ist. Vergrößert sich die Differenz auf mindestens 2 eV, wird der Singulett-Zustand wahrscheinlicher. Die Energiedifferenz der Grenzorbitale wird durch elektronische und sterische Effekte beeinflusst, die von den Substituenten am Carbenkohlenstoffatom ausgeübt werden. Gemäß der *Hund'schen* Regel werden Triplett-Carbene bevorzugt, jedoch kann es durch Substituenteneffekte am Carbenkohlenstoff zu einer Stabilisierung des Singulett-Grundzustands kommen. Anhand dieser Substituenten kann der jeweilige Carbentyp abgeleitet werden. Singulett-Carbene werden vor allem durch elektronenziehende Substituenten wie Halogene aufgrund ihres negativen induktiven Effektes stabilisiert. Dieser als (-I-Effekt) bekannte Einfluss bewirkt eine energetische Absenkung des nichtbindenden  $\sigma$ -Orbitals. Umgekehrt können elektronenschiebende Substituenten (+I-Effekt) die Energie zwischen  $\sigma$ - und  $p_\pi$ -Orbital verringern und den Triplett-Grundzustand stabilisieren. Neben induktiven Effekten üben auch mesomere Effekte eine nicht zu vernachlässigende Wirkung auf den Spin-Zustand des Carbens aus. Ohne Einfluss der Substituenten am Carbenkohlenstoff ist der Triplett-Zustand energetisch betrachtet der günstigere Zustand, da hier keine Spinpaarungsenergie aufgewendet werden muss. Die Unterscheidung von Singulett- und Triplett-Zuständen kann mit experimentellen und physikalischen Methoden realisiert werden. Eine Möglichkeit zum direkten Nachweis von Triplett-Zuständen bietet die Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR-Spektroskopie).<sup>[5],[57]</sup> Bei dieser Methode wird unter Einsatz von Mikrowellenstrahlung, geeigneter Frequenz, Rückschlüsse auf die Beschaffenheit des Eigendrehimpulses gewonnen. Voraussetzung sind Molekülzustände mit ungepaarten Elektronen. Zur experimentellen Unterscheidung reagieren Singulett-Carbene bevorzugt stereospezifisch unter Addition von Olefinen, während Triplett-Carbene nicht stereospezifisch reagieren.<sup>[28]</sup>

### 2.3.1 N-heterocyclische Singulett-Carbene

Heteroatome mit Donoreigenschaften in direkter Nachbarschaft zum Carbenkohlenstoff bewirken durch die Wechselwirkung ihrer freien Elektronenpaare mit den Orbitalen eine energetische Aufspaltung dieser ursprünglich entarteten Orbitale. Dadurch werden die Nukleophilie des Carbenzentrums und seine thermodynamische Stabilität erhöht. Im Allgemeinen korreliert die Elektronennegativität der Donorgruppen am Carbenkohlenstoff mit der Singulett-Triplett-Aufspaltung.

Als geeignete Heteroatome (O, N, S) zur Isolierung stabiler und freier Carbene haben sich zwei Stickstoffatome in direkter Nachbarschaft zum Carben bewährt. Derartige Heteroatome vergrößern den Singulett-Triplett-Abstand und führen somit zu stabilen Singulett-Carbene, welche zur Klasse der N-heterocyclischen Carbene gehören.<sup>[8],[5],[4]</sup>

NHCs, die zur Gruppe der Diaminocarbene gehören, sind in der Lage, mit ihren freien Elektronenpaaren an den Stickstoffatomen mit dem unbesetzten  $p_{\pi}$ -Orbital am Carbenkohlenstoff in Wechselwirkung zu treten und so den dortigen Elektronenmangel auszugleichen. Diese Orbitalinteraktion wird als mesomerer (+M/push)-Effekt bezeichnet. Gleichzeitig erfolgt ein negativer induktiver Effekt (-I/pull)-Effekt, bei dem das freie Elektronenpaar am Carbenkohlenstoff mit den Stickstoffatomen in Wechselwirkung tritt<sup>[8],[4]</sup> (Abb. 2.6).



**Abbildung 2.6:** Push- und Pull-Effekte und stabilisierende Resonanzstrukturen.<sup>[8]</sup>

Insgesamt wird das  $p_{\pi}$ -Orbital am Carbenkohlenstoff energetisch angehoben, während das  $\sigma$ -Orbital durch die Orbitalinteraktionen praktisch unverändert bleibt. Als Resultat beider Effekte vergrößert sich der  $\sigma$ - $p_{\pi}$ -Energieunterschied (HOMO-LUMO-Abstand), wodurch der Singulett- gegenüber dem Triplett-Zustand bevorzugt wird. Dies erklärt die

außergewöhnliche Stabilität der NHCs, deren  $\pi$ -Donor- $\sigma$ -Akzeptor-Substituentenpaar für den ausgeprägten nucleophilen Charakter verantwortlich ist.

Neben der obigen thermodynamischen Stabilisierung der NHCs existiert eine weitere Stabilisierungsmöglichkeit, bei der kinetische Effekte zu Anwendung kommen. Derartige Effekte sind vor allem dann wichtig, wenn die spontane Dimerisierung der NHCs, die als Konkurrenzreaktion möglich ist, unterbunden werden soll. Die Favorisierung der Dimerisierung zweier Carbene hängt erheblich von der Energiedifferenz zwischen dem Singulett-Triplett-Abstand ab. Ein sehr kleiner Singulett-Triplett-Abstand begünstigt die Dimerisierung. Aus thermodynamischer Sicht ist die Verknüpfung zweier Carbene zu einem Olefin sehr begünstigt, die jedoch durch voluminöse Substituenten verhindert werden kann. Besonders gesättigte Imidazol-2-ylidene haben ein höheres Bestreben zur Dimerisierung als analoge ungesättigte Imidazol-2-ylidene.

Als Maß für die Reaktivität eines Carbens wird neben dem Singulett-Triplett-Abstand, auch der HOMO-LUMO-Abstand, betrachtet. Singulett-Carbene, zu denen die NHCs gehören, sind aufgrund des leeren p-Orbitals (LUMO) am Carbenkohlenstoff in der Lage, neben ihren nucleophilen Eigenschaften auch elektrophile Eigenschaften anzunehmen. Dies geschieht insbesondere dann, wenn elektronenziehende Gruppen im Rückgrat die Elektrophilie zunehmend erhöhen.<sup>[15]</sup>

Mit der Entdeckung, dass elektronenarme NHCs in der Lage sind, kleine Moleküle wie  $H_2$ , CO oder  $NH_3$  zu addieren, rückten die theoretischen Betrachtungen des Singulett-Triplett- und des HOMO-LUMO-Abstandes vermehrt in den Fokus. Theoretische Untersuchungen dieser elektronenarmen Carbene ergaben deutlich verringerte Singulett-Triplett- und HOMO-LUMO-Abstände. Vor allem der Singulett-Triplett-Abstand korreliert mit der Elektrophilie des Carbens. Darauf aufbauend rückten vermehrt elektronenarme Carbene in den Vordergrund. Bei weitergehenden Untersuchungen zeigten nicht alle elektronenarme NHCs eine solche Aktivierung. Daraus lässt sich folgern, dass ein erniedrigter Singulett-Triplett- und HOMO-LUMO-Abstand nicht die primäre Triebkraft für eine Aktivierung kleiner Moleküle darstellt.

## 2.4 Darstellung und Charakterisierung freier NHCs

Traditionell erfolgt die Synthese freier NHCs durch Deprotonierung C2H-acider NHC-Vorläufer mit starken Basen. Das *in situ* generierte Carben kann frei isoliert oder mit geeigneten Abfangreagenzien zur Reaktion gebracht werden. Die Umsetzung erfolgt in der Regel bei tiefen Temperaturen, um eine eventuelle Dimerisierung, die als Konkurrenzreaktion gelegentlich auftritt, zu unterbinden. In der Regel werden starke Basen wie KO<sup>t</sup>Bu, NaHMDS, NaH, *tert*-BuLi eingesetzt, die je nach Beschaffenheit des NHC-Vorläufers unterschiedlich angewendet werden. Das von *Arduengo* entwickelte Syntheseprotokoll, das die Deprotonierung der Azoliumsalze mit Metallhydriden umfasst, kann durch Zugabe katalytischer Mengen an KO<sup>t</sup>Bu und DMSO optimiert werden. Dieser Methode sind jedoch Grenzen gesetzt. Grundsätzlich gibt es keine allgemeingültige Deprotonierungsvorschrift zur Generierung freier NHCs.<sup>[58],[9],[59]</sup>

Unerwünschte Nebenreaktionen wie die Addition der Base an das Carben oder die Deprotonierung unter Ringöffnung lassen sich erst bei der richtigen Wahl der Base gezielt unterbinden. Als Reaktionsmedium werden in der Regel wasserfreie Lösungsmittel eingesetzt, die sich gegenüber der Base inert verhalten, beispielsweise THF, Benzol und Toluol.

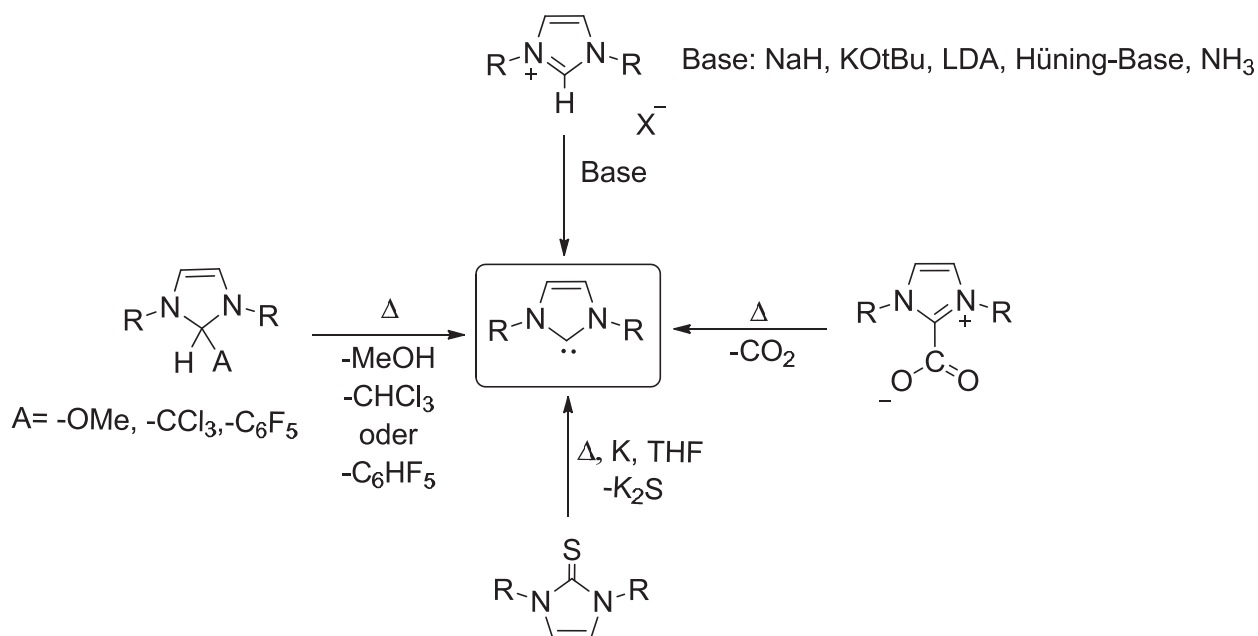


Abbildung 2.7: wichtige Methoden zur Herstellung freier NHCs.<sup>[9]</sup>

Zur Gewinnung und Synthese größerer Mengen reiner freier NHCs hat sich die „Ammoniak-Methode“ nach *W. Herrmann* zur Standardtechnik etabliert und durchgesetzt.<sup>[24],[59],[60]</sup> Dabei wird das Azoliumsalz mit Natriumhydrid oder Kaliumamid in flüssigem Ammoniak

bei tiefen Temperaturen in polaren aprotischen Lösungsmitteln wie THF deprotoniert. Dabei wird nach 30-minütiger Reaktionszeit das gewünschte Carben in ausgezeichneter Ausbeute und hoher Reinheit erhalten. Mit dieser Methode konnte *W. Herrmann* sauerstoff- und stickstoffhaltige sowie chirale funktionalisierte Carbene erzeugen, die auf anderem Wege nicht zugänglich waren.

In einigen Fällen ist das Abtrennen des freien NHCs von der protonierten Base nicht möglich. Zudem unterscheidet sich die C2H-Acidität der NHC-Vorläufer erheblich voneinander. Wenn selektiv an der C2-Position deprotoniert werden soll und mehrere acide Funktionalitäten im NHC-Vorläufer vorhanden sind, kann die Kenntnis der  $pK_a$ -Werte<sup>[9],[61]</sup> sehr hilfreich sein. Die Stärke der CH-Acidität hängt in der Regel von den Substituenten, der Art des Heterocyclus und der Ringgröße ab. Trotz Berücksichtigung aller Faktoren muss im Allgemeinen die geeignete Base erst experimentell gefunden werden.

Neben der Deprotonierung von Azoliumsalzen existieren weitere Methoden zur Generierung freier NHCs. *Kuhn*<sup>[62]</sup> berichtete über eine Synthese für thermisch stabile NHCs, bei der Thioharnstoffderivate mit geschmolzenem Kalium in siedendem THF umgesetzt werden. Das bei der Reduktion entstehende Kaliumsulfid lässt sich als Nebenprodukt mühelos entfernen. Weitere Nebenreaktionen sind nicht zu erwarten. Die benötigten NHC-Thioharnstoffderivate sind durch einfache Kondensation von Dialkylthioharnstoffen mit 3-Hydroxy-2-butanon zugänglich.<sup>[63]</sup> Nachteilig bei dieser Methode sind jedoch die hohen thermischen Bedingungen, die nicht jedes Carben unbeschadet übersteht. Weiterhin spielt die strukturelle Beschaffenheit der Harnstoffderivate eine große Rolle, da zusätzliche funktionelle Gruppen wie Carbonyle, Amide oder Sulfonamide im Molekül stören.

Eine weitere Methode zur Herstellung freier NHCs ist die Vakuumpyrolyse zur  $\alpha$ -Eliminierung von kleinen flüchtigen Bestandteilen wie  $\text{CHCl}_3$ , MeOH und  $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ . Wie einleitend gezeigt wurde, gehen die ersten Untersuchungen dazu auf *Wanzlick* und *Enders* zurück. Historisch betrachtet, gehört die Vakuumpyrolyse zu den ältesten Verfahren.

Neuere Methoden wie die thermische Abspaltung von gasförmigem  $\text{CO}_2$  aus einfachen luft- und feuchtigkeitsstabilen Imidazol-2-Carboxylaten haben sich vor allem bei der direkten Komplexierung der *in situ* erzeugten Carbene unter Bildung von NHC-Metallkomplexen bewährt.<sup>[9],[64]</sup> Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass kein aufwendiger

Aufarbeitungsschritt benötigt wird und die erzeugten NHC-Metallkomplexe analysenrein erhalten werden können.

An die erfolgreiche Synthese von NHCs schließt sich deren spektroskopische Charakterisierung an. Anhand der chemischen Verschiebung lassen sich die NHCs und deren Azoliumsalze im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum gut voneinander unterscheiden. Für die meisten NHCs liegt im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum das Signal des Carbenkohlenstoffs zwischen 200 und 320 ppm - ein Bereich, in dem kaum andere funktionelle Gruppen vertreten sind.<sup>[9]</sup>

Das C<sub>2</sub>H-acide Proton des Azoliumsalzes liegt im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum tieffeldverschoben zwischen acht und zwölf ppm, im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum<sup>[65]</sup> wird für das Kohlenstoffatom ein Signal im Bereich zwischen 130 und 160 ppm erwartet. Das Verschwinden dieser Signale im NMR-Spektrum sind gute Hinweise für die Bildung des Carbens *in situ*.

Eine Metallkomplexierung des Carbens lässt sich ebenfalls spektroskopisch gut verfolgen. Metallkoordinierte Carbene erzeugen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum im Vergleich zum freien Carben ein zu einem höheren Feld verschobenes Signal.



## 2.5 Darstellungsmethoden von NHC-Vorläufern

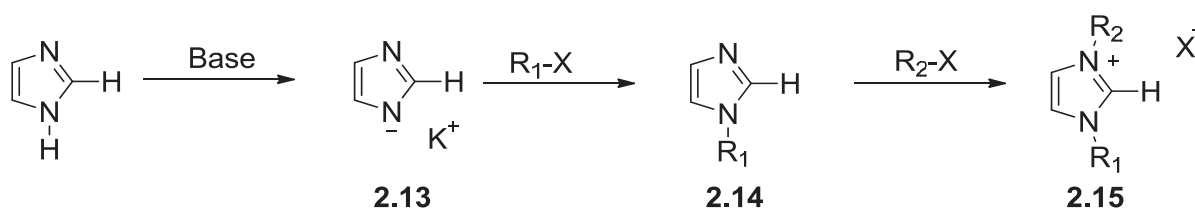
Da die Deprotonierung von Azoliumsalzen die geläufigste Methode zur Herstellung freier NHCs ist, wird im Folgenden eine kurze Einführung in die gängigsten Darstellungsmethoden geeigneter NHC-Vorläufer gegeben.

Zur Darstellung geeigneter Carbenvorläufer gibt es keine allgemeingültige Vorgehensweise. Die Wahl einer Synthesemethode aus dem Pool der bisher bekannten Verfahren ist abhängig vom gewünschten Zielmolekül. Speziell der Darstellung von NHC-Vorläufern wurde kürzlich von *César*<sup>[66]</sup> ein lesenswerter Übersichtsartikel gewidmet.

Prinzipiell wird zur Darstellung von NHC-Vorläufer zwischen drei Synthesemethoden unterschieden:

### Method A: Sukzessive Alkylierung einfacher Heterocyclen

Bei dieser Methode werden sowohl symmetrische als auch unsymmetrische disubstituierte Imidazoliumsalze durch sukzessive Alkylierung erhalten. Grundsätzlich wird hier von einem einfachen Heterocyclen ausgegangen. Da Imidazol der am häufigsten verwendete Heterocyclen in der NHC-Chemie ist, wird die Methode daran näher erläutert. Mittels Basen wie  $K_2CO_3$ ,  $NaHCO_3$  oder  $KOtBu$  wird der Stickstoff der NH-Gruppe am Imidazol zum Imidazolid **2.13** deprotoniert und anschließend einfach bzw. doppelt N-alkyliert zum entsprechenden Imidazolderivat **2.14** bzw. Imidazoliumsalz **2.15** (Abb.2.8).<sup>[8]</sup>



**Abbildung 2.8:** Sukzessive Alkylierung des Imidazol-Heterocyclen.

Vorteil dieser Methode ist die Möglichkeit, zwei gleiche bzw. unterschiedliche N-Substituenten einzuführen. Auf diese Weise ist es außerdem möglich, eine schrittweise Reaktionsführung zu betreiben, die vor allem für die Darstellung unsymmetrischer Imidazoliumsalze sehr interessant ist. Durch direkte Umsetzung mit zwei Äquivalenten Alkylhalogeniden lassen sich somit symmetrische Imidazoliumsalze generieren. Imidazoliumsalze sind nicht nur attraktive Vorstufen für NHCs, sondern auch als ionische Flüssigkeiten äußerst beliebt.<sup>[67]</sup>

### Methode B: Ringschlussreaktion mit Hilfe eines C1-Bausteins

Eine weitere Methode geht von Diimin- bzw. Diamin-Strukturen **2.16** und **2.17** aus, die unter Zuhilfenahme von C1-Bausteinen ringgeschlossen werden können. Als C1-Bausteine kommen eine Vielzahl von Reagenzien infrage, von denen die Orthoameisensäureester am verbreitetsten sind (Abb. 2.9). Die fehlende Reaktivität einiger Diimine verlangt deren Vorbehandlung mit geeigneten Reduktionsmitteln wie  $\text{NaBH}_4$  unter sauren Bedingungen, um entsprechende Diamine zu erhalten. Zuvor werden solche Diimine **2.17** ausgehend von Glyoxal und einem primären Amin hergestellt. Bei besonders elektronenreichen Diimininen kann die Reduktion umgangen werden und direkt mit reaktiven C1-Bausteinen funktionalisiert werden. Dafür haben sich Dihalogenmethanderivate wie  $\text{CH}_2\text{I}_2$  und starke Dielektrophile wie Chlormethylpivaloate besonders bewährt. Zur genaueren Funktionsweise weiterer C1-Bausteine sei auf den Übersichtsartikel von *César* verwiesen.

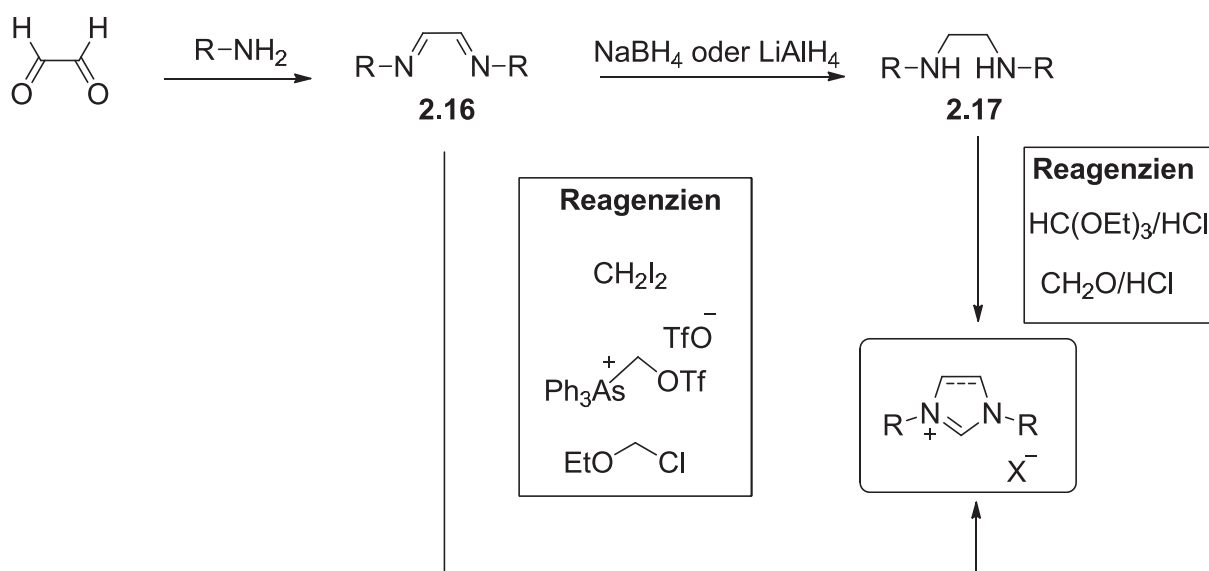
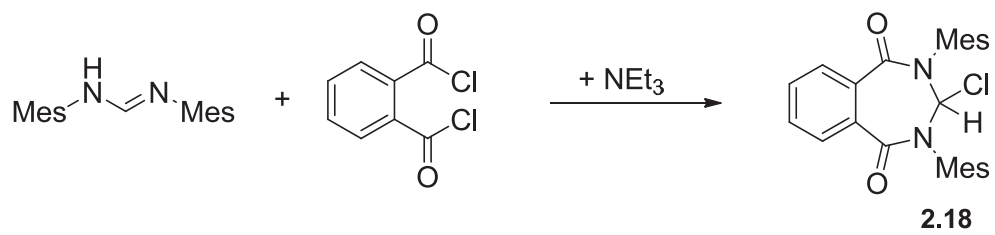


Abbildung 2.9: Ringschlussreaktion von Diimin- bzw. Diamin-Strukturen.<sup>[66]</sup>

### Methode C: Ringschlussreaktion bzw. „Rückgrat“-Funktionalisierung

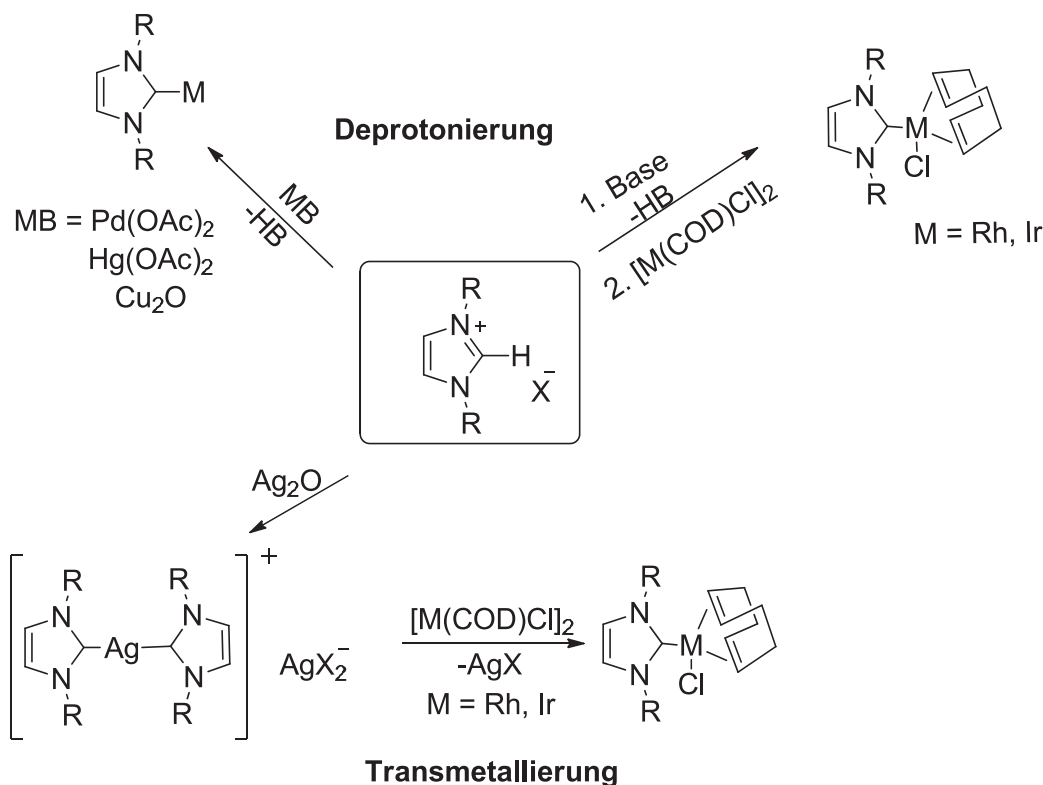
Die dritte Methode ist eine äußerst beliebte Route zur Herstellung von „Rückgrat“-funktionalisierten NHCs. Ausgehend von  $\text{N,N}'$ -disubstituierten Formamidiniumderivaten lassen sich diese mit geeigneten Reaktionspartnern ringschließen. Besonders geeignete Reaktionspartner sind Dihalogenverbindungen, Disäurechloride und aktivierte Dicarbonsäuren. So lässt sich eine Vielzahl von unterschiedlichen Funktionalitäten in den NHC-Vorläufer einbringen. Diese Methode ist besonders zur Darstellung elektronenarmer NHC-Vorläufer wie beispielsweise Verbindung **2.18** (Abb. 2.10) geeignet.<sup>[66]</sup>



**Abbildung 2.10:** Der siebengliedrige NHC-Vorläufer **2.18** auf Basis von Phthalsäuredichlorid.<sup>[68]</sup>

## 2.6 Darstellungsmöglichkeiten von NHC-Metallkomplexen

Übergangsmetallkomplexe lassen sich analog zur Synthese freier NHCs nach mehreren Methoden herstellen. Im Folgenden werden die wichtigsten Syntheserouten zusammengefasst:



**Abbildung 2.11:** Unterschiedliche Darstellungsmöglichkeiten von NHC-Übergangsmetallkomplexen.

Die überwiegende Mehrheit der NHC-Übergangsmetallkomplexe lässt sich durch Deprotonierung ihrer NHC-Vorläufer und durch direktes Abfangen mit den jeweiligen Organometallfragmenten herstellen. Desweiteren besteht die Möglichkeit, NHC-Vorläufer mit basischen Metallsalzen umzusetzen, wobei das koordinierende Anion des Metallsalzes als interne Base fungieren kann. Das so *in situ* hergestellte Carben reagiert mit dem Metallkation zum entsprechenden NHC-Metallkomplex (Abb. 2.11). Bevorzugt werden hierfür Metallsalze wie Palladiumacetat, Quecksilberacetat und Kupferoxid.<sup>[11],[46],[69]</sup>

Eine weitere besonders effiziente Methode stellt die Transmetallierung dar, bei der bevorzugt Silber-(I)-NHC-Komplexe als NHC-Transferreagenzien genutzt werden können. Sie werden durch Behandlung von Silberoxid Ag<sub>2</sub>O mit den entsprechenden Imidazoliumsalzen gebildet.<sup>[70]</sup> Je nach Imidazoliumsalz entstehen Bis-NHC-Ag bzw.

monomere Ag-NHC-Komplexe. Diese übertragen ihren NHC-Liganden auf andere Metalle wie Rh, Ir, Pd, Ru, Au, Cu und andere. Die Transmetallierung läuft dabei schnell und in guten Ausbeuten ab. Dank dieser Methode konnten in kurzer Zeit eine Vielzahl an NHC-Metallkomplexen unterschiedlicher Art gewonnen werden.

Darüber hinaus stellt die oxidierende Addition eine weitere Methode zur Herstellung von NHC-Metallkomplexen dar. Dabei wird die *in situ* Bildung des Carbens gezielt umgangen. Hierbei werden besonders elektronenreiche Metallkomplexe von Ni, Pd, und Pt, die ihre Oxidationsstufe erhöhen können, mit halogensubstituierten NHC-Vorläufern umgesetzt. Die Arbeitsgruppe um *Fürstner*<sup>[71]</sup> hat diese Methode bereits systematisch und umfangreich an unterschiedlichen Systemen erfolgreich erprobt. Die Herausforderung dieser Methode ist nicht die eigentliche oxidative Addition, sondern die gezielte Herstellung des halogensubstituierten NHC-Vorläufers. Grundsätzlich werden diese durch Chlorierung elektronenreicher Harnstoff- bzw. Thioharnstoffderivate mit Oxalylchlorid hergestellt. Derartige NHC-Vorläufer sind besonders hydrolyseanfällig und müssen behutsam gehandhabt werden.

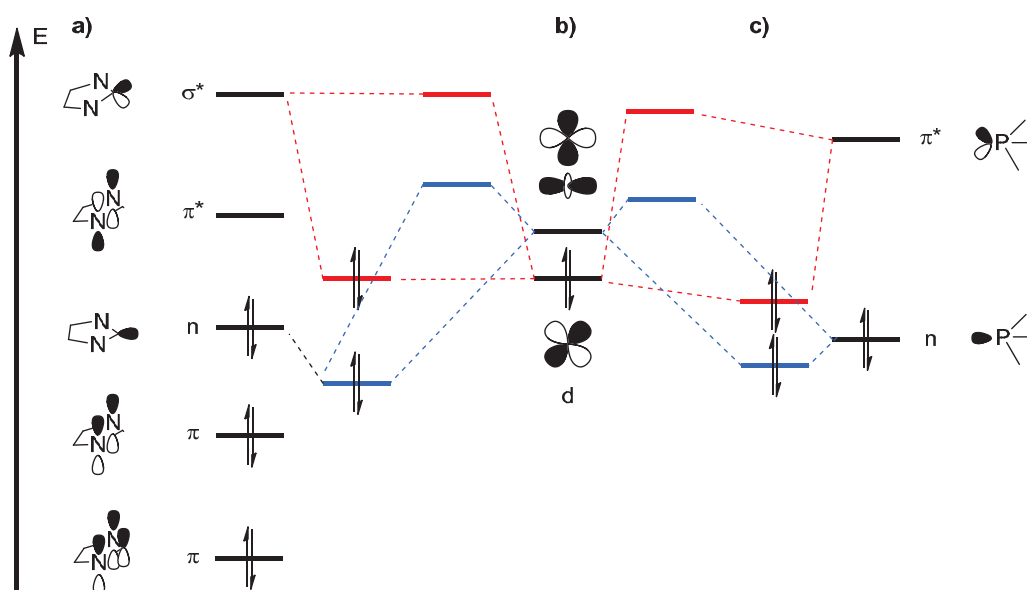
Die eigentliche oxidative Addition läuft jedoch unter milden Bedingungen in guten Ausbeuten ab. Eine weitere, eher selten angewandte Methode, die ebenfalls unter einer oxidativen Addition verläuft, ist die direkte Umsetzung von C<sub>2</sub>H-aciden Imidazoliumsalzen mit besonders elektronenreichen Metallkomplexen, was in entsprechenden Metallhydridokomplexen resultiert.<sup>[8],[72]</sup>

Neben diesen hier beschriebenen Synthesemethoden zur Herstellung geeigneter NHC-Übergangsmetallkomplexe sind weitere spezielle Synthesemethoden bekannt, die aber im Rahmen dieses Kapitels nicht weiter vertieft werden können. Für weiterführende Syntheserouten sei auf einschlägige Literatur verwiesen.<sup>[5],[73]</sup>

## 2.7 NHCs vs. klassische Phosphane – Gemeinsamkeiten und Unterschiede

NHCs werden seit ihrer Entdeckung aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften häufig mit den altbewährten Phosphanen verglichen.<sup>[59],[60],[74],[75]</sup> Phosphane sind eine weitere wichtige Ligandenklasse, die sich in vielen Anwendungsbereichen der metallorganischen Chemie etabliert hat, insbesondere im Bereich der homogenen und enantioselektiven Katalyse.<sup>[76]</sup> Viele katalytische Reaktionen, in dem bis vor wenigen Jahren noch tertiäre Phosphane verwendet wurden, werden jetzt durch NHCs dominiert.<sup>[60],[74]</sup> In diesem Teil des Kapitels werden die Gründe für den Vorzug der NHCs vor Phosphanen diskutiert.

NHCs sind aufgrund ihres Elektronenreichtums als  $\sigma$ -Donorliganden in der Lage, stabile Übergangsmetallkomplexe zu bilden. Im Vergleich dazu variiert die  $\sigma$ -Donorstärke von Phosphan-Metallkomplexen von sehr stark bis schwach, was ebenfalls vom Elektronenreichtum der Phosphanliganden abhängt. Speziell elektronenreiche und basische Phosphane wie Tricyclohexylphosphan bilden besonders starke Metall-Phosphor-Bindungen, während weniger basische und/oder elektronenarme Phosphane wie Phosphite oder das Phosphortrifluorid schwächere Metall-Phosphor-Bindungen bilden können.<sup>[77]</sup> Im Falle von besonders elektronenarmen Phosphanen wird die Metall-Phosphor-Bindung durch Ausbildung einer  $\pi$ -Rückbindung unterstützt. Zum besseren Verständnis beider Ligandenklassen wird im Folgenden auf die Grenzorbitale von tertiären Phosphanen und NHCs und deren Wechselwirkungen mit den d-Orbitalen eines Übergangsmetalls eingegangen (Abb. 2.12).<sup>[74]</sup>



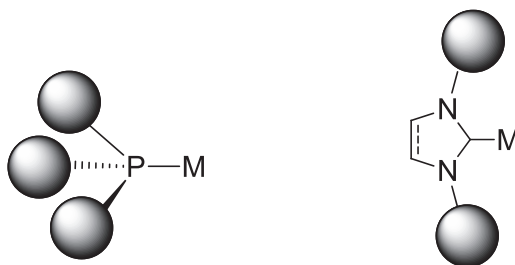
**Abbildung 2.12:** Betrachtung der Grenzorbitalwechselwirkung in NHCs (a) und tertiären Phosphanen (c) mit den d-Orbitalen eines Übergangsmetalls (b).<sup>[74]</sup>

Wie in Abbildung 2.12 dargestellt, interagieren beide Ligandengruppen mit ihrem HOMO mit einem freien Metall-Orbital (hier in blau). Diese Orbitalinteraktion wird als  $\sigma$ -Hinbindung bezeichnet und tritt sowohl bei Phosphanen als auch bei NHCs auf.

In beiden Fällen führt die bindende Wechselwirkung zu einem Energiegewinn. Neben dieser Wechselwirkung tritt eine weitere Orbitalinteraktion auf, die besonders für Phosphane von großer Bedeutung ist (hier in rot). Bei dieser Wechselwirkung tritt ein besetztes d-Orbital des Metalls mit einem leeren  $\pi^*$ -Orbital (LUMO) der Phosphane in Wechselwirkung, wobei auch diese Orbitalinteraktion ebenfalls zu einem Energiegewinn führt. Diese Wechselwirkung wird jedoch als  $\pi$ -Rückbindung bezeichnet und im Gegensatz zu den Phosphanen führt diese bei den NHCs zu keinem nennenswerten Energiegewinn. Das notwendige Orbital der NHCs steht aufgrund nicht passender Orbitalsymmetrie für eine  $\pi$ -Rückbindung nicht zur Verfügung. Das energetisch höher liegende  $\sigma^*$ -Orbital (LUMO+1) mit passender Symmetrie bietet aufgrund der energetisch ungünstigen Lage keine nennenswerte Interaktionsmöglichkeit. Folglich basiert die Bindung von NHCs an Übergangsmetalle hauptsächlich auf dem  $\sigma$ -Donorcharakter, während bei Phosphanen sowohl der  $\sigma$ -Donor- als auch der  $\pi$ -Akzeptorcharakter für eine stabile Metall-Ligand-Bindung verantwortlich sind.

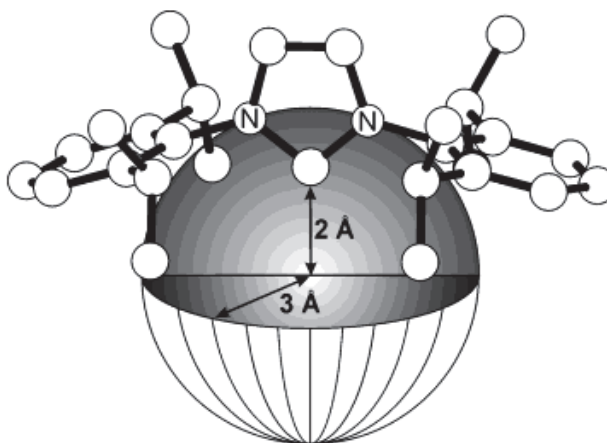
Trotz der  $\pi$ -Rückbindung sind Phosphan-Metallkomplexe viel empfindlicher und anfälliger gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit als entsprechende NHC-Komplexe. Nolan<sup>[78]</sup> und Mitarbeiter konnten anhand von kalorimetrischen Untersuchungen in Ruthenium-NHC-Komplexen eine höhere Bindungsdissoziationsenergie als in analogen Ruthenium-Phosphan-Komplexen nachweisen.

Neuere Untersuchungen auf dem Gebiet elektronenarmer Carbene widersprechen den obig dargestellten Grenzorbitalwechselwirkungen zwischen NHC und Metallatom. Für elektronenreiche NHCs mögen die obigen Verhältnisse gelten, auf elektronenarme Carbene trifft dies hingegen nicht zu. Einige Untersuchungen sprechen eindeutig für eine signifikante  $\pi$ -Rückbindung in NHC-Metallkomplexen. Näheres dazu folgt unter Kapitel 2.9. Neben den elektronischen Bindungseigenschaften unterscheiden sich NHC- und Phosphan-Liganden auch in ihrer räumlichen Struktur. NHC-Liganden sind sterisch anspruchsvoller als phosphanbasierte Liganden. So umschließen sie z. B. das Metallatom, während Phosphansubstituenten vom Metallatom wegzeigen (Abb. 2.13).<sup>[74]</sup>



**Abbildung 2.13:** Gegenüberstellung der räumlichen Anordnung der Phosphan- und NHC-Liganden.<sup>[74]</sup>

NHCs haben somit durch ihre Form und Größe einen stärkeren Einfluss auf das Metallzentrum. Durch Variation der N-Substituenten lassen sich so die Eigenschaften des Liganden gezielt auf das Metallzentrum übertragen. *Tolman*<sup>[79]</sup> entwickelte ein Kegelwinkel-Modell zur Charakterisierung einfacher Phosphane. Bei komplexeren und strukturell anspruchsvollen Phosphanen erweist sich dieses Modell als nicht aussagefähig genug. Auf NHC-Liganden lässt sich dieses Modell überhaupt nicht übertragen. Aus diesem Grunde haben die Arbeitsgruppen um *Nolan* und *Cavallo*<sup>[80]</sup> die Methode des „verdeckten Volumens“ („*buried volume*“) entwickelt. Mit dieser Methode lässt sich der sterische Anspruch verschiedener Liganden anhand eines Parameters beschreiben. Dabei wird der untersuchte Komplex von einer Kugel mit definiertem Radius umgeben, bei der das Metall den Mittelpunkt bildet. Zur Bestimmung des „verdeckten Volumens“ (%*V*<sub>bur</sub>) wird der prozentuale Anteil des Kugelvolumens bestimmt, den der Ligand einnimmt. Je sterisch anspruchsvoller der Ligand ist, desto größer das verdeckte Volumen (Abb. 2.14). Mit diesem Modell konnte *Cavallo* zudem zeigen, dass der sterische Anspruch bestimmter NHCs linear mit ihren Bindungsdissoziationsenergien korreliert. Des Weiteren konnte auch gezeigt werden, dass der sterische Anspruch die Reaktivität der NHCs maßgeblich beeinflusst.<sup>[81]</sup>



**Abbildung 2.14:** Graphische Darstellung des verdeckten Volumens (%*V*<sub>bur</sub>).<sup>[80a]</sup>



## 2.8 Quantifizierungsmethoden der Bindungseigenschaften von NHC- und Phosphan-Liganden

Die Quantifizierung der elektronischen Eigenschaften eines Liganden hat im Bereich der NHC-Chemie kontinuierlich an Bedeutung gewonnen. Zur Untersuchung der elektronischen Eigenschaften eines Liganden sowie der Einstufung seiner  $\sigma$ -Donorfähigkeit hat sich in den letzten Jahren besonders die IR-Spektroskopie etabliert.<sup>[9]</sup> Die IR-Spektroskopie bietet vor allem eine schnelle und präzise Bestimmung und erfolgt bevorzugt an Metallcarbonylkomplexen (Abb. 2.15). Dieses Verfahren nutzt die Tatsache, dass die Elektronendichte eines Liganden nicht nur auf das Metallatom, sondern auch weiter in das  $\pi^*$ -Orbital eines CO-Liganden übertragen werden kann. Starke  $\sigma$ -Donoren erhöhen die Elektronendichte am Metall, mit der Folge, dass die  $\pi$ -Rückbindung in diese  $\pi^*$ -Orbitale der Carbonylgruppe stärker ausgeprägt ist und dadurch die Carbonylsignale im IR-Spektrum bei niedrigeren Wellenzahlen auftreten.

Bei schwachen  $\sigma$ -Donorliganden ist dies umgekehrt und führt zu einer Absorption bei höheren Wellenzahlen. Die im IR-Spektrum ablesbare Frequenz der Streckschwingung ( $\nu_{\text{CO}}$ ) ist somit ein direktes Maß für den Elektronenreichtum eines Liganden. Aus den CO-Streckschwingungsfrequenzen lässt sich der *Tolman*<sup>[79]</sup> (Tolman Electronic Parameter) (TEP) berechnen. Zur Bestimmung des TEP-Werts haben sich in der Praxis bisher drei verschiedene Metallcarbonylkomplexe durchgesetzt. Die ersten Komplexe wurden zur Bestimmung der  $\sigma$ -Donorfähigkeit von phosphorhaltigen Liganden und später auch für NHCs verwendet und waren nickelbasiert. Diese  $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}]$ -Komplexe wurden durch *Tolman* aus praktischen Gründen als Standard definiert, da sie aus  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  leicht zugänglich waren. Mit Hilfe dieser  $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}]$ -Komplexe konnte *Nolan*<sup>[82]</sup> später zeigen, dass die Ligandenklasse der NHCs ein deutlich besseres  $\sigma$ -Donorvermögen aufweist als die basischsten Phosphane. Da jedoch die Nickelkomplexe Stabilitätsprobleme und eine hohe Toxizität aufwiesen, wurde nach alternativen, nicht nickelbasierten Carbonylkomplexen gesucht. Daher haben sich die leichter synthetisierbaren und stabileren quadratisch-planaren Komplexe des Typs  $\text{MCl}(\text{CO})_2\text{L}$  (M= Rh, Ir) durchgesetzt.

Durch Referenzstudien konnten *Crabtree*,<sup>[9],[83]</sup> *Nolan*<sup>[9],[84]</sup> und *Plenio*<sup>[9],[85]</sup> einen mathematischen Zusammenhang herstellen, der es erlaubt, die IR-Daten in TEP-Werte umzurechnen und miteinander zu vergleichen (Tabelle 2.2).<sup>[9]</sup>

Metall zu Metall	Regressionsgleichung
Rh zu Ni	$\text{TEP} [\text{cm}^{-1}] = 0.8001\tilde{\nu}_{\text{CO}^{\text{av/Rh}}} [\text{cm}^{-1}] + 420.0 [\text{cm}^{-1}]$
Ir zu Ni	$\text{TEP} [\text{cm}^{-1}] = 0.8475\tilde{\nu}_{\text{CO}^{\text{av/Ir}}} [\text{cm}^{-1}] + 336.2 [\text{cm}^{-1}]$
Rh zu Ir	$\tilde{\nu}_{\text{CO}^{\text{av/Ir}}} [\text{cm}^{-1}] = 0.9441\tilde{\nu}_{\text{CO}^{\text{av/Rh}}} [\text{cm}^{-1}] + 98.9 [\text{cm}^{-1}]$
Ir zu Rh	$\tilde{\nu}_{\text{CO}^{\text{av/Rh}}} [\text{cm}^{-1}] = 1.0356\tilde{\nu}_{\text{CO}^{\text{av/Ir}}} [\text{cm}^{-1}] - 56.9 [\text{cm}^{-1}]$

**Tabelle 2.2:** Regressionsgleichungen für die TEP-Wert-Berechnung.<sup>[9]</sup>

Für einen direkten Vergleich der  $\sigma$ -Donorfähigkeit unterschiedlicher NHC-Liganden lassen sich die TEP-Werte der jeweiligen Liganden auf einer Wellenlängenskala auftragen. Für eine Gegenüberstellung der TEP-Werte ist es zwingend erforderlich, unter gleichen Bedingungen und im gleichen Reaktionsmedium zu arbeiten. Andernfalls kann es zu erheblichen Abweichungen kommen. Alternativ lassen sich TEP-Werte auch quantenchemisch berechnen.<sup>[86]</sup> Zeitintensive und anspruchsvolle theoretische Berechnungen erlauben die Untersuchung von NHC-Liganden unabhängig von ihrem Synthetisierungsgrad.

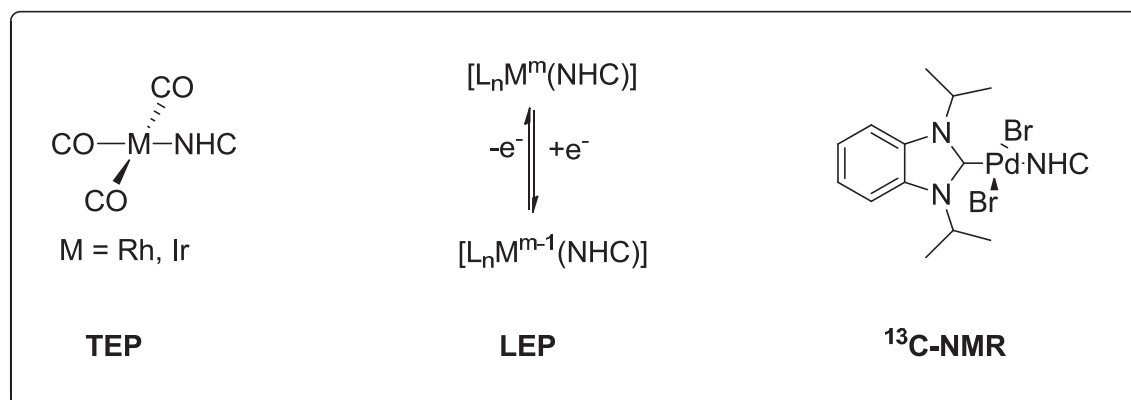
Neben der Untersuchung der  $\sigma$ -Donoreigenschaften eines Liganden mittels IR-Spektroskopie haben sich seit einigen Jahren auch andere Methoden bewährt, die aus Gründen der Vollständigkeit an dieser Stelle kurz umrissen werden.

Eine weitere spektroskopische Methode zur Bestimmung der  $\sigma$ -Donorstärke ist die NMR-Spektroskopie. *Huynh*<sup>[9],[87]</sup> und Mitarbeiter nutzen die chemische Verschiebung des Carbenkohlenstoffs von Bis(NHC)palladium(II)-Komplexen, bei der unterschiedliche NHC-Liganden ans Palladium koordinieren können, als charakteristische Sonde zur Messung der  $\sigma$ -Donorstärke. Mit dieser Methode klassifizierten *Huynh* und Mitarbeiter bereits die  $\sigma$ -Donorstärken bedeutender NHCs (Abb. 2.15).<sup>[88]</sup>

Eine weitere Methode zur Quantifizierung der  $\sigma$ -Donorstärke von NHC-Liganden nach *Lever*<sup>[9],[89]</sup> basiert auf der Messung elektrochemischer  $E_0$ -Werte mittels Cyclovoltammetrie von Redoxpaaren unterschiedlicher  $\text{Ru}^{\text{+III}}/\text{Ru}^{\text{+II}}$ -Komplexe. Zu Vergleichszwecken lassen sich die LEP-Werte (Lever electronic parameter) ebenfalls mit unterschiedlichen NHC-Systemen vergleichen. Diese Methode findet aufgrund der begrenzten Anzahl derartiger Ru-Komplexe jedoch kaum Anwendung.

Alle bisher beschriebenen Methoden eignen sich hauptsächlich zur Bestimmung der  $\sigma$ -Donorstärke eines NHC-Liganden. Eine getrennte Betrachtung der  $\sigma$ -Donor- und  $\pi$ -Akzeptoranteile einer Metall-NHC-Bindung lassen sich mit den obigen Methoden nicht

bestimmen. Zur Differenzierung konnten bisher nur quantenchemische Berechnungen Einblicke geben, die sich jedoch in Rechenmethode, Rechenaufwand und letztlich im Ergebnis voneinander unterscheiden.



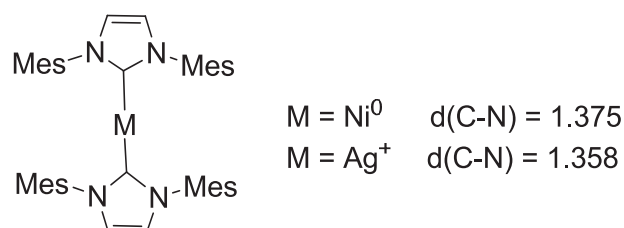
**Abbildung 2.15:** Methoden zur Bestimmung der Donorstärke von NHC-Liganden.<sup>[9]</sup>

Kürzlich wurde eine neue Methode entwickelt, mit der nun auch  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften eines NHC-Liganden gesondert betrachtet werden können.<sup>[90],[91]</sup> Vorab wird jedoch zunächst ein Einblick in elektronenarme NHCs gegeben, um Grundlagen der Bindungssituation zu beleuchten. Dazu werden einige interessante elektronenarme NHC-Systeme gezeigt, die über einen nachweislich signifikanten  $\pi$ -Akzeptorcharakter verfügen. Vorgehend erfolgt jedoch ein historischer Abriss zur Entwicklung der theoretischen und experimentellen Untersuchungen zu  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften in NHC-Metallkomplexen. Dabei werden vor allem richtungsweisende Veröffentlichungen, die dieser Arbeit als Ankerpunkte dienen, in den Vordergrund gestellt. An dieser Stelle sei bereits angemerkt, dass die ersten Untersuchungen bezüglich der  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften schon vor der ersten NHC-Isolierung bekannt waren.

## 2.9 Entwicklung theoretischer und experimenteller Befunde über die Bindungssituation in NHC-Metallkomplexen

Erste experimentelle Untersuchungen hinsichtlich einer  $\pi$ -Rückbindung in NHC-Übergangsmetallkomplexen gehen auf *Clark* und *Taube*<sup>[92]</sup> aus dem Jahr 1975 zurück, wo mittels spektroskopischer Untersuchungen ein Nachweis für eine  $\pi$ -Rückbindung in N- und C-kordinierte Ruthenium-Xanthin NHC-Metallkomplexen, gelang. Darauf aufbauend folgten weitere experimentelle Untersuchungen bezüglich der  $\pi$ -Rückbindung, die nun parallel auch durch theoretische Arbeiten begleitet wurden. Einen bedeutenden Beitrag lieferten *Frenking*<sup>[93]</sup> und *Boeme* im Jahre 1998. Sie untersuchten die Stabilität einer Reihe von NHC-Münzmetallkomplexen (NHC-M-Cl: M = Cu, Ag, Au) mit dem Ergebnis einer besonders starken NHC-Goldbindung. Die enorme Stabilität der NHC-Goldbindung wurde auf den vorhandenen starken ionischen Bindungscharakter zwischen dem partiell positiven Metallatom und dem freien Elektronenpaar des NHC-Liganden zurückgeführt. Hier sollte der  $\pi$ -Rückbindungscharakter zunächst nur eine untergeordnete Rolle einnehmen. Basierend auf dieser Erkenntnis wurden präzisere und weiter reichende theoretische Untersuchungen vorgenommen. Dazu hat *Meyer*<sup>[94]</sup> 2003 ebenfalls mittels experimenteller Untersuchungen und theoretischer Berechnungen versucht, die Bindungssituation in NHC-Metallkomplexen näher zu beleuchten. In seinen Forschungen hat er sich mit Orbitalwechselwirkungen von Tripodalen-NHC-Metallkomplexen beschäftigt.

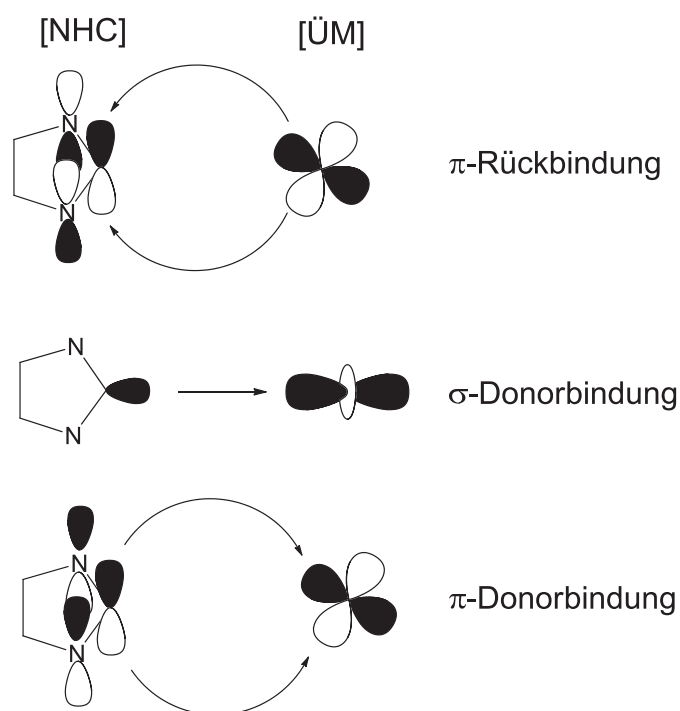
Seine Untersuchungen ergaben eine signifikante  $\pi$ -Rückbindung in NHC-Metallkomplexen, die zwischen 15 und 30% der Gesamtorbitalwechselwirkungen ausmachen.<sup>[95]</sup> Neben tripodalen NHC-Metallkomplexen mit elektronenreichen Metallfragmenten ((Cu(I), Ag(I), Au(I), Pd(0))), konnte zeitgleich erneut *Frenking*<sup>[96]</sup> Bis-NHC-Metallkomplexe mit nahezu ähnlichen Ergebnissen quantenchemisch untersuchen. Abbildung 2.16 zeigt berechnete Bindungslängen der theoretisch untersuchten Bis-NHC-Komplexe mit verschiedenen geladenen Metallzentren.



**Abbildung 2.16:** Einfluss unterschiedlicher Metallzentren auf die N-C<sub>Carben</sub>- Bindungslänge.<sup>[97]</sup>

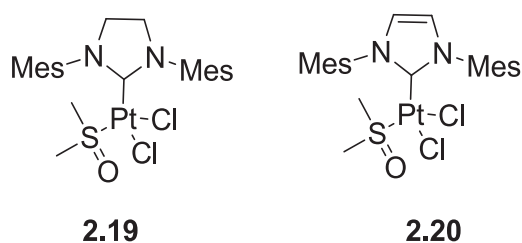
Die Bis-NHC-Komplexe verfügen laut *Frenking* anhand durchgeführter EDA-Studien über einen nicht vernachlässigbaren  $\pi$ -Rückbindungsanteil an der Gesamtorbitalwechselwirkung. Die prozentuale Verteilung beläuft sich hier auf ungefähr 20%, die mit einer Verkürzung der C-N-Bindungslänge einhergeht (Abb. 2.16). Die Studie geht sogar so weit, dass der  $\pi$ -Rückbindungsanteil in den obigen NHC-Komplexen vergleichbar mit *Fischer*-Carbenkomplexen ist, die ohnehin über einen ausgeprägten  $\pi$ -Rückbindungscharakter verfügen.

*Cavallo*<sup>[98],[97]</sup> griff die Frage nach einer  $\pi$ -Rückbindung 2006 in einer systematischen theoretischen Analyse ebenfalls auf. Als Vorlage diente ihm eine Vielzahl von unterschiedlichen elektronenreichen NHC-Metallkomplexen, die sich formal untereinander in der Anzahl der d-Elektronen unterscheiden. Für  $d^0$ ,  $d^2$ ,  $d^4$ ,  $d^6$ ,  $d^8$  und  $d^{10}$ -Systeme wurden die jeweiligen  $\pi$ -Rückbindungsanteile bestimmt. Seine theoretischen Untersuchungen ergaben eine Zunahme der  $\pi$ -Rückbindungsanteile mit zunehmender d-Elektronenzahl. *Cavallo* konnte anhand dieser theoretischen Untersuchung zeigen, dass neben dem  $\pi$ -Rückbindungsanteil nun auch ein nicht zu vernachlässigender  $\pi$ -Donorcharakter an der Gesamtorbitalwechselwirkung beteiligt ist. Anhand dieser Untersuchung wird erneut die Komplexität der Bindungssituation zwischen NHC-Liganden und Übergangsmetallen mit unterschiedlichen Donor- und Akzeptorbeiträgen deutlich (Abb. 2.17).



**Abbildung 2.17:** Bedeutende Bindungsanteile in NHC-Übergangsmetallkomplexe nach Cavallo.<sup>[98]</sup>

In einer weiteren Untersuchung konnten *Cavallo* und *Nolan*<sup>[99]</sup> *gemeinsam* verschiedene gesättigte und ungesättigte NHC-Platin-DMSO-Komplexe herstellen und quantenchemisch untersuchen. Detaillierte Multikern-NMR-Untersuchungen (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C und <sup>195</sup>Pt) liefern eindeutige Hinweise über den Bindungszustand zwischen den NHC-Liganden und dem Metallzentrum. Abbildung 2.18 zeigt ausgewählte NHC-Platin-DMSO-Komplexe ihrer Untersuchung, für die ein  $\pi$ -Rückbindungsanteil von über 10% ermittelt wurde. Ferner konnten *Cavallo* und *Nolan* einen bedeutenden Unterschied zwischen gesättigten und ungesättigten NHC-Liganden im Hinblick auf die Erzeugung einer stabilen NHC-Metallbindung aufzeigen. Gesättigte NHC-Liganden führen laut EDA-Studien wegen ihres stärker ausgeprägten  $\pi$ -Rückbindungsanteils zu einer stabileren NHC-Metallbindung als die analogen ungesättigten NHC-Liganden.

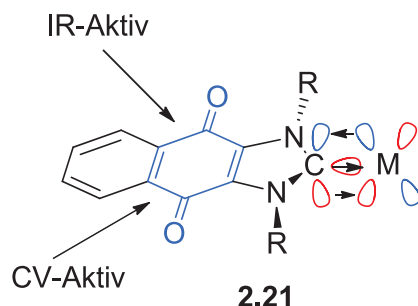


**Abbildung 2.18:** ausgewählte gesättigte **2.19** und ungesättigte **2.20** Pt-NHC-DMSO-Komplexe.

Neben den theoretischen Untersuchungen wurden auch vermehrt experimentelle Untersuchungen bezüglich der  $\pi$ -Rückbindung vorgenommen. *Bielawski*<sup>[25]</sup> konnte 2006 einen eindeutigen Nachweis für eine  $\pi$ -Rückbindung erbringen. Dazu wurde das NHC-System mit einer elektronenziehenden Gruppe im Rückgrat versehen, die in der Lage ist, Elektronendichte am Carbenkohlenstoff zu reduzieren. Auf diese Weise sollte eine  $\pi$ -Rückbindung in den entsprechenden NHC-Metallkomplexen erzwungen werden. Dafür wurde ein neuartiges rückgratmodifiziertes chinonanelliertes Imidazol-2-yliden **2.21** als Modellsystem betrachtet (Abb. 2.19). Laut *Bielawski* bot das chinonhaltige NHC-System folgende Vorteile:

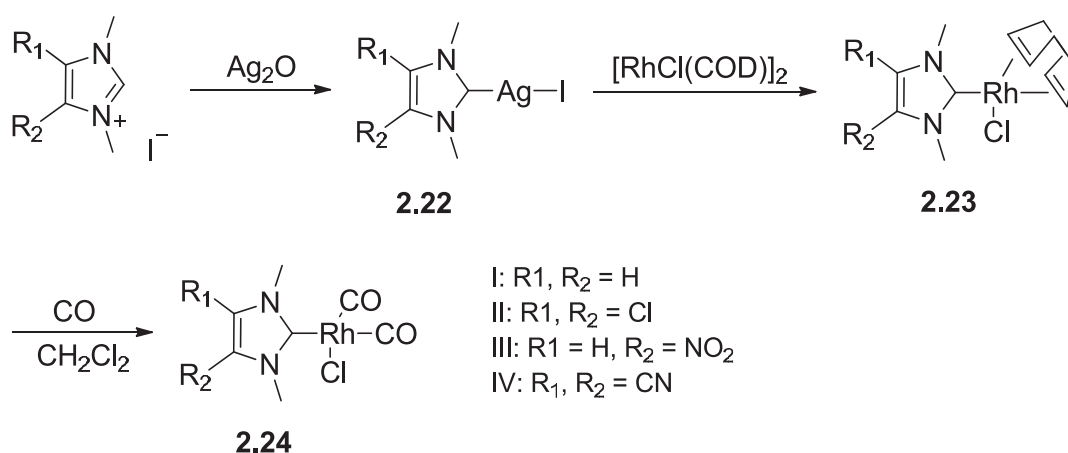
- (i) die Carbonyl-Valenzschwingungen im IR-Spektrum reagieren sehr empfindlich auf elektronische Veränderungen.
- (ii) die elektronenziehende Natur der Chinon-Einheit soll zu einer ausgeprägten  $\pi$ -Rückbindung führen.
- (iii) die Chinon-Einheit eignet sich hervorragend als empfindliche elektrochemische Sonde (CV).

Seine Untersuchungen an diesem neuartigen Chinon-NHC-System ergaben eine eindeutige „nicht zu vernachlässigende“  $\pi$ -Rückbindung in den entsprechenden  $[(\text{COD})\text{RhCl}(\text{NHC})]$ ,  $[(\text{CO})_2\text{RhCl}(\text{NHC})]$  und  $(\text{NHC})\text{AgCl}$ -Metallkomplexen als Ergebnis einer kombinierten elektrochemischen und IR-spektroskopischen Auswertung.



**Abbildung 2.19:** Chinon-NHC-System mit einer „nicht zu vernachlässigender  $\pi$ -Rückbindung“.<sup>[25]</sup>

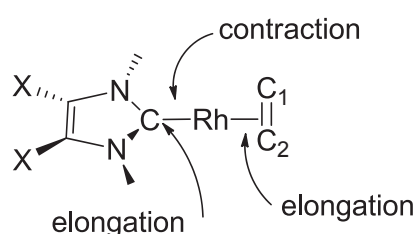
In einer weiteren Arbeit untersuchte *Bielawski*<sup>[15]</sup> 2007 systematisch den Einfluss von elektronenziehenden Substituenten in 4,5-Position eines Imidazol-2-ylidens auf die elektronische Umgebung des Carbenkohlenstoffs. Durch Variation der Substituenten in 4,5-Position, ausgehend von 4,5-H-, 4,5-Cl über 4,5-NO<sub>2</sub> bis hin zu 4,5-CN-Substituenten, konnte er die  $\pi$ -Acidität in den jeweiligen NHC-Metallkomplexen signifikant erhöhen, die hauptsächlich auf den zunehmend elektronenziehenden Charakter der Substituenten in 4,5-Position zurückgeführt wird, die die Elektronendichte vom Carbenkohlenstoff abziehen, somit die Nucleophilie reduzieren und die Elektrophilie des Carbens erhöhen. Die untersuchten NHC-Rhodiumkomplexe **2.23** wurden zuvor ausgehend von den jeweiligen NHC-Silberkomplexen **2.22** via Transmetallierung auf  $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$  hergestellt (Abb. 2.20).



**Abbildung 2.20:** Synthese der in 4,5-Position funktionalisierten Rh-Komplexe.

Ein Vergleich der NMR-Spektren und Röntgenstrukturdaten der Rhodium-COD-Komplexe zeigte eine zunehmende Verkürzung der Rhodium-Carbenbindung mit aufsteigender  $\pi$ -Acidität (Tab. 2.3) Dabei werden vor allem die Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungen im Carben selbst und die Metall-Kohlenstoff-Bindungen des koordinierenden Olefins leicht aufgeweitet. IR-spektroskopische Untersuchungen der NHC-Dicarbonyl-Komplexe **2.24**, die durch Einleiten von CO aus den NHC-Rh Komplexen **2.23** erhalten wurden, stimmen mit den beobachteten Ergebnissen für die Metall-COD-Komplexe überein.

Eine zunehmende  $\pi$ -Acidität äußert sich in der Erhöhung des TEP-Werts. Je elektronenziehender die funktionelle Gruppe in 4,5-Position ist, umso größer ist der entsprechende TEP-Wert.

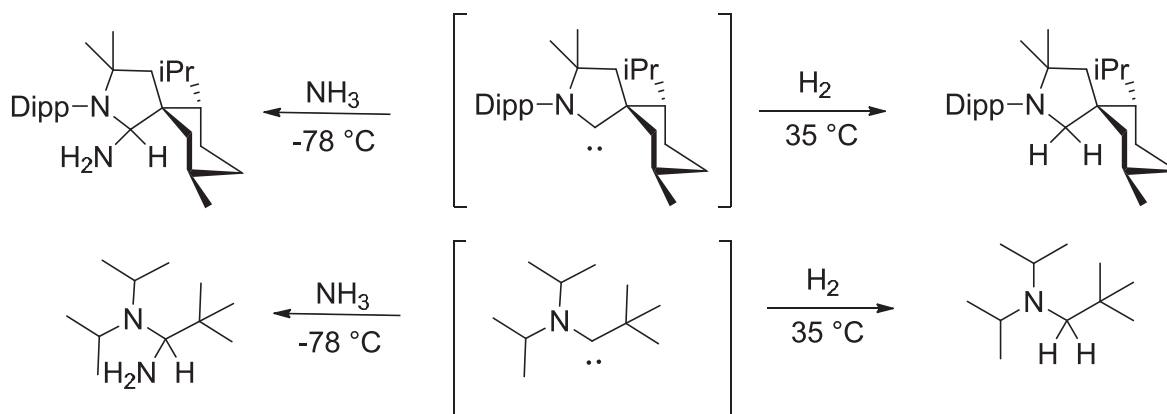


	X = H	X = Cl	x= NO <sub>2</sub>	X = CN
<b>C-Rh (Å):</b>	2.023	2.021	2.005	2.006
<b>C-N (Å):</b>	1.352	1.360	1.360	1.369
<b>Rh-C<sub>1</sub> (Å):</b>	2.175	2.195	2.196	2.204
<b>Rh-C<sub>2</sub> (Å):</b>	2.204	2.218	2.226	2.205

**Tabelle 2.3:** Vergleich der Kristallstrukturparameter der untersuchten Rh-COD Komplexe.<sup>[15]</sup>

Als *Bielawski* experimentell nachweisen konnte, dass der  $\pi$ -Rückbindungscharakter in elektronenarmen NHCs besonders ausgeprägt ist, erweiterte *Bertrand*<sup>[100]</sup> noch im gleichen Jahr seine Arbeiten und untersuchte das Reaktionsvermögen von NHCs mit reduzierter Nucleophilie gegenüber der Aktivierung von kleinen Molekülen. Die Aktivierung dieser kleinen Moleküle war lange Zeit Übergangsmetallkomplexen vorbehalten, die eine Aktivierung auch nur unter drastischen Bedingungen ermöglichten. *Bertrands* Entdeckung, dass NHCs selbst unter milden Bedingungen in der Lage sind, kleine Moleküle wie H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> und CO zu aktivieren, war daher eine Sensation. Für die Untersuchungen wurden von *Bertrand* (cyclische) Alkylaminocarbone ((C)AAC)) herangezogen (Abb. 2.21), die eine reduzierte Nucleophilie aufweisen.





**Abbildung 2.21:** Aktivierung von NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub> unter milden Bedingungen durch *Bertrand*.

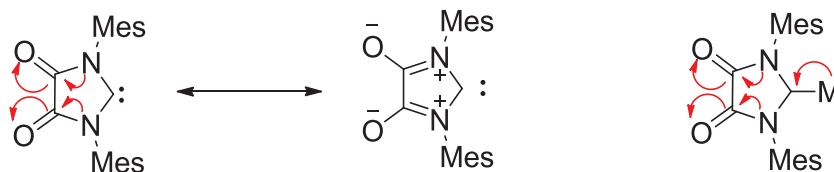
Besonders an den Alkylaminocarbenen ist, dass sie im Vergleich zu den Diaminocarbenen nur über einen Stickstoff in Nachbarposition zum Carbenkohlenstoff verfügen. Dadurch wird die Nucleophilie deutlich reduziert und ein Carben erzeugt, das sowohl über nucleophile als auch über deutlich elektrophile Eigenschaften verfügt. Das gemeinsame Auftreten dieser beiden Eigenschaften ist unter dem Stichwort *Ambiphilie* bekannt und wird als die Ursache für die Aktivierung kleiner Moleküle angesehen.

Theoretische Untersuchungen an diesen ((C)AAC)) Alkylaminocarbenen zeigten, dass der HOMO-LUMO Abstand und der Singulett-Triplett-Abstand im Vergleich zu analogen Diaminocarbenen deutlich verringert ist. Dies führte zu der Annahme, dass NHCs mit besonders niedrigen HOMO-LUMO- und Singulett-Triplett-Abständen prädestiniert sind, kleiner Moleküle zu aktivieren. Aufbauend auf dieser Annahme wurde die Entwicklung weiterer neuartiger elektronenarmer NHCs, deren Zahl über die vergangenen Jahre kontinuierlich anwuchs, vorangetrieben.

An dieser Stelle sei vorweggenommen, dass neue Forschungen in den letzten Jahren den Nachweis erbrachten, dass Diaminocarbene sehr wohl in der Lage sind, kleine Moleküle zu aktivieren. Derartige Diaminocarbene werden in Kapitel 2.10 näher beleuchtet.

Nachdem durch die Vorarbeiten von *Bielawski* bekannt wurde, dass durch die Funktionalisierung des Rückgrats eines Imidazol-2-ylidens der  $\pi$ -Rückbindungscharakter in den Metallkomplexen signifikant gesteigert werden konnte, wurde die Frage nach einem System aufgeworfen, dessen elektronische Eigenschaften nicht nur auf induktiven Effekten, sondern womöglich auch auf mesomeren Effekten, basieren. Die Antwort schien ein oxalamidbasiertes Imidazolidin-4,5-dion NHC-System zu sein, welches durch *Ganter* ausführlich untersucht wurde. Die Wahl eines solchen Diamidocarbens lässt sich durch eine Amid-Resonanzstruktur verdeutlichen, bei der die freien Elektronenpaare der

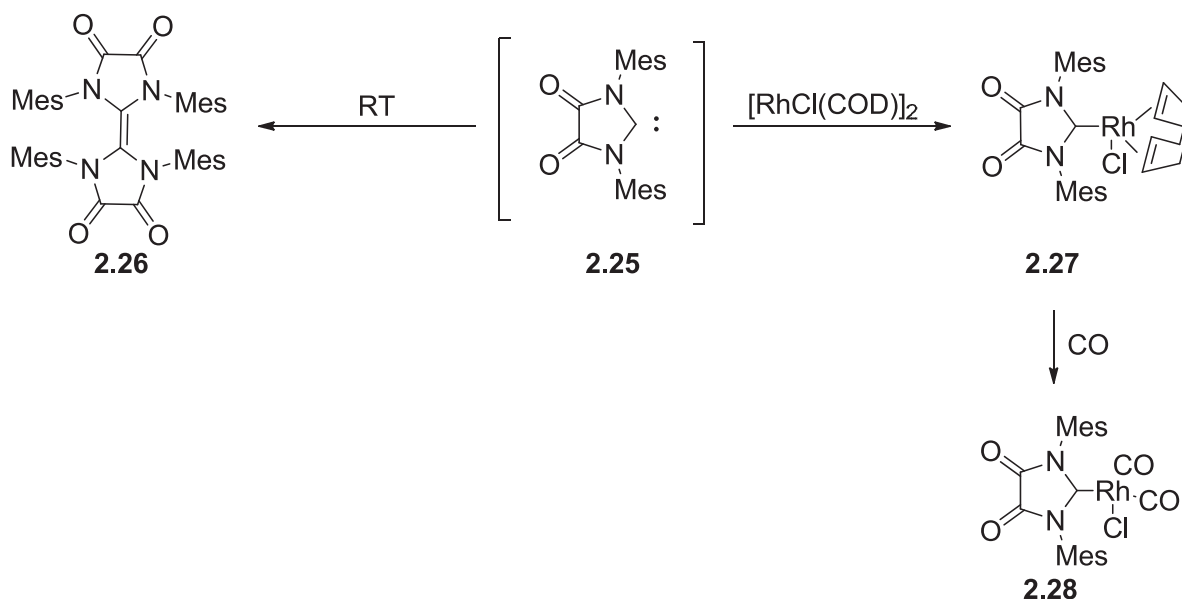
Stickstoffe nicht nur mit dem Carbenkohlenstoff in Wechselwirkung treten können, sondern auch mit den Carbonylgruppen im Rückgrat (Abb. 2.22).



**Abbildung 2.22:** mögliche Amid-Resonanzstrukturen des freien und koordinierten Diamidocarbens.

Aufgrund dieser Amid-Resonanz sollte ein ausgeprägter  $\pi$ -Rückbindungscharakter in den entsprechenden NHC-Metallkomplexen vorhanden sein. Mit dieser Annahme wurde das fünfgliedrige NHC-System im eigenen Arbeitskreis untersucht. Die ersten Untersuchungen zu diesem NHC-System gehen jedoch auf die Arbeitsgruppe um *Roesler*<sup>[101]</sup> zurück, dessen Syntheseveruche jedoch erfolglos blieben. Dennoch gelangen ihm theoretische Berechnungen, die den Nachweis erbrachten, dass die Carbonylgruppen im Rückgrat einen erheblichen Einfluss auf den Elektronenreichtum am Carbenkohlenstoff haben sollten. Dies äußerte sich in einem sehr niedrig berechneten HOMO-LUMO-Abstand.

Zur Synthese des NHC-Vorläufers und des freien Carbens **2.25** in Lösung sei auf die einschlägige Literatur verwiesen. Das freie Carben konnte nicht isoliert werden und dimerisiert zum entsprechenden Olefin **2.26**, mit geeigneten Abfangreagenzien konnten die entsprechenden Abfangprodukte **2.27** und **2.28** isoliert werden. Wie erwartet, wirkt sich der Einfluss der beiden Carbonylgruppen im Rückgrat auf die elektronische Umgebung des Carbenkohlenstoffs bemerkenswert aus. Dies spiegelt sich in einer sehr kurzen Metall-Carben-Bindung und in einem sehr hohen TEP-Wert wieder. Die  $M-C_{\text{Carben}}$  Bindungslänge ( $M = \text{Rh}$ : 194pm;  $\text{Ir} = 193\text{pm}$ ) ist deutlich kürzer als in gewöhnlichen elektronenreichen Metall-COD Komplexen ( $M = \text{Rh}$ : 200-205pm;  $\text{Ir} = 201\text{-}208\text{pm}$ ). Der TEP-Wert von  $2068\text{cm}^{-1}$  gilt als einer der bisher höchsten gemessenen TEP-Werte für ein NHC-System überhaupt und kommt dem Triphenylphosphan mit einem TEP-Wert von  $2069\text{cm}^{-1}$  besonders nahe. Zur Erinnerung: Das Triphenylphosphan verfügt über einen ausgeprägten  $\sigma$ -Donorcharakter, sowie einen ebenfalls ausgeprägten  $\pi$ -Akzeptorcharakter und wird daher für Vergleichszwecke oft als Modellsubstanz mit ausgeprägtem  $\pi$ -Akzeptorcharakter herangezogen.



**Abbildung 2.23:** Koordinationsverhalten des Diamidocarben **2.25**.

Der hohe TEP-Wert und die kurze Metall-Carben Bindung werden vor allem auf den zunehmenden  $\pi$ -Rückbindungscharakter als Folge der zunehmenden Elektrophilie des Carbenkohlenstoffs zurückgeführt. Um das zu untermauern und zu klären, wieso das Diamidocarben **2.25** *in situ* nicht isolierbar ist, sondern zum Olefin **2.26** dimerisiert, wurden analog zu *Roesler* theoretische Berechnungen durchgeführt.<sup>[102]</sup>

Für das Diamidocarben **2.25** wurde ein HOMO-LUMO-Abstand von 1.56 eV bestimmt. Im Vergleich zum nicht carbonylhaltigen gesättigten NHC **2.29** (Abb. 2.24), dessen Wert bei 4.47 eV liegt, deutlich erniedrigt. Dies bestätigt die zuvor bei anderen elektronenarmen Systemen beobachtete Absenkung des HOMO-LUMO Abstands im Vergleich zu analogen elektronenreichen NHC-Systemen.

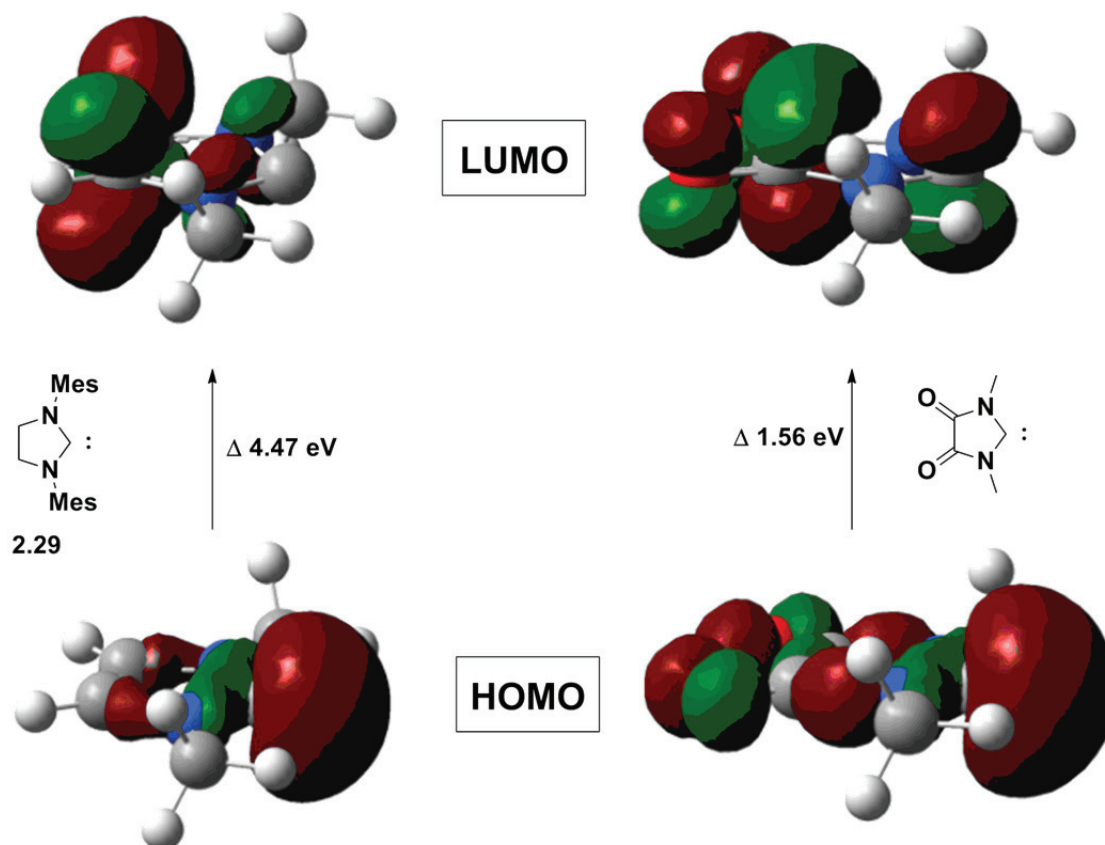


Abbildung 2.24: HOMO-LUMO-Abstand des IMes (links) und des Diamidocarben (rechts).<sup>[102]</sup>

Für Vergleichszwecke sind zwei weitere NHC-Systeme mit berechneten HOMO-LUMO Abständen in Tabelle 2.4 abgebildet.

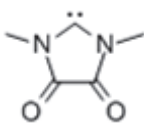
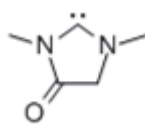
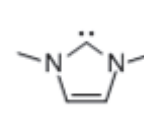
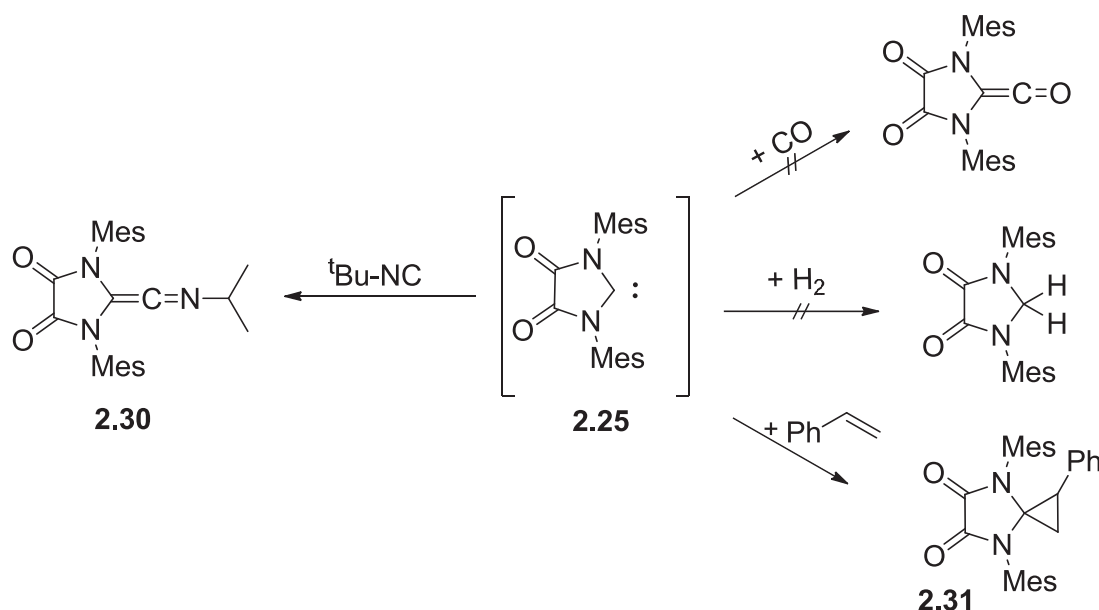
			
$\Delta_{\text{HOMO-LUMO}} \text{ (eV)}$	1.56	3.29	4.86
HOMO (eV)	-5.67	-5.20	-4.83
LUMO (eV)	-4.11	-1.92	0.04 (LUMO+1)

Tabelle 2.4: HOMO-LUMO-Abstände weiterer NHC-Systeme.<sup>[102]</sup>

Des Weiteren lässt sich mit dem niedrigen HOMO-LUMO Abstand verstehen, wieso das Diamidocarben 2.25 in Lösung dimerisiert und in monomerer Form nicht isolierbar ist. Basierend auf dem niedrigen HOMO-LUMO Abstand, erfüllt das fünfgliedrige Diamidocarben 2.25 alle Voraussetzungen, um kleine Moleküle wie  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  zu aktivieren.

Erste Untersuchungen ergaben jedoch, dass das Diamidocarben keine Reaktionen gegenüber  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}$  zeigte. Nur mit Isonitril zum Ketenimin **2.30** und mit Styrol zum entsprechenden Cyclopropanderivat **2.31** (Abb. 2.25).

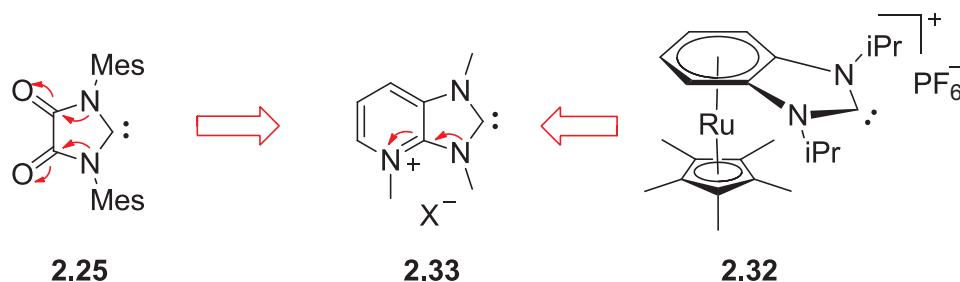


**Abbildung 2.25:** Reaktionsverhalten des Diamidocarbens **2.25**.

An dieser Stelle wird deutlich, dass eine ausreichende Elektrophilie gepaart mit einem niedrigen HOMO-LUMO-Abstand und Singulett-Triplett-Abstand nicht immer zwingend ausreichend ist, um eine Aktivierung kleiner Moleküle zu realisieren. In Kapitel 2.10 werden dazu NHC-Systeme gezeigt, die trotz ihrer wenig ausgeprägten Elektrophilie kleine Moleküle aktivieren können.

Ein weiteres NHC-System, das ebenfalls im eigenen Arbeitskreis untersucht wurde, ist ein kationisch geladenes, metallocenbasiertes NHC-System **2.32**. IR-spektroskopische, cyclovoltammetrische und quantenchemische Studien charakterisieren das kationische Carben mit einem TEP-Wert von  $2058\text{cm}^{-1}$  als einen besonders elektronenarmen Vertreter im Vergleich zu standardbasierten Imidazol- und Benzimidazol-NHCs.<sup>[18],[23]</sup> Die kationische Ladung im Rückgrat des NHC führt zu einer gesteigerten  $\pi$ -Accidität des Carbenkohlenstoffatoms und ist sowohl über das organische Grundsystem als auch über das Metallfragment verteilt und kann daher nicht in vollem Maße auf das Carbenkohlenstoffatom einwirken. Basierend auf dem fünfgliedrigen Diamidocarben **2.25** und dem kationischen NHC System wurde ein weiteres kationisches pyridinbasiertes NHC-System entwickelt **2.33**, bei dem die kationische Ladung in Konjugation mit dem

Carbenkohlenstoff steht.<sup>[103]</sup> Als Vorlage diente ein neutrales pyridinbasiertes NHC (Abb. 2.26).



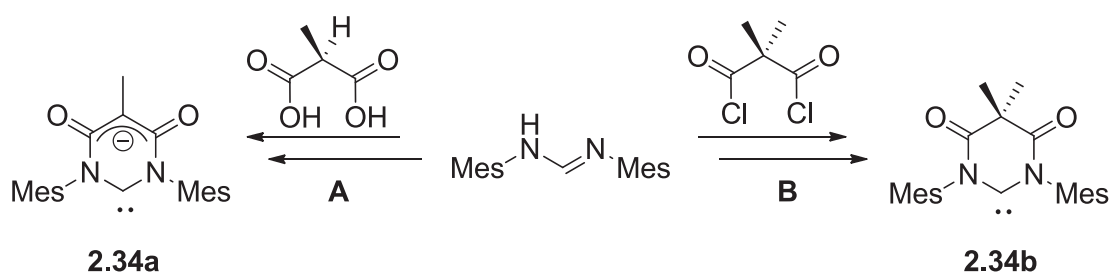
**Abbildung 2.26:** Mesomere- und Ladung-Effekte vereint in einem NHC-System.

Dabei wurde die kationische Ladung mittels Methylierung des Pyridinstickstoffs eingeführt. Aus dem Carbenvorläufer konnten geeignete kationisch geladene Rh- und Ir-COD-Komplexe generiert werden. Spektroskopische Untersuchungen der Metallkomplexe charakterisieren das kationische Carben als ein NHC mit einem besonders ausgeprägten  $\pi$ -Akzeptorcharakter. Der TEP-Wert beträgt  $2067\text{cm}^{-1}$  und ordnet das Carben in die Reihe der besonders elektronenarmen NHCs ein. In diesem kationischen NHC-System konnten erstmals sowohl mesomere als auch positive Ladungseffekte in einem NHC-System vereint werden.

Nachfolgend werden weitere bedeutende „rückgratfunktionalisierte“ NHC-Systeme vorgestellt, die für das Gesamtverständnis dieser Arbeit nicht außer Acht gelassen werden sollten.

## 2.10 Elektronenarme NHCs mit besonderen Eigenschaften

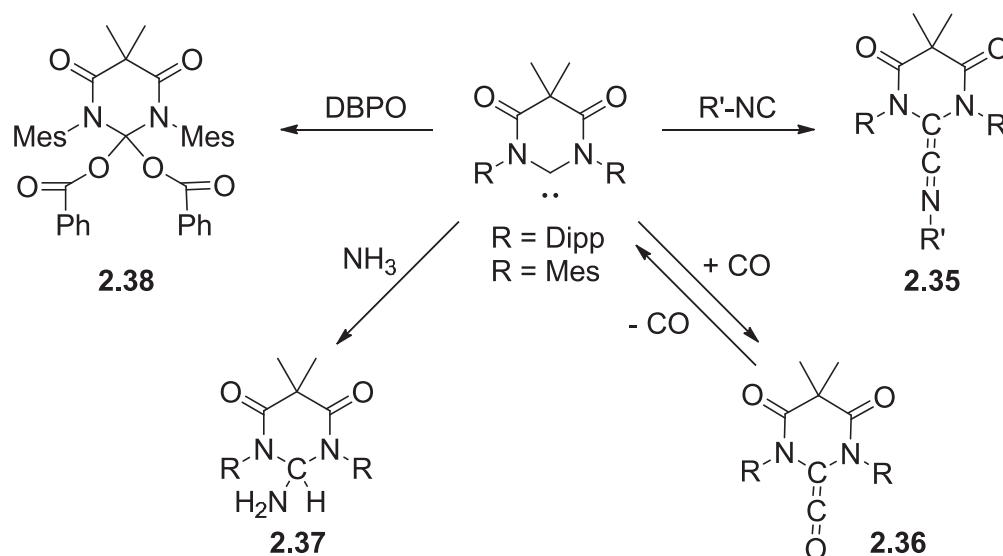
In diesem Unterkapitel werden weitere elektronenarme NHCs vorgestellt, die kleine Moleküle aktivieren können. Einige dieser NHC-Systeme verfügen nach erfolgreicher Aktivierung über eine bemerkenswerte Folgechemie. Das sechsgliedrige Diamidocarben **2.34** wurde schon in Kapitel 1 kurz erwähnt. Die Darstellung des sechsgliedrigen Diamidocarbens wurde erstmalig durch *Bielawski*<sup>[21]</sup> und *César*<sup>[104]</sup> unabhängig voneinander vorgestellt. Beim Diamidocarben **2.34** unterscheidet man einen anionischen und einen neutralen Vertreter. Allen gemeinsam ist jedoch, dass sie das N,N'-Dimesitylformamidin als Ausgangsverbindung verwenden. Entweder wird dieses mit einem Malonsäurederivat mit DCC oder mit einem Säurechlorid unter basischen Bedingungen umgesetzt. Aus Ersterem entsteht ein Zwitterion, welches mittels einer starken Base zum anionischen Diamidocarben **2.34a** umgesetzt wird (Reaktionsweg **A**). Letzteres ergibt ein neutrales Diamidocarben **2.34b** (Reaktionsweg **B**), welches ebenfalls zuvor durch Deprotonierung eines kationischen NHC-Vorläufers generiert wird (Abb.2.27). An dieser Stelle wird auf das neutrale Diamidocarben **2.34b** eingegangen. Für die Betrachtung des anionischen Diamidocarbens sei auf die einschlägige Literatur nach César verwiesen.



**Abbildung 2.27:** Synthesewege des Anionischen und Neutralen Diamidocarbens.

Nach der Deprotonierung des NHC-Vorläufers lässt sich das freie Carben in seiner monomeren Form isolieren. Diese freie Form verleiht dem Diamidocarben **2.34b** eine außergewöhnliche hohe Reaktivität, die sich in einer großen Reaktionsvielfalt widerspiegelt. *Bielawski*<sup>[105]</sup> konnte seit der Isolierung des freien Diamidocarbens eine sehr große Zahl an Veröffentlichungen präsentieren, die weit über die bloße Herstellung der entsprechenden Rh- und Ir-COD-Komplexe hinausgehen. Aufgrund der zwei Carbonylgruppen konnte ein TEP-Wert von  $2057\text{cm}^{-1}$  ermittelt werden, der das Carben als einen sehr elektronenarmen Vertreter klassifiziert. Bei der Aktivierung von kleinen Molekülen wie CO, Isonitril und  $\text{NH}_3$  zeigt das Diamidocarben eine Besonderheit. So führt

die Aktivierung von CO zur Bildung eines Ketens **2.36**, das in Lösung mit dem Diamidocarben im einem reversiblen Gleichgewicht steht, welches mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt werden kann (Abb. 2.28).



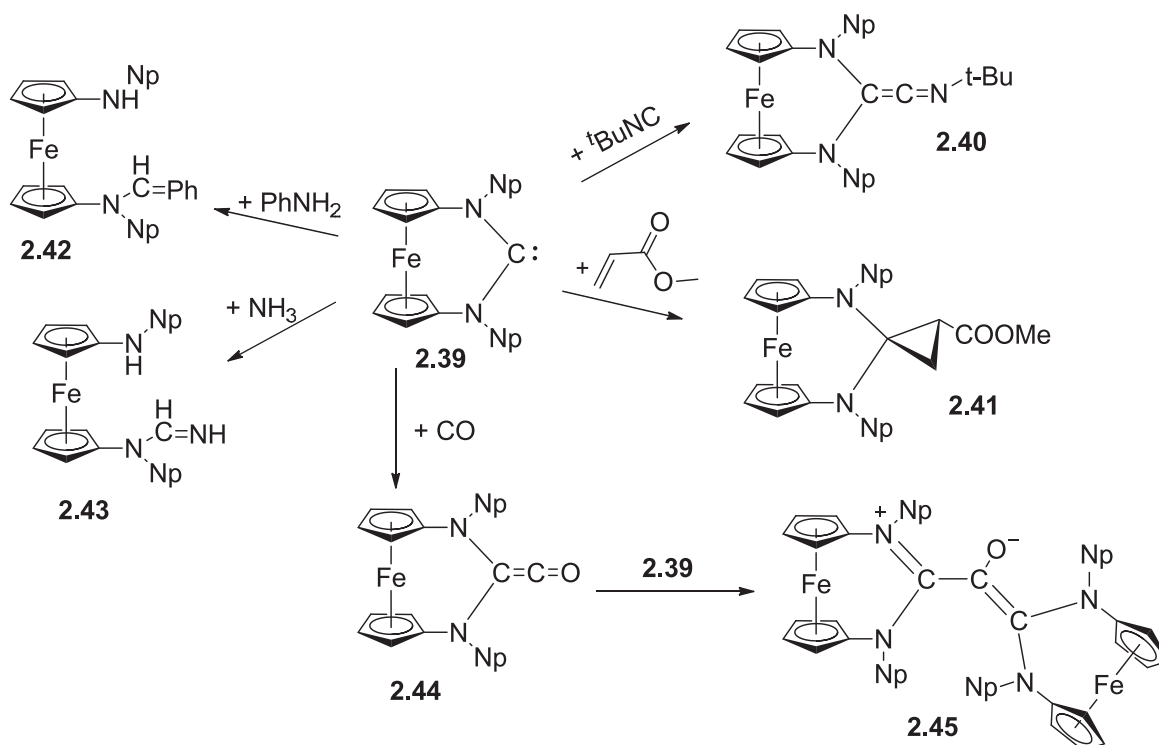
**Abbildung 2.28:** Reaktivität des Diamidocarbens mit  $\text{NH}_3$ , Isonitril, CO und DBPO.

Neben dieser Besonderheit verfügt das Diamidocarben über die Fähigkeit, homonucleare Bindungen zu spalten. Dazu gehört die Spaltung von elementarem Brom, Peroxiden, Disulfiden und von Dionen, was zu einer Vielzahl verschiedenartiger Produkte führt.<sup>[106]</sup> Abbildung 2.28 zeigt schematisch die Aktivierung von Dibenzoylperoxid (DBPO). Die Gründe für das enorme Reaktionsverhalten des Diamidocarbens lassen sich auf zwei Eigenschaften zurückführen: Zum einen die Möglichkeit, das Diamidocarben frei isolieren zu können und zum anderen die außergewöhnlich hohe Elektrophilie des Carbenkohlenstoffs. Letzteres ist sicherlich die dominantere Eigenschaft. Obwohl auch frei isolierbare NHCs auf Diaminocarbenbasis existieren, weisen diese nicht das gleiche Reaktionsverhalten auf. Für einen ausführlicheren Überblick über das Reaktionsverhalten des Diamidocarbens **2.34b** sei auf weiterführende Literatur verwiesen.<sup>[105]</sup>

Neben der Aktivierung von kleinen Molekülen durch das hier erwähnte Diamidocarben gibt es zwei weitere NHC-Vertreter, die zu den klassischen Diaminocarbenen gehören und völlig überraschend kleine Moleküle aktivieren können. Dazu gehören ein ferrocenbasiertes NHC **2.39** und das acyclische Alder-Carben **2.46**, das bereits im Kapitel 2.2 erwähnt wurde. Das Ferrocenylcarben **2.39**, welches erstmalig durch *Bielawski*<sup>[107]</sup> und *Siemeling*<sup>[108]</sup> unabhängig voneinander vorgestellt wurde, unterscheidet sich von klassischen Diaminocarbenen darin, dass es im Rückgrat eine redoxaktive „Sonde“ trägt, über die die elektronischen Eigenschaften am Carbenkohlenstoff gezielt eingestellt werden



können. Neben dem klassischen Koordinationsverhalten ist das Ferrocenylcarben **2.39** in der Lage, mit Isonitrilen oder Olefinen das entsprechende Ketenimin **2.40** oder das Cyclopropanderivat **2.41** zu bilden. Bei der Aktivierung mit Anilin, Ammoniak und Kohlenmonoxid ist der Reaktionsverlauf etwas komplizierter. Die Insertion in die N-H-Bindung von Ammoniak und Anilin führt zu offenkettigen Additionsprodukten **2.42** und **2.43**. Mit CO entsteht zunächst das reaktive Keten **2.44**, das im darauffolgenden Schritt mit einem weiteren Äquivalent freien Carben zum Zwitterion **2.45** reagiert (Abb. 2.29).<sup>[109]</sup>



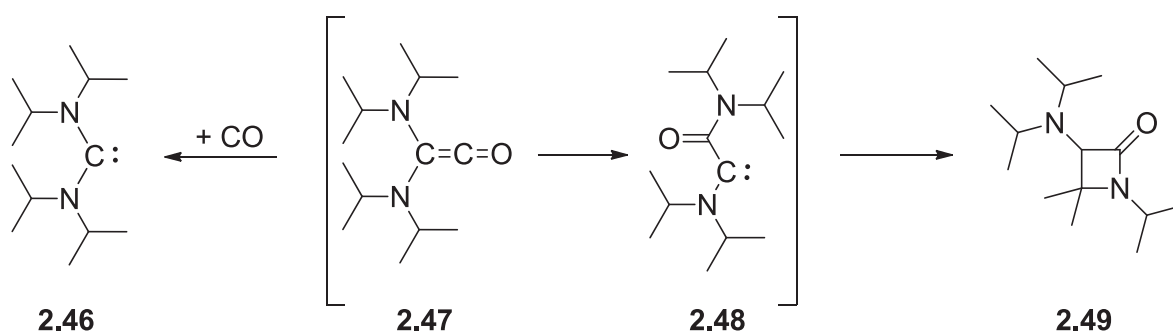
**Abbildung 2.29:** Reaktionsverhalten des Ferrocenyl-Diaminocarbens **2.39** gegenüber kleineren Molekülen.<sup>[109]</sup>

Um dieses ungewöhnliche Reaktionsverhalten, speziell die Aktivierung von CO, nachvollziehen zu können, hat die Arbeitsgruppe um *Siemeling* quantenchemische Untersuchungen durchgeführt. Diese zeigten, dass das Ferrocenylcarben in seinen elektronischen Eigenschaften dem Alkylaminocarben von *Bertrand* sehr ähnlich ist. Dies wird auf einen erniedrigten Singulett-Triplett-Abstand zurückgeführt. Damit gehört das Ferrocenylcarben analog wie die Aminoalkylcarbene zu den amphiphilen Carbenen.

Um die quantenchemischen Untersuchungen stützen zu können, hat die Arbeitsgruppe um *Siemeling* 2013 versucht, die gewonnen Erkenntnisse auf das einfache acyclische Diaminocarben von *Alder* **2.46** zu übertragen. Ebenfalls analog zum Ferrocenylcarben

findet eine Aktivierung von CO statt, allerdings auch hier wieder unter einem komplexen Verlauf.

Das *Alder*-Carben **2.46** reagiert bereits unter sehr milden Bedingungen mit CO und führt zur Bildung eines  $\beta$ -Lactamderivats. Quantenchemische Untersuchungen legen nahe, dass die Bildung des  $\beta$ -Lactamderivats über ein reaktives Diaminoketen verläuft. Dieses Diaminoketen **2.47** unterliegt einem intramolekularen nucleophilen Angriff, der zu einem neuen Aminocarboxamido-Carben **2.48** führt, das im darauffolgenden Schritt durch intramolekulare C-H-Aktivierung zum  $\beta$ -Lactam **2.49** reagiert (Abb. 2.30).



**Abbildung 2.30:** Bildung eines  $\beta$ -Lactamderivats ausgehend vom *Alder*-Carben **2.46**.

*Siemeling* konnte somit zeigen, dass auch Diaminocarbene in der Lage sind, kleine Moleküle zu aktivieren, manchmal mit einem überraschenden, unerwarteten Reaktionsverlauf.

## 2.11 Neue Quantifizierungsmethoden der Bindungseigenschaften von NHCs

Zur besseren Betrachtung der Bindungsanteile eines NHC-Liganden in NHC-Komplexen haben kürzlich die Arbeitsgruppen um *Bertrand*<sup>[90]</sup> und *Ganter*<sup>[91]</sup> eine Methode entwickelt, mit der nun erstmals die  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften eines NHC-Liganden gesondert betrachtet werden können. Dazu hat die Arbeitsgruppe um *Bertrand* Phenylphosphiniden-Carben-Addukte hergestellt und mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie vermessen. Derartige Phenylphosphinidene lassen sich wie folgt herstellen: Im ersten Schritt wird das *in situ* generierte bzw. freie Carben mit  $\text{PPhCl}_2$  umgesetzt und im zweiten Schritt mit Magnesium oder  $\text{KC}_8$  zum Phenylphosphiniden-Carbenaddukt reduziert. Die Phenylphosphiniden-Carbenaddukte lassen sich mittels zweier Resonanzformen **A** und **B** beschreiben (Abb. 2.31). Resonanzform **A** beschreibt die typische Phosphaalken-Einheit mit einer formalen  $\text{P}=\text{C}$ -Doppelbindung und einem freien Elektronenpaar am Phosphor, wohingegen in Resonanzform **B** eine dative  $\text{P}-\text{C}$  Einfachbindung mit zwei Elektronenpaaren am Phosphor vorliegt. Mit steigendem  $\pi$ -Akzeptorcharakter des Carbens gewinnt die Resonanzform **A** an Gewicht. Die Rückbindung des freien Elektronenpaars am Phosphor in das leere Orbital des Carbens wird begünstigt und folglich Resonanzform **A** favorisiert. NMR-spektroskopische Untersuchungen unterstützen diese Hypothese und zeigen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum charakteristische Verschiebungen, d.h. mit zunehmender  $\pi$ -Acidität des entsprechenden Carbens tritt eine zunehmende Tieffeldverschiebung des Phosphor-Kerns im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum auf, wobei die Grenzen von besonders elektroneneichen Phenylphosphiniden-Carbenaddukten mit chemischen Verschiebungen von +126.3 ppm hin zu elektronenarmen Phenylphosphiniden-Carbenaddukten mit hohem  $\text{P}=\text{C}$ -Doppelbindungsanteil mit chemischen Verschiebungen von -61.2 ppm reichen. Mit dieser Methode gewährt die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Sonde erstmals experimentelle Einblicke in die relativen  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften eines Carbens, was wiederum in Kombination mit den TEP-Werten der entsprechenden NHCs Auskünfte über das  $\sigma$ -Donorverhalten des Carbens geben kann. Das von *Ganter* entwickelte Verfahren zur Untersuchung der  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften eines Carbens geht von einer ähnlichen Methode aus. Auch hier wird ebenfalls mittels NMR-Spektroskopie ein NMR-aktiver Kern betrachtet. Hierfür wurden ausgewählte NHC-Selenaddukte hergestellt und  $^{77}\text{Se}$ -NMR-spektroskopisch vermessen.

Es konnte gezeigt werden, dass analog zu *Bertrand* der  $\pi$ -Akzeptorcharakter des Carbens Einfluss auf die Lage des  $^{77}\text{Se}$ -Kerns im NMR-Spektrum hat. Die Spannbreite für die Lage der Selensignale im NMR-Spektrum reicht von ca. 70 ppm für ein besonders elektronenreiches NHC bis zu ca. 860 ppm für ein besonders elektronenarmes NHC. Vorteil dieser Methode ist die einfache und relativ gute Verfügbarkeit der Selenaddukte.

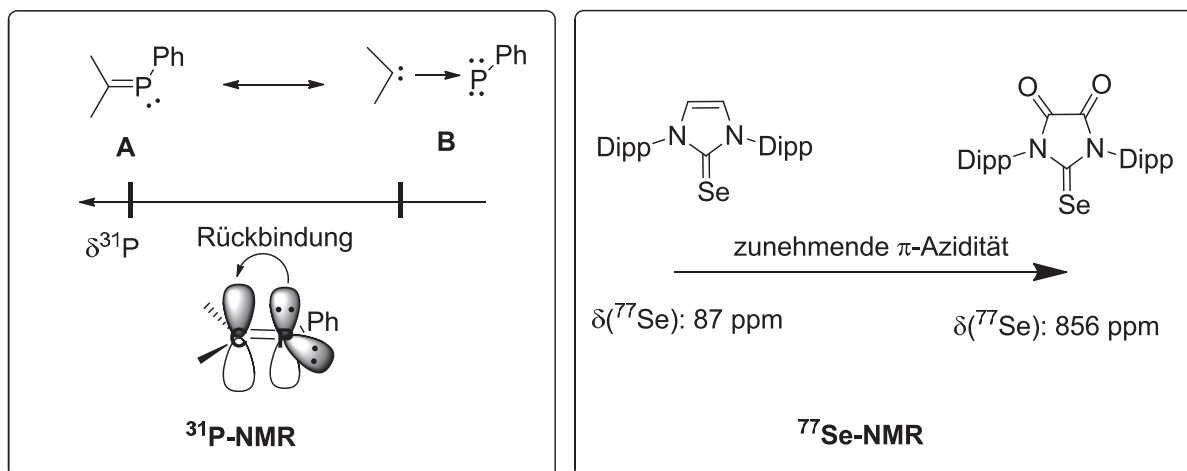


Abbildung 2.31: weitere Methoden zur Bestimmung der Donorstärke von NHC-Liganden.<sup>[90],[91]</sup>

## 2.12 Weitere relevante NHC-Systeme

Im Folgenden werden weitere ausgewählte elektronenarme NHC-Systeme vorgestellt, die unmittelbar mit der vorliegenden Arbeit verknüpft sind. Diese sind das Monoamido-NHC **A**, das coffeinbasierte NHC **B**, das sechsgliedrige gemischte Amino-Amido-NHC **C** und das Diamido-Hydrotriazin-NHC **D** (Abb. 2.32). An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass *Bielawski*<sup>[110]</sup> das gemischte NHC-System **C** erst nach unserer ersten Veröffentlichung zu gemischten sechsgliedrigen Amino-Amido-NHC-Systemen publiziert hat. *Bielawski* hat seine Forschungen zum Rückgrateinfluss auf die elektronische Umgebung des Carbenkohlenstoffs mit unseren Ergebnissen in Relation gesetzt.

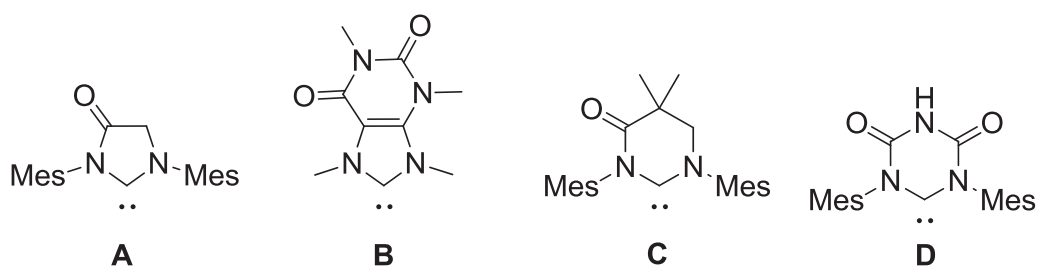
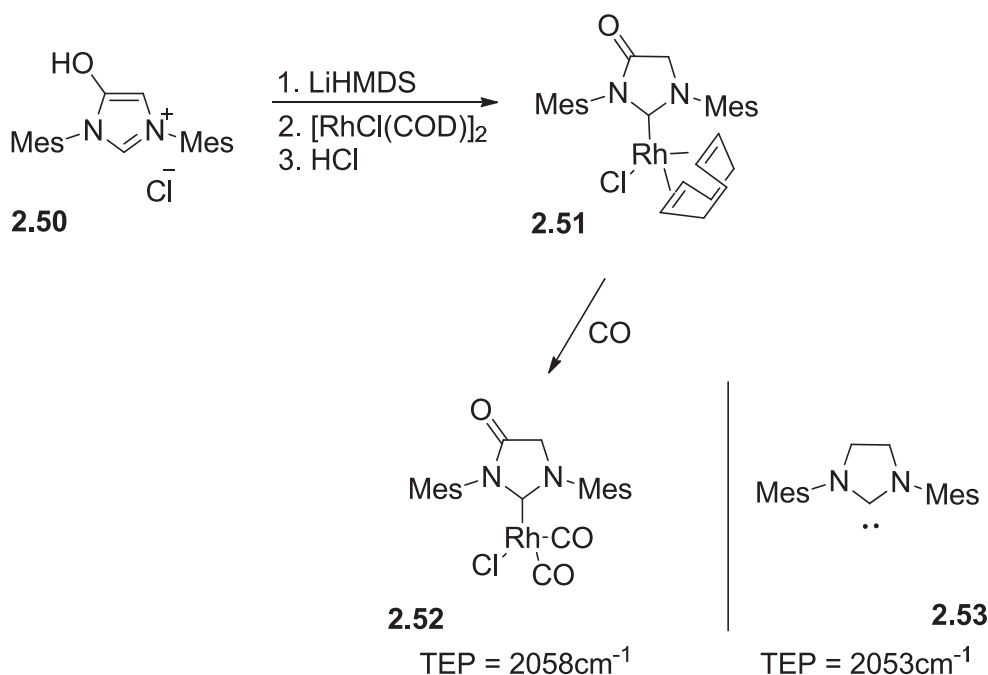


Abbildung 2.32: Weitere für diese Arbeit relevante NHC-Systeme A-D.

### 2.12.1 Zur Chemie des fünfgliedrigen Monoamido-NHCs - A

Die ersten fünfgliedrigen Monoamidocarbene gehen auf zwei bedeutende Arbeitsgruppen um *César*<sup>[16]</sup> und *Glorius*<sup>[111]</sup> aus dem Jahre 2009 zurück. Dabei konnten beide unabhängig voneinander mittels verschiedener Syntheserouten die entsprechenden Monoamidocarbene gezielt herstellen und auf ihre elektronischen Eigenschaften hin untersuchen. Im Folgenden wird nur auf die Synthese und Folgechemie des Monoamidocarbens nach *César* eingegangen.

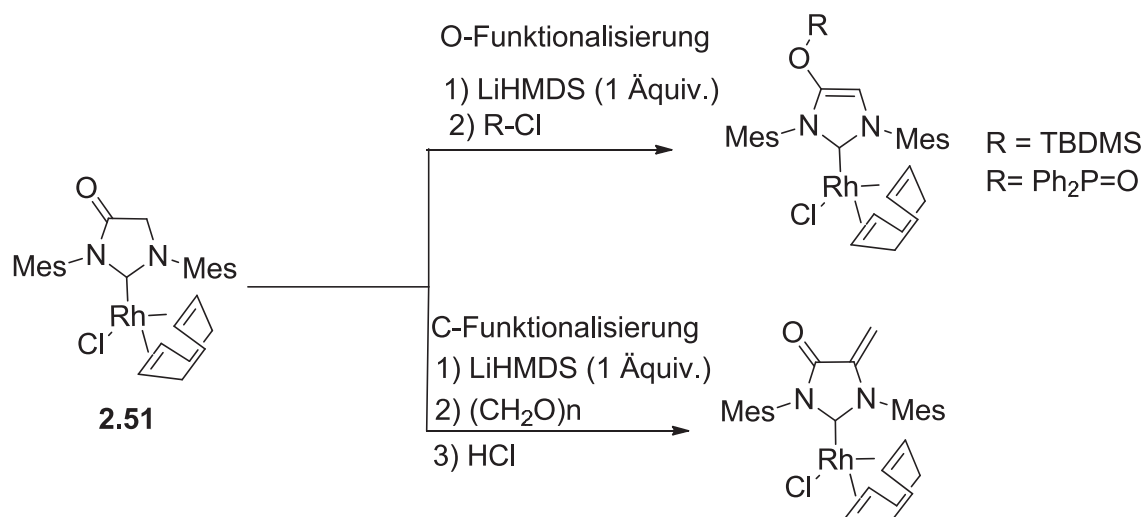
Für die Darstellung des Monoamidocarbens **A** nach *César* wurde zunächst der NHC-Vorläufer **2.50** ausgehend von N,N'-Dimesitylformamidin und Chloracetylchlorid hergestellt. Das Monoamidocarben **A** konnte in situ hergestellt und mit den standardmäßigen Übergangsmetallfragmenten umgesetzt werden. Für das Monoamidocarben **A** ermittelte *César* einen TEP-Wert von 2058 cm<sup>-1</sup> (Abb. 2.33).



**Abbildung 2.33:** Das Monoamidocarbon nach César und sein TEP-Wert.

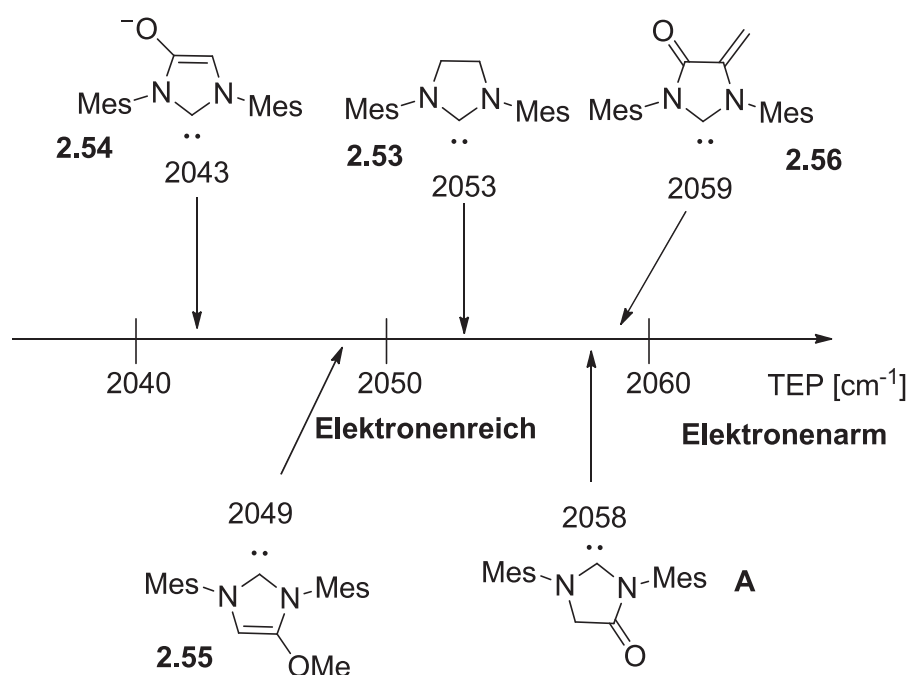
Durch die Einführung der Carbonylgruppe ins Rückgrat konnte das analoge nicht funktionalisierte NHC **2.53** aus der Gruppe der besonders elektronenreichen NHCs in die Gruppe der elektronenarmen NHCs überführt werden (Abb. 2.33). Die Einführung der Carbonylgruppe ins Rückgrat verschiebt den TEP-Wert um fünf Einheiten zu höheren Wellenzahlen als Konsequenz einer zunehmenden  $\pi$ -Rückbindung in den NHC-Metallkomplexen.

Eine weitere Besonderheit des Monoamidocarbens neben dem erhöhten TEP-Wert ist die mögliche Postfunktionalisierung des NHC-Rh-Komplexes **2.51**, bei der durch O- und C-Funktionalisierung weitere Funktionalitäten ins Rückgrat eingeführt werden können. Die zusätzliche Funktionalisierung des NHC-Rh-Komplexes wirkt sich ebenfalls auf den Elektronenreichtum des NHC-Liganden aus. Abbildung 2.34 zeigt zwei mögliche Rückgratfunktionalisierungen.



**Abbildung 2.34:** O- und C-Funktionalisierung des Rh-Monoamido-NHC-Komplexes.

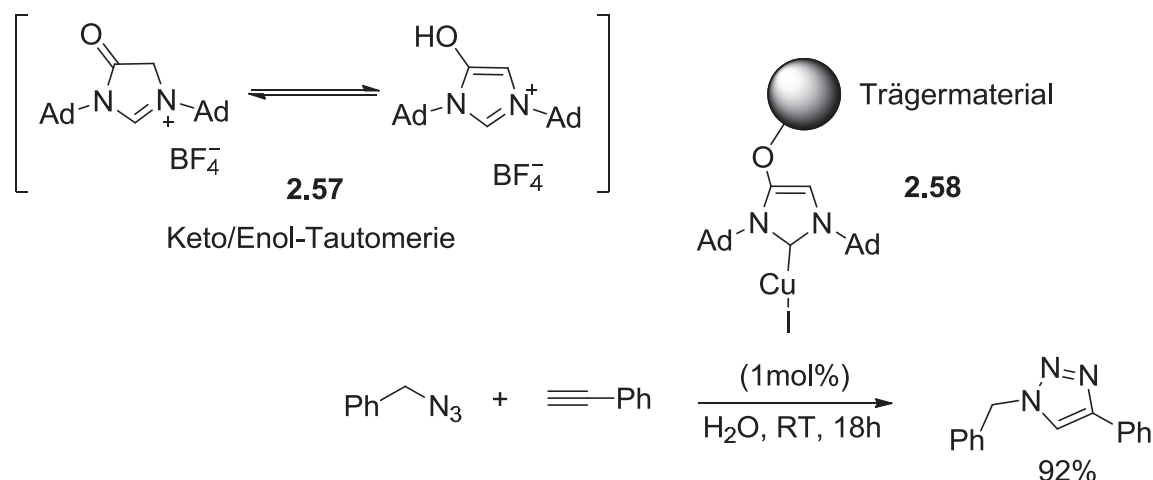
Wie aus Abb. 2.35 ersichtlich ist, führt die Derivatisierung des NHC-Komplexes über ein besonders elektronenreiches enolatbasiertes NHC **2.54** mit einem TEP-Wert von 2043 cm<sup>-1</sup> hin zu einem besonders elektronenarmen NHC **2.56** mit einem TEP-Wert von 2059 cm<sup>-1</sup>.



**Abbildung 2.35:** Einfluss der Rückgrat Funktionalisierung des Monoamidocarbens auf den TEP-Wert.

Basierend auf der möglichen Derivatisierung des Rückgrats des Monoamidocarbens haben kürzlich *Díez-González* und *Wilton-Ely*<sup>[112]</sup> eine potenzielle Anwendung für ein analoges Monoamidocarben erarbeitet. Dabei wurde das besonders sterische Di(adamantyl)-System **2.57** verwendet. Aufgrund der Keto/Enol-Tautomerie in den entsprechenden NHC-Vorläufern wurde versucht, über die Hydroxygruppe im Rückgrat des NHC-Vorläufers eine Immobilisierung auf unterschiedliche Trägermaterialien zu ermöglichen, um in weiteren

Schritten zu immobilisierten NHC-Metall-Komplex zu gelangen. Als Immobilisierungsmaterial kamen hauptsächlich silicabasierte Trägermaterialien zur Anwendung (Abb. 2.36).



**Abbildung 2.36:** Der immobilisierte NHC-Cu-Komplex und seine katalytische Anwendung.<sup>[112]</sup>

Der daraus resultierende immobilisierte Cu-NHC-Komplex **2.58** wurde in einer Klickreaktion zur Herstellung von 1,2,3-Triazin-Derivaten aus Aziden und Alkinen eingesetzt und zeigte dabei eine ungewöhnlich hohe Aktivität und Stabilität.

### 2.12.2 Zur Chemie des coffeinbasierten NHCs - B

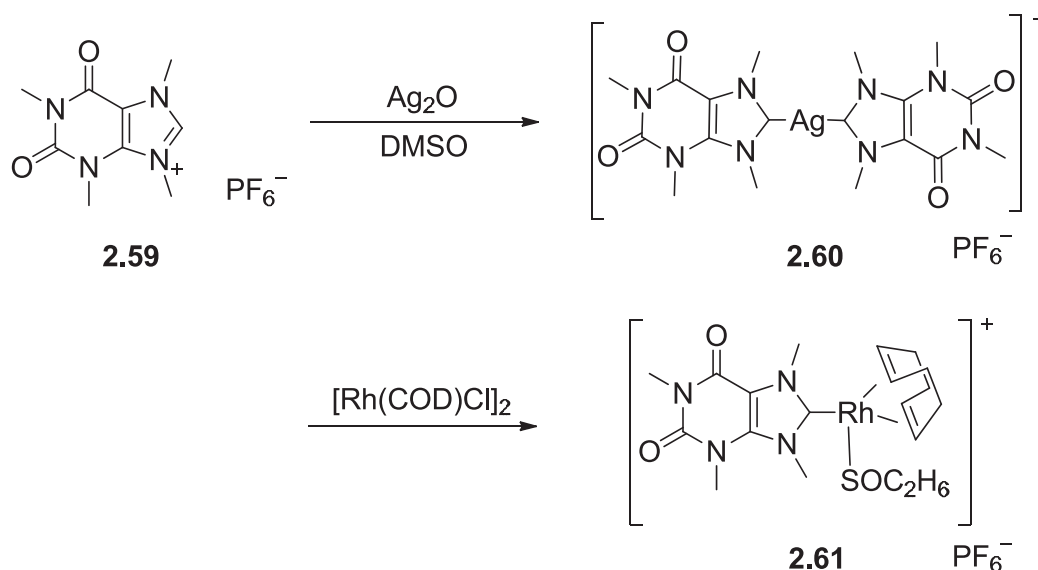
Imidazol als Grundstruktur für das erste freie NHC hat seit der Isolierung durch *Arduengo* in der NHC-Chemie bis heute nicht an Bedeutung verloren. Noch immer werden neue NHCs mit Imidazol als Grundbaustein hergestellt und charakterisiert.<sup>[113]</sup> Nicht nur wegen der einfachen Verfügbarkeit des Imidazols, sondern vor allem wegen seiner einfachen Funktionalisierung sowie seiner leichten Handhabbarkeit. Dies betrifft insbesondere die Deprotonierung und anschließende Komplexierung des freien Carbens in Lösung.

Daher ist es nicht verwunderlich, dass auch imidazolhaltige Naturstoffe wie Coffein als interessanter und potenzieller Kandidat für die Darstellung neuer NHCs Anwendung finden.

Die ersten NHC-Untersuchungen auf Basis des Coffeins gehen auf *Taube*<sup>[114]</sup> und *Beck*<sup>[115]</sup> aus den 1970er Jahren zurück, die sich mit den entsprechenden NHC-Metallkomplexen beschäftigt haben. Für die vorliegende Arbeit werden jedoch die Untersuchungen aus dem Jahre 2004 nach *Youngs*<sup>[116]</sup> betrachtet. *Youngs* wandelte das Coffein mittels Dimethylsulfat und anschließendem Anionenaustausch in einen geeigneten NHC-Vorläufer **2.59** um, der dann mit Ag<sub>2</sub>O für fünf Tage in DMSO zum Bis-NHC-Ag-Komplex **2.60** umgesetzt wurde.

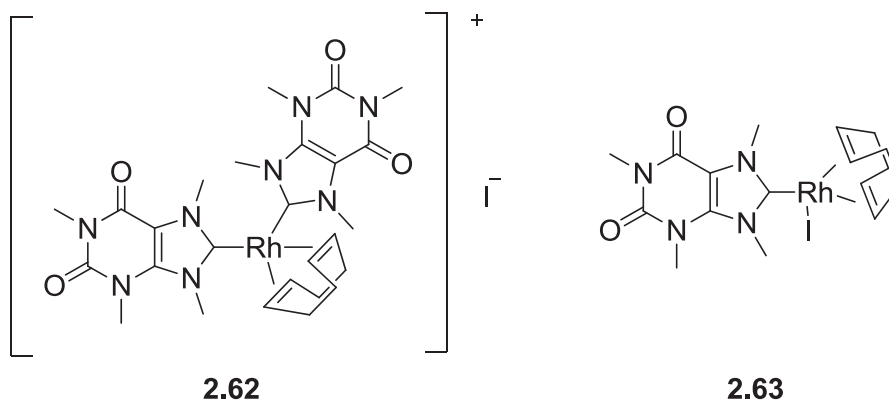


Transmetallierung auf  $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$  führte schließlich zum Coffein-Rh-Komplex **2.61** (Abb. 2.37).



**Abbildung 2.37:** Das Coffein-NHC System und seine Folgechemie.

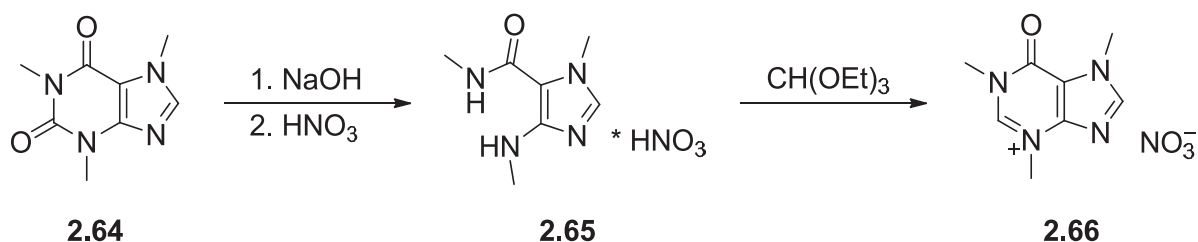
Basierend auf den Arbeiten von *Youngs* konnte *W. Herrmann*<sup>[117]</sup> kurz darauf die Untersuchung auf weitere Purinderivate erweitern, wobei zusätzlich auch das Coffein als NHC-Baustein aufgegriffen wurde. Dabei wurden mono- und Bis-NHC-Komplexe hergestellt (Abb. 2.38). IR-Spektroskopische Untersuchungen klassifizieren das Coffein-NHC als einen NHC-Liganden mit reduzierter  $\sigma$ -Donorstärke mit einem TEP-Wert von  $2056\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[118]</sup>



**Abbildung 2.38:** weitere Coffein basierte Rh-Metall-Komplexe **2.62** und **2.63**.

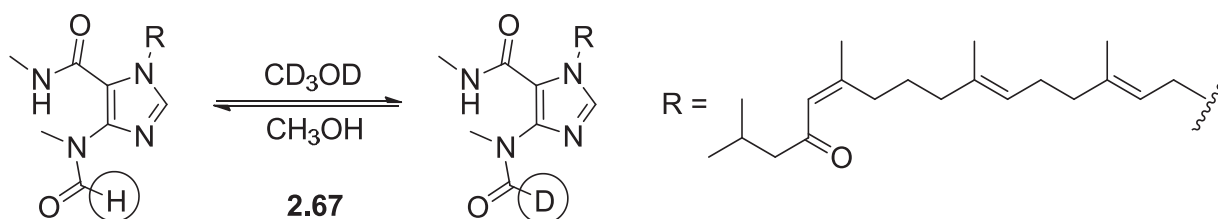
Basierend auf dem Coffein-System, bei dem die Koordination über den fünfgliedrigen Imidazolring erfolgt, kam im Arbeitskreis die Idee nach einer Koordination des im Coffein benachbarten Sechsrings auf. Eine umfassende Literaturrecherche ergab, dass bereits *Wanzlick*<sup>[119]</sup> im Jahre 1969 einen dafür geeigneten NHC-Vorläufer hergestellt hat. Dabei wurde das Coffein mit konzentrierter Natronlauge am Sechsring gespalten. Die

resultierende Carbaminsäure wurde im darauffolgenden Schritt mit konzentrierter Salpetersäure unter  $\text{CO}_2$ -Freisetzung zum Kaffeidin-Nitrat **2.65** umgesetzt, welches mit Orthoformiat zum Hypoxanthin-Nitrat **2.66** ringgeschlossen wurde. Erste Deprotonierungsansätze gehen hier ebenfalls auf *Wanzlick* zurück, der sich jedoch nur auf die Umsetzung mit elementarem Schwefel beschränkt hat. In seiner Publikation von 1969 weist *Wanzlick* bereits auf das Carben als mögliche reaktive Zwischenstufe hin. Folgerichtig konzentrierten wir unsere Forschungen auf eine systematische Untersuchung dieses interessanten Hypoxanthin-Systems.



**Abbildung 2.39:** Coffein-Hydrolyse und die Ringschlussreaktion zum Hypoxanthin- $\text{NO}_3^-$  **2.62**.

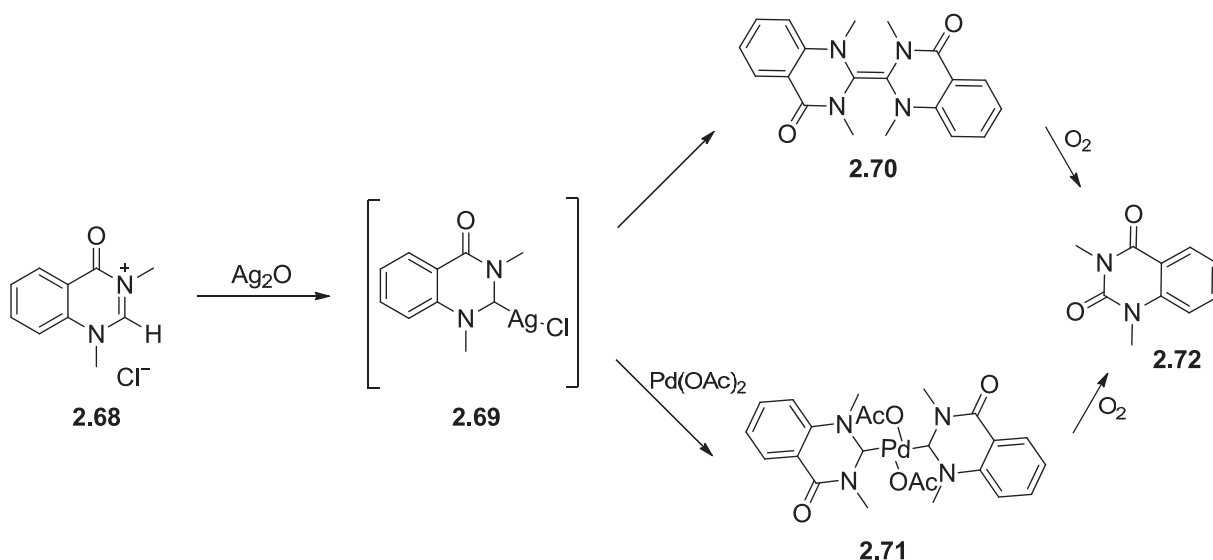
Das Kaffeidin-Nitrat **2.62**, das bei der Synthese des Hypoxanthin-Nitrats **2.66** als Zwischenprodukt erhalten wird, war ebenfalls Forschungsgegenstand um *Keyzers*<sup>[120]</sup> aus dem Jahre 2012. Er hat einen formylhaltigen Naturstoff **2.67** isoliert, der das Kaffeidin als Strukturelement trägt (Abb.2.40). An diesem Naturstoff wurden NMR-spektroskopisch H-D-Austauschreaktionen untersucht, bei denen ein NHC-Intermediat als mögliche Zwischenstufe durchlaufen wird. Für genauere Untersuchungen hat *Keyzers* erneut das Kaffeidin aus Coffein hergestellt und um einen weiteren analogen chinazolinbasierten Vertreter erweitert.



**Abbildung 2.40:** H-D-Austausch am Naturstoff Malonganone B.

Um für den H-D-Austausch das NHC-Intermediat nachweisen zu können, wurden die Modellsubstanzen in entsprechende NHC-Vorläufer überführt und *in situ* in die entsprechenden Carbene umgewandelt. Für die genaue Synthese der NHC-Vorläufer sei auf die Publikation von *Keyzers* verwiesen.

Den chinazolinbasierten NHC-Vorläufer **2.68** konnte er mittels  $\text{Ag}_2\text{O}$  in den Ag-NHC-Komplex **2.69** überführen, der aufgrund seiner Instabilität zum Olefin **2.70** dimerisiert. Des Weiteren konnte er dem Silber-NHC-Komplex Palladiumacetat zusetzen und so via Transmetallierung den Komplex **2.71** erhalten. Sowohl das Olefin **2.70** als auch der Palladiumkomplex **2.71** wurden nach *Keyzers* an Luft zum Harnstoff **2.72** abgebaut (Abb. 2.41).



**Abbildung 2.41:** NHC-Vorläufer und Folgechemie als Modell für nachweislichen H-D-Austausch.<sup>[120]</sup>

Das Kaffeidin-Nitrat und das Chinazolin-System haben in unseren Untersuchungen ebenfalls Anwendung gefunden. Dabei konnten die Ergebnisse von *Keyzers* nur zum Teil bestätigt werden. Da *Keyzers* Arbeiten zu Beginn unserer Untersuchungen nicht bekannt waren, haben seine Forschungsergebnisse keinen Eingang in unsere Untersuchungen gefunden. Zum Zeitpunkt der Veröffentlichung waren unsere Forschungen bezüglich der Kaffeidin- und Chinazolin-Systeme weit fortgeschritten und standen selbst kurz vor der Veröffentlichung. *Keyzers* Arbeit wird daher nur aus Gründen der Vollständigkeit erwähnt.

### 2.12.3 Zur Chemie des sechsgliedrigen gemischten NHCs - C

Aufbauend auf dem fünfgliedrigen Monoamidocarben von *César* und *Glorius* konnte *Bielawski*<sup>[110]</sup> 2012 ein gemischtes Amino-Amido-NHC System **C** herstellen. Der notwendige NHC-Vorläufer **2.73** wurde analog zu *César* ausgehend von N,N'-Dimesitylformamidin und 3-Chlorpivaloylchlorid hergestellt (Abb. 2.42).

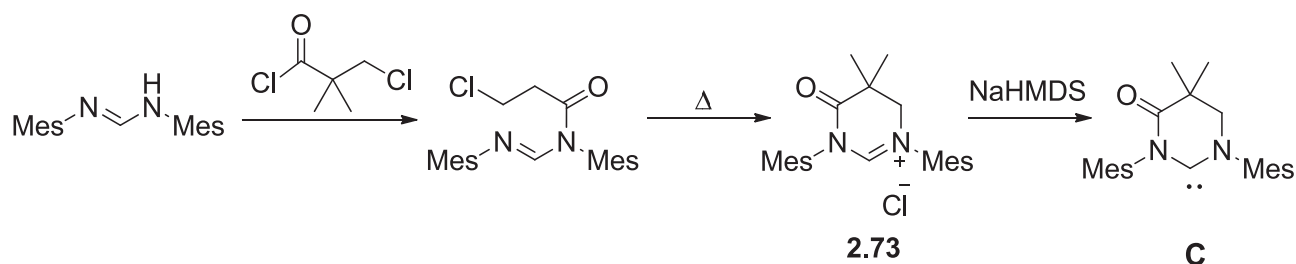
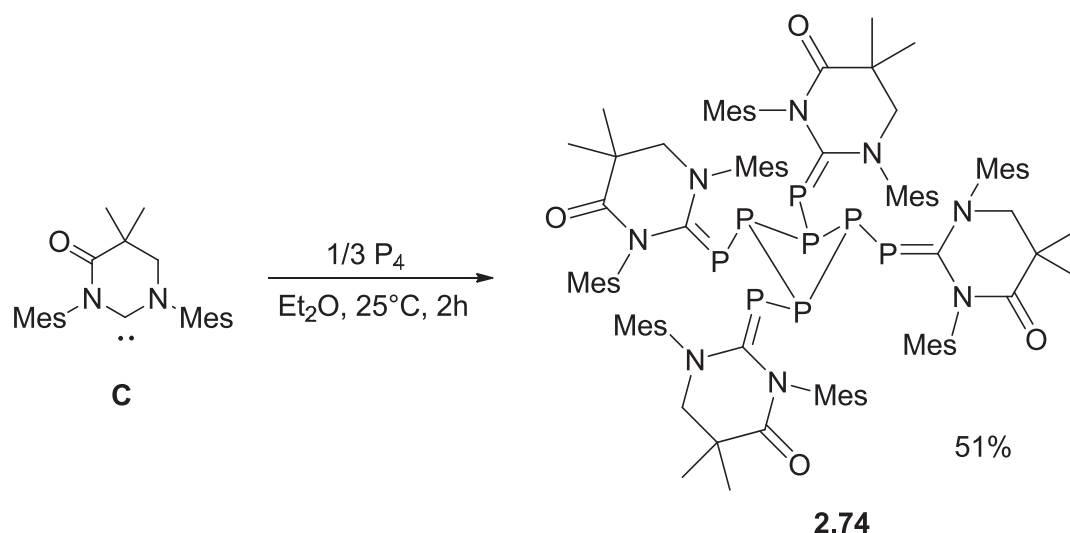


Abbildung 2.42: Synthese des gemischten Amino-Amido-NHC D.

Unter basischen Bedingungen konnte das NHC **C** hergestellt und frei isoliert werden. Es wurde anschließend mit geeigneten Abfangreagenzien wie  $\text{CS}_2$  und Nitrilderivaten zu den entsprechenden Abfangprodukten umgesetzt. Für die TEP-Wert Betrachtung wurde der Ir-Carbonylkomplex hergestellt und IR-spektroskopisch vermessen. Es wurde ein TEP-Wert von  $2050\text{cm}^{-1}$  erhalten. Für Vergleichszwecke hat *Bielawski* das analoge NHC-System ohne Carbonylgruppe hergestellt und ebenfalls untersucht. Hier beträgt der TEP-Wert  $2042\text{cm}^{-1}$ . Ein Vergleich der beiden NHC-Systeme zeigt aufgrund der zusätzlich eingebauten Carbonylgruppe im Rückgrat eine TEP-Wert-Verschiebung um acht  $\text{cm}^{-1}$  zu höheren Wellenzahlen. Aufgrund der reduzierten Nucleophilie durch die eingebaute Carbonylgruppe hat *Hudnall*<sup>[121]</sup> 2013 in einer eleganten Arbeit die Reaktivität des freien Carbens näher untersucht. Gegenstand seiner Analyse war das Verhalten elektronenarmer NHCs, wie das Amino-Amido-NHC **C**, gegenüber weißem Phosphor. Das Amino-Amido-NHC **C** war in der Lage, mit weißem Phosphor neutrale  $\text{P}_4$  und  $\text{P}_8$  Cluster via [2+2]-Cycloaddition aufzubauen. Die Aktivierung von weißem Phosphor in der NHC-Forschung ist erst seit wenigen Jahren bekannt und auf nur wenige Beispiele beschränkt. Durch die Verwendung des gemischten Amino-Amido-NHCs **C** konnten nun erstmalig auch höhere Phosphor-Cluster in guten Ausbeuten erzielt werden. Nachfolgend ein Beispiel eines solchen  $\text{P}_8$  Clusters **2.74**:



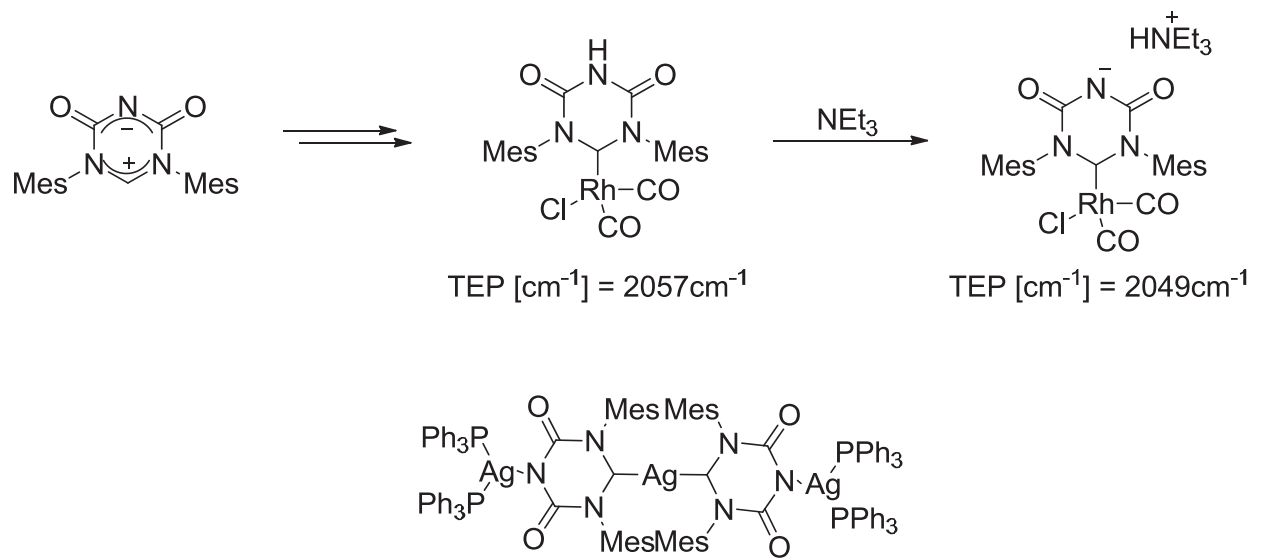
**Abbildung 2.43:** P<sub>8</sub>-Cluster auf Basis eines gemischten Amino-Amido-NHCs.

Anhand dieses NHCs wird die Bedeutung elektronenarmer NHCs für die Aktivierung kleiner Moleküle erneut demonstriert.

#### 2.12.4 Zur Chemie des sechsgliedrigen Hydrotriazin NHCs – D

Die Klasse der sechsgliedrigen Diamidocarbone **2.34b** wurde 2012 von César<sup>[122]</sup> um einen weiteren Vertreter bereichert. Das Diamido-Hydrotriazin-NHC-System **D** unterscheidet sich dabei nur in der Fünf-Position des Sechsrings, bei der ein Stickstoffatom statt des Kohlenstoffs eingebaut wurde.

Das Besondere an diesem NHC-System ist die Möglichkeit, neben der Koordination am Carbenkohlenstoff auch über den Stickstoff in Fünf-Positionen ein Metallfragment in Form eines *Janus*-Systems zu koordinieren (Abb. 2.44). Neben dieser zusätzlichen Koordinationsmöglichkeit lässt sich zudem über den Stickstoff in fünf Position sogar das Donorverhalten des Carbens gezielt variieren und einstellen. Der neutrale NHC-Ligand mit einem TEP-Wert von 2057 cm<sup>-1</sup> ist deutlich elektronenärmer, als der anionische NHC-Ligand mit einem TEP-Wert von 2049cm<sup>-1</sup> (Abb. 2.44).



**Abbildung 2.44:** TEP-Werte des neuen César-NHCs und sein *Janus*-System.

### 3. Ergebnisse

Die wesentlichen Ergebnisse dieser Dissertation sind bislang in drei erschienenen Publikationen in internationalen Journalen veröffentlicht worden (Erstautor). In der folgenden Reihung bauen die Arbeiten inhaltlich aufeinander auf. Aus Prioritätsgründen wurden die Ergebnisse zeitlich versetzt zur Publikation eingereicht:

- I. Diamino- and Mixed Amino-Amido-N-Heterocyclic Carbenes Based on Triazine Backbones. **A. Makhloufi**, W. Frank, C. Ganter, *Organometallics* **2012**, 31, 2001.
- II. A new Mixed Amino-Amido N-Heterocyclic Carbene Based on Anthranilic Acid. **A. Makhloufi**, M. Wahl, W. Frank, C. Ganter, *Organometallics* **2013**, 32, 854.
- III. Converting Caffeine to Electronically Different N-Heterocyclic Carbenes with a Hypoxanthine Backbone. **A. Makhloufi**, W. Frank, C. Ganter, *Organometallics* **2012**, 31, 7272.

Eine weitere Arbeit, zu der ich ebenfalls beigetragen habe (Zweitautor), ist zur Publikation angenommen und befindet sich derzeit im Druck:

- IV. Synthesis and reactivity of (Benz)imidazol-2-ylidenes with exocyclic N-acyl or N-sulfonyl groups. M. Jonek, **A. Makhloufi**, Philipp Rech, W. Frank, C. Ganter, *J. Organomet. Chem.* **2013**, in press.  
DOI: 10.1016/j.jorganchem.2013.10.058

### 3.1 Veröffentlichung I

*Diamino- and Mixed Amino–Amido-N-Heterocyclic Carbenes Based on Triazine  
Backbones*

*Abdelaziz Makhloufi, Walter Frank, Christian Ganter*

*Organometallics* **2012**, 31 (5), 2001–2008.

**Impact Factor:** 4.145 (2012)

**Eigener Anteil an der Veröffentlichung:** 80%

#### 1. Autor

**Link:**

<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/om201275z?prevSearch=ganter&searchHistory>

Key=

**DOI:** 10.1021/om201275z



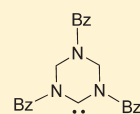
# Diamino- and Mixed Amino–Amido-N-Heterocyclic Carbenes Based on Triazine Backbones

Abdelaziz Makhloufi, Walter Frank, and Christian Ganter\*

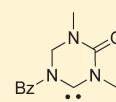
Institut für Anorganische und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Universitätsstrasse 1, D-40225 Düsseldorf, Germany

## Supporting Information

**ABSTRACT:** The synthesis of novel hexahydrotriazine-based NHCs from easily available starting materials is described. Tribenzyltriazacyclohexane **1** is converted stepwise to the six-membered diamino carbene **3** with a saturated ring structure. Analogously, the cyclic mixed amino–amido carbene **12** is obtained starting from a cyclic urea derivative. Both carbenes were characterized by trapping reactions with sulfur and selenium as well by the preparation of metal complexes of the type (COD)MX-NHC (M = Rh, Ir; COD = 1,5-cyclooctadiene), which were converted to the respective dicarbonyl complexes (CO)<sub>2</sub>MX-NHC. IR spectra of the carbonyl derivatives allowed the Tolman electronic parameter to be determined for carbenes **3** (2052 cm<sup>-1</sup>) and **12** (2058 cm<sup>-1</sup>) and revealed a shift of 6 cm<sup>-1</sup> due to the presence of one amide function. X-ray structure determinations are reported for an amidinium species, a carbene sulfide, and the (COD)RhBr complex of the amino–amido carbene **12**.



A, TEP = 2052 cm<sup>-1</sup>



B, TEP = 2058 cm<sup>-1</sup>

## INTRODUCTION

The chemistry of N-heterocyclic carbenes (NHCs) has a long tradition based upon preliminary work by Wanzlick and Öfele in the 1960s and the synthesis of the first isolable NHC by Arduengo in 1991. Since then, a tremendous number of different NHCs have been prepared and examined.<sup>1</sup> When coordinated to metal fragments, they lead to an increased stability of the NHC metal complexes compared to related phosphane complexes. As ligands NHCs are strong  $\sigma$ -donors, while their ability to exhibit additional  $\pi$ -acceptor properties has been neglected for a long time. The electronic properties can be modified by substituents attached to the nitrogen atoms or to the NHC ring,<sup>2</sup> which is important for their utilization as ligands in catalytic reactions.<sup>3</sup> The groups of César and Lavigne<sup>4</sup> and Bielawski<sup>5</sup> reported six-membered diamidocarbenes derived from malonic acid with reduced  $\sigma$ -donor abilities and a significant  $\pi$ -acceptor character. The related five-membered diamidocarbene derived from oxalic acid is an even poorer  $\sigma$ -donor and shows a higher propensity for  $\pi$ -back-bonding, as is evident from a Tolman electronic parameter (TEP) parameter of 2068 cm<sup>-1</sup>,<sup>6</sup> which is the highest value reported so far for a NHC. In addition, five-membered monoamidocarbenes were reported independently by Glorius<sup>7</sup> and César.<sup>8</sup> NHCs derived from triazine systems have not been described yet, apart from a very recent study reported by César, Lavigne, and co-workers, who prepared a triazine-based diamidocarbene exhibiting ambidentate behavior.<sup>9</sup> In the present paper we wish to disclose our findings concerning synthetic routes to and properties of triazine-based NHCs, including diamino as well as mixed amino–amido derivatives. These new structures nicely supplement the systems reported by César and Lavigne.<sup>9</sup>

## RESULTS AND DISCUSSION

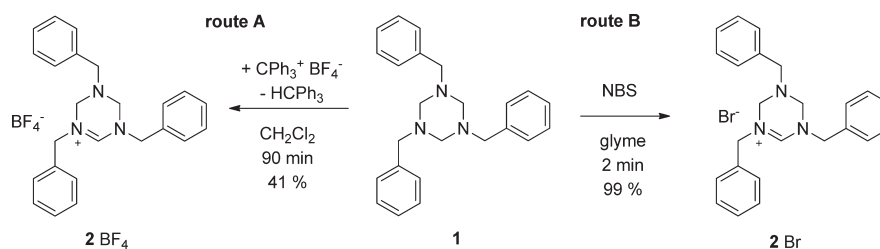
**Synthesis of NHC Precursors.** In order to get access to a suitable carbene precursor, our intention was to convert a 1,3,5-triazacyclohexane derivative to the corresponding amidinium cation, and two potential routes were found to furnish the 1,3,5-tribenzyltetrahydrotriazinium salts **2X** (X = Br<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) starting from 1,3,5-tribenzylhexahydrotriazine (**1**), which is easily obtained<sup>10</sup> by condensation of benzylamine with aqueous formaldehyde under basic conditions in 89% yield (Scheme 1).

In route A the amidinium tetrafluoroborate salt **2BF<sub>4</sub>** was obtained from triazine **1** by hydride abstraction using trityl tetrafluoroborate in dichloromethane in 41% yield following a slightly modified protocol reported in 1973 by Möhrle.<sup>11</sup> According to route B, the amidinium bromide **2Br** could be obtained by treatment of triazine **1** with one equivalent of *N*-bromosuccinimide (NBS) in glyme, a procedure that was successfully applied earlier to related animals.<sup>12</sup> A complete conversion was observed within only a few minutes, with the bromide salt **2Br** precipitating from the solution. After removal of the succinimide by washing with glyme, **2Br** was isolated in analytically pure form as a white crystalline solid in virtually quantitative yield. Given the excellent yield, the short reaction time, and the high purity of the amidinium salt **2Br**, the reaction with NBS (route B) is the method of choice for obtaining the cationic carbene precursor. Both salts are stable toward air and moisture and are soluble in polar organic solvents such as dichloromethane, acetonitrile, or DMF. They were fully characterized by <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectroscopy, mass spectrometry, and elemental analysis. The MALDI-TOF mass spectra are dominated by a base peak centered at *m/z* 356

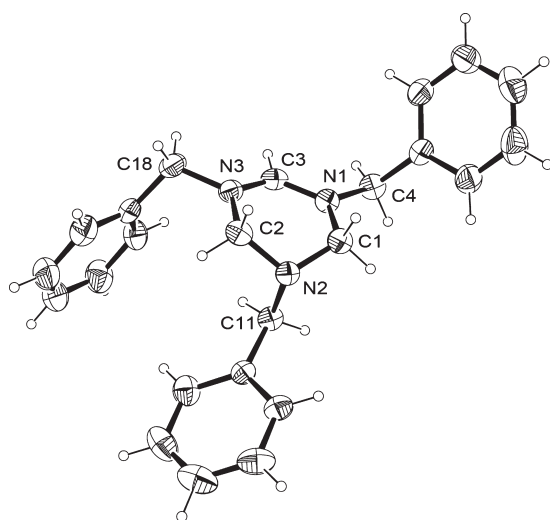
Received: December 23, 2011

Published: February 15, 2012

## Scheme 1. Preparation of Amidinium Salts 2



for the cationic moiety  $2^+$  irrespective of the nature of the accompanying anion. Crystals of  $2\text{Br}$  suitable for an X-ray diffraction study were obtained from dichloromethane and hexane, and the molecular structure of the compound is depicted in Figure 1 together with selected geometrical



**Figure 1.** Molecular structure of the cation  $2$  in  $2\text{Br}$  in the solid state. Displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level. The  $\text{Br}^-$  anion and the solvating  $\text{H}_2\text{O}$  have been omitted for clarity. Selected interatomic distances [Å] and bond angles [deg]: N1–C3 1.314(5), N1–C1 1.480(4), N2–C2 1.431(5), N2–C1 1.432(5), N3–C3 1.297(5), N3–C2 1.482(5); C3–N1–C1 117.8(3), C2–N2–C1 110.5(3), C3–N3–C2 119.8(3), N3–C3–N1 124.2(4), N2–C2–N3 110.9(3), N2–C1–N1 111.7(3).

parameters. As expected, the formamidinium fragment is planar with angle sums of  $360^\circ$  for N1, N3, and C3, respectively, and short N–C3 distances around 1.30 Å. In contrast, N2 is in a pyramidal environment with longer bonds to C1 and C2 (ca. 1.43 Å). The longest C–N bonds are observed for N1–C1 and N3–C2 (ca. 1.48 Å). The data concerning the amidinium part

of the structure are close to those reported for other amidinium salts.<sup>13</sup> In the  $^1\text{H}$  NMR spectra, the chemical shift of the amidinium proton NCHN is significantly affected by the nature of the counteranion, with the resonance for  $2\text{BF}_4$  appearing at higher field (8.92 ppm) compared to  $2\text{Br}$  (10.74 ppm). Singlet resonances are observed for the  $\text{CH}_2$  units of the benzyl groups and the heterocyclic ring, indicating effective  $C_{2v}$  symmetry due to a fast inversion at N2.<sup>14</sup> In the  $^{13}\text{C}$  NMR spectra the influence of the anion on the amidinium C resonance is negligible (153.7 vs 154.4 ppm).

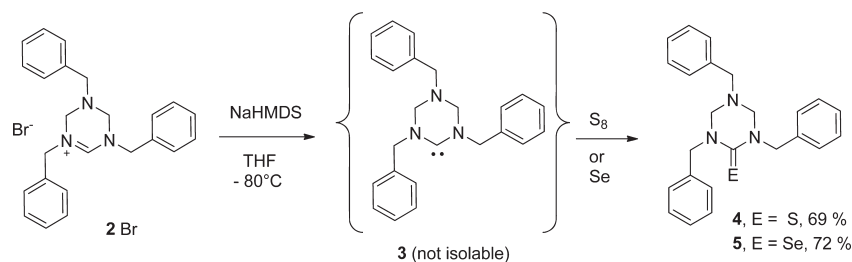
**NHC Precursor Deprotonation.** The amidinium derivative  $2\text{Br}$  could be deprotonated with sodium bis(trimethylsilyl)amide (NaHMDS) in THF at  $-80^\circ\text{C}$ , leading to the neutral carbene  $3$ , which could be trapped by addition of elemental sulfur or selenium to give the thiourea  $4$  or the analogous selenide  $5$  in good yield (Scheme 2). Carbene  $3$  is not stable at ambient temperature, as all attempts to isolate the free carbene resulted in decomposition into unidentified products. The MALDI mass spectrum of the reaction mixture shows no peaks attributable to the olefin arising from carbene dimerization.

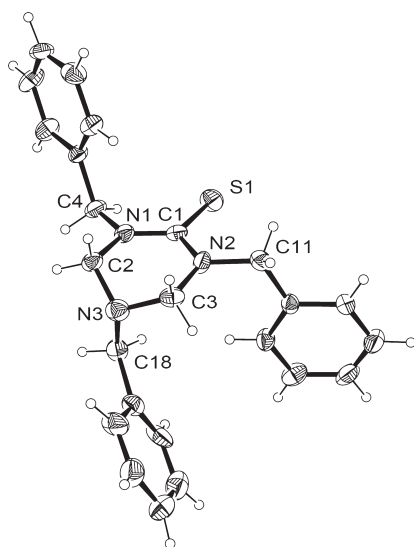
Like cation  $2$ , derivatives  $4$  and  $5$  are  $C_{2v}$ -symmetric in solution according to their NMR spectra, the absence of the resonance for the amidinium protons (NCHN) being the most notable feature of the  $^1\text{H}$  NMR spectra. In the  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of the thiourea  $4$  the signal for the  $\text{N}_2\text{CS}$  carbon atom is recorded at a typical chemical shift of 180.6 ppm. Compound  $4$  was crystallized from ether/hexane, and its molecular structure was determined by X-ray diffraction (Figure 2). The geometrical data compare well with other thiourea derivatives<sup>13a,15</sup> and are also close to those described above for the cation  $2\text{Br}$  with a planar thiourea subunit. The presence of the sulfur atom leads to a lengthening of the adjacent C1–N bonds (1.332(7) Å to N1, 1.374(7) Å to N2), the differences for all other C–N bonds being much smaller.

After the successful preparation of the carbene adducts  $4$  and  $5$  we decided to exploit the intermediate carbene  $3$  for the preparation of metal complexes.

**Synthesis of Rhodium(I) and Iridium(I) Complexes.** Deprotonation of the amidinium salt  $2\text{BF}_4$  with  $\text{KO}t\text{Bu}$  at

## Scheme 2. Preparation and Reactivity of NHC 3





**Figure 2.** Molecular structure of compound **4** in the solid state. Displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level. Selected interatomic distances [Å] and bond angles [deg]: S1–C1 1.694(3), N1–C1 1.332(7), N1–C4 1.427(7), N1–C2 1.504(6), N2–C1 1.374(7), N2–C3 1.442(6), N3–C2 1.411(6), N3–C3 1.456(7); C1–N1–C2 120.7(4), C1–N2–C3 121.5(4), C2–N3–C3 107.4(4), N1–C1–N2 117.2(3), N1–C1–S1 122.0(4), N2–C1–S1 120.7(4), N3–C2–N1 110.9(4), N2–C3–N3 115.4(4).

–80 °C and subsequent treatment of the intermediate carbene with [(COD)MCl]<sub>2</sub> (M = Rh, Ir) resulted in the formation of the anticipated carbene metal complexes [(COD)M(3)Cl] **6** (M = Rh) and **7** (M = Ir), respectively, in very good yield (Scheme 3). The tetrafluoroborate precursor was chosen in order to prevent a halide exchange at the metal from chloride to bromide. Both complexes are air and moisture stable and were purified by chromatography on silica and completely characterized by analytical and spectroscopic techniques.

In the <sup>1</sup>H NMR spectra of complexes **6** and **7**, the CH<sub>2</sub> protons of the benzyl groups in positions 1 and 3 appeared to be diastereotopic, giving rise to AB patterns, as did the methylene protons of the N-CH<sub>2</sub>-N units within the triazine systems. The CH<sub>2</sub> protons of the benzyl group at N5 remained equivalent and were recorded as a singlet. This observation indicated that there is no rotation around the metal carbene bond at room temperature. A high-temperature <sup>1</sup>H NMR study in toluene-*d*<sub>8</sub> showed no broadening of the peaks. Similar results have been reported for five ring NHCs by Crabtree<sup>16</sup> and Özdemir.<sup>17</sup> In the <sup>13</sup>C NMR spectra of the Rh complex **6** the carbene carbon appeared as a doublet at 208.5 ppm (<sup>1</sup>J<sub>C–Rh</sub>

= 46.8 Hz), falling in the range previously observed for related Rh complexes with six-membered NHCs. For the iridium complex **7** the carbene carbon occurred as a singlet resonance at 202.2 ppm. The EI mass spectra of both complexes showed peaks for the molecular ions as well as for the fragments resulting from the loss of the chlorine atom.

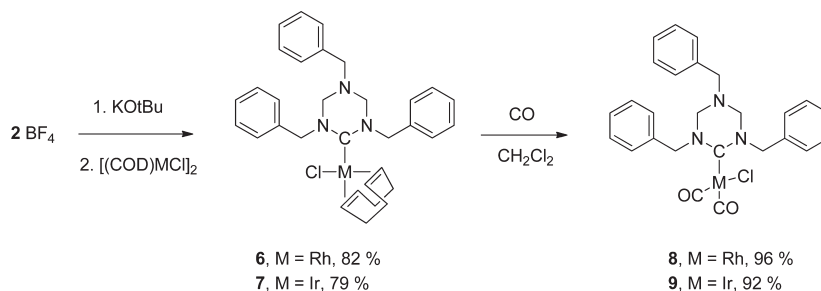
**Reaction of Complexes 6 and 7 with CO.** In order to estimate the donor properties of the new carbene ligand **3** by means of IR spectroscopy, the COD complexes **6** and **7** were exposed to a slow stream of CO in dichloromethane solution for a couple of minutes, resulting in a clean conversion to the corresponding dicarbonyl derivatives **8** and **9** in excellent yield (Scheme 3). The IR spectrum of complex **8** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> featured two strong CO stretching vibrations at 1999.3 and 2079.3 cm<sup>-1</sup> ( $\nu(\text{av}) = 2039.3 \text{ cm}^{-1}$ ), from which a TEP of 2052 cm<sup>-1</sup> was calculated.<sup>16,2e,18</sup> Analogously, from the two carbonyl bands at 1983.6 and 2066.8 cm<sup>-1</sup> ( $\nu(\text{av}) = 2025.2 \text{ cm}^{-1}$ ) recorded for the iridium derivative **9** a TEP value of 2053 cm<sup>-1</sup> was calculated, in a good agreement with the Rh-derived value, indicating that NHC **3** is a similarly powerful donor compared to other five- and six-membered diamino carbenes. Thus, not surprisingly, the incorporation of an additional N atom into the NHC backbone has a negligible effect on the donor properties.

**Synthesis of the Mixed Amino–Amido NHC Derivatives.** We then turned our attention to modify the electronic properties of the basic triazine system **3** by converting one N-CH<sub>2</sub>-N unit to a N-CO-N motif, i.e., to proceed from the diamino-NHC **3** to a mixed amino–amido-NHC. Thus, the cyclic triazinone **10** was prepared from dimethylurea, benzylamine, and formaldehyde solution according to a procedure reported by Overman<sup>19</sup> in 72% yield and subsequently converted to the corresponding amidinium cation by reaction with one equivalent of NBS in glyme as outlined above (Scheme 4). The amidinium bromide **11Br** was isolated after workup in analytically pure form in 89% yield as a white solid and fully characterized. The <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C resonances for the amidinium moiety NCHN were detected at 10.64 and 158.4 ppm, respectively. Hydride abstraction from compound **10** with trityl tetrafluoroborate was not successful in this case.

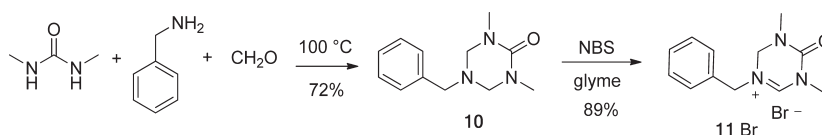
Analogously to carbene **3**, attempts to isolate the amino–amido carbene **12** after deprotonation of the amidinium cation **11** with either NaHMDS or KO<sup>t</sup>Bu in THF at –80 °C resulted in decomposition. However, treatment of cation **11** with NaHMDS at low temperature in the presence of S<sub>8</sub> or red selenium gave the corresponding heteroureas **13** and **14** in 59% and 63% yield, respectively, which were completely characterized (Scheme 5).

After the successful trapping of the *in situ* generated carbene **12**, the preparation of metal complexes was envisaged. Thus,

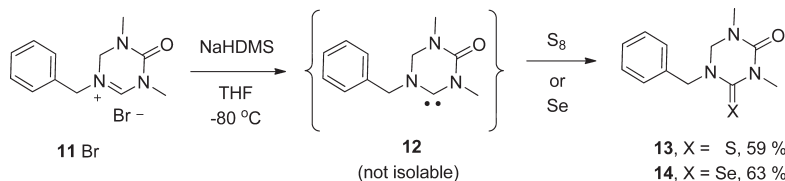
### Scheme 3. Preparation of Carbene Metal Complexes



## Scheme 4. Preparation of Carbene Precursor 11Br



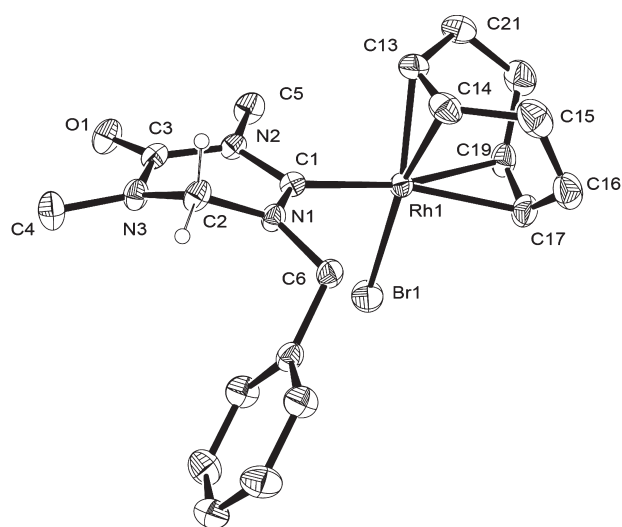
## Scheme 5. Preparation and Trapping of Carbene 12



the rhodium and iridium complexes **15** and **16** were prepared in ca. 70% yield in an analogous manner by precursor deprotonation with  $\text{KO}^t\text{Bu}$  in THF at  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  in the presence of  $[(\text{COD})\text{MCl}]_2$  ( $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$ ). Both complexes were purified by column chromatography and fully characterized. Elemental analyses and an X-ray diffraction study revealed the presence of the bromo derivatives, arising from a substitution of the initially metal-bound chloride ligands by the bromide being present as the counteranion in **11Br**. Such halide substitution reactions have been observed before.<sup>20</sup> The methylene protons in the NHC ring as well as in the benzyl group are diastereotopic and exhibit AB patterns in the  $^1\text{H}$  NMR spectra. In the  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of complex **15** the carbene carbon appeared as a doublet at 222.1 ppm ( $^1J_{\text{C-Rh}} = 47.2$  Hz).

Crystals of complex **15** were obtained from ether/hexane and examined by X-ray diffraction (Figure 3). As is usually observed, the NCN plane of the carbene is in a perpendicular orientation to the coordination plane around the Rh atom, with short Rh–C distances to the olefinic COD carbons *trans* to the bromide (mean: 2.12 Å) and longer ones *trans* to the NHC ligand (mean: 2.22 Å). The heterocyclic ligand is essentially planar, with the exception of the  $\text{CH}_2$  carbon C2, which is located 59 pm above the mean plane defined by the remaining ring atoms. Within the heterocycle, significantly different bond lengths are noteworthy. For example, the N1–C1 (1.319(5) Å) bond is shorter than the N2–C1 bond (1.381(5) Å), whereas N2–C3 (1.394(6) Å) is shorter than N1–C2 (1.447(5) Å). The lone pair at N1 obviously donates to the carbene C atom  $p_z$ -orbital, leading to a short distance, while the N2 lone pair is also engaged in the amide resonance involving the carbonyl group at C3, which makes the C3–N2 bond short and consequently leads to a longer C1–N2 bond. N3 engages only in the amide bond with C3 and consequently displays a short N3–C3 distance (1.356(6) Å). Alternatively, the heterocycle can also be regarded as a cyclic urea derivative, and, accordingly, the NHC **12** could be described as an amino-ureyl carbene. However, given the pronounced difference in the C3–N bond lengths (see above) and in order to emphasize the difference from the diamino carbenes, we prefer the description of **3** as an amino-amido carbene. The Rh–C1 bond length of 2.022(4) Å is at the short edge of the range of values observed for other NHC–Rh(COD) complexes.<sup>21</sup>

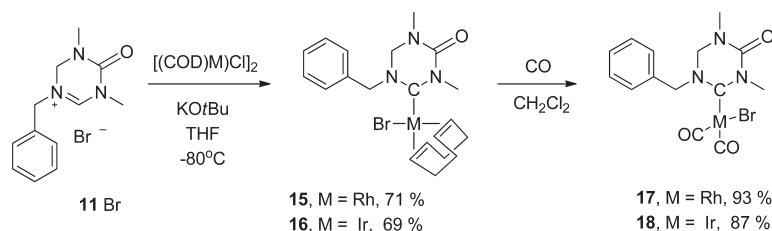
Finally, the COD complexes were converted straightforwardly to the corresponding carbonyl derivatives **17** and **18**, which allowed the electronic nature of the amino-amido carbene **12** to be inferred from the IR spectra (Scheme 6). As expected, both complexes exhibited CO vibrations that are



**Figure 3.** Molecular structure of complex **15** in the solid state. Displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level. All H atoms except those connected to C2 have been omitted for clarity. Selected interatomic distances [Å] and bond angles [deg]: Rh1–C1 2.022(4), Rh1–C13 2.107(5), Rh1–C14 2.134(5), Rh1–C17 2.208(5), Rh1–C19 2.224(5), Rh1–Br1 2.4884(6), N3–C3 1.356(6), N3–C2 1.458(5), C1–N1 1.319(5), C1–N2 1.381(5), O1–C3 1.219(5), N2–C3 1.394(6), C2–N1 1.447(5), C13–C14 1.381(8), C19–C17 1.386(8); C1–Rh1–Br1 89.24(12), C3–N3–C2 117.3(4), N1–C1–N2 115.2(4), N1–C1–Rh1 121.8(3), N2–C1–Rh1 122.9(3), C1–N2–C3 124.0(4), O1–C3–N3 123.1(4), O1–C3–N2 121.9(4), N3–C3–N2 114.9(4), N1–C2–N3 108.0(3), C1–N1–C2 120.2(4).

shifted to higher wavenumbers compared to the diamino carbene complexes **8** and **9** (**17**: 2008.0 and 2086.1  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{av}) = 2047.1\text{ cm}^{-1}$ ; **18**: 1992 and 2073  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{av}) 2032.5\text{ cm}^{-1}$ ). Additionally, the amide CO group gave rise to an intense band at 1714 and 1718  $\text{cm}^{-1}$ , respectively. From these data, TEP values of 2058 and 2059  $\text{cm}^{-1}$  were calculated for carbene **12**. Thus, compared to the diamino carbene **3**, the introduction of one amido function into the backbone brings about a shift of 6  $\text{cm}^{-1}$  to higher values, reflecting the diminished donor strength of the amido-amino carbene **12**. It should be noted that the carbenes **3** and **12** have different steric properties due to their different substitution patterns at the N atoms (benzyl/benzyl for **3**, % $V_{\text{Bur}} = 32.8$ ; methyl/benzyl for **12**, % $V_{\text{Bur}} = 27.6$ ).<sup>22</sup> For comparison, a shift of comparable magnitude (7  $\text{cm}^{-1}$ ) has

## Scheme 6. Preparation of Metal Complexes 15–18



been observed for the introduction of one keto group to the saturated *N,N'*-dimesitylimidazolidin-2-ylidene<sup>8b</sup> or for the attachment of one nitro group (6 cm<sup>-1</sup>) or two chlorine atoms (4 cm<sup>-1</sup>) to *N,N'*-dimethylimidazol-2-ylidene.<sup>2a</sup> Interestingly, the triazine-based neutral diamido carbene reported recently by César and Lavigne<sup>9</sup> showed virtually the same TEP as the amino–amido carbene **12**, while deprotonation of the former lead to enhanced donicity and thus a diminished TEP of 2049 cm<sup>-1</sup>.

## CONCLUSION

Novel triazine-based NHCs have been straightforwardly obtained from easily available starting materials. NBS oxidation of an N-CH<sub>2</sub>-N fragment to an amidinium functionality allowed the *in situ* liberation of the corresponding carbene by deprotonation at low temperature. The synthetic approach provided access to both electron-rich diamino (**3**) and less donating mixed amino–amido carbenes (**12**). Evaluation of their TEP values revealed a pronounced effect exerted by the additional keto group, leading to a shift of 6 cm<sup>-1</sup>. Ongoing work includes attempts to generate bis-carbenes derived from a triazine system.

## EXPERIMENTAL SECTION

**General Considerations.** All reactions were performed with standard Schlenk techniques in an oxygen-free, dry nitrogen atmosphere. Solvents were dried and distilled under nitrogen by using standard procedures. Diethyl ether and THF were distilled over sodium/benzophenone; dichloromethane was distilled over CaH<sub>2</sub>, and *n*-hexane over sodium. NMR spectra were recorded on a Bruker Avance DRX 200 and a Bruker Avance DRX 500 spectrometer. <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} spectra are referenced to the residual solvent signal. Mass spectra were recorded on a Thermo Finnigan Trace DSQ 7000 (EI) and Bruker Ultraflex I TOF (MALDI). Elemental analyses were recorded on a Perkin CHN 2400 Series II. IR spectra were obtained with a Shimadzu IR Affinity-1 spectrometer. Reagents such as potassium *tert*-butoxide and NaHMDS (2 M in THF) were purchased from Acros Organics and Sigma Aldrich and used as received. [RhCl(COD)]<sub>2</sub> and [IrCl(COD)]<sub>2</sub> were synthesized according to a literature procedure.

**Synthesis of 1,3,5-Tribenzylhexahydrotriazine (1).** To a stirred solution of benzylamine (20.7 g, 193 mmol) at 0 °C was slowly added a 36.5% aqueous formaldehyde solution (19.4 mL, 200 mmol) so that the temperature remained below 5 °C. Aqueous sodium hydroxide (1 M) (5 mL) was added to the resulting precipitated gum, and the mixture was stirred for 1 h at 0 °C. After 1 h 40 mL of diethyl ether was added, and the aqueous phase was washed with 3 × 15 mL of diethyl ether. The combined organic fractions were dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered, and evaporated to dryness *in vacuo* to yield a colorless oil, which crystallized upon standing for two weeks (20.45 g, 89%). <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.41 (m, 15H, Ar-CH), 3.78 (s, 6H, Ph-CH<sub>2</sub>), 3.54 (s, 6H, N-CH<sub>2</sub>-N). <sup>13</sup>C NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 138.9, 129.4, 128.7, 127.5 (all aromatic C), 74.2 (Ph-CH<sub>2</sub>), 57.5 (N-CH<sub>2</sub>-N). MS (MALDI): *m/z* 356 [M + H]<sup>+</sup>. Spectral data were consistent with literature values.<sup>10</sup>

**Table 1. Crystal Data and Structure Refinement for Compounds 2 Br·0.5H<sub>2</sub>O, 4, and 15**

	2Br·0.5H <sub>2</sub> O	4	15
CCDC number	859272	859273	859274
empirical formula	C <sub>48</sub> H <sub>54</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O	C <sub>24</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> S	C <sub>20</sub> H <sub>27</sub> BrN <sub>3</sub> ORh
fw	890.77	387.54	508.26
temp (K)	291(2)	291(2)	291(2)
cryst syst	monoclinic	trigonal	monoclinic
space group	<i>I</i> 2/ <i>a</i>	<i>P</i> 3 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
unit cell dimens (Å, deg)	<i>a</i> = 19.8620(14) <i>b</i> = 8.3618(2) <i>c</i> = 27.6873(18) <i>β</i> = 95.560(3)	<i>a</i> = 9.2617(4) <i>b</i> = 9.2617(4) <i>c</i> = 20.5439(9) <i>β</i> = 95.560(3)	<i>a</i> = 22.3837(7) <i>b</i> = 7.0530(3) <i>c</i> = 12.7219(4) <i>β</i> = 98.650(3)
volume (Å <sup>3</sup> )	4576.7(5)	1526.14(11)	1985.59(12)
<i>Z</i>	4	3	4
density <sub>calc</sub> (Mg/m <sup>3</sup> )	1.293	1.265	1.700
absorp coeff (mm <sup>-1</sup> )	1.812	0.173	2.886
<i>F</i> (000)	1848	618	1024
cryst size (mm <sup>3</sup> )	0.3 × 0.3 × 0.3	0.35 × 0.3 × 0.28	0.3 × 0.3 × 0.3
theta range (deg)	2.06 to 25.00	1.98 to 25.94	2.76 to 25.00
reflins collected	16 455	21 864	14 502
indep reflins	4024 [R(int) = 0.0730]	3951 [R(int) = 0.0410]	3501 [R(int) = 0.0978]
completeness to theta = 25.85°	100.0%	99.3%	99.8%
absorption corr	none	none	none
data/restraints/params	4024/2/261	3951/1/254	3501/0/237
goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.395	1.076	1.093
final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0635, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0982	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0553, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1378	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0419, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1139
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0871, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1026	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0649, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1437	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0461, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1166
largest diff peak and hole (e·Å <sup>-3</sup> )	0.644 and -0.213	0.498 and -0.264	0.942 and -1.038

**Synthesis of 1,3,5-Tribenzyl-4,6-tetrahydrotriazinium Tetrafluoroborate (2BF<sub>4</sub>).** This compound was synthesized according to a modified literature procedure.<sup>11</sup> To a mixture of trityl tetrafluoroborate (1.68 g, 5.1 mmol, 1.1 equiv) in 40 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> was added **1** (1.79 g, 5.0 mmol, 1.0 equiv) in 20 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> over 10 min. The resulting green solution was stirred at room temperature for 90 min. Removal of the solvent *in vacuo* resulted in a yellow compound, which was treated with 10 mL of water and extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 10 mL). The combined organic fractions were dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered, and evaporated to dryness *in vacuo* to yield 910 mg (41%) of 2BF<sub>4</sub> as a colorless crystalline powder. <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.92 (s, 1H, NCHN), 7.36 (br s, 10H, Ar-CH), 7.12 (m, 3H, Ar-CH), 6.68 (m, 2H, Ar-CH), 4.64 (s, 4H, N-CH<sub>2</sub>-N), 4.16 (s, 4H, Ph-CH<sub>2</sub>), 3.29 (s, 2H, Ph-CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 153.7 (NCHN), 135.3, 132.9, 129.5, 129.3, 129.1, 128.91, 128.6, 128.1 (all aromatic C), 62.5 (N-CH<sub>2</sub>-N), 56.8 (Ph-CH<sub>2</sub>), 55.6 (Ph-CH<sub>2</sub>). MS (MALDI): *m/z*

355.9 [M - H]<sup>+</sup>. Anal. Calcd (%) for C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>BF<sub>4</sub>N<sub>3</sub>: C, 65.03; H, 5.91; N, 9.48. Found: C, 64.97; H, 6.16; N, 9.33.

**Synthesis of 1,3,5-Tribenzyl-4,6-tetrahydrotriazinium Bromide (2Br).** Compound 1 (1.56 g, 4.35 mmol, 1.0 equiv) was dissolved in 20 mL of dimethoxyethane and treated with NBS (0.77 g, 4.35 mmol, 1.0 equiv). The resulting yellow solution was stirred at room temperature. After 2 min a white solid precipitated and was filtered off, washed with 20 mL of dimethoxyethane and 10 mL of diethyl ether, and subsequently dried *in vacuo* to yield 1.87 g (99%) of 2Br as a colorless crystalline powder. Single crystals of 2Br were grown by slow evaporation from methylene chloride/hexane. <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 10.74 (s, 1H, NCHN), 7.47–7.37 (m, 10H, Ar-CH), 7.16 (m, 3H, Ar-CH), 6.66 (m, 2H, Ar-CH), 4.87 (s, 4H, N-CH<sub>2</sub>-N), 4.18 (s, 4H, Ph-CH<sub>2</sub>), 3.30 (s, 2H, Ph-CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 154.4 (NCHN), 135.1, 133.0, 129.5, 129.4, 129.3, 128.8, 128.7, 128.2 (all aromatic C), 62.6 (N-CH<sub>2</sub>-N), 56.4 (Ph-CH<sub>2</sub>), 55.8 (Ph-CH<sub>2</sub>). MS (MALDI): *m/z* 355.9 [M - H]<sup>+</sup>. Anal. Calcd (%) for C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>BrN<sub>3</sub>: C, 66.06; H, 6.01; N, 9.63. Found: C, 66.00; H, 6.20; N, 9.52.

**Synthesis of 1,3,5-Tribenzyl-4,6-tetrahydrotriazine-2-thione (4).** A suspension of 2Br (505 mg, 1.16 mmol, 1.0 equiv) and S<sub>8</sub> (74 mg, 2.32 mmol, 2.0 equiv) in 20 mL of THF was cooled to -80 °C, and NaHMDS (2 M in THF, 0.26 mL, 1.28 mmol, 1.1 equiv) was added dropwise. The resulting orange solution was stirred for 20 min at -80 °C, the cooling bath was removed, and the solution was allowed to warm to room temperature within 2 h. After evaporation of all volatiles, the crude product was purified by flash chromatography (SiO<sub>2</sub>, ether) to yield 4 as a bright yellow, crystalline solid (309 mg, 69%). Single crystals of 4 were grown by slow evaporation from ether/hexane. <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.53–7.36 (m, 10H, Ar-CH), 7.21 (m, 3H, Ar-CH), 6.63 (m, 2H, Ar-CH), 5.26 (s, 4H, N-CH<sub>2</sub>-N), 4.22 (s, 4H, Ph-CH<sub>2</sub>), 3.55 (s, 2H, Ph-CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 180.6 (N<sub>2</sub>C=S), 137.3, 136.8, 129.0, 128.8, 128.4, 128.3, 127.8, 127.6 (all aromatic C), 65.7 (N-CH<sub>2</sub>-N), 55.5 (Ph-CH<sub>2</sub>), 55.2 (Ph-CH<sub>2</sub>). MS (EI): *m/z* 387 [M]<sup>+</sup>. Anal. Calcd (%) for C<sub>24</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>S: C, 74.38; H, 6.50; N, 10.84. Found: C, 74.11; H, 6.24; N, 10.97.

**Synthesis of 1,3,5-Tribenzyl-4,6-tetrahydrotriazine-2-selenide (5).** A mixture of 2Br (435 mg, 1.0 mmol, 1.0 equiv) and red selenium (157 mg, 2.0 mmol, 2.0 equiv) in 15 mL of THF was cooled to -80 °C, and NaHMDS (2 M in THF, 0.22 mL, 1.1 mmol, 1.1 equiv) was added dropwise. The resulting dark red suspension was stirred for 30 min at -80 °C, the cooling bath was removed, and the suspension was allowed to warm to room temperature over a period of 3 h. All volatiles were removed *in vacuo*, and the residue was taken up in 15 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and filtered through a short pad of Celite. After washing the solid with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL), the combined filtrates were evaporated, which afforded the desired product as a white crystalline solid (313 mg, 72%). <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.52–7.29 (m, 10H, Ar-CH), 7.13 (m, 3H, Ar-CH), 6.75 (m, 2H, Ar-CH), 5.34 (s, 4H, N-CH<sub>2</sub>-N), 4.13 (s, 4H, Ph-CH<sub>2</sub>), 3.45 (s, 2H, Ph-CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 179.7 (N<sub>2</sub>C=Se), 136.9, 136.7, 129.0, 128.9, 128.5, 128.4, 128.0, 127.7 (all aromatic C), 65.3 (N-CH<sub>2</sub>-N), 58.7 (Ph-CH<sub>2</sub>), 55.6 (Ph-CH<sub>2</sub>). MS (EI): *m/z* 435 [M]<sup>+</sup>. Anal. Calcd (%) for C<sub>24</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>Se: C, 66.35; H, 5.80; N, 9.67. Found: C, 66.10; H, 5.88; N, 9.75.

**Synthesis of Chlorido-1,5-cyclooctadiene-1,3,5-tribenzyl-4,6-tetrahydrotriazin-2-ylidenerhodium(I) (6).** A 20 mL Schlenk flask was charged with 2BF<sub>4</sub> (461 mg, 1.04 mmol, 1.0 equiv), KOtBu (140 mg, 1.25 mmol, 1.2 equiv), and [(Rh(COD)Cl)]<sub>2</sub> (256 mg, 0.52 mmol, 0.5 equiv). The solid mixture was cooled to -80 °C. After 10 min at -80 °C, 20 mL of cold THF was added dropwise with vigorous stirring. The mixture was stirred for 30 min at -80 °C, the cooling bath was removed, and the suspension was warmed to room temperature and stirred overnight. The resulting dark red solution was evaporated to dryness *in vacuo*, and the crude product was purified by flash chromatography on silica gel 60 with *n*-hexane/ether (1:1) as mobile phase. All volatiles were evaporated *in vacuo*, yielding 6 as a yellow solid (513 mg, 82%). <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.54 (m, 3H, Ar-CH), 7.44–7.35 (m, 6H, Ar-CH), 7.25 (m, 4H, Ar-CH), 7.18 (m, 2H, Ar-CH), 5.97 (d, 2H, J<sub>H<sub>z</sub></sub> = 14.9, Ph-CH<sub>2</sub>), 5.78 (d, 2H, J<sub>H<sub>z</sub></sub> =

14.9, Ph-CH<sub>2</sub>), 5.02 (br s, 2H, CH<sub>2</sub>COD), 3.94 (d, 2H, J<sub>H<sub>z</sub></sub> = 11.7, N-CH<sub>2</sub>-N), 3.78 (d, 2H, J<sub>H<sub>z</sub></sub> = 11.7, N-CH<sub>2</sub>-N), 3.70 (s, 2H, Ph-CH<sub>2</sub>), 3.61 (br s, 2H, CH<sub>2</sub>COD), 2.33 (m, 4H, CH<sub>2</sub>COD), 1.89 (m, 4H, CH<sub>2</sub>COD). <sup>13</sup>C NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 208.4 (d, J<sub>RhC</sub> = 46.8 Hz, N<sub>2</sub>C), 137.4, 136.7, 129.2, 128.8, 128.7, 128.2, 128.0, 127.7 (all aromatic C), 98.2 (d, J<sub>RhC</sub> = 6.8 Hz, CH<sub>2</sub>COD), 69.3 (d, J<sub>RhC</sub> = 14.8 Hz, CH<sub>2</sub>COD), 63.9 (Ph-CH<sub>2</sub>), 61.2 (N-CH<sub>2</sub>-N), 54.9 (Ph-CH<sub>2</sub>), 33.0 (CH<sub>2</sub>COD), 29.1 (CH<sub>2</sub>COD). MS (EI): *m/z* 601 [M]<sup>+</sup>. MS (MALDI): *m/z* 566 [M - Cl]<sup>+</sup>. Anal. Calcd (%) for C<sub>32</sub>H<sub>37</sub>ClN<sub>3</sub>Rh·0.5H<sub>2</sub>O: C, 62.90; H, 6.27; N, 6.88. Found: C, 62.79; H, 6.58; N, 6.82.

**Synthesis of Dicarboxylchlorido-1,3,5-tribenzyl-4,6-tetrahydrotriazin-2-ylidenerhodium(I) (8).** CO was bubbled into a solution of 6 (120 mg, 0.2 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL) for a few minutes. During this procedure the solution turned from yellow to bright yellow. After 10 min of stirring, all volatiles were removed *in vacuo*. The residue was washed with 5 mL of *n*-hexane, and 8 was obtained as a bright yellow solid (106 mg, 96%). <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.44–7.32 (m, 10H, Ar-CH), 7.22 (m, 3H, Ar-CH), 7.25 (m, 2H, Ar-CH), 5.62 (d, 2H, J<sub>H<sub>z</sub></sub> = 15.1, phenyl-CH<sub>2</sub>), 4.97 (d, 2H, J<sub>H<sub>z</sub></sub> = 15.0, phenyl-CH<sub>2</sub>), 4.02 (d, 2H, J<sub>H<sub>z</sub></sub> = 12.0, N-CH<sub>2</sub>-N), 3.91 (d, 2H, J<sub>H<sub>z</sub></sub> = 11.9, N-CH<sub>2</sub>-N), 3.72 (s, 2H, Ph-CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 196.3 (d, NCN, J<sub>RhC</sub> = 39.7 Hz), 184.7 (d, CO, J<sub>RhC</sub> = 53.5 Hz), 182.3 (d, CO, J<sub>RhC</sub> = 76.1 Hz), 135.5, 134.2, 128.1, 127.9, 127.6, 127.4, 127.2, 127.1 (all aromatic C), 64.8 (Ph-CH<sub>2</sub>), 59.8 (N-CH<sub>2</sub>-N), 53.9 (Ph-CH<sub>2</sub>). MS (MALDI): *m/z* 493 [M - 2CO]<sup>+</sup>. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ν 2079.3, 1999.3 cm<sup>-1</sup> (C=O). No correct elemental analysis could be obtained, due to slow decomposition or instability of the compound.

**Synthesis of Chlorido-1,5-cyclooctadiene-1,3,5-tribenzyl-4,6-tetrahydrotriazin-2-ylidenerhodium(I) (7).** A 20 mL Schlenk flask was charged with 2BF<sub>4</sub> (332 mg, 0.75 mmol, 1.0 equiv), KOtBu (101 mg, 0.9 mmol, 1.2 equiv), and [(Ir(COD)Cl)]<sub>2</sub> (255 mg, 0.38 mmol, 0.5 equiv). The solid mixture was cooled to -80 °C. After 15 min at -80 °C 15 mL of cold THF was added dropwise with vigorous stirring. The mixture was stirred for 30 min at -80 °C, the cooling bath was removed, and the suspension was warmed to room temperature and stirred overnight. The solvent was removed *in vacuo*, and the orange-red crude product was purified by flash chromatography on silica gel 60 with ether (100%) as mobile phase. All volatiles were evaporated *in vacuo* and yielded 7 as a bright yellow solid (409 mg, 79%). <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.48 (m, 4H, Ar-CH), 7.34 (m, 6H, Ar-CH), 7.19 (m, 3H, Ar-CH), 7.11 (m, 2H, Ar-CH), 5.91 (d, 2H, J<sub>H<sub>z</sub></sub> = 14.8, Ph-CH<sub>2</sub>), 5.29 (d, 2H, J<sub>H<sub>z</sub></sub> = 14.8, Ph-CH<sub>2</sub>), 4.52 (br s, 2H, CH<sub>2</sub>COD), 3.95 (d, 2H, J<sub>H<sub>z</sub></sub> = 11.8, N-CH<sub>2</sub>-N), 3.78 (d, 2H, J<sub>H<sub>z</sub></sub> = 11.7, N-CH<sub>2</sub>-N), 3.64 (s, 2H, Ph-CH<sub>2</sub>), 3.20 (br s, 2H, CH<sub>2</sub>COD), 2.15 (m, 4H, CH<sub>2</sub>COD), 1.58 (m, 4H, CH<sub>2</sub>COD). <sup>13</sup>C NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 201.8 (s, NCN), 137.1, 136.3, 129.1, 128.9, 128.5, 128.5, 127.9, 127.8 (all aromatic C), 83.2 (s, CH COD), 63.9 (s, CH COD), 60.1 (s, Ph-CH<sub>2</sub>), 54.6 (s, N-CH<sub>2</sub>-N), 52.9 (s, Ph-CH<sub>2</sub>), 33.4 (s, CH<sub>2</sub>COD), 29.3 (s, CH<sub>2</sub>COD). MS (EI): *m/z* 691 [M]<sup>+</sup>. MS (MALDI): *m/z* 691 [M]<sup>+</sup>, 656 [M - Cl]<sup>+</sup>. Anal. Calcd (%) for C<sub>32</sub>H<sub>37</sub>ClN<sub>3</sub>Ir: C, 55.59; H, 5.39; N, 6.08. Found: C, 55.65; H, 5.57; N, 6.10.

**Synthesis of Dicarboxylchlorido-1,3,5-tribenzyl-4,6-tetrahydrotriazin-2-ylidenerhodium(I) (9).** CO was bubbled into a solution of 7 (69 mg, 0.1 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL) for a few minutes. During this procedure the yellow solution turned bright yellow. After 10 min of stirring, all volatiles were removed *in vacuo*. The residue was washed with 5 mL of *n*-hexane to give 9 as a bright yellow solid (106 mg, 96%). <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.26 (m, 10H, Ar-CH), 7.17 (m, 3H, Ar-CH), 7.10 (m, 2H, Ar-CH), 5.61 (d, 2H, J<sub>H<sub>z</sub></sub> = 14.8, phenyl-CH<sub>2</sub>), 4.97 (d, 2H, J<sub>H<sub>z</sub></sub> = 14.7, phenyl-CH<sub>2</sub>), 3.97 (d, 2H, J<sub>H<sub>z</sub></sub> = 12.16, N-CH<sub>2</sub>-N), 3.84 (d, 2H, J<sub>H<sub>z</sub></sub> = 11.51, N-CH<sub>2</sub>-N), 3.73 (s, 2H, Ph-CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 193.8 (s, NCN), 184.3 (s, CO), 180.5 (s, CO), 134.8, 129.7, 129.3, 129.0, 128.9, 128.7, 128.5, 128.4 (all aromatic C), 63.3 (Ph-CH<sub>2</sub>), 60.8 (N-CH<sub>2</sub>-N), 54.9 (Ph-CH<sub>2</sub>). MS (MALDI): *m/z* 576 [M - CO - Cl]<sup>+</sup>. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ν 2066.81, 1983.85 cm<sup>-1</sup> (C=O). No correct elemental analysis could be obtained, due to slow decomposition or instability of the compound.

**Synthesis of 5-Benzyl-1,3-dimethylurea-4-hydrotriazinium Bromide (11Br).** Compound **10** (1.47 g, 6.7 mmol, 1.0 equiv) was dissolved in 30 mL of dimethoxyethane and treated with NBS (1.19 g, 6.7 mmol). The resulting red solution was stirred at room temperature. After 45 min a white precipitate formed and the red solution turned yellow. The white solid was filtered off, washed with 20 mL of dimethoxyethane and 10 mL of diethyl ether, and dried *in vacuo* to yield 1.71 g (86%) of **11Br** as a colorless crystalline solid.  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  10.64 (s, 1H, NCHN), 7.60–7.57 (m, 2H, Ar-CH), 7.56–7.35 (m, 3H, Ar-CH), 5.26 (m, 2H, N-CH<sub>2</sub>-N), 4.90 (s, 2H, Ph-CH<sub>2</sub>), 3.49 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.90 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  158.4 (NCHN), 147.2 (C=O), 130.4, 129.9, 129.6, 129.5 (all aromatic C), 62.6 (N-CH<sub>2</sub>-N), 57.1 (Ph-CH<sub>2</sub>), 35.2 (CH<sub>3</sub>), 33.3 (CH<sub>3</sub>). MS (MALDI):  $m/z$  217 [M – H]<sup>+</sup>. Anal. Calcd (%) for C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>BrN<sub>3</sub>O: C, 48.34; H, 5.41; N, 14.09. Found: C, 48.09; H, 5.69; N, 13.93.

**Synthesis of 5-Benzyl-1,3-dimethylurea-6-hydrotriazine-4-thione (13).** A suspension of **11Br** (320 mg, 1.08 mmol, 1.0 equiv) and S<sub>8</sub> (69 mg, 2.16 mmol, 2.0 equiv) in 20 mL of THF was cooled to –80 °C, and NaHMDS (2 M in THF, 0.24 mL, 1.19 mmol, 1.1 equiv) was added dropwise. The yellow solution was stirred for 30 min at –80 °C, the cooling bath was removed, and the solution was warmed to room temperature within 3 h. After evaporation of all volatiles, the crude product was purified by flash chromatography (SiO<sub>2</sub>, THF 100%) to yield **13** as a bright yellow, crystalline solid (160 mg, 0.64 mmol, 59%).  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.36 (m, 5H, Ar-CH), 5.25 (s, 2H, N-CH<sub>2</sub>-N), 4.41 (s, 2H, Ph-CH<sub>2</sub>), 3.56 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.91 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  181.9 (C=S), 151.7 (C=O), 135.0, 129.0, 128.3, 127.6, (all aromatic C), 60.9 (N-CH<sub>2</sub>-N), 55.4 (Ph-CH<sub>2</sub>), 35.5 (CH<sub>3</sub>), 33.3 (CH<sub>3</sub>). MS (EI):  $m/z$  249 [M]<sup>+</sup>. Anal. Calcd (%) for C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>OS: C, 57.81; H, 6.06; N, 16.85. Found: C, 57.64; H, 6.30; N, 16.94.

**Synthesis of 5-Benzyl-1,3-dimethylurea-4-hydrotriazine-6-selenide (14).** A suspension of **11Br** (205 mg, 0.69 mmol, 1.0 equiv) and red selenium (109 mg, 1.38 mmol, 2.0 equiv) in 20 mL of THF was cooled to –80 °C, and NaHMDS (2 M in THF, 0.16 mL, 0.76 mmol, 1.1 equiv) was added dropwise. The yellow solution was stirred for 30 min at –80 °C, the cooling bath was removed, and the solution was warmed to room temperature within 4 h. After evaporation of all volatiles, the crude product was purified by flash chromatography (SiO<sub>2</sub>, THF 100%) to yield **14** as a yellow crystalline solid (129 mg, 63%).  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.32 (m, 5H, Ar-CH), 5.36 (s, 2H, N-CH<sub>2</sub>-N), 4.36 (s, 2H, Ph-CH<sub>2</sub>), 3.61 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.83 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  184.0 (C=S), 150.0 (C=O), 134.1, 128.7, 128.1, 127.3 (all aromatic C), 60.8 (N-CH<sub>2</sub>-N), 58.2 (Ph-CH<sub>2</sub>), 38.2 (CH<sub>3</sub>), 33.0 (CH<sub>3</sub>). MS (EI):  $m/z$  297 [M]<sup>+</sup>. Anal. Calcd (%) for C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>OSe: C, 48.65; H, 5.10; N, 14.19. Found: C, 48.37; H, 5.26; N, 14.11.

**Synthesis of Bromo-1,5-cyclooctadiene-1,3-dimethylurea-6-hydrotriazin-2-ylidenerhodium (15).** A 20 mL Schlenk flask was charged with **11** (291 mg, 0.98 mmol, 1.0 equiv), KOtBu (132 mg, 1.18 mmol, 1.2 equiv), and [(Ir(COD)Cl)]<sub>2</sub> (329 mg, 0.49 mmol, 0.5 equiv). The solid mixture was cooled to –80 °C. After 10 min at –80 °C 20 mL of cold THF was added dropwise with vigorous stirring. The mixture was stirred for 30 min at –80 °C, the cooling bath was removed, and the suspension was warmed to room temperature and stirred overnight. The solvent was removed *in vacuo*, and the yellow crude product was purified by flash chromatography on silica gel 60 with THF (100%) as mobile phase. All volatiles were evaporated *in vacuo*, giving **15** as a yellow solid (354 mg, 71%).  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.42 (m, 5H, Ar-CH), 6.06 (d, 1H,  $J_{\text{Hz}} = 15.3$ , Ph-CH<sub>2</sub>), 5.80 (d, 1H,  $J_{\text{Hz}} = 15.8$ , Ph-CH<sub>2</sub>), 5.11 (br s, 2H, CH<sub>2</sub>COD), 4.41 (d, 1H,  $J_{\text{Hz}} = 11.4$ , N-CH<sub>2</sub>-N), 4.15 (d, 1H,  $J_{\text{Hz}} = 11.6$ , N-CH<sub>2</sub>-N), 4.13 (s, CH<sub>3</sub>), 3.48 (br s, 1H, CH<sub>2</sub>COD), 2.80 (s, CH<sub>3</sub>), 2.26 (m, 4H, CH<sub>2</sub>COD), 1.91 (m, 4H, CH<sub>2</sub>COD).  $^{13}\text{C}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  222.1 (d,  $J_{\text{RhC}} = 47.2$  Hz, N<sub>2</sub>C), 149.6 (N<sub>2</sub>CO), 134.4, 129.6, 128.9, 128.3, 128.1 (all aromatic C), 99.5 (d,  $J_{\text{RhC}} = 6.4$  Hz, CH<sub>2</sub>COD), 99.4 (d,  $J_{\text{RhC}} = 6.4$  Hz, CH<sub>2</sub>COD), 71.0 (d,  $J_{\text{RhC}} = 14.4$  Hz, CH<sub>2</sub>COD), 70.6 (d,  $J_{\text{RhC}} = 14.5$  Hz, CH<sub>2</sub>COD), 61.9 (N-CH<sub>2</sub>-N), 60.8 (Ph-CH<sub>2</sub>), 39.4 (CH<sub>3</sub>), 33.5 (CH<sub>3</sub>), 32.7 (CH<sub>2</sub>COD), 32.6 (CH<sub>2</sub>COD), 29.2 (CH<sub>2</sub>COD), 29.2

(CH<sub>2</sub>COD). MS (MALDI):  $m/z$  428 [M – Br]<sup>+</sup>. Anal. Calcd (%) for C<sub>20</sub>H<sub>27</sub>BrN<sub>3</sub>ORh: C, 47.26; H, 5.35; N, 8.28. Found: C, 48.18; H, 5.04; N, 8.34.

**Synthesis of Dicarboxylchlorido-1,3-dimethylurea-6-hydrotriazin-2-ylidenerhodium (17).** CO was bubbled into a solution of **15** (76 mg, 0.15 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL) for a few minutes. During this procedure the solution turned from yellow to bright yellow. After 10 min of stirring, all volatiles were removed *in vacuo*. The residue was washed with 5 mL of *n*-hexane, resulting in a bright yellow solid (63 mg, 93%).  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.45 (m, 5H, Ar-CH), 6.10 (d, 1H,  $J_{\text{Hz}} = 15.4$ , N-CH<sub>2</sub>-N), 5.85 (d, 1H,  $J_{\text{Hz}} = 14.8$ , N-CH<sub>2</sub>-N), 4.61 (d, 1H,  $J_{\text{Hz}} = 8.9$ , Ph-CH<sub>2</sub>), 4.22 (d, 1H,  $J_{\text{Hz}} = 8.9$ , Ph-CH<sub>2</sub>), 4.37 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.84 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  209.5 (d, NCN,  $J_{\text{RhC}} = 40.32$  Hz), 185.9 (d, CO,  $J_{\text{RhC}} = 40.32$  Hz), 181.7 (d, CO,  $J_{\text{RhC}} = 76.96$  Hz), 148.8 (C=O), 132.8, 129.4, 129.2, 128.7, 127.9 (all aromatic C), 61.7 (N-CH<sub>2</sub>-N), 61.3 (Ph-CH<sub>2</sub>), 39.8 (CH<sub>3</sub>), 33.2 (CH<sub>3</sub>). MS (MALDI):  $m/z$  398 [M – 2CO]<sup>+</sup>. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu$  2086.1, 2008 (C=O), 1714 (NCON) cm<sup>-1</sup>. No correct elemental analysis could be obtained, due to slow decomposition or instability of the compound.

**Synthesis of Bromo-1,5-cyclooctadiene-1,3-dimethylurea-6-hydrotriazin-2-ylidenerhodium (16).** A 20 mL Schlenk flask was charged with **11** (290 mg, 0.98 mmol, 1.0 equiv), KOtBu (132 mg, 1.18 mmol, 1.2 equiv), and [(Ir(COD)Cl)]<sub>2</sub> (242 mg, 0.49 mmol, 0.5 equiv). The solid mixture was cooled to –80 °C. After 10 min at –80 °C 20 mL of cold THF was added dropwise with vigorous stirring. The mixture was stirred for 30 min at –80 °C, the cooling bath was removed, and the suspension was warmed to room temperature and stirred overnight. The resulting red solution was removed *in vacuo*, and the red crude product was purified by flash chromatography on silica gel 60 with THF (100%) as mobile phase. All volatiles were evaporated *in vacuo*, and **16** was obtained as a dark yellow solid (404 mg, 71%).  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.43 (m, 5H, Ar-CH), 5.84 (d, 1H,  $J_{\text{Hz}} = 15.2$ , Ph-CH<sub>2</sub>), 5.68 (d, 1H,  $J_{\text{Hz}} = 15.1$ , Ph-CH<sub>2</sub>), 4.74 (br s, 2H, CH<sub>2</sub>COD), 4.42 (d, 1H,  $J_{\text{Hz}} = 15.2$ , N-CH<sub>2</sub>-N), 4.15 (d, 1H,  $J_{\text{Hz}} = 9.8$ , N-CH<sub>2</sub>-N), 3.94 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.04 (br s, 2H, CH<sub>2</sub>COD), 2.81 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.09 (m, 4H, CH<sub>2</sub>COD), 1.65 (m, 4H, CH<sub>2</sub>COD).  $^{13}\text{C}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  213.6 (s, NCN), 150.8 (C=O), 134.0, 129.35, 128.7, 128.6, 127.9 (all aromatic C), 86.2 (CH<sub>2</sub>COD), 86.2 (CH<sub>2</sub>COD), 61.9 (Ph-CH<sub>2</sub>), 60.0 (N-CH<sub>2</sub>-N), 54.8 (CH<sub>2</sub>COD), 54.4 (CH<sub>2</sub>COD), 38.7 (CH<sub>3</sub>), 33.3 (CH<sub>2</sub>COD), 33.2 (CH<sub>2</sub>COD), 32.8 (CH<sub>3</sub>), 29.6 (CH<sub>2</sub>COD), 29.3 (CH<sub>2</sub>COD). MS (MALDI):  $m/z$  518 [M – Br]<sup>+</sup>. Anal. Calcd (%) for C<sub>20</sub>H<sub>27</sub>BrN<sub>3</sub>OIr: C, 40.20; H, 4.55; N, 7.03. Found: C, 40.17; H, 4.72; N, 6.88.

**Synthesis of Dicarboxylchlorido-1,3-dimethylurea-6-hydrotriazin-2-ylidenerhodium (18).** CO was bubbled into a solution of **15** (71 mg, 0.12 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4 mL) for a few minutes. During this procedure the solution turned from yellow to bright yellow. After 15 min of stirring, all volatiles were removed *in vacuo*. The residue was washed with 5 mL of *n*-hexane, leaving **18** as a bright yellow solid (57 mg, 87%).  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.39 (m, 5H, Ar-CH), 5.77 (d, 1H,  $J_{\text{Hz}} = 15.5$ , N-CH<sub>2</sub>-N), 5.11 (d, 1H,  $J_{\text{Hz}} = 14.8$ , N-CH<sub>2</sub>-N), 4.51 (d, 1H,  $J_{\text{Hz}} = 9.6$ , Ph-CH<sub>2</sub>), 4.37 (d, 1H,  $J_{\text{Hz}} = 9.8$ , Ph-CH<sub>2</sub>), 3.73 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.84 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  203.3 (s, NCN), 180.0 (s, CO), 167.3 (s, CO), 149.7 (C=O), 132.7, 129.5, 129.2, 128.2, 128.4 (all aromatic C), 62.3 (N-CH<sub>2</sub>-N), 61.0 (Ph-CH<sub>2</sub>), 39.6 (CH<sub>3</sub>), 33.5 (CH<sub>3</sub>). MS (MALDI):  $m/z$  438 [M – 2CO]<sup>+</sup>. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu$  2073.08, 1999.08 (C=O), 1718 (NCON) cm<sup>-1</sup>. No correct elemental analysis could be obtained, due to slow decomposition or instability of the compound.

**Crystal Structure Determinations.** Crystals of compounds **2Br**·0.5H<sub>2</sub>O, **4**, and **15** suitable for X-ray study were selected by means of a polarization microscope and investigated with a STOE imaging plate diffraction system and an Oxford Diffraction Xcalibur diffractometer, respectively, using graphite-monochromatized Mo K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073$  Å). Unit cell parameters were determined by least-squares refinements on the positions of 13 509, 8000, and 22 305 reflections, respectively. Space group no. **14** was uniquely determined for **15**. For crystals of **2Br**·0.5H<sub>2</sub>O systematic absences were consistent with reflection conditions of space group types *Ia* and *I2/a*. In the

course of structure refinement, the latter proved to be the right one. Taking into account the symmetry of the diffraction pattern, the systematic absences, and the number of formula units in the unit cell, the members of the enantiomorphous pair  $P3_1$  and  $P3_2$  were identified as possible space groups for the crystals of the sulfur compound **4**. For the crystal under investigation,  $P3_1$  proved to be the right one by inspection of the anomalous dispersion (Flack parameter:  $^{25}$   $-0.04(12)$ ). Crystals of **4** suffer from twinning by merohedry, and the respective twin law (expressed as the matrix that transforms the  $hkl$  indices of one component into the other:  $0\ 1\ 0\ 1\ 0\ 0\ 0\ 0\ -1$ ) was taken into account, assuming additivity of the intensities of the reflections of the twin components. The fractional contributions of the twin components for the crystal under investigation were  $0.376(3)$  and  $0.624(3)$ . Corrections for Lorentz and polarization effects were applied in all cases. The structures were solved by direct methods<sup>24</sup> and subsequent  $\Delta F$  syntheses. Approximate positions of all hydrogen atoms were found in different stages of converging refinements (max. shift/s.u. =  $0.001$ ,  $0.000$ , and  $0.000$ , respectively) by full-matrix least-squares calculations on  $F^2$ .<sup>25</sup> Anisotropic displacement parameters were refined for all atoms heavier than hydrogen. With idealized bond lengths and angles assumed for all the  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ , and  $\text{CH}_3$  groups, the riding model was applied for the corresponding H atoms and their isotropic displacement parameters were constrained to 120%, 120%, and 150% of the equivalent isotropic displacement parameters of the parent carbon atoms, respectively. In addition, the H atoms of the  $\text{CH}_3$  groups were allowed to rotate around the neighboring C–C bonds. Selected crystal data and refinement results are compiled in Table 1. CCDC-859272 ( $2\text{Br}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ), CCDC-859273 (**4**), and CCDC-859274 (**15**) contain the supplementary crystallographic data (excluding structure factors) for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

## ■ ASSOCIATED CONTENT

### ■ Supporting Information

Crystallographic data (CIF files) for compounds  $2\text{Br}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , **4**, and **15**. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

## ■ AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*E-mail: [christian.ganter@uni-duesseldorf.de](mailto:christian.ganter@uni-duesseldorf.de).

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ■ REFERENCES

- (1) For current comprehensive reviews see for example: (a) Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbai, F. P.; Bertrand, G. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39. (b) Jahnke, M. C.; Hahn, F. E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122. (c) Dröge, T.; Glorius, F. *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7094. (d) Benhamou, L.; Chardon, E.; Lavigne, G.; Bellemin-Lapponnaz, S.; César, V. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2705.
- (2) (a) Khrarov, D. M.; Lynch, V. M.; Bielawski, C. W. *Organometallics* **2007**, *26*, 6042. (b) Sanderson, M. D.; Kamplain, J. W.; Bielawski, C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16514. (c) Khrarov, D. M.; Rosen, E. L.; Er, J. A. V.; Vu, P. D.; Lynch, V. M.; Bielawski, C. W. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 6853. (d) Bittermann, A.; Härter, P.; Herdtweck, E.; Hoffmann, S. D.; Hermann, W. A. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 2079. (e) Wolf, S.; Plenio, H. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1487. (f) Hobbs, M. G.; Knapp, C. J.; Welsh, P. T.; Borau-Garcia, J.; Ziegler, T.; Roesler, R. *Chem.—Eur. J.* **2010**, *16*, 14520.
- (3) (a) Díez-González, S.; Marion, N.; Nolan, S. P. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612. (b) Enders, D.; Niemeier, O.; Henseler, A. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, S606.
- (4) (a) César, V.; Lugan, N.; Lavigne, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11286. (b) César, V.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**,

361. (c) César, V.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Chem.—Eur. J.* **2010**, *16*, 11432.

(5) (a) Hudnall, T. W.; Bielawski, C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16039. (b) Hudnall, T. W.; Moerdyk, J. P.; Bielawski, C. W. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4288. (c) Hudnall, T. W.; Moorhead, E. J.; Gusev, D. G.; Bielawski, C. W. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 2763. (d) Moerdyk, J. P.; Bielawski, C. W. *Organometallics* **2011**, *30*, 2278. (e) For a seven-membered diamido carbene see: Hudnall, T. W.; Tennyson, A. G.; Bielawski, C. W. *Organometallics* **2010**, *29*, 4569.

(6) Braun, M.; Frank, W.; Reiss, G. J.; Ganter, C. *Organometallics* **2010**, *29*, 4418.

(7) (a) Biju, A. T.; Hirano, K.; Fröhlich, R.; Glorius, F. *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 1786.

(8) (a) Benhamou, L.; César, V.; Gornitzka, H.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Chem. Commun.* **2009**, 4720. (b) Benhamou, L.; Vujkovic, N.; César, V.; Gornitzka, H.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Organometallics* **2010**, *29*, 2616.

(9) Vujkovic, N.; César, V.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Chem.—Eur. J.* **2011**, *17*, 13151.

(10) Lewis, R. T.; Motherwell, W. B. *Tetrahedron* **1992**, *48*, 1484.

(11) Möhrle, H.; Scharf, U. *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)* **1974**, *307*, 51.

(12) Mayr, M.; Wurst, K.; Ongania, K.-H.; Buchmeiser, M. R. *Chem.—Eur. J.* **2004**, *10*, 1256.

(13) (a) Denk, M. K.; Gupta, S.; Brownie, J.; Tajammul, S.; Lough, A. J. *Chem.—Eur. J.* **2001**, *7*, 447. (b) Jazzar, R.; Liang, H.; Donnadieu, B.; Bertrand, G. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3201.

(14) Nordström, L. U.; Madsen, R. *Chem. Commun.* **2007**, 5034.

(15) For a closely related example see: Giumanini, A. G.; Verardo, G.; Gorassini, F.; Strazzolini, P.; Benetollo, F.; Bombieri, G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1994**, 1643.

(16) Chianese, A. R.; Li, X.; Janzen, M. C.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H. *Organometallics* **2003**, *22*, 1663.

(17) Özdemir, I.; Yiğit, B.; Çetinkaya, B.; Ülkü, D.; Tahir, M. N.; Arici, C. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *633*, 27.

(18) Kelly, R. A. III; Clavier, H.; Giudice, S.; Scott, N. M.; Stevens, E. D.; Bordner, J.; Samardjiev, I.; Hoff, C. D.; Cavallo, L.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2008**, *27*, 202.

(19) Nilsson, B. L.; Overman, L. E. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7706.

(20) (a) Bortenschlager, M.; Mayr, M.; Nuyken, O.; Buchmeiser, M. R. *J. Mol. Catal. A* **2005**, *233*, 67. (b) Herrmann, W. A.; Schütz, J.; Frey, G. D.; Herdtweck, E. *Organometallics* **2006**, *25*, 2437.

(21) For structures of related NHC-Rh(COD)Br complexes see for example ref 12 and also: (a) Kim, H. J.; Kim, M.; Chang, S. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2368. (b) Herrmann, W. A.; Goossen, L. J.; Spiegler, M. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *547*, 357. (c) Türkmen, H.; Pape, T.; Hahn, F. E.; Çetinkaya, B. *Organometallics* **2008**, *27*, 571. (d) Baker, M. V.; Brayshaw, S. K.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 2841. For structures of related NHC-Rh(COD)Cl complexes see for example refs 2a, b, 4a, 5e, 8b and also: (e) Hildebrandt, B.; Frank, W.; Ganter, C. *Organometallics* **2011**, *30*, 3483.

(22)  $\%V_{\text{bur}}$  denotes the buried volume, which gives a measure of the space occupied by the NHC ligand in the first coordination sphere of the metal center. The given values were calculated using the Web-based program SambVca provided by Cavallo and co-workers at <http://www.molnac.unisa.it/OMtools.php>. For a comprehensive description of the underlying concept and details concerning the calculation see: Poater, A.; Cosenza, B.; Correa, A.; Giudice, S.; Ragone, F.; Scarano, V.; Cavallo, L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1759.

(23) Flack, H. D. *Acta Crystallogr.* **1983**, *A39*, 876.

(24) Sheldrick, G. M. *SHELXS86, Program for the Solution of Crystal Structures*; University of Göttingen: Germany, 1985.

(25) Sheldrick, G. M. *SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structures*; University of Göttingen: Germany, 1997.



## 3.2 Veröffentlichung II

*A New Mixed Amino–Amido N-Heterocyclic Carbene Based on  
Anthranilic Acid*

*Abdelaziz Makhloufi, Michaela Wahl, Walter Frank, Christian Ganter*

*Organometallics* **2013**, 32, 854–861.

**Impact Factor:** 4.145 (2012)

**Eigener Anteil an der Veröffentlichung:** 50%

**1. Autor**

**Link:** <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/om301152n>

**DOI:** 10.1021/om301152n

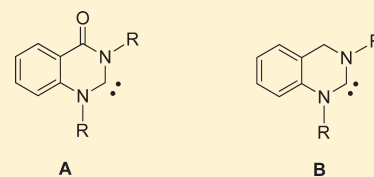
# A New Mixed Amino–Amido N-Heterocyclic Carbene Based on Anthranilic Acid

Abdelaziz Makhloufi, Michaela Wahl, Walter Frank, and Christian Ganter\*

Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Universitätsstrasse 1, D-40225 Düsseldorf, Germany

## Supporting Information

**ABSTRACT:** The synthesis of a new mixed amino–amido N-heterocyclic carbene (type A) starting from anthranilic acid is presented. A new straightforward synthetic approach to related diaminocarbenes of type B is also described. Both NHCs react with group 6 elements to form heteroureas and coordinate to  $L_2ClM$  fragments ( $M = Rh, Ir$ ;  $L_2 = COD, (CO)_2$ ). IR spectroscopic analysis of the carbonyl complexes reveals that the diamino-NHC is a better donor ligand (TEP:  $2054\text{ cm}^{-1}$ ) compared to the amino–amido NHC (TEP:  $2060\text{ cm}^{-1}$ ). In line with this behavior, a carbene dimerization to give the corresponding olefin is observed only for derivatives of type A. X-ray structure determinations are reported for two Rh complexes of ligand A and its cationic precursor.



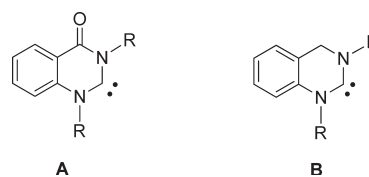
## INTRODUCTION

N-Heterocyclic carbenes (NHCs) have developed into a well-recognized class of compounds with applications as ligands for organometallic complexes and organocatalysts within the last twenty years.<sup>1</sup> The modification of the electronic nature of NHCs continues to stimulate active current research, and a number of different backbone structures and substitution patterns have been reported within this context.<sup>2</sup> In diaminocarbenes the nitrogen lone pairs provide electron density for the stabilization of the carbene carbon atom, whereas this electron-donating effect is drastically diminished in the case of diamidocarbenes.<sup>3</sup> Accordingly, when regarded as ligands in transition metal complexes, the former are classified as superb  $\sigma$ -donors, while for the latter a  $\pi$ -acceptor interaction also contributes significantly to the metal–carbene bonding. Additionally, the diamido substitution pattern leads to a smaller singlet–triplet gap and endows the diamidocarbenes with some electrophilic reactivity in addition to the typical nucleophilic behavior of NHCs. Mixed amino–amido-type NHCs show properties intermediate between those described above.<sup>4</sup> In continuation of our efforts to develop new backbone structures for electron-poor NHCs<sup>5</sup> we present here a new amino–amido carbene A, which is easily derived from anthranilic acid. A related diamino NHC B based upon the same scaffold was also accessed to enable a comparison of electronic properties. Our report is stimulated by a very recent publication by Zhang and Shi,<sup>6</sup> who described an alternative synthetic approach to the diamino carbenes B.

## RESULTS AND DISCUSSION

**Synthesis of Anthranilic Acid-Based NHCs 6.** The cyclic amidinium salts 5 were identified as precursors for the new carbene structure A, and they were synthesized as depicted in Scheme 1. The basic heterocyclic scaffold quinazolin-4-one 3 was assembled by the condensation of anthranilic acid 1 and

Chart 1. Types of N-Heterocyclic Carbenes Reported in This Contribution



formamide 2 at elevated temperature according to a protocol described by Sherill.<sup>7</sup> Introduction of the substituent at the amide nitrogen atom was achieved by treatment of 3 with KOH and an excess of alkylation reagent (MeI, EtI, BzBr) in acetonitrile at elevated temperature, affording the neutral derivatives 4 in good yield.

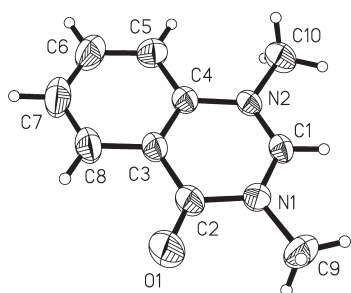
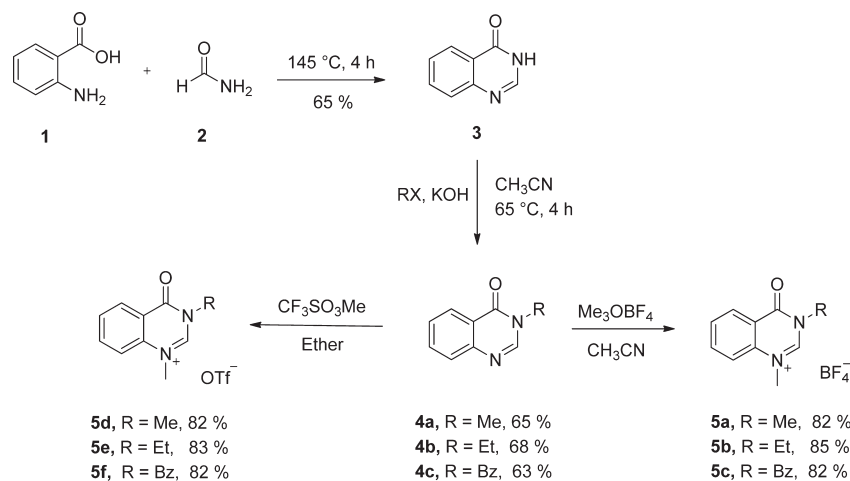
More powerful alkylation reagents were required for the conversion of derivatives 4 to the respective amidinium salts 5. Thus, treatment of 4 with either methyltriflate in ether or Meerwein's salt ( $Me_3O BF_4$ ) in acetonitrile at room temperature provided the desired cations with tetrafluoroborate (5a–c) or triflate (5d–f) anions as colorless crystalline solids in high yield.

The  $^1H$  and  $^{13}C$  resonances for the amidinium moiety NCHN were detected at 9.84–10.12 and 153.9–154.5 ppm, respectively. Crystals of the tetrafluoroborate salt 5a- $(BF_4^-)$  were obtained by diffusion of ether into a THF solution and examined by X-ray diffraction analysis. The molecular structure of the cation is depicted in Figure 1 together with selected geometrical data. The molecule is entirely flat and shows bond lengths and angles that are comparable to those in related amidinium carbene precursors.<sup>3a,8</sup> The C1–N1 bond involving the amide-type nitrogen N1 is significantly longer (1.321(4) Å)

Received: November 28, 2012

Published: January 22, 2013

## Scheme 1. Preparation of Quinazoline-4-ones and Cationic Carbene Precursors



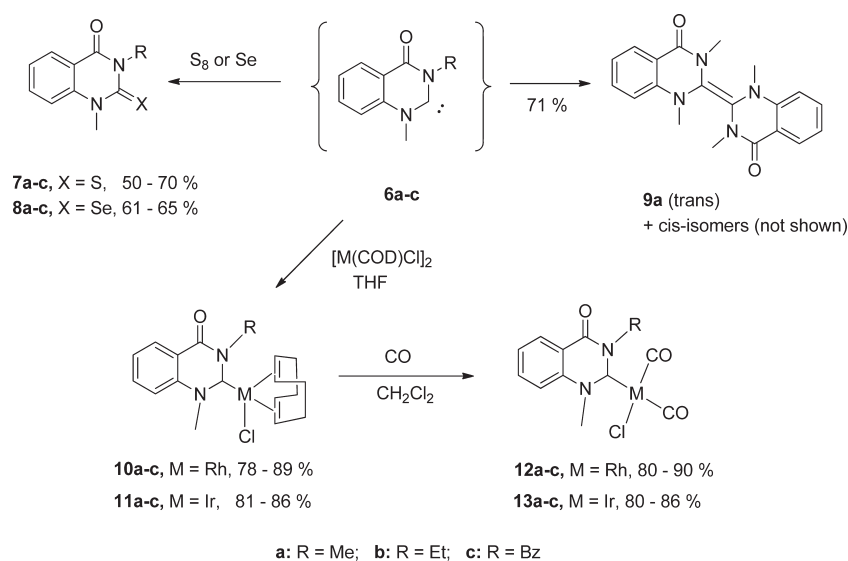
**Figure 1.** Structure of the cation in the crystal of compound **5a**-( $\text{BF}_4$ ). Bond lengths [Å] and angles [deg]: O1–C2 1.210(4), N1–C1 1.321(4), N1–C2 1.408(5), N2–C1 1.297(4), N2–C4 1.409(4), C2–C3 1.441(5), C3–C4 1.381(5); C1–N1–C2 121.2(3), C1–N2–C4 120.0(3), N2–C1–N1 124.4(3), N1–C2–C3, 115.3(3), C4–C3–C2 120.8(3), C3–C4–N2 118.3(3).

than the C1–N2 bond to the amine-type nitrogen N2 (1.297(4) Å).

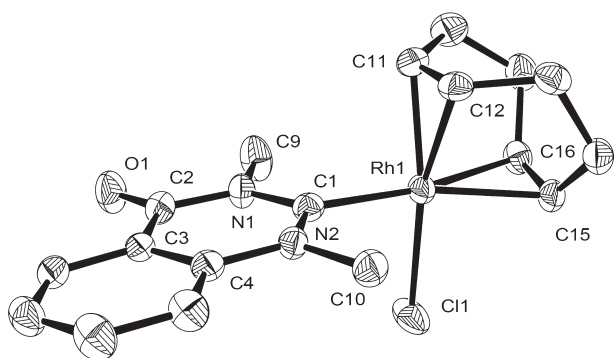
The amino–amido carbenes **6** were then successfully generated in situ by deprotonation of the amidinium salts **5** with NaHMDS in THF at  $-80^\circ\text{C}$  and trapped by elemental sulfur or selenium, resulting in the formation of the heteroureas **7** and **8** (Scheme 2). When **6a** was generated in the absence of a scavenging reagent, the corresponding olefin **9a** arising from carbene dimerization was isolated in 71% yield after workup as a mixture of cis and trans isomers (ca. 1:1 ratio), as evident from two signal sets in the  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra.

After the successful trapping of the in situ generated carbene, the preparation of metal complexes was studied. NHC precursors **5a–c** were deprotonated with KOTBu in THF at  $-80^\circ\text{C}$  in the presence of  $[(\text{COD})\text{MCl}]_2$  ( $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$ ), resulting in the metal complexes **10a–c** and **11a–c** (Scheme 2).

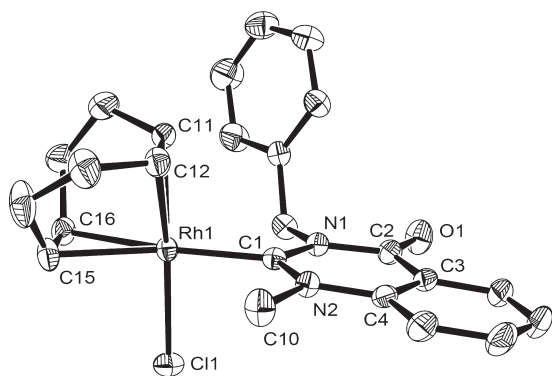
All (COD)metal complexes were isolated in high yield after column chromatography and were fully characterized. For the (COD)Rh complexes **10** doublet resonances were observed in the  $^{13}\text{C}$  NMR spectra for the carbene C atoms as a result of a  $^1J_{\text{C-Rh}}$  coupling of ca. 50 Hz. Suitable crystals of complexes **10a**

Scheme 2. Reactions of Carbenes **6**

and **10c** were examined by X-ray diffraction (Figures 2 and 3). **10c** crystallizes in the monoclinic space group  $P2_1/c$  with two



**Figure 2.** Molecular structure of compound **10a** in the solid state. H atoms are omitted for clarity. Displacement factors are shown at the 30% probability level. Selected bond lengths [Å] and angles [deg]: Rh1–C1 2.030(4), Rh1–Cl1 2.111(4), Rh1–C12 2.128(3), Rh1–C15 2.190(3), Rh1–C16 2.228(3), Rh1–Cl1 2.3710(10), O1–C2 1.224(4), N1–C2 1.397(5), N1–C1 1.382(5), N2–C1 1.341(4), N2–C4 1.408(4), C2–C3 1.447(5), C3–C4 1.394(5); C1–Rh1–Cl1 87.37(10), N2–C1–N1 116.3(3).



**Figure 3.** Molecular structure of compound **10c** in the solid state. Only one of two independent molecules in the asymmetric unit is shown. H atoms are omitted for clarity. Displacement factors are shown at the 30% probability level. Selected bond lengths [Å] and angles [deg]: Rh1–C1 2.026(4), Rh1–C11 2.131(2), Rh1–C12 2.125(2), Rh1–C15 2.221(2), Rh1–C16 2.218(2), Rh1–Cl1 2.3780(6), O1–C2 1.216(3), N1–C2 1.404(3), N1–C1 1.375(3), N2–C1 1.345(3), N2–C4 1.402(3), C2–C3 1.452(3), C3–C4 1.392(3); C1–Rh1–Cl1 87.27(6), N2–C1–N1 116.1(2).

independent molecules in the asymmetric unit, which show identical geometrical parameters within experimental uncertainty. In both structures, the plane of the essentially flat carbene ligand is in a perpendicular arrangement to the coordination plane of the rhodium atom. Bond lengths and angles are not significantly affected by the exchange of a methyl (**10a**) for a benzyl group (**10c**); they coincide for both structures within the  $3\sigma$  range. In complex **10a**, the Rh1–C1 bond of 2.030(4) Å and the Rh–C distances to the olefinic carbon atoms of the COD ligand cis (ca. 2.12 Å) and trans (ca. 2.20 Å) to the carbene are within the range usually observed for complexes of this type.<sup>1b,c,4g,h,9</sup> More specifically, the Rh–C distance is identical to that for the complex with the 1,3-dimethylimidazol-2-ylidene ligand,<sup>10</sup> while it is 3 pm shorter than that reported by Zhang and Shi for a related complex

containing a ligand of type **18** (vide infra).<sup>6</sup> Within the six-membered heterocycle of the NHC ligand, the C(carbene)–N bond lengths show comparable differences, as described above for the precursor molecule **5a**: the longer C1–N1 (amide) bond of 1.382(5) Å reflects the reduced interaction of this amide-type nitrogen with the carbene center compared to the amine-type N atom with a C1–N2 distance of 1.341(4) Å. In both carbene complexes the C1–N bonds are significantly elongated by ca. 5 pm compared to the amidinium precursor, while the N–C–N angle decreases by 8°.

The Tolman electronic parameter (TEP) is a commonly applied measure of the donor properties of NHC ligands,<sup>1c</sup> and it can be easily calculated from the CO stretching vibrations of suitable NHC–metal carbonyl complexes.<sup>2e,11</sup> Therefore, in order to classify the new carbenes **6**, the dicarbonyl complexes **12** and **13** were prepared by passing a slow stream of CO through dichloromethane solutions of the (COD)metal complexes **10** and **11** (Scheme 2). Complexes **12** and **13** were characterized in solution by NMR, mass spectrometry, and IR. The stretching vibrations of the carbonyl ligands are listed in Table 1 together with the TEP values derived thereof.

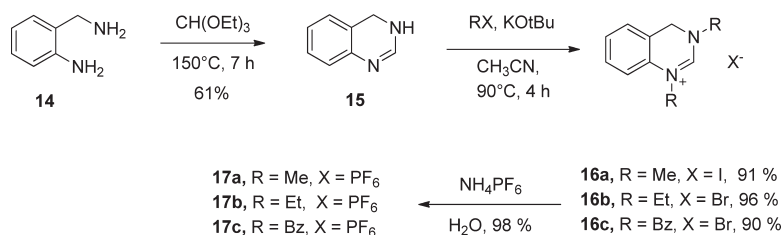
**Table 1.** CO Stretching Vibrations ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution) and  $\delta^{13}\text{C}$  of the Carbene C Atom for Carbonyl Complexes **12**, **13**, **23**, and **24**

complex	ligand	$\nu(\text{CO})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)	TEP ( $\text{cm}^{-1}$ )
<b>12a</b>	<b>6a</b>	2089, 2010	219	2060
<b>12b</b>	<b>6b</b>	2088, 2010	219	2059
<b>12c</b>	<b>6c</b>	2089, 2012	213	2061
<b>13a</b>	<b>6a</b>	2075, 1994	210	2060
<b>13b</b>	<b>6b</b>	2075, 1993	210	2060
<b>13c</b>	<b>6c</b>	2075, 1995	213	2061
<b>23a</b>	<b>18a</b>	2075, 2003	198	2051
<b>23b</b>	<b>18b</b>	2075, 2002	214	2051
<b>23c</b>	<b>18c</b>	2082, 2005	208	2055
<b>24a</b>	<b>18a</b>	2062, 1986	201	2051
<b>24b</b>	<b>18b</b>	2071, 1989	218	2056
<b>24c</b>	<b>18c</b>	2070, 1989	208	2056

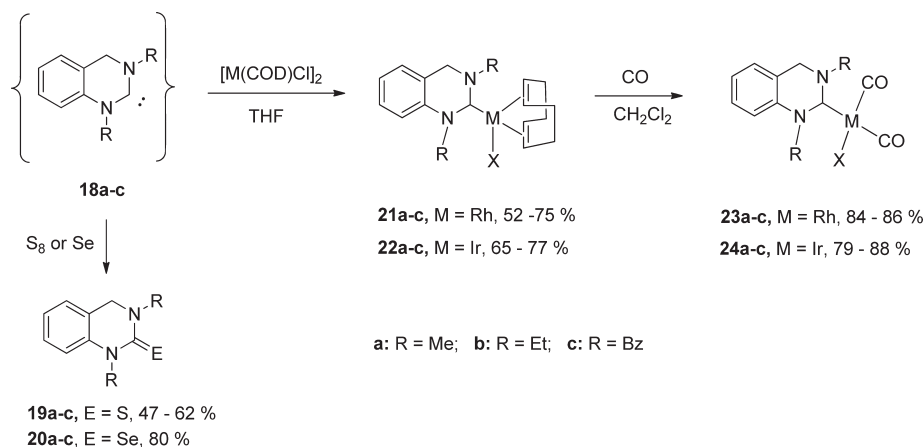
**Synthesis of Diamino NHC Derivatives 18.** In order to assess the influence of the keto group attached to the scaffold of NHC **6**, the synthesis of related diamino NHCs **18** was targeted. The appropriate amidinium salt precursors **16** are straightforwardly available from 2-aminobenzylamine **14**, which was cyclized by treatment with triethylorthoformate at elevated temperature, affording the dihydrochinazoline **15** in 61% yield.<sup>12</sup> Reaction of **15** in acetonitrile with alkylating reagents (MeI, EtI, BzBr) in the presence of KOTBu provided the desired amidinium salts **16** as colorless crystalline solids in excellent yield (Scheme 3), which were fully characterized by NMR spectroscopy, mass spectrometry (ESI-MS), and elemental analysis. Zhang and Shi reported recently the syntheses of several dihydrochinazolinium salts via imine formation from aromatic aldehydes.<sup>6</sup> Their approach allows the preparation of derivatives with different substituents attached to the nitrogen atoms including aryl groups. However, sophisticated starting materials and/or Pd-catalyzed coupling reactions are required. Notably, the protocol described here provides the dihydrochinazolinium salts in two steps commencing from cheap convenient starting materials.

Characteristic downfield resonances for the C2–H fragment were observed in the  $^1\text{H}$  (8.73–9.87 ppm) and  $^{13}\text{C}$  NMR

Scheme 3. Preparation of Amidinium Salts 16 and 17



Scheme 4. Reactions of Carbenes 18



spectra (152–153 ppm) of the cations **16a–c**. Anion exchange from halide to PF<sub>6</sub><sup>−</sup> did not significantly increase the solubility of the cationic carbene precursors in organic solvents. Both hexafluorophosphates **17** and halide derivatives **16** were used for subsequent reactions.

Treatment of the amidinium salts **16a–c** with NaHMDS in THF at −80 °C led to the formation of the corresponding carbenes **18a–c** (Scheme 4), which were trapped by addition of S<sub>8</sub> or selenium to give the corresponding heterocycles **19** and **20** in good yield after standard workup. In the absence of trapping reagents, formation of the carbenes **18** was evident from the absence of the characteristic downfield signal for the C2H proton of the precursor in the <sup>1</sup>H NMR spectra recorded at −80 °C. However, the free carbenes **18** turned out to be extremely moisture sensitive and were hydrolyzed much faster than a <sup>13</sup>C NMR spectrum could be recorded. The resulting ring-opened N(*o*-aminobenzyl)formamide was identified by NMR spectra and MALDI mass spectra. No indication of a dimerization product was observed. NHC metal complexes were then obtained as outlined above by reaction of the free carbene—obtained in situ by precursor deprotonation with KOtBu at −80 °C—with [(COD)MCl]<sub>2</sub> (M = Rh, Ir) in THF, affording the COD derivatives [(COD)M(**18**)Cl] **21** and **22**, which were subsequently converted to the carbonyl complexes **23** and **24** in good yield (Scheme 4).

All COD complexes were purified by chromatography on silica and completely characterized by NMR and mass spectrometry because halide exchange at the metal center from chloride to iodide or bromide (which were present from the starting materials **16**) prevented correct elemental analyses. The protons of the CH<sub>2</sub> group of the carbene ligand in complexes **21** and **22** appeared to be diastereotopic, giving rise to an AB pattern in the <sup>1</sup>H NMR spectra. In the <sup>13</sup>C NMR spectra of the Rh complexes **21** the carbene carbon appeared as

doublets in the range from 208 to 215 ppm due to a <sup>1</sup>J<sub>C–Rh</sub> coupling of 42–46 Hz, while singlet resonances were obtained in the case of the iridium complexes **22** between 203 and 206 ppm. All complexes were also identified in the ESI mass spectra, where a base peak corresponding to the [M – X] fragment was present.

The CO stretching vibrations recorded for the carbonyl complexes **23** and **24** are listed in Table 1 together with the corresponding TEP values calculated from these data. For the amino–amido NHCs **6**, the TEP values for the Rh (**12**) and Ir (**13**) bound ligands are identical and the influence of the one N substituent (a, b, c) is within a small range of 2 cm<sup>−1</sup>. A mean TEP value of 2060 cm<sup>−1</sup> is typical for mixed amino–amido NHCs.<sup>3m,4</sup> For the diamino NHCs **18** an average TEP of 2054 cm<sup>−1</sup> is calculated, reflecting the increased donor capacity of this NHC type. However, much more scattered individual values are seen: for the same N-substituents, the TEP values derived for Rh (**23**) and Ir (**24**) complexes differ by 3 cm<sup>−1</sup>, and a difference of 5 cm<sup>−1</sup> is noted when comparing N-Me and N-Et derivatives **24a** and **24b**, respectively. While it is comprehensible that the variation of substituents at both N atoms of the heterocycle—as is the case for carbenes **18**—has a more pronounced effect on the donor properties of the carbene than the permutation of only one N-substituent as in the case of NHCs **6**, a difference of 5 wavenumbers for the Me and Et NHCs **18a** and **18b**, respectively, is certainly more than one would expect for such a structural variation. Care should thus be taken in order not to overestimate TEP values, especially if they are obtained under nonidentical conditions.<sup>1c</sup> Interestingly, Shi and co-workers reported IR data for complexes of NHCs similar to **18** bearing different substituents on the N atoms (e.g., *i*Pr and Bz), which were recorded as KBr disks.<sup>6</sup> Conversion of their CO stretching vibrations leads to TEP

values around  $2044\text{ cm}^{-1}$ , well apart from our values, which were recorded in dichloromethane solution.

## CONCLUSION

Two six-ring NHC systems with benzo annellation are easily accessible from convenient starting materials in high yield. Assessment of the electronic properties of the new ligands by means of IR spectroscopy reveals a higher donor capacity for the diamino carbenes **18** compared to the mixed amino–amido NHCs of type **6**. Further studies concerning the reactivity and potential applications especially of the latter type are currently under way.

## EXPERIMENTAL SECTION

**General Considerations.** All reactions were performed with standard Schlenk techniques in an oxygen-free dry nitrogen atmosphere. Glassware was dried at  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  in an oven for at least 12 h. Solvents were dried and distilled under nitrogen by using standard procedures. Diethyl ether and THF were distilled over sodium/benzophenone, dichloromethane over  $\text{CaH}_2$ , and *n*-hexane over sodium. NMR spectra were recorded on a Bruker Avance DRX 200 and a Bruker Avance DRX 500 spectrometer.  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  spectra are referenced to the residual solvent signal. Mass spectra were recorded on a Thermo Finnigan Trace DSQ 7000 (EI), Ion Trap-API mass spectrometer, and Bruker Ultraflex I TOF (MALDI). Elemental analyses were recorded on a Perkin CHN 2400 series II. IR spectra were obtained with a Shimadzu IR Affinity-1 spectrometer. Reagents such as potassium *tert*-butoxide and NaHMDS (2 M in THF) were purchased from Acros Organics and Sigma Aldrich and used as received.  $[\text{RhCl}(\text{COD})_2]$  and  $[\text{IrCl}(\text{COD})_2]$  were synthesized according to a literature procedure.<sup>13</sup>

**Synthesis of Compound 3.** A 50 mL Schlenk flask was charged with anthranilic acid (8.2 g, 60 mmol, 1.0 equiv) and formamide (10.0 mL, 250 mmol, 4.2 equiv). The mixture was stirred for 3 h at  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ . After 2 h a white precipitate formed. The solid was filtered off, washed with 20 mL of diethyl ether and 20 mL of *n*-hexane, and subsequently dried in vacuo to yield 5.70 g (65%) of **3** as a white powder.  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  10.36 (s, 1H, NH), 8.14 (m, 1H, Ar–CH), 8.08 (s, 1H, NCHN), 7.78 (m, 1H, Ar–CH), 7.67 (m, 1H, Ar–CH), 7.49 (m, 1H, Ar–CH).  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  161.1 (s, C=O), 149.1 (aromatic C), 145.8 (s, NCHN), 135.0, 128.0, 127.1, 126.2, 123.0 (all aromatic C). MS (EI):  $m/z$  146  $[\text{M}]^+$ . Anal. Calcd (%) for  $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$ : C, 65.75; H, 4.14; N, 19.17. Found: C, 65.48; H, 4.38; N, 19.34.

**Synthesis of Compound 4a.** A suspension of **3** (1.00 g, 6.94 mmol, 1.0 equiv) and KOH (1.17 g, 20.8 mmol, 3 equiv) in 60 mL of acetonitrile was stirred for 15 min at room temperature, and iodomethane (0.48 mL, 7.6 mmol, 1.1 equiv) was added dropwise. The resulting suspension was stirred for 4 h at  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ . After removing the solvent in vacuo, the crude product was suspended in 20 mL of  $\text{H}_2\text{O}$  and 20 mL of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . The organic phase was washed three times with 20 mL of  $\text{H}_2\text{O}$  and dried over sodium sulfate, the combined organic phases were evaporated in vacuo, and **4a** was obtained as a bright yellow solid (720 mg, 65%).  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.36–8.31 (m, 1H, Ar–CH), 8.08 (s, 1H, NCHN), 7.83–7.69 (m, 2H, Ar–CH), 7.57–7.49 (m, 1H, Ar–CH), 3.62 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  160.6 (s, C=O), 147.3 (s, NCHN), 145.8, 133.2, 126.4, 126.3, 125.5, 121.0 (all aromatic C), 33.1 (s,  $\text{CH}_3$ ). MS (EI):  $m/z$  160  $[\text{M}]^+$ . Spectral data were consistent with literature values.

**Synthesis of Compound 5a.** A mixture of **4a** (580 mg, 3.63 mmol, 1.0 equiv) and trimethylxonium tetrafluoroborate (697 mg, 4.71 mmol, 1.3 equiv) in 30 mL of acetonitrile was stirred at room temperature overnight. The solvent was removed in vacuo, and the yellow crude product was dissolved in 5 mL of acetonitrile and treated with 25 mL of diethyl ether. After a few minutes a white solid precipitated and was filtered off, washed with 20 mL of diethyl ether, and subsequently dried in vacuo to yield 780 mg (82%) of **5a** as a

white solid. Single crystals of **5a** were grown by slow evaporation from acetonitrile/*n*-hexane.  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  9.84 (s, 1H, NCHN), 8.38–8.34 (m, 1H, Ar–CH), 8.22–8.15 (m, 1H, Ar–CH), 8.06–8.01 (m, 1H, Ar–CH), 7.92–7.85 (m, 1H, Ar–CH), 4.06 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.65 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  158.1 (s, C=O), 154.1 (s, NCHN), 138.0, 136.7, 129.9, 127.7, 119.3, 118.4 (all aromatic C), 40.1 (s,  $\text{CH}_3$ ), 35.8 (s,  $\text{CH}_3$ ). MS (MALDI):  $m/z$  176  $[\text{M} - \text{BF}_4]^+$ . Anal. Calcd (%) for  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{BF}_4\text{N}_2\text{O}$ : C, 45.84; H, 4.23; N, 10.69. Found: C, 45.81; H, 4.34; N, 10.58.

**Synthesis of Compound 5d.** A 100 mL Schlenk flask was charged with **4a** (2.19 g, 13.7 mmol, 1.0 equiv) in 30 mL of diethyl ether. After stirring for 15 min at room temperature, methyltriflate (2.0 mL, 17.79 mmol, 1.3 equiv) was added dropwise and the mixture was stirred overnight. A white-yellow solid precipitated and was filtered, washed with small portions of acetonitrile and diethyl ether, and subsequently dried in vacuo to yield 3.63 g (82%) of **5d** as a white solid.  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  9.88 (s, 1H, NCHN), 8.40–7.38 (m, 4H, Ar–CH), 4.09 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.66 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  169.7 (C=O), 160.8 (NCHN), 138.4, 137.2, 129.3, 128.1 (all aromatic C), 122.3 (q,  $\text{CF}_3$ ), 119.8, 118.9 (all aromatic C), 40.1 (s,  $\text{CH}_3$ ), 35.8 (s,  $\text{CH}_3$ ). MS (MALDI):  $m/z$  175  $[\text{M} - \text{CF}_3\text{SO}_3]^+$ . Anal. Calcd (%) for  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_4\text{S}\cdot\text{H}_2\text{O}$ : C, 39.64; H, 3.63; N, 8.41. Found: C, 39.56; H, 4.00; N, 8.47.

**Synthesis of Compound 7a.** A suspension of **5a** (150 mg, 0.56 mmol, 1.0 equiv) and  $\text{S}_8$  (220 mg, 0.84 mmol, 1.5 equiv) in 20 mL of THF was cooled to  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , and NaHMDS (2 M in THF, 0.23 mL, 1.13 mmol, 2.0 equiv) was added dropwise. The resulting orange solution was stirred for 10 min at  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , the cooling bath was removed, and the solution was allowed to warm to room temperature within 2.5 h. After evaporation of all volatiles, the crude product was dissolved in 20 mL of dichloromethane and filtered through a short pad of Celite. The filtrate was evaporated, and the yellow solid was purified by flash chromatography on aluminum oxide with dichloromethane as mobile phase. All volatiles were evaporated in vacuo, to yield **7a** as a white solid (57.7 mg, 50%).  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.30–8.25 (m, 1H, Ar–CH), 7.78–7.70 (m, 1H, Ar–CH), 7.40–7.32 (m, 2H, Ar–CH), 4.17 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.91 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  178.3 (s, C=S), 159.9 (s, C=O), 141.2, 135.8, 129.4, 125.1, 117.5, 115.4 (all aromatic C), 39.4 (s,  $\text{CH}_3$ ), 36.4 (s,  $\text{CH}_3$ ). MS (EI):  $m/z$  206  $[\text{M}]^+$ . Spectral data were consistent with literature values.

**Synthesis of Compound 8a.** A suspension of **5a** (300 mg, 1.15 mmol, 1.0 equiv) and Se (132.2 mg, 1.72 mmol, 1.5 equiv) in 20 mL of THF was cooled to  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , and NaHMDS (2 M in THF, 0.35 mL, 1.72 mmol, 1.5 equiv) was added dropwise. The resulting gray solution was stirred for 10 min at  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , the cooling bath was removed, and the solution was allowed to warm to room temperature within 2.5 h. After evaporation of all volatiles, the crude product was dissolved in 10 mL of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and filtered through a short pad of Celite. The filtrate was treated with 20 mL of *n*-hexane and subsequently dried in vacuo to yield 174.5 mg (65%) of **8a** as a white powder.  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.34–8.29 (m, 1H, Ar–CH), 7.84–7.75 (m, 1H, Ar–CH), 7.50–7.42 (m, 2H, Ar–CH), 4.38 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.09 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  181.2 (s, C=Se), 159.0 (s, C=O), 141.2, 136.0, 129.5, 126.7, 117.8, 115.9 (all aromatic C), 43.5 (s,  $\text{CH}_3$ ), 40.1 (s,  $\text{CH}_3$ ). GC/MS (EI):  $m/z$  = 254  $[\text{M}]^+$ . Anal. Calcd (%) for  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{OSe}$ : C, 47.44; H, 3.98; N, 11.07. Found: C, 48.06; H, 4.36; N, 10.84.

**Synthesis of cis/trans-Olefin (9a).** To a suspension of **5d** (240 mg, 0.74 mmol, 1.0 equiv) at  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  in 20 mL of THF was added NaHMDS (2 M in THF, 0.18 mL, 0.89 mmol, 1.2 equiv) dropwise. After 25 min at  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  the clear yellow solution was dried in vacuo and the yellow crude product was washed with 20 mL of *n*-hexane and 20 mL of diethyl ether to give **9** as a colorless solid (183 mg, 71%). *cis*-Isomer:  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.02 (m, 2H, Ar–H), 7.52–7.41 (m, 2H, Ar–H), 7.09–6.90 (4H, Ar–H), 3.26 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 3.16 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  163.8 (C=O), 147.2, 134.0, 129.4, 127.0, 121.3, 119.7, 115.5, 40.0 (s,  $\text{CH}_3$ ), 34.6. *trans*-Isomer:  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.02 (m, 2H, Ar–CH), 7.47 (m, 2H, Ar–CH), 7.09–6.90 (m, 4H, Ar–H), 3.22 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 3.14

(s, 6H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 164.1 (C=O), 147.1, 134.0, 129.2, 127.0, 120.7, 119.21, 114.53, 39.4 (s, CH<sub>3</sub>), 34.5 (s, CH<sub>3</sub>). MS (MALDI): *m/z* 348 [M]<sup>+</sup>. HRMS (ESI): [M + H]<sup>+</sup> calcd for C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> 349.41250, found 349.1659.

**Synthesis of Complex 10a.** A 50 mL Schlenk flask was charged with **5a** (250 mg, 0.95 mmol, 1.0 equiv), KOtBu (117.3 mg, 1.05 mmol, 1.1 equiv), and [(Rh(COD)Cl)]<sub>2</sub> (233.7 mg, 0.47 mmol, 0.5 equiv). The solid mixture was cooled to -80 °C. After 10 min at -80 °C 20 mL of THF was added dropwise with vigorous stirring. The mixture was stirred for 15 min at -80 °C, the cooling bath was removed, and the suspension was warmed to room temperature and stirred overnight. The resulting brown solution was evaporated to dryness in vacuo, and the crude product was purified by flash chromatography on silica gel 60 with THF as mobile phase. All volatiles were evaporated in vacuo to yield **10a** as a yellow solid (320 mg, 80%). Single crystals of **10a** were grown by slow evaporation from CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/diethyl ether. <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.33–8.29 (m, 1H, Ar–CH), 7.82–7.78 (m, 1H, Ar–CH), 7.55–7.44 (m, 2H Ar–CH), 5.19 (br s, 2H, CH<sub>COD</sub>), 4.96 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.65 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.39 (br s, 2H, CH<sub>COD</sub>), 2.51 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sub>COD</sub>), 2.05 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sub>COD</sub>). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 219.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 50.3 Hz, NCN), 158.7 (s, C=O), 140.7, 135.4, 129.0, 126.9, 118.5, 115.3 (all aromatic C), 100.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 6.3 Hz, CH<sub>COD</sub>), 100.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 6.3 Hz, CH<sub>COD</sub>), 71.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 13.8 Hz, CH<sub>COD</sub>), 70.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 13.8 Hz, CH<sub>COD</sub>), 44.7 (s, CH<sub>3</sub>), 40.8 (s, CH<sub>3</sub>), 33.2 (s, CH<sub>2</sub><sub>COD</sub>), 32.6 (s, CH<sub>2</sub><sub>COD</sub>), 29.3 (s, CH<sub>2</sub><sub>COD</sub>), 29.0 (s, CH<sub>2</sub><sub>COD</sub>). MS (MALDI): *m/z* 420 [M]<sup>+</sup>. Anal. Calcd (%) for C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>ClN<sub>3</sub>ORh·0.5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C, 47.97; H, 5.00; N, 6.05. Found: C, 47.48; H, 4.74; N, 6.10.

**Synthesis Complex 11a.** A 50 mL Schlenk flask was charged with **5a** (154 mg, 0.59 mmol, 1.0 equiv), KOtBu (73 mg, 0.65 mmol, 1.1 equiv), and [(Ir(COD)Cl)]<sub>2</sub> (197 mg, 0.29 mmol, 0.5 equiv). The solid mixture was cooled to -80 °C. After 10 min at -80 °C 20 mL of THF was added dropwise with vigorous stirring. The mixture was stirred for 15 min at -80 °C, the cooling bath was removed, and the suspension was warmed to room temperature and stirred overnight. The solvent was removed in vacuo, and the red crude product was purified by flash chromatography on silica gel 60 with diethyl ether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> as mobile phase. All volatiles were evaporated in vacuo to yield **11a** as bright yellow solid (250 mg, 83%). <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.36–8.31 (m, 1H, Ar–CH), 7.83–7.79 (m, 1H, Ar–CH), 7.56–7.46 (m, 2H Ar–CH), 4.84 (br s, 2H, CH<sub>COD</sub>), 4.76 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.44 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.00 (br s, 2H, CH<sub>COD</sub>), 2.31 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sub>COD</sub>), 1.87 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sub>COD</sub>). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 210.7 (s, NCN), 159.8 (s, C=O), 141.5, 135.5, 129.0, 126.7, 118.4, 115.4 (all aromatic C), 87.2 (s, CH<sub>COD</sub>), 86.8 (s, CH<sub>COD</sub>), 54.9 (s, CH<sub>COD</sub>), 54.5 (s, CH<sub>COD</sub>), 44.1 (s, CH<sub>3</sub>), 40.3 (s, CH<sub>3</sub>), 33.8 (s, CH<sub>2</sub><sub>COD</sub>), 33.2 (s, CH<sub>2</sub><sub>COD</sub>), 29.8 (s, CH<sub>2</sub><sub>COD</sub>), 29.5 (s, CH<sub>2</sub><sub>COD</sub>). MS (MALDI): *m/z* 510 [M – Cl]<sup>+</sup>. Anal. Calcd (%) for C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>ClIrN<sub>3</sub>O: C, 42.39; H, 4.35; N, 5.49. Found: C, 42.29; H, 4.31; N, 5.28.

**General Synthesis of Dicarboxylhalogenido-Rhodium/Iridium Complexes 12a and 13a.** CO was bubbled into a stirred solution of complex **10a** or **11a** (100 mg) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL) for 5 min at room temperature. All volatiles were removed in vacuo, and the residue was washed with 5 mL of *n*-hexane. **12a** and **13a** were obtained as solids, which were characterized by IR, NMR, and MS spectrometry. The carbonyl complexes were too sensitive to provide correct elemental analyses.

**Complex 12a.** Yield: bright yellow solid (76.0 mg, 84%). <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.21–8.19 (m, 1H, Ar–CH), 7.73–7.70 (m, 1H, Ar–CH), 7.48–7.36 (m, 2H Ar–CH), 4.85 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.54 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 218.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 49.1 Hz, NCN), 184.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 54.4 Hz, CO), 180.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 75.2 Hz, CO), 157.4 (s, NCO), 134.6, 127.7, 127.5, 125.5, 114.8, 113.9 (all aromatic C), 43.3 (s, CH<sub>3</sub>), 39.4 (s, CH<sub>3</sub>). MS (ESI): *m/z* 368 [M – 2CO]<sup>+</sup>. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ν 2089 (CO), 2010 (CO), 1693 (NCON) cm<sup>-1</sup>.

**Complex 13a.** Yield: bright yellow solid (80.0 mg, 87%). <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.40–8.38 (m, 1H, Ar–CH), 7.91–7.89 (m, 1H, Ar–CH), 7.65–7.56 (m, 2H Ar–CH), 4.54 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.21 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 198.8 (s, NCN), 178.2 (s,

CO), 166.3 (s, CO), 157.9 (s, CO), 139.5, 134.7, 127.9, 126.9, 117.7, 115.0 (all aromatic C), 44.0 (s, CH<sub>3</sub>), 39.8 (s, CH<sub>3</sub>). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ν (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 2075 (CO), 1994 (CO), 1701 (NCON) cm<sup>-1</sup>.

**Synthesis of Compound 16a.** A 100 mL Schlenk flask was charged with **15** (1.69 g, 12.9 mmol, 1.0 equiv) and KOtBu (1.59 g, 14.2 mmol, 1.1 equiv) in 60 mL of acetonitrile. Iodomethane (1.61 mL, 25.8 mmol, 2.0 equiv) was added dropwise, and the yellow solution was stirred for 4 h at 80 °C. After removing the solvent in vacuo, the crude product was suspended in 5 mL of acetonitrile and treated with 25 mL of diethyl ether. Directly a white solid precipitated and was filtered, washed with 20 mL of diethyl ether, and subsequently dried in vacuo to yield 3.40 g (91%) of **16a** as a white powder. <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 8.73 (s, 1H, NCHN), 7.37–7.24 (m, 4H, Ar–CH), 4.83 (s, 2H, Ph–CH<sub>2</sub>), 3.46 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.24 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 153.1 (s, NCHN), 132.2, 129.5, 127.8, 127.1, 118.9, 115.6 (all aromatic C), 48.5 (s, Ph–CH<sub>2</sub>), 41.9 (s, CH<sub>3</sub>), 37.8 (s, CH<sub>3</sub>). MS (MALDI): *m/z* 162 [M – I]<sup>+</sup>. HRMS (ESI): [M – I]<sup>+</sup> calcd for C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub> 161.10732, found 161.10732.

**Synthesis of Compound 17a.** A solution of **16a** (666.1 mg, 2.31 mmol, 1.0 equiv) in H<sub>2</sub>O (20 mL) was cooled to 0 °C. Ammonium hexafluorophosphate (570.1 mg, 3.5 mmol, 1.5 equiv) was added in small portions with vigorous stirring. Immediately a white solid precipitated, and the suspension was stirred for 15 min at 0 °C. The white solid was filtered off, washed with 10 mL of diethyl ether and 10 mL of *n*-hexane, and subsequently dried in vacuo to yield 694.8 mg (98%) of **16a**. <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 8.51 (s, 1H, NCHN), 7.46–7.20 (m, 4H, Ar–CH), 4.79 (s, 2H, Ph–CH<sub>2</sub>), 3.45 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.22 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (81 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ -142.95 (sept, *J*<sub>PF</sub> = 711.3 Hz, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 153.2 (s, NCHN), 132.1, 129.5, 127.9, 127.1, 118.8, 115.5 (all aromatic C), 48.3 (s, Ph–CH<sub>2</sub>), 41.9 (s, CH<sub>3</sub>), 37.7 (s, CH<sub>3</sub>). MS (MALDI): *m/z* 161 [M – PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>. Anal. Calcd (%) for C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>P·H<sub>2</sub>O: C, 37.05; H, 4.66; N, 8.64. Found: C, 36.68; H, 4.18; N, 8.67.

**Synthesis of Compound 19a.** A suspension of **16a** (250 mg, 0.86 mmol, 1.0 equiv) and S<sub>8</sub> (41.2 mg, 1.29 mmol, 1.5 equiv) in 20 mL of THF was cooled to -80 °C, and NaHMDS (2 M in THF, 0.35 mL, 1.72 mmol, 2.0 equiv) was added dropwise. The resulting orange solution was stirred for 10 min at -80 °C, the cooling bath was removed, and the solution was allowed to warm to room temperature within 2.5 h. After evaporation of all volatiles, the orange crude product was purified by flash chromatography (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, diethyl ether 100%). All volatiles were evaporated in vacuo and yielded **19a** as a white solid (79.6 mg, 47%). <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.38–7.32 (m, 1H, Ar–CH), 7.14–7.11 (m, 2H, Ar–CH), 7.02–6.98 (m, 1H, Ar–CH), 4.47 (s, 2H, Ph–CH<sub>2</sub>), 3.81 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.55 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 179.72 (s, C=S), 137.40, 127.59, 124.06, 122.63, 119.77, 112.89 (all aromatic C), 50.36 (s, Ph–CH<sub>2</sub>), 42.27 (s, CH<sub>3</sub>), 36.95 (s, CH<sub>3</sub>). GC/MS (EI): *m/z* 192 [M]<sup>+</sup>. Anal. Calcd (%) for C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S: C, 62.46; H, 6.29; N, 14.57; S, 16.68. Found: C, 62.28; H, 6.22; N, 14.36; S, 16.41.

**Synthesis of Compound 20a.** A suspension of **16a** (300 mg, 1.04 mmol, 1.0 equiv) and selenium (106.7 mg, 1.35 mmol, 1.3 equiv) in 20 mL of THF was cooled to -80 °C, and NaHMDS (2 M in THF, 0.32 mL, 1.56 mmol, 1.5 equiv) was added dropwise. The resulting gray solution was stirred for 10 min at -80 °C, the cooling bath was removed, and the solution was allowed to warm to room temperature within 2.5 h. After evaporation of all volatiles, the crude product was taken up in 20 mL of dichloromethane and filtered through a short pad of Celite. The filtrate was evaporated, taken up in 5 mL of dichloromethane, precipitated in 10 mL of *n*-hexane, and subsequently dried in vacuo to yield 200 mg (80%) of **6a** as a white powder. <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.41–7.33 (m, 1H, Ar–CH), 7.21–7.03 (m, 3H, Ar–CH), 4.49 (s, 2H, Ph–CH<sub>2</sub>), 3.94 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.68 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 180.1 (s, C=Se), 136.4, 127.8, 124.2, 123.3, 113.0, 50.3 (all aromatic C), 45.6 (s, Ph–CH<sub>2</sub>), 40.4 (s, CH<sub>3</sub>), 29.9 (s, CH<sub>3</sub>). GC/MS (EI): *m/z* 240 [M]<sup>+</sup>. Anal. Calcd (%) for C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>Se·H<sub>2</sub>O: C, 46.60; H, 5.49; N, 10.89. Found: C, 46.49; H, 5.18; N, 9.38.

**Synthesis of Complex 21a.** A 50 mL Schlenk flask was charged with **16a** (290 mg, 1.01 mmol, 1.0 equiv), KOtBu (124.5 mg, 1.11 mmol, 1.1 equiv), and [(Rh(COD)Cl)]<sub>2</sub> (245 mg, 0.5 mmol, 0.5 equiv). The solid mixture was cooled to  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ . After 10 min at  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  20 mL of THF was added dropwise with vigorous stirring. The mixture was stirred for 15 min at  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , the cooling bath was removed, and the suspension was warmed to room temperature and stirred overnight. The resulting brown solution was evaporated to dryness in vacuo, the crude product was taken up in 5 mL of dichloromethane, the reagent was precipitated in 30 mL of *n*-hexane, and the solution was dried in vacuo to yield 264 mg (52%) of **21a** as a green-yellow solid. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.25–6.92 (m, 4H, Ar–CH), 5.15 (br s, 2H, CH<sub>COD</sub>), 4.36 (d, 1H, *J* = 15.0 Hz, Ph–CH<sub>2</sub>), 4.29 (d, 1H, *J* = 10.0 Hz, Ph–CH<sub>2</sub>), 4.26 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.92 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.49 (br s, 2H, CH<sub>COD</sub>), 2.31 (m, 4H, CH<sub>2</sub>COD), 1.85 (m, 4H, CH<sub>2</sub>COD). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  210.3 (d, *J*<sub>RhC</sub> = 45.3 Hz, NCN), 134.1, 127.6, 124.7, 123.3, 118.7, 111.6 (all aromatic C), 94.5 (d, *J*<sub>RhC</sub> = 7.5 Hz, CH<sub>COD</sub>), 94.39 (d, *J*<sub>RhC</sub> = 7.5 Hz, CH<sub>COD</sub>), 71.51 (d, *J*<sub>RhC</sub> = 13.8 Hz, CH<sub>COD</sub>), 71.3 (d, *J*<sub>RhC</sub> = 15.09 Hz, CH<sub>COD</sub>), 49.1 (s, Ph–CH<sub>2</sub>), 45.1 (s, CH<sub>3</sub>), 40.5 (s, CH<sub>3</sub>), 31.1 (s, CH<sub>2</sub>COD), 30.9 (s, CH<sub>2</sub>COD), 28.5 (s, CH<sub>2</sub>COD), 28.4 (s, CH<sub>2</sub>COD). MS (MALDI): *m/z* 498 [M – I]<sup>+</sup>. Halide exchange at the metal center from chloride to iodide prevented correct elemental analyses.

**Synthesis of Complex 22a.** A 50 mL Schlenk flask was charged with **16a** (250 mg, 0.86 mmol, 1.0 equiv), KOtBu (106 mg, 0.95 mmol, 1.1 equiv), and [(Ir(COD)Cl)]<sub>2</sub> (289 mg, 0.43 mmol, 0.5 equiv). The solid mixture was cooled to  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ . After 10 min at  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  20 mL of THF was added dropwise with vigorous stirring. The mixture was stirred for 15 min at  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , the cooling bath was removed, and the suspension was warmed to room temperature and stirred overnight. The solvent was removed in vacuo, and the red crude product was purified by flash chromatography on silica gel 60 with *n*-hexane/diethyl ether as mobile phase. All volatiles were evaporated in vacuo and yielded **22a** as a red solid (329 mg, 65%). <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.88–7.01 (m, 4H, Ar–CH), 4.78 (br s, 2H, CH<sub>COD</sub>), 4.48 (d, 2H, *J* = 6.8 Hz, Ph–CH<sub>2</sub>), 4.12 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.80 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.08 (br s, 2H, CH<sub>COD</sub>), 2.21 (m, 4H, CH<sub>2</sub>COD), 1.83 (m, 4H, CH<sub>2</sub>COD). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  203.2 (s, NCN), 129.3, 128.3, 126.5, 125.8, 123.3, 116.8 (all aromatic C), 79.5 (s, CH<sub>COD</sub>), 65.4 (s, CH<sub>COD</sub>), 59.5 (s, Ph–CH<sub>2</sub>), 36.1 (s, CH<sub>3</sub>), 35.6 (s, CH<sub>3</sub>), 31.3 (s, CH<sub>2</sub>COD), 30.9 (s, CH<sub>2</sub>COD), 29.8 (s, CH<sub>2</sub>COD), 28.6 (s, CH<sub>2</sub>COD). MS (MALDI): *m/z* 588 [M – I]<sup>+</sup>. Halide exchange at the metal center from chloride to iodide prevented correct elemental analyses.

**General Synthesis of Dicarbonylhalogenido-Rhodium/Iridium Complexes 23a and 24a.** The carbonyl complexes **23a** and **24a** were prepared according to the protocol described above for the synthesis of complexes **12a** and **13a**. Due to slow decomposition, no elemental analyses could be obtained. The complexes were characterized by IR and NMR spectroscopy.

**Complex 23a.** Yield: red-orange solid (50 mg, 84%). <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.33–7.02 (m, 4H, Ar–CH), 4.52 (q, 2H, *J* = 14.8 Hz, Ph–CH<sub>2</sub>), 3.86 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.56 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  198.2 (d, *J*<sub>RhC</sub> = 37.7 Hz, NCN), 186.6 (d, *J*<sub>RhC</sub> = 52.8 Hz, CO), 180.3 (d, *J*<sub>RhC</sub> = 79.2 Hz, CO), 161.8 (s, CO), 133.7, 128.0, 124.9, 124.4, 118.3, 112.3 (all aromatic C), 49.4 (s, Ph–CH<sub>2</sub>), 45.4 (s, CH<sub>3</sub>), 40.9 (s, CH<sub>3</sub>). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu$  2075 (CO), 2003 cm<sup>-1</sup> (CO).

**Complex 24a.** Yield: dark red solid (60 mg, 79%). <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.75–6.97 (m, 4H, Ar–CH), 4.52 (m, 2H, Ph–CH<sub>2</sub>), 3.78 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.49 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  200.8 (s, NCN), 179.7 (s, CO), 179.6 (s, CO), 166.3 (s, NCO), 129.3, 128.3, 126.5, 125.8, 124.9, 116.8 (all aromatic C), 49.9 (s, Ph–CH<sub>2</sub>), 45.0 (s, CH<sub>3</sub>), 40.5 (s, CH<sub>3</sub>). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu$  2062 (CO), 1986 cm<sup>-1</sup> (CO).

**Crystal Structure Determinations.** A colorless plate (0.42 mm × 0.39 mm × 0.08 mm) of **5a**·[BF<sub>4</sub>], a yellow prism (0.30 mm × 0.30 mm × 0.10 mm) of **10a**, and a yellow prism (0.15 mm × 0.10 mm × 0.07 mm) of **10c** suitable for X-ray study were selected by means of a polarization microscope and investigated at 291 K with a STOE

imaging plate diffraction system (**5a**·[BF<sub>4</sub>]) and an Oxford Diffraction Excalibur diffractometer, respectively, using graphite-monochromatized Mo K $\alpha$  radiation ( $\lambda$  = 0.71073 Å). Unit cell parameters were determined by least-squares refinements on the positions of 3066, 17 838, and 9818 reflections, respectively. For **5a**·[BF<sub>4</sub>], the monoclinic crystal system and systematic absences are consistent with space group types *P*<sub>2</sub><sub>1</sub> and *P*<sub>2</sub><sub>1</sub>/*m*. In accordance with E-statistics significantly better results were observed in the centrosymmetric type *P*<sub>2</sub><sub>1</sub>/*m* in the course of structure refinement, taking into account a structural model with a 1:1 disorder of the tetrafluoroborate anion. For **10a**, the monoclinic crystal system and systematic absences are consistent with space group types *C*<sub>c</sub> and *C*<sub>2</sub>/*c*. The latter proved to be the right choice in the course of structure refinement. Corrections for Lorentz and polarization effects and multiscan absorption corrections in the case of **10a** (*T*<sub>min</sub> = 0.402, *T*<sub>max</sub> = 0.613) and **10c** (*T*<sub>min</sub> = 0.768, *T*<sub>max</sub> = 1.000) were applied. The structures were solved by direct methods<sup>14</sup> and subsequent  $\Delta F$  syntheses. Approximate positions of all the hydrogen atoms were found in different stages of converging refinements by full-matrix least-squares calculations<sup>15</sup> on *F*<sup>2</sup> (max. shift/s.u. = 0.001 in each case). Selected crystallographic data are shown in Table S1. Anisotropic displacement parameters were refined for all atoms heavier than hydrogen. With idealized bonds lengths and angles assumed for all the CH, CH<sub>2</sub>, and CH<sub>3</sub> groups, the riding model was applied for the corresponding H atoms and their isotropic displacement parameters were constrained to 120%, 120%, and 150% of the equivalent isotropic displacement parameters of the parent carbon atoms, respectively. In addition, the H atoms of the CH<sub>3</sub> groups were allowed to rotate around the neighboring C–C bonds. The disordered anion of **5a**·[BF<sub>4</sub>] was treated as rigid groups with idealized geometry. Appropriate anisotropic displacement restraints had to be applied for its atoms. CCDC-912080 (**5a**·[BF<sub>4</sub>]), CCDC-912081 (**10a**), and CCDC-912588 (**10c**) contain the supplementary crystallographic data (excluding structure factors) for this paper. These data can be obtained free of charge from the Cambridge Crystallographic Data Centre via [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

## ■ ASSOCIATED CONTENT

### ☛ Supporting Information

Detailed experimental procedures and analytical data for compounds not described in the experimental section. Crystallographic data (Table S1, CIF files) for compounds **5a**·BF<sub>4</sub>, **10a**, and **10c**. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

## ■ AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*E-mail: christian.ganter@uni-duesseldorf.de.

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ■ ACKNOWLEDGMENTS

We thank Dr. Guido Reiß for help with the structure determination of complex **10c** and Maximilian Klopotoski for valuable assistance with the experimental work.

## ■ REFERENCES

- (1) For current comprehensive reviews see for example: (a) Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbai, F. P.; Bertrand, G. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39. (b) Jahnke, M. C.; Hahn, F. E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122. (c) Dröge, T.; Glorius, F. *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7094. (d) Benhamou, L.; Chardon, E.; Lavigne, G.; Bellemine-Lapponnaz, S.; César, V. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2705. (e) Díez-González, S.; Marion, N.; Nolan, S. P. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612. (f) Enders, D.; Niemeier, O.; Henseler, A. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606. (g) Schaper, L.-A.; Hock, S. J.; Herrmann, W. A.; Kühn, F. E. *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 284. (h) Martin, D.; Soleilhavoup, M.; Bertrand, G.



*Chem. Sci.* **2011**, *2*, 389. (i) Siemeling, U. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *22*, 3523.

(2) (a) Khramov, D. M.; Lynch, V. M.; Bielawski, C. W. *Organometallics* **2007**, *26*, 6042. (b) Sanderson, M. D.; Kamplain, J. W.; Bielawski, C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16514. (c) Khramov, D. M.; Rosen, E. L.; Er, J. A. V.; Vu, P. D.; Lynch, V. M.; Bielawski, C. W. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 6853. (d) Bittermann, A.; Härter, P.; Herdtweck, E.; Hoffmann, S. D.; Hermann, W. A. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 2079. (e) Wolf, S.; Plenio, H. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1487. (f) Hobbs, M. G.; Knapp, C. J.; Welsh, P. T.; Borau-Garcia, J.; Ziegler, T.; Roesler, R. *Chem.—Eur. J.* **2010**, *16*, 14520.

(3) (a) César, V.; Lugan, N.; Lavigne, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11286. (b) César, V.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 361. (c) César, V.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Chem.—Eur. J.* **2010**, *16*, 11432. (d) Hudnall, T. W.; Bielawski, C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16039. (e) Hudnall, T. W.; Moerdyk, J. P.; Bielawski, C. W. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 4288. (f) Hudnall, T. W.; Moorhead, E. J.; Gusev, D. G.; Bielawski, C. W. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 2763. (g) Moerdyk, J. P.; Bielawski, C. W. *Organometallics* **2011**, *30*, 2278. (h) For a seven-membered diamido carbene see: Hudnall, T. W.; Tennyson, A. G.; Bielawski, C. W. *Organometallics* **2010**, *29*, 4569. (i) Moerdyk, J. P.; Bielawski, C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6116. (j) Moerdyk, J. P.; Bielawski, C. W. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 275. (k) Wiggins, K. M.; Moerdyk, J. P.; Bielawski, C. W. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2986. (l) Braun, M.; Reiß, G. J.; Ganter, C. *Organometallics* **2010**, *29*, 4418. (m) Braun, M.; Frank, W.; Ganter, C. *Organometallics* **2012**, *31*, 1927.

(4) (a) Biju, A. T.; Hirano, K.; Fröhlich, R.; Glorius, F. *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 1786. (b) Benhamou, L.; César, V.; Gornitzka, H.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Chem. Commun.* **2009**, 4720. (c) Benhamou, L.; Vujkovic, N.; César, V.; Gornitzka, H.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Organometallics* **2010**, *29*, 2616. (d) Vujkovic, N.; César, V.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Chem.—Eur. J.* **2011**, *17*, 13151. (e) Blake, G. A.; Moerdyk, J. P.; Bielawski, C. W. *Organometallics* **2012**, *31*, 3373. (f) Mushinski, R. M.; Squires, B. M.; Sincerbox, K. A.; Hudnall, T. W. *Organometallics* **2012**, *31*, 4862. (g) Makhloufi, A.; Frank, W.; Ganter, C. *Organometallics* **2012**, *31*, 7272. (h) Makhloufi, A.; Frank, W.; Ganter, C. *Organometallics* **2012**, *31*, 2001.

(5) See refs 3l, m, 4g, h, and (a) Hildebrandt, B.; Frank, W.; Ganter, C. *Organometallics* **2011**, *30*, 3483. (b) Hildebrandt, B.; Raub, S.; Frank, W.; Ganter, C. *Chem.—Eur. J.* **2012**, *18*, 6670. (c) Hildebrandt, B.; Ganter, C. *J. Organomet. Chem.* **2012**, *717*, 83.

(6) Zhang, J.; Qin, X.; Fu, J.; Wang, X.; Su, X.; Hu, F.; Jiao, J.; Shi, M. *Organometallics* **2012**, *31*, 8275.

(7) Endicott, M. M.; Wick, E.; Mercury, M. L.; Sherrill, M. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 1299.

(8) Dobereiner, G. E.; Chamberlin, C. A.; Schley, N. D.; Crabtree, R. H. *Organometallics* **2010**, *29*, 5728.

(9) Wolf, S.; Plenio, H. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1487.

(10) Herrmann, W. A.; Elison, M.; Fischer, J.; Köcher, C.; Artus, G. R. J. *Chem.—Eur. J.* **1996**, *2*, 772.

(11) Kelly, R. A., III; Clavier, H.; Giudice, S.; Scott, N. M.; Stevens, E. D.; Bordner, J.; Samardjiev, I.; Hoff, C. D.; Cavallo, L.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2008**, *27*, 202.

(12) Lewis, J. C.; Wiedemann, S. H.; Bergman, R. G.; Ellman, J. A. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 35.

(13) Giordano, G.; Crabtree, R. H.; Heintz, R. M.; Fortser, D.; Morris, D. E. *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 88.

(14) Sheldrick, G. M. *SHELXS86, Program for the Solution of Crystal Structures*; University of Göttingen: Germany, 1985.

(15) Sheldrick, G. M. *SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structures*; University of Göttingen: Germany, 1997.

### 3.3 Veröffentlichung III

*Converting Caffeine to Electronically Different N-Heterocyclic Carbenes with a Hypoxanthine Backbone*

*Abdelaziz Makhloufi, Walter Frank, Christian Ganter*

*Organometallics* **2012**, 31, 7272–7277.

**Impact Factor:** 4.145 (2012)

**Eigener Anteil an der Veröffentlichung:** 80%

**1. Autor**

**Link:**

<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/om300836w?prevSearch=ganter&searchHistory>

Key=

**DOI:** 10.1021/om300836w

# Converting Caffeine to Electronically Different N-Heterocyclic Carbenes with a Hypoxanthine Backbone

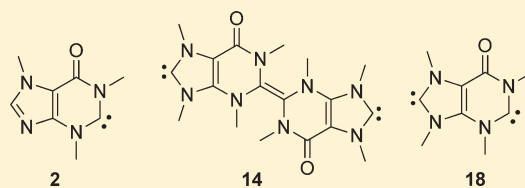
Abdelaziz Makhloufi, Walter Frank, and Christian Ganter\*

Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Universitätsstrasse 1, D-40225 Düsseldorf, Germany

## Supporting Information

**ABSTRACT:** The synthesis of the new mixed amino–amido N-heterocyclic carbene **2**, featuring a hypoxanthine structural unit, starting from caffeine via the hypoxanthinium precursor **4** is described. NHC **2** forms adducts with group 6 elements, coordinates to  $L_2ClRh$  fragments ( $L_2 = COD, (CO)_2$ ), or dimerizes to yield olefin **8**. The donor properties of NHC **2** were evaluated by IR spectroscopic assessment of its TEP value ( $2058\text{ cm}^{-1}$ ), which is typical for an amino–amido NHC.

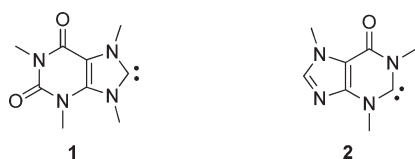
Dicarbenes are also easily obtained by converting the imidazole moieties of the hypoxanthinium cation **4** or the olefin **8** into NHC functions. X-ray structure determinations of a Rh complex of carbene **2** and the olefinic dicarbene precursor **13** are presented.



## INTRODUCTION

Since the isolation of the first stable N-heterocyclic carbene (NHC) by Arduengo in 1991, the diamino substitution as present in imidazole derivatives and other 1,3-diaza heterocycles has played a major role in the stabilization of the carbene center. The development of new backbone structures implementing new reactivity patterns is an area of intense current research.<sup>1</sup> For example, the recent development of diamidocarbenes has extended the range of electronic properties of NHCs considerably, which were shown to exhibit unusual reactivities such as addition to olefins leading to cyclopropanes or insertion into a variety of  $\sigma$  bonds.<sup>2</sup> Not surprisingly, mixed amido–amino NHCs<sup>3</sup> feature electronic properties and reactivities intermediate between those of the parent diamino and diamido systems, respectively. In continuation of our investigations into such mixed carbenes, we report here our preliminary results obtained for NHCs derived from hypoxanthine. The use of caffeine for the preparation of a diamino NHC by modification of the imidazole ring, i.e. caffeine-8-ylidene **1** (Scheme 1), dates back to early work by Taube (1975)<sup>4</sup> and Beck (1976)<sup>5</sup> and was later systematically investigated by Herrmann<sup>6</sup> and other groups.<sup>7</sup> In contrast, the closely related hypoxanthine system should provide access to a mixed amido–amino NHC. Indeed,

**Scheme 1.** NHCs Related to Caffeine (**1**) and Hypoxanthine (**2**)

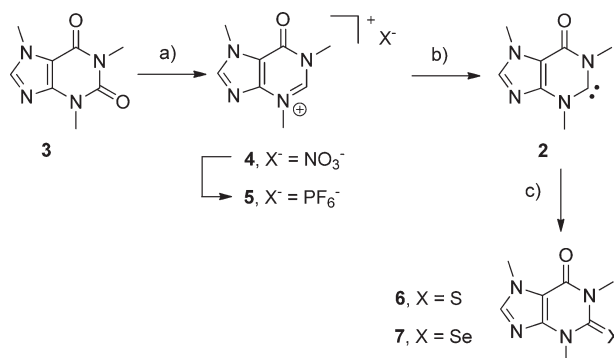


Wanzlick suggested the hypoxanthine-2-ylidene **2** (Scheme 1) as a reaction intermediate as early as 1969,<sup>8</sup> but no reports on the chemistry of carbenes of this type have been published since then.

## RESULTS AND DISCUSSION

The NHC precursor 1,3,7-trimethylhypoxanthinium nitrate **4** was synthesized in two steps starting from caffeine **3** according to a protocol reported by Wanzlick, which involves initial hydrolytic cleavage of the urea fragment of caffeine<sup>9</sup> and subsequent ring closure with triethyl orthoformate (Scheme 2).

**Scheme 2.** Syntheses of Compounds **2** and **4–6**<sup>a</sup>



<sup>a</sup>Reagents and conditions: (a) (1) aqueous NaOH, room temperature, 24 h, then concentrated HNO<sub>3</sub>, 2 h, 43%; (2) HC(OEt)<sub>3</sub> (neat), 110 °C, 1.5 h, 77%; (b) NaHMDS, THF, –80 °C, 15 min; (c) S<sub>8</sub> or Se, THF, –80 °C to room temperature, 1.5 h, ca. 60%.

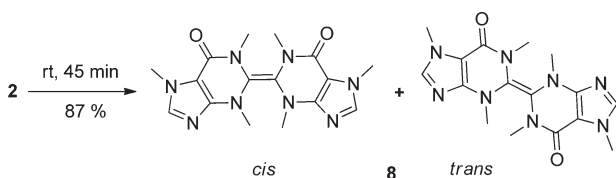
**Received:** August 29, 2012

**Published:** October 10, 2012

Cation **4** has the amidinium motif incorporated within the six-membered ring and displays a characteristic  $^1\text{H}$  NMR signal at 9.82 ppm in  $\text{DMSO}-d_6$  for the relevant proton. If a better solubility in organic solvents such as  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and THF is required for subsequent reactions, the hexafluorophosphate salt **5** can be obtained from nitrate **4** by a simple anion exchange with  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  in water.

Treatment of precursor **4** with sodium bis(trimethylsilyl)amide (NaHMDS) in THF at  $-80^\circ\text{C}$  leads to the neutral mixed amino–amido carbene **2**, which could be trapped by the addition of elemental sulfur or selenium, resulting in thiourea **6** or the analogous selenide **7** in good yield after workup. However, carbene **2** is not stable at ambient temperature. Instead, when a solution of carbene **2**, prepared in situ at  $-80^\circ\text{C}$ , was warmed to room temperature, the olefin **8** was obtained in 87% yield as a white crystalline solid as the result of a carbene dimerization (Scheme 3). Two signal sets in the  $^1\text{H}$

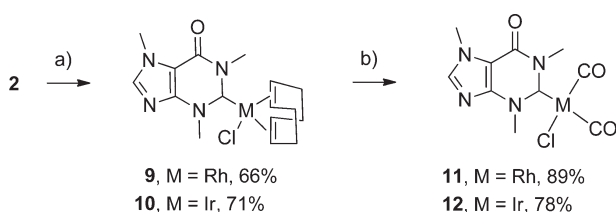
### Scheme 3. Formation of Dimerization Product **8**



and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra indicated that olefin **8** was formed as a 1:1 mixture of cis and trans isomers. Resonances for the olefinic C atoms were detected at 128.6 and 128.5 ppm, respectively.

NHC **2** could also be obtained by deprotonation of cation **4** with KOtBu and reacted cleanly with  $[(\text{COD})\text{MCl}]_2$  ( $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$ ) to afford the complexes  $[(\text{COD})\text{M}(\mathbf{2})\text{Cl}]$  (**9** and **10**) in good yield (Scheme 4). The structure of Rh complex **9** was

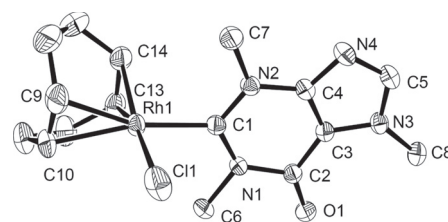
### Scheme 4. Syntheses of Complexes **9**–**12**<sup>a</sup>



<sup>a</sup>Reagents and conditions: (a)  $[(\text{COD})\text{MCl}]_2$  (0.5 equiv), THF,  $-80^\circ\text{C}$  to room temperature, 24 h; (b) CO,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , room temperature, 10 min.

determined by X-ray diffraction (Figure 1).<sup>10</sup> Bond lengths and angles around the Rh atom are within the range usually observed for  $\text{Cl}(\text{COD})\text{Rh}-\text{NHC}$  complexes.<sup>1b,d,11</sup> The difference in the C–N bond lengths to the carbene C atom ( $\text{C1}-\text{N1} = 1.370(4)$  Å,  $\text{C1}-\text{N2} = 1.347(4)$  Å) is smaller than for other mixed amino–amido NHC complexes.<sup>3d,e</sup> The purine skeleton is essentially planar.

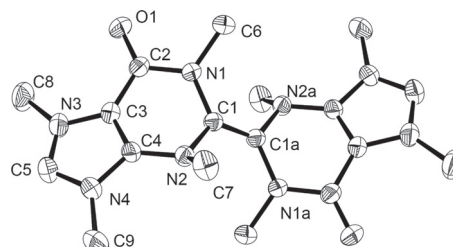
Exposure of complexes **9** and **10** to gaseous CO in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  led to a release of the COD ligand and concomitant formation of the corresponding dicarbonyl complexes **11** and **12**, which were examined by IR spectroscopy. Employing a relation established by Nolan and Plenio,<sup>1b,11,12</sup> a TEP parameter of  $2058\text{ cm}^{-1}$  was calculated from the IR carbonyl stretching vibrations, which classifies carbene **2** as less electron donating



**Figure 1.** Molecular structure of complex **9** in the solid state. H atoms are omitted for clarity. Displacement factors are shown at the 30% probability level. Selected bond lengths (Å) and angles (deg):  $\text{Rh1}-\text{C1} = 2.025(3)$ ,  $\text{Rh1}-\text{C13} = 2.106(3)$ ,  $\text{Rh1}-\text{C14} = 2.118(4)$ ,  $\text{Rh1}-\text{C9} = 2.174(4)$ ,  $\text{Rh1}-\text{C10} = 2.212(4)$ ,  $\text{Rh1}-\text{Cl1} = 2.3810(11)$ ,  $\text{O1}-\text{C2} = 1.219(4)$ ,  $\text{N1}-\text{C1} = 1.370(4)$ ,  $\text{N1}-\text{C2} = 1.431(4)$ ,  $\text{N2}-\text{C1} = 1.347(4)$ ,  $\text{N2}-\text{C4} = 1.387(4)$ ,  $\text{N3}-\text{C5} = 1.343(4)$ ,  $\text{N3}-\text{C3} = 1.377(4)$ ,  $\text{N4}-\text{C5} = 1.344(4)$ ,  $\text{N4}-\text{C4} = 1.348(4)$ ,  $\text{C2}-\text{C3} = 1.417(4)$ ,  $\text{C3}-\text{C4} = 1.358(4)$ ,  $\text{C9}-\text{C10} = 1.366(6)$ ,  $\text{C13}-\text{C14} = 1.388(5)$ ;  $\text{C1}-\text{Rh1}-\text{Cl1} = 86.50(9)$ ,  $\text{C1}-\text{N1}-\text{C2} = 128.1(2)$ ,  $\text{C1}-\text{N2}-\text{C4} = 120.0(3)$ ,  $\text{C5}-\text{N3}-\text{C3} = 105.4(2)$ ,  $\text{C5}-\text{N4}-\text{C4} = 102.4(3)$ ,  $\text{N2}-\text{C1}-\text{N1} = 116.8(3)$ ,  $\text{C3}-\text{C2}-\text{N1} = 110.3(2)$ ,  $\text{N3}-\text{C5}-\text{N4} = 113.8(3)$ .

in comparison to diaminocarbenes. The TEP value is in accord with other mixed amino–amido NHCs.<sup>3a,e</sup>

Next, we decided to examine if the imidazole rings of the neutral carbene dimerization product **8** could be transformed into NHC functions. Thus, alkylation at the unsubstituted N atoms proceeded straightforwardly with Meerwein salt ( $\text{Me}_3\text{OBF}_4$ ) in acetonitrile to afford the bis(imidazolium) derivatives **13** in good yield. Interestingly, the trans isomer precipitates selectively from the reaction mixture, while the cis isomer remains in solution. Upon slowly cooling a diluted warm acetonitrile solution, crystals of the tetrafluoroborate salt of the trans isomer of **13** were obtained and investigated by X-ray diffraction (Figure 2).<sup>10,13</sup> The dication is located on an

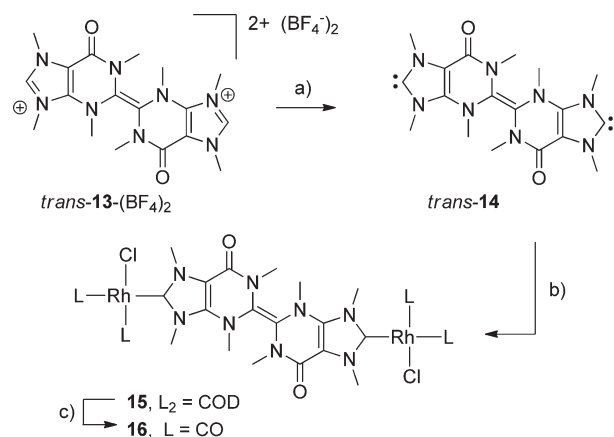


**Figure 2.** Molecular structure of dication *trans*-**13** in the crystal of *trans*-**13** $[\text{BF}_4]_2$ . All H atoms are omitted for clarity. Displacement factors are shown at the 30% probability level. Selected bond lengths (Å) and angles (deg):  $\text{O1}-\text{C2} = 1.2238(13)$ ,  $\text{N1}-\text{C2} = 1.3797(14)$ ,  $\text{N1}-\text{C1} = 1.4259(12)$ ,  $\text{N2}-\text{C4} = 1.3734(14)$ ,  $\text{N2}-\text{C1} = 1.4286(14)$ ,  $\text{N3}-\text{C5} = 1.3118(17)$ ,  $\text{N3}-\text{C3} = 1.3841(15)$ ,  $\text{N4}-\text{C5} = 1.3417(16)$ ,  $\text{N4}-\text{C4} = 1.3773(15)$ ,  $\text{C1}-\text{C1a} = 1.332(2)$ ;  $\text{N1}-\text{C1}-\text{N2} = 116.65(9)$ ,  $\text{N3}-\text{C5}-\text{N4} = 110.54(11)$ .

inversion center in the monoclinic space group  $P2_1/c$ . The central  $\text{N}_2\text{C}=\text{CN}_2$  fragment is almost planar (torsion angle  $\text{N1}-\text{C1}-\text{C1a}-\text{N2a} = 3.3(2)^\circ$ ). Both purine units are also essentially planar, with the exception of the olefinic C atom C1, which is located 49.1(1) pm above the best plane defined by the atoms N1, C2, C3, C4, and N2.<sup>14</sup> The geometry around the amido type nitrogen N1 is essentially planar (sum of angles  $359.9(1)^\circ$ ), while a significant pyramidalization is observed for N2 (sum of angles  $349.9(1)^\circ$ ).

Deprotonation of the dicationic carbene precursor *trans*-13 with KO<sup>t</sup>Bu in THF at  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  cleanly resulted in the formation of the bis-NHC derivative 14, which was trapped by addition of  $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$ , resulting in the bis-Rh complex 15 (Scheme 5), which was characterized by MALDI-MS and  $^1\text{H}$

Scheme 5. Syntheses of Compounds 14–16<sup>a</sup>

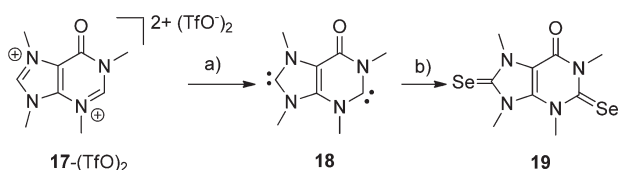


<sup>a</sup>Reagents and conditions: (a) KO<sup>t</sup>Bu, THF,  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 10 min; (b)  $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$  (0.5 equiv), THF,  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  to room temperature, 12 h, 74%; (c) CO, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, room temperature, 10 min.

and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy. The bis(dicarbonyl) derivative **16** formed upon exposure of complex **15** to CO and allowed the TEP parameter of  $2057\text{ cm}^{-1}$  to be determined for the bis-NHC ligand **14** by IR spectroscopy.

Finally, the synthesis of the hypoxanthine-based dication **17** was envisaged. Treatment of monocation **4** with a mixture of MeOTf and Me<sub>3</sub>OBF<sub>4</sub> under microwave irradiation afforded the dication **17** in good yield. Subsequent deprotonation with NaHMDS at low temperature resulted in the formation of the dicarbene **18**, which was trapped by reaction with selenium to afford the bis-selenide **19** (Scheme 6). Several bis-carbenes

Scheme 6. Syntheses of Compounds 18 and 19<sup>a</sup>



<sup>a</sup>Reagents and conditions: (a) NaHMDS, THF,  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 30 min; (b) Se, THF,  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  to room temperature, 2 h, 62%.

have been described in the literature for the formation of dinuclear metal complexes,<sup>15</sup> for the assembly of macrocyclic metal complexes,<sup>16</sup> and as precursors for polymeric materials,<sup>17</sup> respectively.

## CONCLUSION

In conclusion, a series of new NHCs is available starting from caffeine by simple manipulations via the hypoxanthinium derivate **4**, which serves as a precursor either for the amino-amido NHC **2** or—after being converted to the dication **17**—for the bis-NHC **18**. While carbene **2** can be trapped with electrophiles, it dimerizes to give olefin **8** in the absence of

suitable reagents. The imidazole moieties in dimer **8** again provide access to the bis-NHC complex **14** by an alkylation/deprotonation sequence. The use of dicationic precursors to derive heterobimetallic carbene complexes is currently under investigation.

## EXPERIMENTAL SECTION

**General Considerations.** All reactions were performed with standard Schlenk techniques in an oxygen-free, dry nitrogen atmosphere. Solvents were dried and distilled under nitrogen by using standard procedures. Diethyl ether and THF were distilled over sodium/benzophenone, dichloromethane was distilled, over CaH<sub>2</sub>, and *n*-hexane was distilled over sodium. NMR spectra were recorded on a Bruker Avance DRX 200 and a Bruker Avance DRX 500 spectrometer.  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  spectra are referenced to the residual solvent signal. Mass spectra were recorded on a Thermo Finnigan Trace DSQ 7000 (EI) and Bruker Ultraflex I TOF (MALDI). Elemental analyses were recorded on a Perkin CHN 2400 series II instrument. IR spectra were obtained with a Shimadzu IR Affinity-1 spectrometer. Reagents such as KO<sup>t</sup>Bu and NaHMDS (2 M in THF) were purchased from Acros Organics and Sigma Aldrich and used as received.  $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$  and  $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$  were synthesized according to a literature procedure.

**Synthesis of Caffeine Nitrate.**<sup>9</sup> To a stirred solution of sodium hydroxide (1 N, 40 mL) was added caffeine (2 g, 10.3 mmol). The white suspension was stirred for 24 h at room temperature, resulting in a colorless solution. After 24 h 6 mL of concentrated nitric acid (65%) was added dropwise to the cooled reaction mixture. After additional stirring for 2 h the white precipitate was filtered off, washed with  $3 \times 10\text{ mL}$  of water, and subsequently dried in vacuo to yield 1.02 g (4.41 mmol, 43%) of the product as a colorless crystalline powder.  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  8.73 (s, 1H, NCHN), 7.60 (br s, 1H, NH), 3.87 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.83 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.75 (d, 3H, *J* = 4.3 Hz, CH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  159.4 (s, C=O), 143.8 (s, NCHN), 131.6, 104.9, 36.0 (s, CH<sub>3</sub>), 30.3 (s, CH<sub>3</sub>), 25.9 (s, CH<sub>3</sub>). MS (EI): *m/z* 168  $[\text{M} - \text{HNO}_3]^+$ . Spectral data were consistent with literature values.

**Synthesis of 1,3,7-Trimethylhypoxanthinium-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (4).**<sup>8</sup> A suspension of caffeine nitrate (1.8 g, 7.8 mmol) and triethyl orthoformate (15 mL, 91 mmol, 13.5 g) was stirred for 1.5 h at  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ . After the mixture was cooled to  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 8 mL of acetone was added and the white precipitate was filtered off, washed with small portions of acetone and diethyl ether, and subsequently dried in vacuo to yield 1.44 g (5.97 mmol, 77%) of the product as an analytically pure colorless powder.  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  9.82 (s, 1H, NCHN), 8.57 (s, 1H, NCHN<sub>imidazole</sub>), 4.05 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.98 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.64 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  151.6 (s, C=O), 151.4 (s, NCHN), 146.2 (s, NCHN<sub>imidazole</sub>), 114.4, 37.4 (s, CH<sub>3</sub>), 35.6 (s, CH<sub>3</sub>), 33.8 (s, CH<sub>3</sub>). MS (MALDI): *m/z* 179  $[\text{M} - \text{NO}_3]^{+}$ . Anal. Calcd for C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub>: C, 39.84; H, 4.60; N, 29.04. Found: C, 39.67; H, 4.80; N, 28.92.

**Synthesis of 1,3,7-Trimethylhypoxanthinium-PF<sub>6</sub><sup>-</sup> (5).** Compound **4** (200 mg, 0.83 mmol, 1.0 equiv) was dissolved in 10 mL of water and treated with ammonium hexafluorophosphate (148 mg, 0.91 mmol, 1.1 equiv). The resulting solution was stirred at room temperature. After a few minutes a white solid precipitated and was filtered off, washed with 5 mL of water and 10 mL of diethyl ether, and dried in vacuo to yield 263 mg (0.81 mmol, 98%) of **5** as a colorless crystalline powder.  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  9.76 (s, 1H, NCHN), 8.56 (s, 1H, NCHN<sub>imidazole</sub>), 4.05 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.97 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.63 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  151.6 (C=O), 151.2 (s, NCHN), 146.2 (NCHN<sub>imidazole</sub>), 114.4, 100.8, 37.4 (s, CH<sub>3</sub>), 35.6 (s, CH<sub>3</sub>), 33.9 (s, CH<sub>3</sub>). MS (MALDI): *m/z* 179  $[\text{M} - \text{PF}_6]^{+}$ . Anal. Calcd for C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>F<sub>6</sub>N<sub>4</sub>OP: C, 29.64; H, 3.42; N, 17.28. Found: C, 29.76; H, 3.40; N, 17.11.

**Synthesis of Thione 6.**<sup>8</sup> A suspension of **4** (250 mg, 1.04 mmol, 1.0 equiv) and S<sub>8</sub> (67 mg, 2.08 mmol, 2.0 equiv.) in 15 mL of THF was cooled to  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , and NaHMDS (2 M in THF, 0.23 mL, 1.14 mmol, 1.1 equiv) was added dropwise. The resulting orange-yellow solution was stirred for 15 min at  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , the cooling bath was

removed, and the solution was warmed to room temperature within 1.5 h. After evaporation of all volatiles, the crude product was purified by flash chromatography (SiO<sub>2</sub>, THF 100%), to yield **6** as a bright yellow crystalline solid (124 mg, 0.59 mmol, 57%). <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.57 (s, 1H, NCHN<sub>imidazole</sub>), 4.01 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.98 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.81 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 176.0 (s, C=S), 154.3 (s, C=O), 149.4 (s, NCHN<sub>imidazole</sub>), 142.2, 110.8, 37.2 (s, CH<sub>3</sub>), 35.2 (s, CH<sub>3</sub>), 34.0 (s, CH<sub>3</sub>). MS (EI): *m/z* 210 [M]<sup>+</sup>. Spectral data were consistent with literature values.

**Synthesis of Selenide 7.** A mixture of **4** (200 mg, 0.83 mmol, 1.0 equiv) and red selenium (131 mg, 1.66 mmol, 2.0 equiv) in 15 mL of THF was cooled to -80 °C, and NaHMDS (2 M in THF, 0.18 mL, 0.91 mmol, 1.1 equiv) was added dropwise. The resulting dark red suspension was stirred for 20 min at -80 °C, the cooling bath was removed, and the suspension was warmed to room temperature over a period of 1.5 h. All volatiles were removed in vacuo, and the residue was taken up in 15 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and filtered through a short pad of Celite. After the solid was washed with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL), the combined filtrates were evaporated to afford the desired product **7** as a white crystalline solid (135 mg, 0.52 mmol, 63%). <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.60 (s, 1H, NCHN<sub>imidazole</sub>), 4.12 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.02 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.96 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 177.4 (s, N<sub>2</sub>C=S), 153.8 (s, C=O), 149.6 (s, NCHN<sub>imidazole</sub>), 142.2, 111.5, 40.8 (s, CH<sub>3</sub>), 38.7 (s, CH<sub>3</sub>), 34.1 (s, CH<sub>3</sub>). MS (MALDI): *m/z* 258 [M]<sup>+</sup>. Anal. Calcd for C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>OSe: C, 37.37; H, 3.92; N, 21.79. Found: C, 37.39; H, 3.76; N, 21.75.

**Synthesis of Olefin 8.** To a suspension of **4** (120 mg, 0.5 mmol, 1.0 equiv) at -80 °C in 20 mL of THF was added NaHMDS (2 M in THF, 0.10 mL, 0.55 mmol, 1.1 equiv) dropwise. After 10 min at -80 °C the yellow suspension was warmed to room temperature within 45 min. The resulting yellow-white suspension was filtered through a short pad of Celite. The yellow solution was dried in vacuo, and the yellow crude product was washed with 15 mL of *n*-hexane and 10 mL of diethyl ether to give **8** as a colorless solid (154 mg, 0.43 mmol, 87%). Cis isomer: <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.31 (s, 1H, NCHN<sub>imidazole</sub>), 3.89 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.19 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.09 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 159.0 (C=O), 155.7 (s, NCHN<sub>imidazole</sub>), 141.3, 128.6, 108.6, 36.7 (s, CH<sub>3</sub>), 33.8 (s, CH<sub>3</sub>), 33.4 (s, CH<sub>3</sub>). Trans isomer: <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.31 (s, 1H, NCHN<sub>imidazole</sub>), 3.89 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.17 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.07 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 158.8 (C=O), 155.2 (s, NCHN<sub>imidazole</sub>), 141.1, 128.5, 108.1, 36.3 (s, CH<sub>3</sub>), 33.8 (s, CH<sub>3</sub>), 33.2 (s, CH<sub>3</sub>). MS (MALDI): *m/z* 356 [M]<sup>+</sup>. Anal. Calcd for C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub>·0.5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C, 49.69; H, 5.31; N, 28.09. Found: C, 49.40; H, 5.52; N, 28.23.

**Synthesis of Rhodium Complex 9.** A 100 mL Schlenk flask was charged with **4** (120 mg, 0.50 mmol, 1.0 equiv), KO<sup>t</sup>Bu (67 mg, 0.60 mmol, 1.2 equiv), and [Rh(COD)Cl]<sub>2</sub> (123 mg, 0.25 mmol, 0.5 equiv). The solid mixture was cooled to -80 °C. After 15 min at -80 °C, 20 mL of cold THF was added dropwise with vigorous stirring. The mixture was stirred for 30 min at -80 °C, the cooling bath was removed, and the suspension was warmed to room temperature and stirred overnight. The resulting dark brown solution was evaporated to dryness in vacuo, and the crude product was purified by flash chromatography on silica gel 60 with THF (100%) as the mobile phase. All volatiles were evaporated in vacuo to yield **9** as a yellow solid (140 mg, 0.33 mmol, 66%). <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.58 (s, 1H, NCHN), 5.09 (br s, 2H, CH<sub>2</sub>COD), 4.72 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.53 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.99 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.24 (br s, 2H, CH<sub>2</sub>COD), 2.42 (m, 4H, CH<sub>2</sub>COD), 1.96 (m, 4H, CH<sub>2</sub>COD). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 213.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 49.9 Hz, N<sub>2</sub>C), 154.0 (C=O), 149.3, 141.9, 112.5, 99.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 6.7 Hz, CH<sub>2</sub>COD), 99.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 6.7 Hz, CH<sub>2</sub>COD), 70.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 14.6 Hz, CH<sub>2</sub>COD), 70.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 14.4 Hz, CH<sub>2</sub>COD), 41.1 (s, CH<sub>3</sub>), 40.1 (s, CH<sub>3</sub>), 33.9 (s, CH<sub>3</sub>), 32.7 (d, <sup>1</sup>J = 5.4 Hz, CH<sub>2</sub>COD), 29.0 (d, <sup>1</sup>J = 5.0 Hz, CH<sub>2</sub>COD). MS (MALDI): *m/z* 424 [M]<sup>+</sup>. Anal. Calcd for C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>ClN<sub>4</sub>ORh: C, 45.25; H, 5.22; N, 13.19. Found: C, 44.99; H, 5.40; N, 13.15.

**Synthesis of Iridium Complex 10.** A 20 mL Schlenk flask was charged with **4** (100 mg, 0.42 mmol, 1.0 equiv), KO<sup>t</sup>Bu (56 mg, 0.5 mmol, 1.2 equiv), and [Ir(COD)Cl]<sub>2</sub> (0.141 mg, 0.21 mmol, 0.5

equiv). The solid mixture was cooled to -80 °C. After 15 min at -80 °C 15 mL of cold THF was added dropwise with vigorous stirring. The mixture was stirred for 30 min at -80 °C, the cooling bath was removed, and the suspension was warmed to room temperature and stirred overnight. The solvent was removed in vacuo, and the red crude product was purified by flash chromatography on silica gel 60 with THF (100%) as mobile phase. All volatiles were evaporated in vacuo to yield **10** as a bright red solid (153 mg, 0.30 mmol, 71%). <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.58 (s, 1H, NCHN<sub>imidazole</sub>), 4.71 (br s, 2H, CH<sub>2</sub>COD), 4.54 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.31 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.01 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.89 (br s, 2H, CH<sub>2</sub>COD), 2.27 (m, 8H, CH<sub>2</sub>COD). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 206.3 (s, N<sub>2</sub>C), 154.8 (C=O), 150.0, 142.0, 112.1, 86.4 (s, CH<sub>2</sub>COD), 86.2 (s, CH<sub>2</sub>COD), 54.1 (s, CH<sub>2</sub>COD), 53.8 (s, CH<sub>2</sub>COD), 40.6 (s, CH<sub>3</sub>), 39.5 (s, CH<sub>3</sub>), 33.9 (s, CH<sub>3</sub>), 33.3 (s, CH<sub>2</sub>COD), 33.2 (s, CH<sub>2</sub>COD), 29.5 (s, CH<sub>2</sub>COD), 29.3 (s, CH<sub>2</sub>COD). MS (MALDI): *m/z* 514 [M]<sup>+</sup>. No correct elemental analysis could be obtained, due to the instability of the compound on silica columns.

**Synthesis of Dicarboxylrhodium Complex 11.** CO was bubbled into a solution of **9** (55 mg, 0.13 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL) for a few minutes. During this procedure the solution turned from yellow to dark yellow. After 10 min of stirring, all volatiles were removed in vacuo. The residue was washed with 6 mL of *n*-hexane and **11** was obtained as a bright yellow solid (43 mg, 0.12 mmol, 89%). <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.71 (s, 1H, NCHN<sub>imidazole</sub>), 4.42 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.18 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.08 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 201.9 (d, NCN, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 33.1 Hz), 185.6 (d, CO, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 54.3 Hz), 182.0 (d, CO, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 75.0 Hz), 153.6 (s, C=O), 148.9 (s, NCHN<sub>imidazole</sub>), 142.7, 113.4, 41.9 (s, CH<sub>3</sub>), 40.6 (s, CH<sub>3</sub>), 34.0 (s, CH<sub>3</sub>). MS (MALDI): *m/z* 315 [M - 2CO]<sup>+</sup>. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ν 2086 (C=O), 2008 (C=O), 1706 cm<sup>-1</sup> (NCON). No correct elemental analysis could be obtained, due to slow decomposition of the compound.

**Synthesis of Dicarboxyliridium Complex 12.** CO was bubbled into a solution of **10** (82 mg, 0.16 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL) for a few minutes. During this procedure the red solution turned dark red. After 10 min of stirring, all volatiles were removed in vacuo. The residue was washed with 6 mL of *n*-hexane to give **12** as a dark red solid (58 mg, 0.125 mmol, 78%). <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.71 (s, 1H, NCHN), 4.38 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.12 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.06 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 196.4 (s, NCN), 180.0 (s, CO), 167.9 (s, CO), 154.7, 149.5, 143.2, 129.1, 42.0 (s, CH<sub>3</sub>), 40.7 (s, CH<sub>3</sub>), 34.3 (s, CH<sub>3</sub>). MS (MALDI): *m/z* 406 [M - 2CO]<sup>+</sup>. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ν 2074, 1992, 1714 cm<sup>-1</sup>. Slow decomposition of the compound prevented a correct elemental analysis.

**Synthesis of 13-(BF<sub>4</sub><sup>-</sup>)<sub>2</sub>.** To a stirred suspension of **8** (150 mg, 0.42 mmol, 1.0 equiv) in 10 mL of CH<sub>3</sub>CN was added trimethyloxonium tetrafluoroborate (155 mg, 1.05 mmol, 2.5 equiv). The resulting green-yellow solution was stirred for 2.5 h. After 2.5 h the resulting precipitated was filtered off, washed with 2 × 1 mL of CH<sub>3</sub>CN and 10 mL of diethyl ether, and subsequently dried in vacuo to give **87** mg (0.16 mmol, 37%) of the product as a colorless crystalline powder. <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 9.10 (s, 2H, NCHN), 4.01 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 3.85 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 3.26 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 3.08 (s, 6H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 155.3 (s, C=O), 143.6 (s, NCHN), 137.5, 129.7, 110.7, 35.4 (s, CH<sub>3</sub>), 35.3 (s, CH<sub>3</sub>), 34.2 (s, CH<sub>3</sub>), 33.7 (s, CH<sub>3</sub>). MS (MALDI): *m/z* 385 [M - 2BF<sub>4</sub><sup>-</sup> - H]<sup>+</sup>. Anal. Calcd for C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>B<sub>2</sub>F<sub>8</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub>·0.5H<sub>2</sub>O: C, 37.99; H, 4.78; N, 19.69. Found: C, 38.00; H, 4.96; N, 19.25.

**Synthesis of Bis[(COD)Rh] Complex 15.** A 100 mL Schlenk flask was charged with **13** (60.5 mg, 0.11 mmol, 1.0 equiv), KO<sup>t</sup>Bu (67 mg, 0.23 mmol, 2.1 equiv), and [Rh(COD)Cl]<sub>2</sub> (54 mg, 0.11 mmol, 1.0 equiv). The solid mixture was cooled to -80 °C. After 15 min at -80 °C, 8 mL of cold THF was added dropwise with vigorous stirring. The mixture was stirred for 10 min at -80 °C, the cooling bath was removed, and the suspension was warmed to room temperature and stirred overnight. The resulting yellow suspension was filtered off and washed with diethyl ether. All volatiles were evaporated in vacuo to yield **15** as a yellow-orange solid (71 mg, 0.08 mmol, 74%). <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 5.06 (br s, 4H, CH<sub>2</sub>COD), 4.27 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 4.10 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 3.35 (br s, 4H, CH<sub>2</sub>COD), 3.25 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.90 (s,

6H, CH<sub>3</sub>), 2.37 (m, 8H, CH<sub>2</sub> COD), 1.99 (m, 8H, CH<sub>2</sub> COD). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (Rh–C<sub>carbene</sub> not observed) 156.1 (C=O), 144.9, 130.5, 112.8, 100.4 (d, *J*<sub>RhC</sub> = 5.6 Hz, CH<sub>2</sub> COD), 100.4 (d, *J*<sub>RhC</sub> = 5.7 Hz, CH<sub>2</sub> COD), 68.8 (d, *J*<sub>RhC</sub> = 13.3 Hz, CH<sub>2</sub> COD), 68.5 (d, *J*<sub>RhC</sub> = 14.4 Hz, CH<sub>2</sub> COD), 40.3 (s, CH<sub>3</sub>), 37.5 (s, CH<sub>3</sub>), 35.0 (s, CH<sub>3</sub>), 34.2 (s, CH<sub>3</sub>), 33.1 (d, *J* = 8.6 Hz, CH<sub>2</sub> COD), 29.0 (br s, CH<sub>2</sub> COD). MS (MALDI): *m/z* 841 [M – Cl]<sup>+</sup>. Anal. Calcd for C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>ClN<sub>4</sub>ORh: C, 45.25; H, 5.22; N, 13.19. Found: C, 44.99; H, 5.40; N, 13.15.

**Synthesis of Bis(dicarbonylrhodium) Complex 16.** CO was bubbled into a solution of **15** (62 mg, 0.07 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (6 mL) for a few minutes. During this procedure the solution turned from yellow to orange. After 15 min of stirring, all volatiles were removed in vacuo. The residue was washed with 10 mL of *n*-hexane, and **16** was obtained as a bright orange solid. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ν 2086 (C=O), 2005 (C=O), 1677 cm<sup>-1</sup> (NCON). No correct elemental analysis could be obtained, due to slow decomposition of the compound.

**Synthesis of 17-(OTf)<sub>2</sub>.** A microwave tube was charged with **4** (100 mg, 0.41 mmol, 1.0 equiv), trimethylxonium tetrafluoroborate (250 mg, 1.69 mmol, 4.12 equiv), and methyl trifluoromethanesulfonate (1.8 mL, 18.5 mmol). The suspension was heated at 100 °C (10 bar) for 30 min under microwave irradiation. The resulting clear brown solution was suspended in 20 mL of diethyl ether, and the mixture was stirred for 2 h. After 2 h the resulting white precipitate was filtered off and washed with 2 mL of THF to give **17** as a white solid (159 mg, 0.32 mmol, 79%). <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 10.02 (s, 1H, NCHN), 9.79 (s, 1H, NCHN<sub>imidazole</sub>), 4.33 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 4.18 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.70 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 155.3 (s, C=O), 150.3 (s, NCHN), 144.3 (s, NCHN<sub>imidazole</sub>), 136.8, 120.7 (q, CF<sub>3</sub>), 115.4, 41.2 (s, CH<sub>3</sub>), 37.2 (s, CH<sub>3</sub>), 36.5 (s, CH<sub>3</sub>), 36.4 (s, CH<sub>3</sub>). MS (MALDI): *m/z* 210 [M + H<sub>2</sub>O – H]<sup>-</sup>. Anal. Calcd for C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>F<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>7</sub>S<sub>2</sub>: C, 26.83; H, 2.87; N, 11.38. Found: C, 26.42; H, 2.90; N, 10.85.

**Synthesis of Selenide 19.** A mixture of **17** (50 mg, 0.10 mmol, 1.0 equiv) and red selenium (20 mg, 0.25 mmol, 2.5 equiv) in 15 mL of THF was cooled to –80 °C, and NaHMDS (2 M in THF, 39 μL, 0.21 mmol, 2.1 equiv) was added dropwise. The resulting dark suspension was stirred for 30 min at –80 °C, the cooling bath was removed, and the suspension was warmed to room temperature over a period of 2 h. All volatiles were removed in vacuo, and the residue was taken up in 10 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and filtered through a short pad of Celite. The filtrate was evaporated to afford the desired product **19** as a white crystalline solid (22 mg, 0.06 mmol, 62%). <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 4.35 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.19 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.08 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.95 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 184.3 (s, N<sub>2</sub>C=Se), 179.6 (s, C=Se), 164.0 (s, C=O), 122.9, 120.4, 44.6 (s, CH<sub>3</sub>), 39.7 (s, CH<sub>3</sub>), 38.4 (s, CH<sub>3</sub>), 36.3 (s, CH<sub>3</sub>). MS (EI): *m/z* 351 [M]<sup>+</sup>, correct isotopic pattern.

**Crystal Structure Determinations.** Crystals of compounds **9** and **13**[BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> suitable for X-ray study were selected by means of a polarization microscope and investigated with an Oxford Diffraction Xcalibur (EOS) diffractometer, using graphite-monochromated Mo Kα radiation (λ = 0.710 73 Å). Unit cell parameters were determined by least-squares refinements on the positions of 20 431 and 4046 reflections, respectively. Space group type No. 14 was uniquely determined for both compounds. Crystals of **13**[BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> suffer from twinning by reticular pseudomerohedry with a small twin obliquity that was treated like a case of reticular merohedry with the twin law 1,0,0, 0,–1,0, 1/3,0,–1 (expressed as the matrix that transforms the *hkl* indices of one component into the other), assuming additivity of the intensities of the reflections of the twin components. The fractional contributions of the twin components for the crystal under investigation were 0.3973(6) and 0.6027(6). Corrections for Lorentz and polarization effects and, in the case of the rhodium compound **9** with respect to the nonisometric shape of the crystals, multiscan absorption corrections were applied (*T*<sub>min</sub> = 0.326, *T*<sub>max</sub> = 0.456). The structures were solved by direct methods<sup>18</sup> and subsequent Δ*F* syntheses. Approximate positions of the hydrogen atoms were found in different stages of converging refinements ((maximum shift/su = 0.001 and 0.001, respectively)) by full-matrix least-squares calculations on *F*<sup>2</sup>.<sup>19</sup> In the case of **13**[BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> disorder of the BF<sub>4</sub><sup>-</sup> ions and of one

methyl group had to be taken into account. Anisotropic displacement parameters were refined for all atoms heavier than hydrogen. With idealized bond lengths and angles assumed for all the CH, CH<sub>2</sub>, and CH<sub>3</sub> groups, the riding model was applied to the corresponding H atoms and their isotropic displacement parameters were constrained to 120%, 120%, and 150% of the equivalent isotropic displacement parameters of the parent carbon atoms, respectively. In addition, the H atoms of the CH<sub>3</sub> groups were allowed to rotate around the neighboring C–C bonds. Selected crystal and refinement parameters are compiled in Table S1 (Supporting Information). CCDC-889182 (**9**) and CCDC-889183 (**13**[BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>) contain supplementary crystallographic data (excluding structure factors) for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data\_request/cif.

## ■ ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

A table and CIF files giving crystallographic data for compounds **9** and **13**[BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

## ■ AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*E-mail: christian.ganter@uni-duesseldorf.de.

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ■ ACKNOWLEDGMENTS

We thank Maximilian Klopotoski for valuable assistance with the experimental work.

## ■ REFERENCES

- (1) For leading reviews see, for example: (a) Benhamou, L.; Chardon, E.; Lavigne, G.; Bellemin-Laponnaz, S.; César, V. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2705. (b) Dröge, T.; Glorius, F. *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7094. (c) Melaimi, M.; Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8992. (d) Hahn, F. E.; Jahnke, M. C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122. (e) Martin, D.; Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 389. (f) Siemeling, U. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *22*, 3523.
- (2) For selected examples see: (a) Moerdyk, J. P.; Bielawski, C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6116. (b) Moerdyk, J. P.; Bielawski, C. W. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 275. (c) Wiggins, K. M.; Moerdyk, J. P.; Bielawski, C. W. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2986. (d) Hudnall, T. W.; Tennyson, A. G.; Bielawski, C. W. *Organometallics* **2010**, *29*, 4569. (e) Hudnall, T. W.; Bielawski, C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16039. (f) Hudnall, T. W.; Moerdyk, J. P.; Bielawski, C. W. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4288. (g) César, V.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 361. (h) Vujkovic, N.; César, V.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13151. (i) Braun, M.; Reiß, G. J.; Ganter, C. *Organometallics* **2010**, *29*, 4418. (j) Braun, M.; Frank, W.; Ganter, C. *Organometallics* **2012**, *31*, 1927.
- (3) For selected examples see: (a) Blake, G. A.; Moerdyk, J. P.; Bielawski, C. W. *Organometallics* **2012**, *31*, 3373. (b) Mushinski, R. M.; Squires, B. M.; Sincerbox, K. A.; Hudnall, T. W. *Organometallics* **2012**, *31*, 4862. (c) Benhamou, L.; Vujkovic, N.; César, V.; Gornitzka, H.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Organometallics* **2010**, *29*, 2616. (d) Benhamou, L.; César, V.; Gornitzka, H.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Chem. Commun.* **2009**, 4720. (e) Makhlofi, A.; Frank, W.; Ganter, C. *Organometallics* **2012**, *31*, 2001. (f) Hobbs, M. G.; Forster, T. D.; Borau-Garcia, J.; Knapp, C. J.; Tuononen, H. M.; Roesler, R. *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1295.
- (4) (a) Clarke, M. J.; Taube, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1397. (b) Krentzien, H. J.; Clarke, M. J.; Taube, H. *Bioinorg. Chem.* **1975**, *4*, 143.
- (5) Beck, W.; Kottmair, N. *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 970.
- (6) (a) Schütz, J.; Herrmann, W. A. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2995. (b) Herrmann, W. A.; Schütz, J.; Frey, G. D.; Herdtweck, E.

*Organometallics* **2006**, *25*, 2437. (c) Zinner, S. C.; Rentzsch, C. F.; Herdtweck, E.; Herrmann, W. A.; Kühn, F. E. *Dalton Trans.* **2009**, 7055.

(7) (a) Kascatan-Nebioglu, A.; Panzner, M. J.; Garrison, J. C.; Tessier, C. A.; Youngs, W. J. *Organometallics* **2004**, *23*, 1928. (b) Luo, F.-T.; Lo, H.-K. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 1262. (c) Hu, J. J.; Bai, S.-Q.; Yeh, H. H.; Young, D. J.; Chi, Y.; Hor, T. S. A. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 4402.

(8) Walentowski, R.; Wanzlick, H.-W. *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 3000.

(9) Biltz, H.; Rakett, H. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1928**, *61*, 1409.

(10) See the Supporting Information for details.

(11) Wolf, S.; Plenio, H. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1487.

(12) Kelly, R. A., III; Clavier, H.; Giudice, S.; Scott, N. M.; Stevens, E. D.; Bordner, J.; Samardjiev, I.; Hoff, C. D.; Cavallo, L.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2008**, *27*, 202.

(13) Crystals of  $13[\text{BF}_4]_2$  suffer from twinning by reticular pseudomerohedry: twin plane (100), quasi-normal direction [601], twin index  $n = 3$ , twin obliquity  $\omega = 0.14^\circ$  (Donnay, J. D. H.; Donnay, G. In *International Tables for X-Ray Crystallography*; Kynoch Press: Birmingham, U.K., 1959; Vol. III, section 3.1.9).

(14) For a conformationally related NHC dimer see: Hitchcock, P. B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 1314.

(15) (a) Prades, A.; Peris, E.; Alcarazo, M. *Organometallics* **2012**, *31*, 4623. (b) Zanardi, A.; Corberán, R.; Mata, J. A.; Peris, E. *Organometallics* **2008**, *27*, 3570. (c) Mas-Marzá, E.; Mata, J. A.; Peris, E. *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3803. (d) Viciano, M.; Mas-Marzá, E.; Poyatos, M.; Sanaú, M.; Crabtree, R. H.; Peris, E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 444. (e) Tennyson, A. G.; Ono, R. J.; Hudnall, T. W.; Khramov, D. M.; Er, J. A. V.; Kamplain, J. W.; Lynch, V. M.; Sessler, J. L.; Bielawski, C. W. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 304. (f) Er, J. A. V.; Tennyson, A. G.; Kamplain, J. W.; Lynch, V. M.; Bielawski, C. W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1729.

(16) (a) Schmidtendorf, M.; Pape, T.; Hahn, F. E. *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2238. (b) Radloff, C.; Hahn, F. E.; Pape, T.; Fröhlich, R. *Dalton Trans.* **2009**, 7215. (c) Hahn, F. E.; Radloff, C.; Pape, T.; Hepp, A. *Organometallics* **2008**, *27*, 6408.

(17) (a) Neilson, B. M.; Tennyson, A. G.; Bielawski, C. W. *J. Phys. Org. Chem.* **2012**, *25*, 531. (b) Guerret, O.; Solé, S.; Gornitzka, H.; Teichert, M.; Trinquier, G.; Bertrand, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6668. (c) Guerret, O.; Solé, S.; Gornitzka, H.; Trinquier, G.; Bertrand, G. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 112.

(18) Sheldrick, G. M. *SHELXS86: Program for the Solution of Crystal Structures*; University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1985.

(19) Sheldrick, G. M. *SHELXL97: Program for the Refinement of Crystal Structures*; University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.



### 3.4 Veröffentlichung IV

*Synthesis and reactivity of (Benz)imidazol-2-ylidenes with exocyclic  
N-acyl or N-sulfonyl groups*

*Markus Jonek, Abdelaziz Makhoulfi, Philipp Rech, Walter Frank, Christian Ganter*

*J. Organomet. Chem.* **2013**, (zur Publikation angenommen).

**Impact Factor:** 2.00 (2012)

**Eigener Anteil an der Veröffentlichung:** 20%

**2. Autor**

**DOI:** 10.1016/j.jorganchem.2013.10.058



Contents lists available at ScienceDirect

## Journal of Organometallic Chemistry

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jorganchem](http://www.elsevier.com/locate/jorganchem)Synthesis and reactivity of (benz)imidazol-2-ylidenes with exocyclic *N*-acyl or *N*-sulfonyl groups

Q2 Markus Jonek, Abdelaziz Makhloufi, Philipp Rech, Walter Frank, Christian Ganter\*

Institut für Anorganische und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Universitätsstrasse 1, D-40225 Düsseldorf, Germany

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 13 September 2013

Received in revised form

30 October 2013

Accepted 31 October 2013

## Keywords:

*N*-Heterocyclic carbenes

Sulfonamides

Rhodium complexes

Iridium complexes

Nickel complexes

## ABSTRACT

Imidazolium and benzimidazolium salts featuring exocyclic *N*-acyl or *N*-sulfonyl groups were prepared and converted in situ to the corresponding *N*-heterocyclic carbenes by deprotonation. The NHCs were further converted to group six adducts (sulfur and selenium) and metal complexes with Rh(I), Ir(I), Cu(I), Ni(II) and Fe(II). The *N*-acyl derivatives were found to be much more sensitive toward hydrolytic degradation than the *N*-sulfonyl compounds. IR spectroscopic analysis of NHC-carbonyl complexes revealed the *N*-acyl NHCs to be slightly better donors (TEP 2054–2055 cm<sup>-1</sup>) compared to the *N*-sulfonyl based ligands (TEP: 2056–2061 cm<sup>-1</sup>). Both classes are comparable to cyclic mono- and diamido carbenes regarding their donor properties.

© 2013 Published by Elsevier B.V.

## 1. Introduction

*N*-Heterocyclic carbenes (NHCs) continue to be a class of fascinating compounds. Since Arduengos [1] pivotal report of the first archetypical example in 1991, a plethora of derivatives have been reported [2]. Apart from being increasingly applied in organo [3]- as well as transition metal catalysis [4], considerable research effort is directed toward a better understanding of the electronic properties of these compounds. In recent years, investigations into electron poor NHCs revealed that these systems may feature a decent  $\pi$ -acceptor character when coordinated to transition metal atoms. Furthermore, it became evident, that a small singlet-triplet (S-T) gap leads to some electrophilic character of those carbenes in addition to their well established nature as good nucleophiles/Lewis bases. Incorporation of the carbene-stabilizing nitrogen atoms into amide functions turned out to be one suitable approach to design electron poor NHCs and a couple of cyclic mono [5] and diamido [6] NHCs have been reported.

In extension of our previous work, we intended to investigate amido NHCs that feature an acyl group attached to at least one imidazole nitrogen atom and to compare these exocyclic amido carbenes with the related cyclic amido NHCs mentioned above. There are only a few previous literature reports concerning NHCs with exocyclic acyl groups. Crabtree

and coworkers used the *N*-benzoyl function as a protecting group that enabled protic NHC species to be obtained after deprotection [7]. This already points to a potential pitfall of these exocyclic amido species, i.e. their potential susceptibility towards nucleophilic cleavage. Indeed, this property has already been exploited for the preparation of 2-substituted imidazoles [8]. On the other hand, Batey et al. presented an air- and moisture-stable Pd complex of a carbamoyl-substituted NHC [9]. The enhanced stability of this system can be attributed to the presence of the additional N atom of the pyrrolidine moiety leading to a barely electrophilic urea function. Interestingly, Au(I) complexes with an *N*-benzoyl NHC ligand have been reported as early as 1993 [10]. However, no systematic study of the electronic properties of *N*-acyl NHCs has been reported to date. In contrast to carboxamides, sulfonamides are known to be much more robust entities which also exert a strong electron withdrawing effect. Therefore, we wish to report our first results concerning the syntheses and properties of NHCs featuring exocyclic acyl and sulfonyl groups, respectively, derived from ferrocene carboxylic and sulfonic acid chloride. The ferrocenyl residue was chosen as it provides considerable steric demand. Ferrocenylated NHCs were first investigated by Bildstein [11] and coworkers and have since then attracted attention [12] as chiral ligands for catalysis [13] and as redox-switchable systems [14]. Furthermore, an NHC comprising a ferrocenophane backbone was found to display a unique reactivity [15].

\* Corresponding author. Tel.: +49 211 8112288.

E-mail address: [christian.ganter@uni-duesseldorf.de](mailto:christian.ganter@uni-duesseldorf.de) (C. Ganter).

## 2. Results and discussion

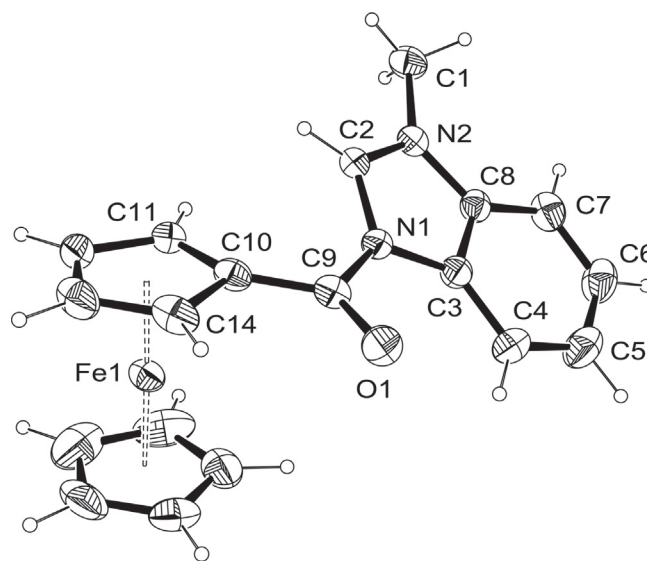
### 2.1. Synthesis of carboxamide and sulfonamide based NHC precursors

The carboxamide based NHC precursors **3a** and **3b** were synthesized starting from easily available ferrocenylcarboxylic acid chloride **1** [16]. The imidazolium salt **3a** simply precipitated as a red solid in 92% yield upon treatment of the acid chloride with *N*-methylimidazole in diethyl ether. The benzimidazolium salt **3b** was synthesized in two steps: first, the acid chloride reacted with benzimidazole in the presence of triethylamine to afford the literature-known neutral amide **2** [17], which was subsequently converted to the benzimidazolium derivative **3b** by alkylation with methyl trifluoromethanesulfonate (Scheme 1).

The related sulfonamides **6a** and **6b** were straightforwardly prepared starting from ferrocenesulfonylchloride **4** by treatment with imidazole and benzimidazole, respectively, and subsequent methylation of the neutral sulfonamides **5** with methyl triflate (Scheme 1). The synthesis of **5b** has been reported earlier by Yang [18]. The reaction of sulfonylchloride **4** and methylimidazole to provide the cationic species **6a** in one step was not successful in this case. However, treatment of MeSO<sub>2</sub>Cl and *p*-TosCl with methylimidazole in ether cleanly afforded the related imidazolium salts **6c** and **6d** [19] which precipitated from solution.

All precursors **3a,b** and **6a–d** were completely characterized by <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR spectroscopy, mass spectrometry and elemental analysis. The MALDI-TOF mass spectra are dominated by a base peak (100%) centered at *m/z* 295 (345) for the cationic moiety in **3a** (**3b**) and at *m/z* 331 (381, 161) for the corresponding cations in **6a** (**6b**, **6c**).

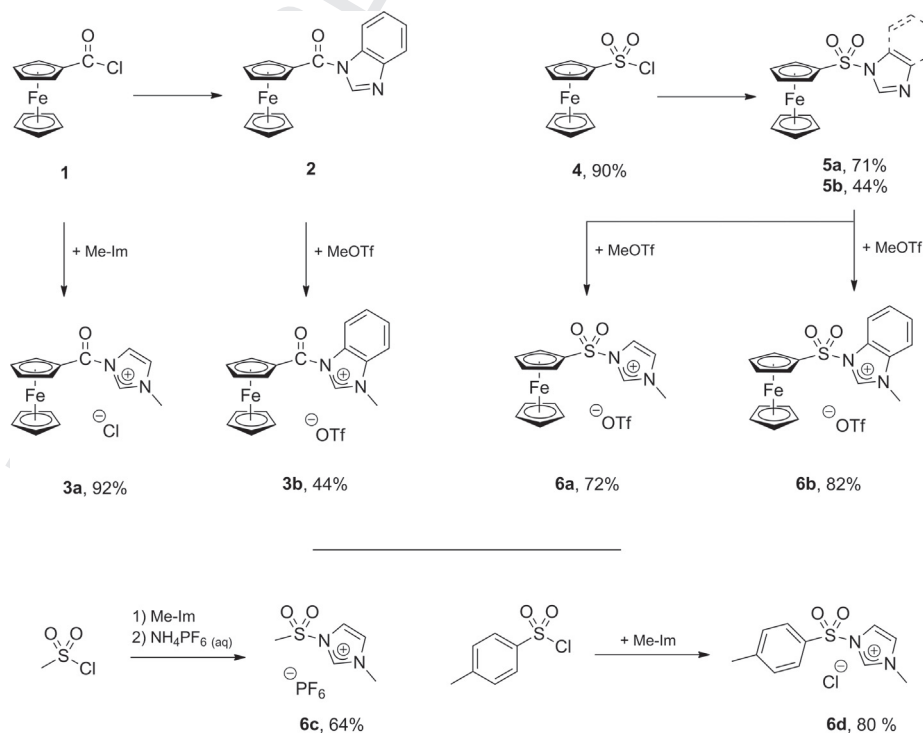
The <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR spectra show no significant differences to those of other imidazolium or benzimidazolium salts. The resonances for the amidinium proton (NCHN) were detected between 8.93 ppm and 9.74 ppm. The corresponding amidinium carbon atom gave a resonance between 137.6 ppm and 143.1 ppm. Furthermore, the free



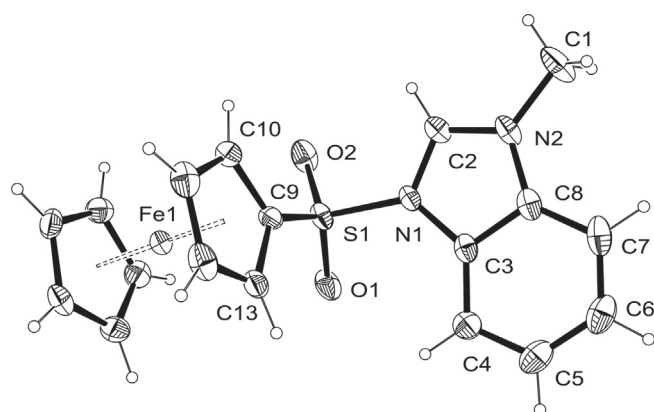
**Fig. 1.** Molecular structure of the cation **3b** in the solid state. Thermal ellipsoids are drawn at the 30% probability level. The OTf<sup>-</sup> anion has been omitted for clarity. Selected interatomic distances [Å] and bond angles [deg]: O1–C9 1.216(6), N1–C2 1.349(6), N1–C3 1.403(6), N1–C9 1.447(6), N2–C2 1.322(6), N2–C8 1.385(6), N2–C1 1.463(6), C9–C10 1.439(7); C10–C9–N1 117.0(4), N2–C2–N1 109.9(4).

rotation in solution of the ferrocenyl precursors **3a,b** and **6a,b** led to effective C<sub>5</sub>-symmetry as only two resonances in the <sup>1</sup>H NMR spectra and three resonances in the <sup>13</sup>C NMR spectra were recorded for the substituted cyclopentadienyl rings.

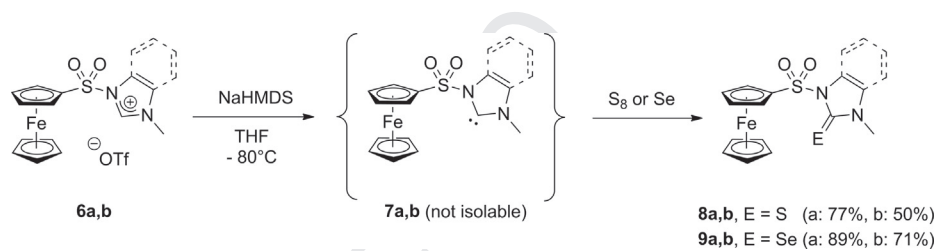
Suitable crystals for X-ray diffraction studies could be obtained for the salts **3b** and **6b** by diffusion of hexane into dichloromethane solutions. The molecular structures are depicted in Figs. 1 and 2 together with selected geometrical parameters. The benzimidazole fragment and the ferrocene unit are linked via a trigonal planar carboxy group in the amide **3b** and a



**Scheme 1.** Synthesis of the precursors **3a,b** and **6a–d** (a = imidazole, b = benzimidazole).



**Fig. 2.** Molecular structure of the cation **6b** in the solid state. Thermal ellipsoids are drawn at the 30% probability level. Only one of two independent molecules in the asymmetric unit is shown. The OTf<sup>-</sup> anions have been omitted for clarity. Selected interatomic distances [Å] and bond angles [°]: S1–O2 1.408(4), S1–O1 1.413(4), S1–C9 1.702(5), S1–N1 1.729(4), N1–C2 1.344(7), N1–C3 1.406(7), N2–C2 1.309(7), N2–C8 1.390(7), N2–C1 1.466(7), C3–C4 1.384(8), C3–C8 1.392(7), C4–C5 1.382(9), C5–C6 1.373(10), C6–C7 1.376(10), O2–S1–O1 122.4(3), C9–S1–N1 103.3(2), C2–N1–C3 108.4(4), C2–N1–S1 122.7(4), C3–N1–S1 129.0(4), C2–N2–C8 108.7(4), N2–C2–N1 110.3(5).



**Scheme 2.** Preparation and reactivity of NHC **7a,b** (a = imidazole, b = benzimidazole).

tetrahedral sulfonyl group in compound **6b**. The quality of the structure determination of compound **3b** is limited due to a disorder of the triflate anion. The carboxamide fragment (N1, C9, C10, O1) is neither coplanar with the substituted Cp ring of the ferrocene nor with the imidazole ring, but forms torsion angles to those of 14.1(3)° and 26.8(3)°, respectively.

To the best of our knowledge, **6b** is the first sulfonamidinium compound to be structurally characterized. Compared to a structurally related neutral benzimidazole derivative of type **5b** [20], the S–N bond in cationic **6b** is significantly elongated. While the N–C2 bonds differ only by 3.5 pm in the amidinium fragment of **6b**, they can be classified as single (129.1 pm) and double bonds (141.1 pm) in the neutral precursor, respectively.

A significant difference between the carboxamide and sulfonamide salts was observed regarding their stability. The carboxamides **3** turned out to be much more susceptible towards nucleophilic attack – in accord with their use as protecting or reactive groups as reported by Crabtree [7] and Hlasta [8]. Especially in solution the amide function is quickly hydrolyzed by traces of moisture. In contrast, the sulfonamide precursors **6** show only slight air and moisture sensitivity and are much more robust in the solid state as well as in solution. Due to their better stability, the sulfonamide precursors were the preferred substrates for subsequent experiments.

## 2.2. Deprotonation of sulfonamide based NHC precursors

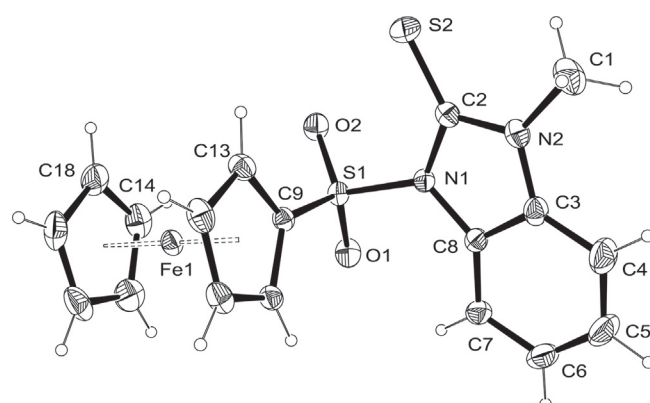
Initial attempts to convert the cationic precursors into carbenes were carried out with the ferrocenyl sulfonamides **6a** and **6b**. Deprotonation with sodium hexamethyldisilazide (NaHMDS) in THF

at –80 °C afforded the anticipated NHCs **7a** and **7b** in situ that unfortunately eluded isolation. However, trapping of the in situ generated NHCs at low temperature with elemental sulfur or selenium provided thioureas **8a,b** or selenides **9a,b** in moderate to good yields (Scheme 2).

As pointed out above for the precursors **6a,b** the new carbene derivatives **8** and **9** also show effective C<sub>s</sub>-symmetry in solution according to their NMR spectra. The absence of an NCHN proton signal in the <sup>1</sup>H NMR spectra indicates the successful deprotonation. Additionally, the imidazole based compounds **8a** and **9a** show two doublets for the backbone protons in the <sup>1</sup>H NMR spectra. The <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR spectra as well as the mass spectra and the elemental analysis also confirm the successful synthesis of derivatives **8–9**. Crystals of the thiourea compound **8b** were investigated by X-ray diffraction. The molecular structure is shown in Fig. 3. The overall conformation of the molecule is close to that of its cationic precursor **6b**. However, some noteworthy metric differences are evident: as expected, the C–N-bonds involving C2 are significantly elongated (by ca. 4 and 6 pm) compared to the related bonds in the amidinium fragment of precursor **6b** whereas the other bonds within the heterocycle remain basically unchanged. In the same vein, the S1–N1 distance becomes shorter, the S1–C9 bond longer when the imidazolium cation **6b** is converted to the thiourea **8b**. Obviously, the nitrogen atom N1 in the neutral urea fragment en-

ables a stronger S–N bond than in the case of **6b**, where the lone pair at N1 is involved in the mesomeric stabilization of the amidinium moiety. Finally, the N1–C2–N2 angle decreases by about 5° from **6b** to **8b** as is typically observed.

After the successful trapping of the new NHCs **7** as heterourea derivatives we next focused our attention towards the syntheses of NHC-metal complexes.



**Fig. 3.** Molecular structure of the thiourea **8b** in the solid state. Thermal ellipsoids are drawn at the 30% probability level. Selected interatomic distances [Å] and bond angles [°]: S1–O2 1.416(2), S1–O1 1.416(2), S1–N1 1.701(2), S1–C9 1.727(3), S2–C2 1.642(3), N1–C2 1.414(4), N1–C8 1.416(4), N2–C2 1.350(4), N2–C3 1.390(5), N2–C1 1.461(5), C3–C8 1.378(5), C3–C4 1.392(5), C4–C5 1.372(6), C5–C6 1.369(6), C6–C7 1.395(5), C7–C8 1.391(4); O2–S1–O1 119.77(15), N1–S1–C9 101.66(13), C2–N1–C8 109.4(2), C2–N2–C3 111.7(3), N2–C2–N1 105.0(3), C8–C3–N2 107.8(3), C3–C8–N1 106.0(3).

### 2.3. Synthesis of nickel, copper and iron complexes

Deprotonation of the precursor **6a** with KOtBu in THF in the presence of copper(I) iodide at  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  cleanly afforded the bis-NHC complex  $[(\mathbf{7a})_2\text{Cu}]\text{I}$  (**11**) in 75% yield (Scheme 3). The  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$ -NMR spectra feature only one signal set for both NHC ligands which would also be in accord with the neutral mono carbene complex (NHC–Cu–I). However, the mass spectrum and the elemental analysis confirm the nature of the complex as a symmetric cationic bis-carbene species with iodide as counterion.

When the cationic precursor **6a**, nickelocene and sodium iodide were refluxed in THF, the nickel half sandwich complex **10** was obtained as a red solid after chromatographic workup (Scheme 3). In this case, one cyclopentadienyl ring of the nickelocene acts as base for precursor deprotonation. The appearance of four signals for the substituted Cp ring of the ferrocene in the  $^1\text{H}$  NMR spectrum indicates a  $C_1$ -symmetric structure of complex **10** in solution. Its molecular structure in the solid state was determined by X-ray diffraction analysis (Fig. 4). The Ni–C2 distance of 188.4(3) pm is typical for a CpNi(NHC)I half-sandwich complex, as are the Ni–I and the C2–N distances [21].

In contrast to the sulfonamide precursors **6a,b** the deprotonation of the carboxamide derivatives **3a,b** turned out to be much more challenging. Thus, all attempts using bases like acetate ( $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ), oxide ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) or butoxide (KOtBu) were unsuccessful, leading to complex product mixtures. In our hands, NaHMDS at low temperature turned out to be the only appropriate base. Accordingly, treatment of imidazolium salt **3a** with NaHMDS in THF at  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  led to deprotonation and generated the corresponding carbene **12a** in situ. While all attempts to isolate the free NHC **12a** met with failure, it reacted with a toluene solution of  $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}$  providing the half sandwich iron complex **13** in 73% yield, which precipitated from solution in analytically pure form (Scheme 4).

According to the NMR spectra, complex **13** features effective  $C_s$  symmetry in solution. Three CO stretching vibrations were observed in the IR spectrum, one for the amide CO ( $1715\text{ cm}^{-1}$ ) and the two bands for the symmetric and antisymmetric modes of the metal bonded CO ligands ( $2004, 2051\text{ cm}^{-1}$ ). The latter values are in the range usually observed for other complexes of the type  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{NHC})]^+$  [22].

Having established the ability of the carbenes **7** and **12** to engage in metal binding we next proceeded to the synthesis of Rh complexes in order to get an estimate of the donor properties of the new NHC ligands.

### 2.4. Synthesis of rhodium and iridium complexes

Deprotonation of the precursors **3** (using NaHMDS) and **6** (using KOtBu) in the presence of  $[\text{M}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  ( $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$ ) afforded the desired complexes of the type  $[\text{M}(\text{cod})(\text{NHC})\text{Cl}]$  (**14**, **16**, **17**) in reasonable to good yield as orange (**14**) or yellow (**16,17**) solids after chromatographic workup (Scheme 5).

All compounds were completely characterized by analytical and spectroscopic techniques. For all rhodium complexes doublet

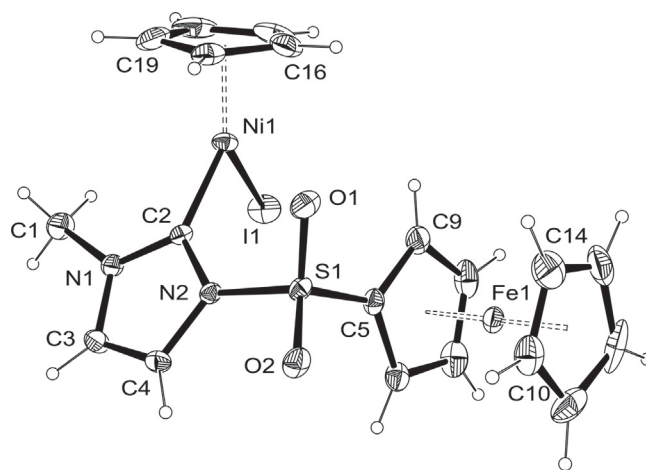
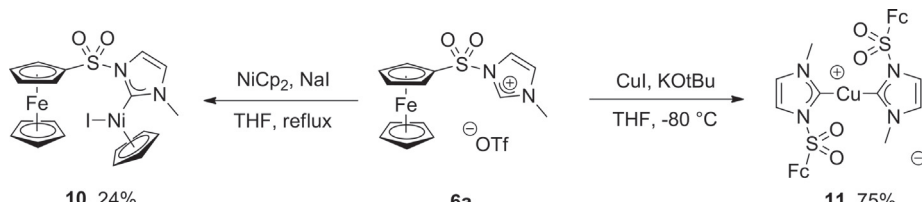


Fig. 4. Molecular structure of the nickel complex **10** in the solid state. Thermal ellipsoids are drawn at the 30% probability level. Selected interatomic distances [Å] and bond angles  $^{\circ}$ : I1–Ni1 2.5106(6), Ni1–C2 1.884(3), S1–O1 1.418(3), S1–O2 1.419(3), S1–N2 1.705(3), S1–C5 1.719(4), N1–C2 1.338(4), N1–C3 1.385(4), N1–C1 1.455(4), C2–N2 1.374(4), C3–C4 1.331(5), C4–N2 1.395(4); C2–Ni1–I1 93.97(9), O1–S1–O2 120.30(17), N2–S1–C5 104.18(15), N1–C2–N2 103.0(3).

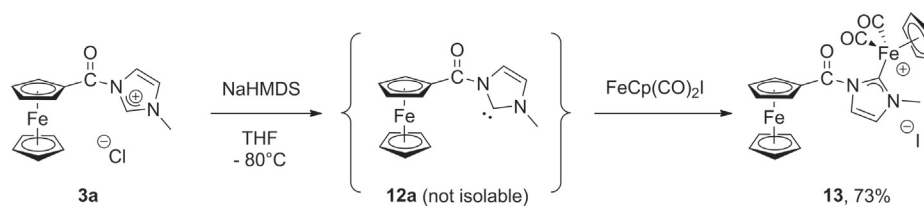
resonances were observed for the metal bonded C atoms in the  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR spectra as a result of a  $^1J_{\text{Rh}-\text{C}}$  coupling. Crystals of complex **14b** were obtained from dichloromethane/hexane and examined by X-ray diffraction (Fig. 5). The structure displays the typical features of a square planar Rh complex with the plane of the NHC ligand in an almost perpendicular arrangement to the coordination plane around the Rh atom. The Rh–C(NHC) bond of 2.006(3) Å in **14b** is quite short and compares well to other (cod)CIRhNHC complexes containing electron poor imidazole-2-ylidenes with, for example, 4,5-dicyano (2.006(6) Å), 4-nitro (2.005(3) Å) and 4,5-dichloro substitution (2.021(2) Å) [23], or a 6-membered cyclic diamidocarbene (A, Scheme 6) (2.011(2) Å) [24]. Crabtree reported a Ir–C bond of 1.999 Å for a related *N*-benzoyl complex [7]. As is usually observed, the Rh–C bonds to the cod ligand are short for the C atoms trans to the chlorine and significantly longer (ca. 10 pm) for the bonds trans to the carbene ligand.

Crystals of the rhodium complex **16a** were of poor quality and the structure solution proved only the molecular connectivity but prevented a meaningful discussion of the geometrical parameters.

Finally, dichloromethane solutions of the cod complexes were exposed to a slow stream of carbon monoxide for several minutes, resulting in a complete COD  $\rightarrow$  CO exchange leading to the corresponding dicarbonyl derivatives **15**, **18** and **19** in quantitative yield (Scheme 5). The IR spectra of all dicarbonyl complexes featured the symmetrical and the antisymmetrical CO stretching vibrations from which the Tolman Electronic Parameter (TEP) was calculated according to a well established correlation [25] (Table 1). TEP values are commonly used to evaluate and compare different NHC ligands regarding their donor properties. However, a potentially more useful scale based on  $^{31}\text{P}$  NMR data of the carbene-phosphinidene adducts has been recently established by Bertrand and coworkers,



Scheme 3. Preparation of nickel and copper complexes **10** and **11** (Fc = ferrocenyl).



Scheme 4. Synthesis of the iron complex 14.

that allows the  $\sigma$ - and  $\pi$ -contributions to the metal-NHC bond to be deconvoluted [26].

Some trends become evident from the TEP data in Table 1: Both, sulfonamide as well as carboxamide substituted NHCs feature higher TEP values than carbenes without amido functionality (e.g. **A** [27] and **B** [28] in Scheme 6). For the ferrocene containing NHCs the sulfonamides show a slightly higher TEP than the corresponding carboxamides, reflecting the stronger electron withdrawing character of the sulfonyl group. Interestingly, the presence of either an imidazole or benzimidazole core has no detectable effect on the TEP. The ferrocenyl sulfonamide NHCs consistently provide the same TEP irrespective of the metal (Rh or Ir). The highest TEP is observed for the methyl sulfonamide in complex **18c**. Conclusively, regarding their ligand properties, the sulfonamide NHCs reported in this work are comparable to the cyclic six-membered diamido-NHC **C** [29] and the five-membered monoamido-NHC **D** [30] (Scheme 6), while the oxalic amide derived five-membered NHC **E** [6f] is characterized by an even higher TEP.

### 3. Conclusion

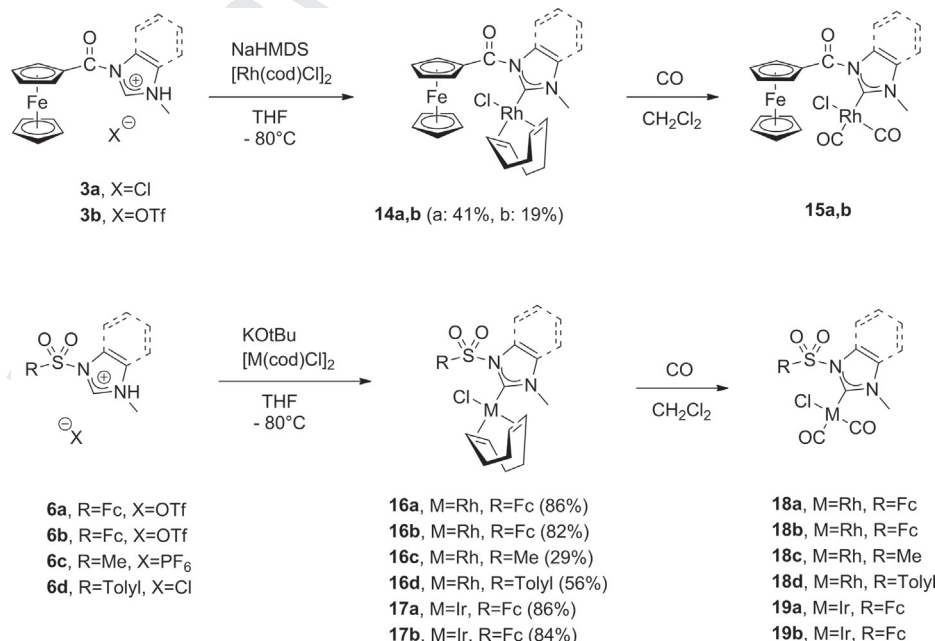
Imidazolium salts with *N*-acyl and sulfonyl groups have been prepared and were converted to the corresponding NHCs by deprotonation. The carbenes were shown to react with group 6 elements and formed metal complexes with iron, nickel, copper, rhodium and iridium. According to IR data obtained for their metal carbonyl complexes, the ligand properties of the new NHCs are intermediate between those lacking any heterosubstitution and cyclic mono- and diamido carbenes, respectively.

## 4. Experimental section

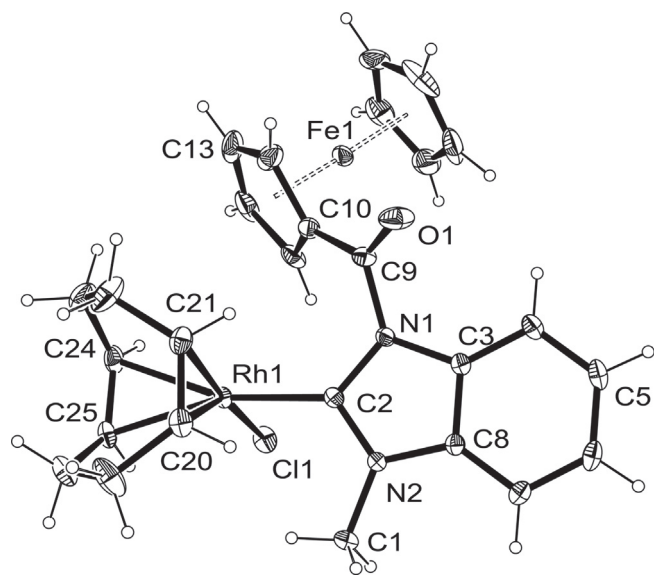
### 4.1. General

All reactions were performed with standard Schlenk techniques in an oxygen free and dry nitrogen atmosphere. Solvents were dried and distilled under nitrogen by using standard procedures. Diethyl ether and THF were distilled over sodium/benzophenone, dichloromethane over  $\text{CaH}_2$  and *n*-hexane over sodium. NMR spectra were recorded on a Bruker Avance DRX 200 and a Bruker Avance DRX 500 spectrometer.  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectra are referenced to the residual solvent signal. Mass spectra were recorded on a Thermo Finnigan Trace DSQ 7000 (EI), Bruker Ultraflex I TOF (MALDI) and a Bruker Daltonics UHR-QTOF maxis 4G (HR-ESI). Elemental analyses were recorded on a Perkin CHN 2400 series II or an Elementar vario Micro cube. X-ray crystal structure data were collected on a Bruker Apex Duo at 297 K. IR spectra were obtained with a Shimadzu IR Affinity-1 spectrometer. Reagents such as potassium tert-butoxide and NaHMDS (2 M in THF) were purchased from Acros Organics and Sigma Aldrich and used as received.  $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$  and  $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$  were synthesized according to a literature procedure [31].

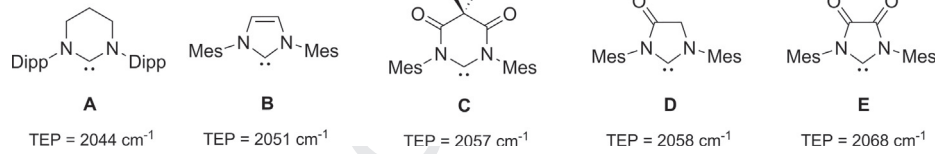
The ferrocene carboxylic acid was synthesized from ferrocene as reported in the literature [32,33]. Conversion of the carboxylic acid with oxalylic chloride led to the acid chloride **1** [16]. Compound **2** was generated by conversion of the acid chloride **1** with benzimidazole and triethylamine [17]. Compound **6d** was prepared from *p*-toluenesulfonyl chloride and *N*-methylimidazole in diethyl ether in 80% yield [19a].



Scheme 5. Synthesis of Rh and Ir complexes 14–19 (a,c,d = imidazole, b = benzimidazole).



**Fig. 5.** Molecular structure of the rhodium complex **14b** in the solid state. Thermal ellipsoids are drawn at the 30% probability level. Selected interatomic distances [Å] and bond angles [°]: Rh1–C2 2.006(3), Rh1–C20 2.099(3), Rh1–C21 2.121(3), Rh1–C24 2.210(3), Rh1–C25 2.230(3), Rh1–Cl1 2.3959(9), O1–C9 1.203(4), N1–C2 1.387(3), N1–C3 1.402(3), N1–C9 1.439(4), N2–C2 1.350(3), N2–C8 1.392(3), N2–C1 1.456(4), C3–C8 1.382(4), C20–C21 1.390(5), C24–C25 1.365(5); C2–Rh1–Cl1 87.08(8), C2–N1–C3 110.7(2), C2–N2–C8 112.1(2), N2–C2–N1 104.6(2).



**Scheme 6.** Compilation of selected NHCs and their TEP values.

## 4.2. Syntheses

### 4.2.1. Synthesis of **3a**

Ferrocenylcarboxylic acid chloride **1** (500 mg, 2.00 mmol) was dissolved in 60 ml diethyl ether. To the clear red solution *N*-methylimidazole (160  $\mu$ l, 2.00 mmol) was added dropwise. The resulting red suspension was stirred over night at room temperature. The precipitated red solid was filtered and washed with diethyl ether (3  $\times$  20 ml) to get compound **3a** (540 mg, 1.63 mmol, 92%).  $^1\text{H NMR}$  (200 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  9.74 (s, 1H, NCHN<sub>Im</sub>), 7.99 (s, 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 7.55 (s, 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 5.13 (m, 2H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.92 (s, 2H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.40 (s, 5H, Cp<sub>unsubst.</sub>), 4.05 (s, 3H, N–CH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C NMR}$  (126 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  168.1 (s, CO<sub>amide</sub>), 139.3 (s, NCHN<sub>Im</sub>), 125.6 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 121.6 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 76.6 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 73.7 (s, Cp<sub>subst.</sub>).

**Table 1**

CO stretching vibrations (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) and  $\delta^{13}\text{C}$  (in  $\text{CDCl}_3$ ) of the carbene C atom.

Complex	$\nu(\text{CO})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\nu_{\text{av}}(\text{CO})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)	TEP [ $\text{cm}^{-1}$ ]
<i>Carboxamide:</i>				
<b>15a</b> Fc–Im, Rh	2081, 2002	2041.5	186	2054
<b>15b</b> Fc–Bz, Rh	2083, 2006	2043.5	–	2055
Benzoyl–Bz, Ir [7]	2065, 1986	2026	190	2053
<i>Sulfonamide:</i>				
<b>18a</b> Fc–Im, Rh	2083, 2007	2045	186	2056
<b>18b</b> Fc–Bz, Rh	2083, 2006	2044.5	186	2056
<b>18c</b> Me–Im, Rh	2088, 2013	2050.5	185	2061
<b>18d</b> Tos–Im, Rh	2084, 2009	2046.5	–	2057
<b>19a</b> Fc–Im, Ir	2070, 1990	2030	181	2056
<b>19b</b> Fc–Bz, Ir	2068, 1991	2029.5	186	2056

72.8 (s, Cp<sub>unsubst.</sub>), 71.5 (s, Cp<sub>subst.,quart.</sub>), 38.1 (s, N–CH<sub>3</sub>). HR-ESI: Calcd for  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{FeON}_2$ :  $m/z$  295.05289. Found:  $m/z$  295.05283.

### 4.2.2. Synthesis of **3b**

A 100 ml Schlenk flask was charged with *N*-ferrocenylcarboxybenzimidazole (204 mg, 0.60 mmol) and 20 ml dichloromethane. To the red solution methyl trifluoromethanesulfonate (80  $\mu$ l, 0.73 mmol) was added dropwise. The reaction mixture was stirred over night at room temperature. The solvent was evaporated in vacuo and the residue was washed with diethyl ether (3  $\times$  20 ml) to yield **3b** (130 mg, 0.26 mmol, 44%) as a deep red solid.  $^1\text{H NMR}$  (200 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  9.55 (s, 1H, NCHN<sub>BenzIm</sub>), 8.30 (m, 1H, BenzIm), 7.96 (m, 1H, BenzIm), 7.82 (m, 2H, BenzIm), 5.14 (m, 2H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.95 (m, 2H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.40 (s, 5H, Cp<sub>unsubst.</sub>), 4.18 (s, 3H, N–CH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C NMR}$  (126 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  169.1 (s, CO<sub>amide</sub>), 143.1 (s, NCHN<sub>BenzIm</sub>), 133.5 (s, BenzIm<sub>quart.</sub>), 131.0 (s, BenzIm<sub>quart.</sub>), 130.1 (s, BenzIm), 129.4 (s, BenzIm), 117.7 (s, BenzIm), 114.9 (s, BenzIm), 76.4 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 73.4 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 72.5 (s, Cp<sub>unsubst.</sub>), 70.3 (s, Cp<sub>subst.,quart.</sub>), 35.3 (s, N–CH<sub>3</sub>). MS (MALDI):  $m/z$  345 [M]<sup>+</sup>. Anal. Calcd. for  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{FeO}_4\text{N}_2\text{F}_3\text{S}$ : C, 48.60; H, 3.47; N, 5.67. Found: C, 48.40; H, 3.70; N, 5.53.

### 4.3. Improved synthesis of ferrocenylsulfonic acid chloride (**4**) based on reference [34]

To an ice cooled suspension of ammonium ferrocenylsulfonate

monohydrate (705 mg, 2.34 mmol) in dichloromethane was added oxalylic chloride (0.4 ml, 4.70 mmol) and a few drops of dimethylformamide. The reaction mixture was stirred for 30 min at 0 °C. A gas evolution was noted during this time. The cooling bath was then removed and the solution was allowed to warm up to room temperature and stirring was continued for further 12 h. After evaporation off all volatiles, the product was extracted with hexane to yield **4** as a red-orange amorphous powder (600 mg, 2.11 mmol, 90%).  $^1\text{H NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  4.85 (m, 2H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.60 (m, 2H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.45 (s, 5H, Cp<sub>unsubst.</sub>).  $^{13}\text{C NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  94.2 (s, Cp<sub>subst.,quart.</sub>), 72.4 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 72.0 (s, Cp<sub>unsubst.</sub>), 68.7 (s, Cp<sub>subst.</sub>). MS (GC–MS):  $m/z$  284 [M]<sup>+</sup>.

### 4.3.1. Synthesis of **5a,b**

Compound **4** (136 mg, 0.48 mmol), imidazole (33 mg, 0.48 mmol) and potassium carbonate (70 mg, 0.51 mmol) were suspended in 35 ml acetonitrile and refluxed for 15 h. After reaching room temperature the reaction mixture was evaporated to dryness and the product was extracted with diethyl ether. The evaporation of all volatiles led to an analytical pure yellow solid of **5a** (107 mg, 0.34 mmol, 71%).  $^1\text{H NMR}$  (200 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta$  8.19 (m, 1H, NCHN<sub>Im</sub>), 7.60 (m, 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 7.06 (m, 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 4.95 (m, 2H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.67 (m, 2H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.48 (s, 5H, Cp<sub>unsubst.</sub>).  $^{13}\text{C NMR}$  (126 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta$  136.8 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 130.7 (s, NCHN<sub>Im</sub>), 118.1 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 84.5 (s, Cp<sub>subst.,quart.</sub>), 72.4 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 70.9 (s, Cp<sub>unsubst.</sub>), 69.0 (s, Cp<sub>subst.</sub>). MS (GC–MS):  $m/z$  316 [M]<sup>+</sup>. Anal. Calcd (%) for  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{FeSO}_2\text{N}_2$ : C, 49.39; H, 3.83; N, 8.86. Found: C, 49.35; H, 4.04; N, 8.73.

Compound **5b** was prepared as described in literature from **4** (1.87 g, 6.57 mmol), benzimidazole (780 mg, 6.57 mmol) and potassium carbonate (1.25 g, 9 mmol) in 44% yield (1.05 g, 2.86 mmol) [18]. The crude product was purified by flash chromatography on silica gel with diethyl ether/dichloromethane (1:1) as mobile phase. <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.26 (s, 1H, NCHN<sub>BenzIm</sub>), 7.77 (m, 2H, BenzIm<sub>arom.</sub>), 7.35 (m, 2H, BenzIm<sub>arom.</sub>), 4.80 (m, 2H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.52 (s, 5H, Cp<sub>unsubst.</sub>), 4.44 (m, 2H, Cp<sub>subst.</sub>). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 144.2 (s, NCHN<sub>BenzIm</sub>), 141.3 (s, BenzIm<sub>quart.</sub>), 131.1 (s, BenzIm<sub>quart.</sub>), 125.4 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 124.6 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 121.1 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 112.8 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 84.8 (s, Cp<sub>subst.</sub>, quart.), 72.3 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 71.6 (s, Cp<sub>unsubst.</sub>), 69.3 (s, Cp<sub>subst.</sub>). MS (MALDI): *m/z* 367.1 [M + H]<sup>+</sup>. Anal. Calcd. (%) for C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>FeN<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>: C, 55.75; H, 3.85; N, 7.65. Found: C, 55.49; H, 3.81; N, 7.51.

#### 4.3.2. Synthesis of **6a,b**

To *N*-ferrocenylsulfoxyimidazol **5a** (49 mg, 0.16 mmol) dissolved in dichloromethane was added methyl trifluoromethanesulfonate (20 μl, 0.18 mmol). The reaction mixture was stirred for 6 h at room temperature. After evaporation of all volatiles the residue was washed with diethyl ether (3 × 20 ml) to yield 54 mg (0.11 mmol, 72%) of **6a** as a pure yellow powder. <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ 8.93 (m, 1H, NCHN<sub>Im</sub>), 7.65 (m, 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 7.39 (m, 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 4.99 (m, 2H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.82 (m, 2H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.56 (s, 5H, Cp<sub>unsubst.</sub>), 3.81 (s, 3H, N–CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ 137.6 (s, NCHN<sub>Im</sub>), 126.2 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 120.5 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 80.4 (s, Cp<sub>subst.</sub>, quart.), 75.5 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 72.8 (s, Cp<sub>unsubst.</sub>), 71.4 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 37.5 (s, N–CH<sub>3</sub>). MS (MALDI): *m/z* 331 [M]<sup>+</sup>. Anal. Calcd (%) for C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>FeS<sub>2</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>F<sub>3</sub>: C, 37.51; H, 3.15; N, 5.83; S, 13.35. Found: C, 37.55; H, 3.30; N, 5.83; S, 13.44.

The precursor **6b** was prepared analogously to compound **6a** in 82% yield (337 mg, 0.64 mmol). <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ 9.38 (m, 1H, BenzIm<sub>C2H</sub>), 8.07 (m, 1H, BenzIm<sub>arom.</sub>), 7.84 (m, 1H, BenzIm<sub>arom.</sub>), 7.76 (m, 2H, BenzIm<sub>arom.</sub>), 5.08 (m, 2H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.78 (m, 2H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.60 (s, 5H, Cp<sub>unsubst.</sub>), 4.04 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.7 Hz, 3H, N–CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ 143.1 (s, BenzIm<sub>C2</sub>), 133.8 (s, BenzIm<sub>quart.</sub>), 129.9 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 129.3 (s, BenzIm<sub>quart.</sub>), 129.1 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 115.3 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 115.2 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 80.8 (s, Cp<sub>subst.</sub>, quart.), 75.6 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 73.0 (s, Cp<sub>unsubst.</sub>), 71.6 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 35.1 (s, N–CH<sub>3</sub>). MS (MALDI): *m/z* 381 [M]<sup>+</sup>. Anal. Calcd. (%) for C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>FeN<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>F<sub>3</sub>: C, 43.03; H, 3.23; N, 5.28. Found: C, 43.05; H, 3.25; N, 5.29.

#### 4.3.3. Synthesis of **6c**

A 100 ml Schlenk flask was charged with 20 ml diethyl ether. 1-Methylimidazole (1.00 ml, 12.55 mmol) and methanesulfonyl chloride (1.00 ml, 12.92 mmol) was added dropwise. The solution was stirred for 3 h at room temperature while a white solid precipitated. This solid was filtered off and dissolved in water. After addition of an aqueous solution of ammonium hexafluorophosphate **6c** precipitated again as a white solid (2.46 g, 8.04 mmol, 64%). <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ 8.98 (s, 1H, NCHN<sub>Im</sub>), 7.77 (m, 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 7.53 (m, 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 3.92 (s, 3H, –CH<sub>3</sub>), 3.64 (s, 3H, –CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ 138.8 (s, NCHN), 126.7 (s, NCHCHN), 121.4 (s, NCHCHN), 44.1 (s, –CH<sub>3</sub>), 37.9 (s, –CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P NMR (200 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ –143.4 (sept, PF<sub>6</sub>). MS (MALDI): *m/z* 160.7 [M]<sup>+</sup>. Anal. Calcd (%) for C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>: C, 19.61; H, 2.96; N, 9.15; S, 10.47. Found: C, 19.68; H, 2.97; N, 9.10; S, 10.77.

#### 4.3.4. Synthesis of group **6** derivatives **8–9**

**4.3.4.1. General procedure.** The precursor **6a** (or **6b**) and S<sub>8</sub> (or Se) were suspended in 20 ml THF and cooled to –80 °C. Meanwhile sodium bis(trimethylsilyl)amide was diluted in 5 ml THF and **afterward** added dropwise to the precooled reaction mixture. The mixture was stirred over night while the solution was allowed to

warm up to room temperature. After the solvent was evaporated and the residue dissolved in dichloromethane, the resulting suspension was filtered over *Celite*. The clear yellow solution was reduced in vacuo and precipitated by addition of *n*-hexane to give **8a,b** (**9a,b**) as yellow solids.

**Compound 8a:** The deprotonation of **6a** (100 mg, 0.21 mmol) with NaHMDS (120 μl, 2 M in THF, 0.24 mmol) in the presence of S<sub>8</sub> (11 mg, 0.34 mmol) led to 77% of **8a** (59 mg, 0.16 mmol). For the elemental analysis **8a** was dissolved in 3 ml dichloromethane and crystallized by slowly diffusion of *n*-hexane. <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.18 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.7 Hz, 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 6.59 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.7 Hz, 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 5.08 (m, 2H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.52 (m, 2H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.48 (s, 5H, Cp<sub>unsubst.</sub>), 3.46 (s, 3H, N–CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 118.4 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 114.8 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 72.2 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 71.7 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 71.5 (s, Cp<sub>unsubst.</sub>), 35.0 (s, N–CH<sub>3</sub>). MS (MALDI): *m/z* 363 [M + H]<sup>+</sup>. Anal. Calcd (%) for C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>FeS<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>: C, 46.42; H, 3.90; N, 7.73. Found: C, 46.25; H, 4.40; N, 7.45.

**Compound 8b:** The deprotonation of **6b** (202 mg, 0.38 mmol) with NaHMDS (200 μl, 2 M in THF, 0.40 mmol) in the presence of S<sub>8</sub> (18 mg, 0.56 mmol) led to 50% of **8b** (78 mg, 0.19 mmol). For the elemental analysis and the crystal structure **8b** was dissolved in 3 ml dichloromethane and finally crystallized by slowly diffusion of *n*-hexane. <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.04 (m, 1H, BenzIm<sub>arom.</sub>), 7.26 (m, 2H, BenzIm<sub>arom.</sub>), 7.05 (m, 1H, BenzIm<sub>arom.</sub>), 5.08 (s, 2H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.51 (s, 5H, Cp<sub>unsubst.</sub>), 4.47 (m, 2H, Cp<sub>subst.</sub>), 3.63 (s, 3H, N–CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 169.4 (s, BenzIm<sub>C2</sub>), 132.7 (s, BenzIm<sub>quart.</sub>), 130.1 (s, BenzIm<sub>quart.</sub>), 125.0 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 124.2 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 114.4 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 109.0 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 83.9 (s, Cp<sub>subst.</sub>, quart.), 72.0 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 71.6 (s, Cp<sub>unsubst.</sub>), 71.3 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 31.0 (s, N–CH<sub>3</sub>). MS (MALDI): *m/z* 413 [M + H]<sup>+</sup>. Anal. Calcd. (%) for C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>FeS<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>: C, 52.43; H, 3.91; N, 6.79; S, 15.55. Found: C, 52.16; H, 3.98; N, 6.60; S, 15.29.

**Compound 9a:** The deprotonation of **6a** (152 mg, 0.32 mmol) with NaHMDS (170 μl, 2 M in THF, 0.34 mmol) in the presence of selenium (80 mg, 1.00 mmol) led to 89% of **9a** (116 mg, 0.28 mmol). <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.39 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.6 Hz, 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 6.75 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.6 Hz, 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 5.16 (m, 2H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.54 (m, 2H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.49 (s, 5H, Cp<sub>unsubst.</sub>), 3.56 (s, 3H, N–CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 158.3 (s, NCN<sub>Im</sub>), 120.1 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 117.6 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 81.7 (s, Cp<sub>subst.</sub>, quart.), 72.3 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 72.1 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 71.7 (s, Cp<sub>unsubst.</sub>), 37.3 (s, N–CH<sub>3</sub>). MS (EI): *m/z* 410 [M]<sup>+</sup>. Anal. Calcd (%) for C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>FeSO<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Se: C, 41.10; H, 3.45; N, 6.85; S, 7.84. Found: C, 40.42; H, 3.32; N, 6.88; S, 8.15.

**Compound 9b:** The deprotonation of **6b** (150 mg, 0.28 mmol) with NaHMDS (150 μl, 2 M in THF, 0.30 mmol) in the presence of selenium (80 mg, 1.00 mmol) led to 71% of **9b** (92 mg, 0.20 mmol). <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.11 (m, 1H, BenzIm<sub>arom.</sub>), 7.29 (m, 2H, BenzIm<sub>arom.</sub>), 7.16 (m, 1H, BenzIm<sub>arom.</sub>), 5.15 (m, 2H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.52 (s, 5H, Cp<sub>unsubst.</sub>), 4.48 (m, 2H, Cp<sub>subst.</sub>), 3.76 (s, 3H, N–CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 167.0 (s, BenzIm<sub>C2</sub>), 133.7 (s, BenzIm<sub>quart.</sub>), 131.6 (s, BenzIm<sub>quart.</sub>), 125.3 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 124.6 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 114.8 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 109.6 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 83.6 (s, Cp<sub>quart.</sub>), 72.1 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 71.7 (s, Cp<sub>unsubst.</sub>), 71.5 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 33.3 (s, N–CH<sub>3</sub>). MS (MALDI): *m/z* 460.9 [M + H]<sup>+</sup>. Anal. Calcd. (%) for C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>FeSO<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Se: C, 47.08; H, 3.51; N, 6.10; S, 6.98. Found: C, 47.28; H, 3.64; N, 5.99; S, 7.16.

#### 4.3.5. Synthesis of nickel complex **10**

A mixture of **6a** (206 mg, 0.43 mmol), nickelocene (80 mg, 0.43 mmol) and sodium iodide (138 mg, 0.92 mmol) in 30 ml THF was heated under reflux for 15 h. The resulting dark red solution was evaporated to dryness and the crude product was purified by flash chromatography on silica gel with diethyl ether (100%) as mobile phase. All volatiles were evaporated in vacuo to yield **11** (60 mg, 0.10 mmol, 24%). <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.44 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.2 Hz, 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 6.91 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.2 Hz, 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 5.84 (m, 1H,



Cp<sub>subst.</sub>, 5.38 (s, 5H, Ni-Cp), 4.64 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.58 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.52 (s, 5H, Cp<sub>unsubst.</sub>), 4.52 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.38 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 173.9 (s, NCN<sub>im</sub>), 123.7 (s, NCHCHN<sub>im</sub>), 122.8 (s, NCHCHN<sub>im</sub>), 93.6 (s, Ni-Cp), 82.9 (s, Cp<sub>subst.</sub>-quart.), 75.0 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 72.7 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 72.4 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 71.5 (s, Cp<sub>unsubst.</sub>), 69.5 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 41.7 (s, N-CH<sub>3</sub>). MS (MALDI): *m/z* 453 [M - I]<sup>+</sup>. Anal. Calcd. (%) for C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>FeSO<sub>2</sub>N<sub>2</sub>NI: C, 39.29; H, 3.30; N, 4.82; S, 5.52. Found: C, 39.20; H, 3.19; N, 4.68; S, 5.75.

#### 4.3.6. Synthesis of copper complex **11**

A mixture of compound **6a** (201 mg, 0.42 mmol), potassium *tert*-butoxide (52 mg, 0.46 mmol) and copper(I) iodide (80 mg, 0.42 mmol) was precooled to -80 °C. After addition of 35 ml THF the solution was stirred over night while the temperature slowly increased to room temperature. The solvent was removed in vacuo. The residue was dissolved in dichloromethane, filtered over Celite and the resulting solution was reduced in vacuo. After addition of 20 ml *n*-hexane the copper complex precipitated as a yellow solid (134 mg, 0.16 mmol, 75%). <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.44 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz, 2H, NCHCHN<sub>im</sub>), 6.90 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz, 2H, NCHCHN<sub>im</sub>), 5.01 (m, 4H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.58 (m, 4H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.50 (s, 10H, Cp<sub>unsubst.</sub>), 3.85 (s, 6H, N-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 179.3 (s, NCN<sub>im</sub>), 122.1 (s, NCHCHN<sub>im</sub>), 119.8 (s, NCHCHN<sub>im</sub>), 83.3 (s, Cp<sub>subst.</sub>-quart.), 73.2 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 71.8 (s, Cp<sub>unsubst.</sub>), 70.5 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 39.6 (s, N-CH<sub>3</sub>). MS (MALDI): *m/z* 723 [M]<sup>+</sup>. Anal. Calcd. (%) for C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>Fe<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>CuI: C, 39.53; H, 3.32; N, 6.58; S, 7.54. Found: C, 39.28; H, 3.28; N, 6.46; S, 7.24.

#### 4.3.7. Synthesis of iron complex **13**

Compound **3a** (109 mg, 0.33 mmol) was suspended in 20 ml THF and cooled to -80 °C. Sodium bis(trimethylsilyl)amide (165 μl, 2 M in THF, 0.33 mmol) was diluted in 5 ml THF and added dropwise to the precooled reaction mixture. The solution was stirred 20 min at -80 °C while the red suspension changed to a brown solution. Cyclopentadienyliron(II) dicarbonyl iodide (100 mg, 0.33 mmol) was dissolved in 5 ml toluene and added dropwise to the reaction mixture. The solution was stirred over night at room temperature. The resulting brown solid was filtered, washed with toluene and extracted with dichloromethane. All volatiles were evaporated in vacuo to yield **13** (143 mg, 0.24 mmol, 73%) as a red-brown solid. Microcrystals for the elemental analysis were obtained by layering a CDCl<sub>3</sub> solution in the NMR tube with *n*-hexane. <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.06 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.9 Hz, 1H, NCHCHN<sub>im</sub>), 7.70 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.9 Hz, 1H, NCHCHN<sub>im</sub>), 5.38 (s, 5H, Fe-Cp), 4.95 (m, 2H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.81 (m, 2H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.43 (s, 5H, Cp<sub>unsubst.</sub>), 4.19 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 211.0 (s, Fe-CO), 174.3 (s, CO<sub>amide</sub>), 169.2 (s, NCN<sub>im</sub>), 127.9 (s, NCHCHN<sub>im</sub>), 125.4 (s, NCHCHN<sub>im</sub>), 87.9 (s, Fe-Cp), 74.8 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 72.6 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 71.2 (s, Cp<sub>unsubst.</sub>), 42.0 (s, N-CH<sub>3</sub>). MS (MALDI): *m/z* 471 [M]<sup>+</sup>. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ν 2051 (Fe-CO), 2004 (Fe-CO), 1715 (CO<sub>amide</sub>). Anal. Calcd. (%) for C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>I\*H<sub>2</sub>O: C, 42.90; H, 3.44; N, 4.55. Found: C, 42.61; H, 3.51; N, 4.32 (the water comes from the CDCl<sub>3</sub>).

#### 4.3.8. Synthesis of rhodium complexes **14a,b**

**4.3.8.1. General procedure.** The precursor **3a** (**3b**) and [(cod)RhCl]<sub>2</sub> were dissolved in 35 ml THF and precooled to -80 °C. Sodium bis(trimethylsilyl)amide was diluted in 5 ml THF and added dropwise to the reaction mixture. The solution was stirred over night while the temperature rose up to room temperature. For the purification of compound **14a** the solvent was evaporated, the residue resolved in diethyl ether and filtered over Celite. The solution was evaporated to dryness and the resulting solid washed with *n*-hexane. Compound **14b** was purified by flash chromatography on silica gel with diethyl ether as mobile phase.

The deprotonation of **3a** (135 mg, 0.41 mmol) with NaHMDS (210 μl, 2 M in THF, 0.42 mmol) in the presence of [Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> (101 mg, 0.21 mmol) led to 41% of **14a** (90 mg, 0.17 mmol). <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.50 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.9 Hz, 1H, NCHCHN<sub>im</sub>), 6.95 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.9 Hz, 1H, NCHCHN<sub>im</sub>), 6.05 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 5.34 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.91–4.73 (m, 2H Cp<sub>subst.</sub> + 2H COD<sub>olef.</sub>), 4.30 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 4.23 (s, 5H, Cp<sub>unsubst.</sub>), 3.09 (m, 1H, COD<sub>olef.</sub>), 2.58–2.31 (m, 1H COD<sub>aliph.</sub> + 1H COD<sub>olef.</sub>), 2.18–1.22 (m, 7H, COD<sub>aliph.</sub>). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 187.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 51 Hz, Im<sub>C2</sub>), 173.6 (s, CO<sub>amide</sub>), 123.1 (s, NCHCHN<sub>im</sub>), 120.3 (s, NCHCHN<sub>im</sub>), 98.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 7 Hz, COD<sub>olef.</sub>), 98.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 7 Hz, COD<sub>olef.</sub>), 74.3 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 74.0 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 73.5 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 73.1 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 72.2 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 71.0 (s, Cp<sub>unsubst.</sub>), 68.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 15 Hz, COD<sub>olef.</sub>), 66.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 15 Hz, COD<sub>olef.</sub>), 39.7 (s, N-CH<sub>3</sub>), 35.4 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 30.2 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 29.4 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 27.2 (s, COD<sub>aliph.</sub>). MS (MALDI): *m/z* 505 [M - Cl]<sup>+</sup>. Anal. Calcd. (%) for C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>FeON<sub>2</sub>RhCl: C, 51.09; H, 4.85; N, 5.18. Found: C, 50.35; H, 4.87; N, 5.19.

The deprotonation of **3b** (203 mg, 0.41 mmol) with NaHMDS (210 μl, 2 M in THF, 0.42 mmol) in the presence of [Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> (101 mg, 0.21 mmol) led after purification to 19% of **14b** (45 mg, 0.08 mmol). <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.89 (m, 1H, BenzIm<sub>arom.</sub>), 7.38 (m, 3H, BenzIm<sub>arom.</sub>), 5.97 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 5.45 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 5.00–4.83 (m, 1H Cp<sub>subst.</sub> + 2H COD<sub>olef.</sub>), 4.78 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.50 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 4.28 (s, 5H, Cp<sub>unsubst.</sub>), 3.24 (m, 1H, COD<sub>olef.</sub>), 2.67 (m, 1H, COD<sub>olef.</sub>), 2.57–2.41 (m, 1H, COD<sub>aliph.</sub>), 2.15–1.94 (m, 2H, COD<sub>aliph.</sub>), 1.83–1.75 (m, 2H, COD<sub>aliph.</sub>), 1.71–1.36 (m, 3H, COD<sub>aliph.</sub>). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 197.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 50 Hz, BenzIm<sub>C2</sub>), 174.6 (s, CO<sub>amide</sub>), 135.6 (s, BenzIm<sub>quart.</sub>), 134.1 (s, BenzIm<sub>quart.</sub>), 124.7 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 124.2 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 113.7 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 110.1 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 100.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 7 Hz, COD<sub>olef.</sub>), 100.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 7 Hz, COD<sub>olef.</sub>), 74.6 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 74.4 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 73.7 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 73.0 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 72.8 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 70.8 (s, Cp<sub>unsubst.</sub>), 69.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 15 Hz, COD<sub>olef.</sub>), 66.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 15 Hz, COD<sub>olef.</sub>), 36.4 (s, N-CH<sub>3</sub>), 35.7 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 30.1 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 29.6 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 26.9 (s, COD<sub>aliph.</sub>). HR-ESI: Calcd. for C<sub>27</sub>H<sub>28</sub>FeN<sub>2</sub>ORh<sup>+</sup>: *m/z* 555.0601. Found: *m/z* 555.0600.

#### 4.3.9. Synthesis of dicarbonylrhodium complexes **15a,b**

A solution of **14a** (**14b**) in dichloromethane was stirred at room temperature while carbon monoxide was slowly bubbled through for 10 min. The solvent was evaporated in vacuo and the residue was washed three times with hexane. **15a**: <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.58 (m, 1H, NCHCHN<sub>im</sub>), 7.06 (m, 1H, NCHCHN<sub>im</sub>), 5.09 (m, 2H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.72 (m, 2H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.33 (s, 5H, Cp<sub>unsubst.</sub>), 4.09 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 185.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 55 Hz, NCN<sub>im</sub>), 182.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 75 Hz, CO<sub>trans</sub>), 178.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 44 Hz, CO<sub>cis</sub>), 171.7 (s, CO<sub>amide</sub>), 123.3 (s, NCHCHN<sub>im</sub>), 121.1 (s, NCHCHN<sub>im</sub>), 73.9 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 72.6 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 71.8 (s, Cp<sub>subst.</sub>-quart.), 71.4 (s, Cp<sub>unsubst.</sub>), 40.2 (s, N-CH<sub>3</sub>). MS (MALDI): *m/z* 424.8 [M-CO-Cl]<sup>+</sup>. **15b**: <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.79 (m, 1H, BenzIm<sub>arom.</sub>), 7.47 (m, 3H, BenzIm<sub>arom.</sub>), 5.19 (m, 2H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.77 (m, 2H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.34 (s, 5H, Cp<sub>unsubst.</sub>), 4.29 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 135.2 (s, BenzIm<sub>quart.</sub>), 129.0 (s, BenzIm<sub>quart.</sub>), 125.4 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 125.2 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 114.3 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 111.1 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 73.4 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 73.1 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 71.2 (s, Cp<sub>unsubst.</sub>), 37.0 (s, N-CH<sub>3</sub>). MS (MALDI): *m/z* 475.0 [M-CO-Cl]<sup>+</sup>.

#### 4.3.10. Synthesis of rhodium complexes **16** and iridium complexes **17**

**4.3.10.1. General procedure.** Compound **6a–d**, potassium *tert*-butoxide and [(cod)MCl]<sub>2</sub> (M = Rh, Ir) were charged into a 100 ml Schlenk flask and precooled to -80 °C. After 10 min 30 ml THF was added and the resulting solution was stirred over night. The solvent was evaporated in vacuo and the residue was purified by flash chromatography on silica gel with a mixture of diethyl ether and

dichloromethane (1:1) for the compounds **16a,b** and **17a,b** and with THF for the compounds **16c,d**.

Deprotonation of precursor **6a** (198 mg, 0.41 mmol) with potassium *tert*-butoxide (52 mg, 0.46 mmol) in the presence of [Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> (101 mg, 0.21 mmol) led to 77% of **16a** (183 mg, 0.32 mmol). <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.34 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.2 Hz, 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 6.78 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.2 Hz, 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 5.62 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.96 (m, 2H, COD<sub>olef.</sub>), 4.67 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.57 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.51 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.51 (s, 5H, Cp<sub>unsubst.</sub>), 4.25 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 3.79 (m, 1H, COD<sub>olef.</sub>), 3.39 (m, 1H, COD<sub>olef.</sub>), 2.70–2.16 (m, 4H, COD<sub>aliph.</sub>), 2.14–1.76 (m, 4H, COD<sub>aliph.</sub>). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 122.4 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 121.2 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 98.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 8 Hz, COD<sub>olef.</sub>), 97.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 7 Hz, COD<sub>olef.</sub>), 83.8 (s, Cp<sub>subst.</sub>, quart.), 73.3 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 72.8 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 72.3 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 71.5 (s, Cp<sub>unsubst.</sub>), 70.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 15 Hz, COD<sub>olef.</sub>), 69.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 14 Hz, COD<sub>olef.</sub>), 69.5 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 39.8 (s, N-CH<sub>3</sub>), 34.0 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 31.9 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 29.7 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 28.4 (s, COD<sub>aliph.</sub>). MS (MALDI): *m/z* 541 [M - Cl]<sup>+</sup>. Anal. Calcd (%) for C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>FeSO<sub>2</sub>N<sub>2</sub>RhCl: C, 45.82; H, 4.54; N, 4.86; S, 5.56. Found: C, 45.57; H, 4.49; N, 4.70; S, 5.50.

Deprotonation of precursor **6b** (212 mg, 0.40 mmol) with sodium bis(trimethylsilyl)amide (210 μl, 2 M in THF, 0.42 mmol) in the presence of [Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> (102 mg, 0.20 mmol) led to 82% of **16b** (206 mg, 0.33 mmol). <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.82 (m, 1H, BenzIm<sub>arom.</sub>), 7.25 (m, 3H, BenzIm<sub>arom.</sub>), 5.57 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 5.13 (m, 2H, COD<sub>olef.</sub>), 4.85 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.54 (s, 5H, Cp<sub>unsubst.</sub>), 4.50 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 4.43 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.38 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 3.71 (m, 1H, COD<sub>olef.</sub>), 3.38 (m, 1H, COD<sub>olef.</sub>), 2.76–2.25 (m, 4H, COD<sub>aliph.</sub>), 2.16–1.80 (m, 4H, COD<sub>aliph.</sub>). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 203.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 51 Hz, BenzIm<sub>C2</sub>), 135.5 (s, BenzIm<sub>quart.</sub>), 132.9 (s, BenzIm<sub>quart.</sub>), 124.6 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 123.8 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 113.8 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 109.9 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 99.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 7 Hz, COD<sub>olef.</sub>), 98.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 7 Hz, COD<sub>olef.</sub>), 84.2 (s, Cp<sub>subst.</sub>, quart.), 72.8 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 72.7 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 71.8 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 71.5 (s, Cp<sub>unsubst.</sub>), 70.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 14 Hz, COD<sub>olef.</sub>), 70.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 15 Hz, COD<sub>olef.</sub>), 70.0 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 36.9 (s, N-CH<sub>3</sub>), 34.0 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 31.8 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 29.5 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 28.8 (s, COD<sub>aliph.</sub>). MS (MALDI): *m/z* 591 [M - Cl]<sup>+</sup>. Anal. Calcd. (%) for C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>FeSO<sub>2</sub>N<sub>2</sub>RhCl: C, 49.82; H, 4.50; N, 4.47; S, 5.12. Found: C, 49.56; H, 4.51; N, 4.37; S, 5.29.

Deprotonation of precursor **6c** (126 mg, 0.41 mmol) with potassium *tert*-butoxide (67 mg, 0.60 mmol) in the presence of [Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> (100 mg, 0.20 mmol) led to 29% of **16c** (48 mg, 0.12 mmol). <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.47 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.2 Hz, 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 6.91 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.2 Hz, 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 5.03 (m, 2H, COD<sub>olef.</sub>), 4.34 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>), 3.87 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>), 3.87 (m, 1H, COD<sub>olef.</sub>), 3.45 (m, 1H, COD<sub>olef.</sub>), 2.53–2.34 (m, 4H, COD<sub>aliph.</sub>), 2.06–1.88 (m, 4H, COD<sub>aliph.</sub>). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 191.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 51 Hz, NCN<sub>Im</sub>), 122.6 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 121.7 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 99.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 7 Hz, COD<sub>olef.</sub>), 98.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 7 Hz, COD<sub>olef.</sub>), 72.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 14 Hz, COD<sub>olef.</sub>), 70.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 14 Hz, COD<sub>olef.</sub>), 44.8 (s, -CH<sub>3</sub>), 39.9 (s, -CH<sub>3</sub>), 33.2 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 32.3 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 29.2 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 29.0 (s, COD<sub>aliph.</sub>). MS (MALDI): *m/z* 370.8 [M - Cl]<sup>+</sup>. Anal. Calcd. (%) for C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>RhCl: C, 38.39; H, 4.96; N, 6.89; S, 7.88. Found: C, 37.40; H, 4.86; N, 6.57; S, 7.90.

Deprotonation of precursor **6d** (278 mg, 1.02 mmol) with potassium *tert*-butoxide (188 mg, 1.68 mmol) in the presence of [Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> (246 mg, 0.50 mmol) led to 56% of **16d** (275 mg, 0.57 mmol). <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.20 (m, 2H, Tos<sub>arom.</sub>), 7.44 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.2 Hz, 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 7.35 (m, 2H, Tos<sub>arom.</sub>), 6.83 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.2 Hz, 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 4.96 (m, 2H, COD<sub>olef.</sub>), 4.26 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>), 3.85 (m, 1H, COD<sub>olef.</sub>), 3.44 (m, 1H, COD<sub>olef.</sub>), 2.77–2.42 (m, 4H, COD<sub>aliph.</sub>), 2.41 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>), 2.36–1.94 (m, 4H, COD<sub>aliph.</sub>). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 191.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 51 Hz, NCN<sub>Im</sub>), 146.8 (s, Tos<sub>arom.</sub>, quart.), 134.0 (s, Tos<sub>arom.</sub>, quart.), 130.2 (s, Tos<sub>arom.</sub>), 129.7 (s, Tos<sub>arom.</sub>), 122.9 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 121.5 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 98.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 8 Hz, COD<sub>olef.</sub>), 98.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 7 Hz, COD<sub>olef.</sub>), 70.7 (d,

<sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 15 Hz, COD<sub>olef.</sub>), 70.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 14 Hz, COD<sub>olef.</sub>), 39.9 (s, -CH<sub>3</sub>), 34.3 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 31.7 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 29.9 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 28.2 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 22.1 (s, -CH<sub>3</sub>). MS (EI): *m/z* 482 [M]<sup>+</sup>. HR-ESI: Calcd. for C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SRh<sup>+</sup>: *m/z* 447.0608. Found: *m/z* 447.0609.

Deprotonation of precursor **6a** (144 mg, 0.30 mmol) with potassium *tert*-butoxide (37 mg, 0.33 mmol) in the presence of [Ir(cod)Cl]<sub>2</sub> (100 mg, 0.15 mmol) led to 86% of **17a** (172 mg, 0.26 mmol). <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.41 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz, 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 6.78 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz, 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 5.48 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.66 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.59–4.51 (m, 2H, Cp<sub>subst.</sub> + 2H, COD<sub>olef.</sub>), 4.48 (s, 5H, Cp<sub>unsubst.</sub>), 4.06 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 3.43 (m, 1H, COD<sub>olef.</sub>), 2.98 (m, 1H, COD<sub>olef.</sub>), 2.47–2.30 (m, 2H, COD<sub>aliph.</sub>), 2.25–2.08 (m, 2H, COD<sub>aliph.</sub>), 1.93–1.78 (m, 1H, COD<sub>aliph.</sub>), 1.76–1.49 (m, 3H, COD<sub>aliph.</sub>). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 185.9 (s, NCN<sub>Im</sub>), 121.8 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 120.7 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 85.0 (s, COD<sub>olef.</sub>), 84.2 (s, COD<sub>olef.</sub>), 83.6 (s, Cp<sub>subst.</sub>, quart.), 73.6 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 72.9 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 71.9 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 71.4 (s, Cp<sub>unsubst.</sub>), 69.5 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 53.9 (s, COD<sub>olef.</sub>), 53.6 (s, COD<sub>olef.</sub>), 39.4 (s, N-CH<sub>3</sub>), 34.4 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 32.8 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 30.0 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 29.1 (s, COD<sub>aliph.</sub>). MS (MALDI): *m/z* 666 [M]<sup>+</sup>. Anal. Calcd (%) for C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>FeSO<sub>2</sub>N<sub>2</sub>IrCl: C, 39.67, H, 3.93; N, 4.21; S, 4.81. Found: C, 39.51; H, 3.95; N, 4.09; S, 4.84.

Deprotonation of precursor **6b** (161 mg, 0.30 mmol) with sodium bis(trimethylsilyl)amide (165 μl, 2 M in THF, 0.33 mmol) in the presence of [Ir(cod)Cl]<sub>2</sub> (100 mg, 0.15 mmol) led to 84% of **17b** (180 mg, 0.25 mmol). <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.90 (m, 1H, BenzIm), 7.26 (m, 3H, BenzIm), 5.46 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.83 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.81–4.63 (m, 2H, COD<sub>olef.</sub>), 4.52 (s, 5H, Cp<sub>unsubst.</sub>), 4.43 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.40 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.34 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 3.40 (m, 1H, COD<sub>olef.</sub>), 2.89 (m, 1H, COD<sub>olef.</sub>), 2.54–2.39 (m, 2H, COD<sub>aliph.</sub>), 2.32–2.18 (m, 2H, COD<sub>aliph.</sub>), 1.91–1.76 (m, 2H, COD<sub>aliph.</sub>), 1.75–1.62 (m, 2H, COD<sub>aliph.</sub>). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 196.9 (s, BenzIm<sub>C2</sub>), 135.6 (s, BenzIm<sub>quart.</sub>), 133.0 (s, BenzIm<sub>quart.</sub>), 124.7 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 123.9 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 114.2 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 109.9 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 86.4 (s, COD<sub>olef.</sub>), 84.7 (s, COD<sub>olef.</sub>), 84.5 (s, Cp<sub>subst.</sub>, quart.), 72.6 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 72.5 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 71.9 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 71.6 (s, Cp<sub>unsubst.</sub>), 69.9 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 55.3 (s, COD<sub>olef.</sub>), 54.0 (s, COD<sub>olef.</sub>), 36.6 (s, N-CH<sub>3</sub>), 33.9 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 33.1 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 29.9 (s, COD<sub>aliph.</sub>), 29.3 (s, COD<sub>aliph.</sub>). MS (MALDI): *m/z* 716 [M]<sup>+</sup>. Anal. Calcd. (%) for C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>FeSO<sub>2</sub>N<sub>2</sub>IrCl: C, 43.61; H, 3.94; N, 3.91. Found: C, 43.61; H, 3.94; N, 3.73.

#### 4.3.11. Synthesis of dicarbonyl complexes **18** and **19**

Carbon monoxide was slowly bubbled through a solution of the respective cod-complex **16a–d** or **17a,b** in dichloromethane under stirring for 10 min. The solvent was evaporated in vacuo and the residue was washed three times with hexane. **18a**: <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.53 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.1 Hz, 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 6.93 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.1 Hz, 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 5.39 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.74 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.62 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.56 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.51 (m, 5H, Cp<sub>unsubst.</sub>), 3.99 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 185.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 56 Hz, NCN<sub>Im</sub>), 182.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 74 Hz, CO<sub>trans</sub>), 179.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 44 Hz, CO<sub>cis</sub>), 123.1 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 121.3 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 82.7 (s, Cp<sub>subst.</sub>, quart.), 73.2 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 72.9 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 72.7 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 71.7 (s, Cp<sub>unsubst.</sub>), 69.9 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 40.3 (s, N-CH<sub>3</sub>). MS (MALDI): *m/z* 489 [M - Cl]<sup>+</sup>. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ν 2083 cm<sup>-1</sup> (C=O), 2007 cm<sup>-1</sup> (C=O). **18b**: <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.02 (m, 1H, BenzIm<sub>arom.</sub>), 7.40 (m, 3H, BenzIm<sub>arom.</sub>), 5.37 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.88 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.54 (s, 5H, Cp<sub>unsubst.</sub>), 4.53 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.49 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.24 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 190.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 44 Hz, CO<sub>cis</sub>), 186.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 56 Hz, NCN<sub>BenzIm</sub>), 182.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 75 Hz, CO<sub>trans</sub>), 135.0 (s, BenzIm<sub>quart.</sub>), 132.6 (s, BenzIm<sub>quart.</sub>), 125.5 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 125.4 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 114.6 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 111.0 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 83.4 (s, Cp<sub>quart.</sub>), 72.9 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 72.6 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 72.3 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 71.7 (s, Cp<sub>unsubst.</sub>), 70.0 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 37.5 (s, N-CH<sub>3</sub>). MS (MALDI): *m/z* 548.0 [M - CO]<sup>+</sup>. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ν 2083 cm<sup>-1</sup> (C=O), 2007 cm<sup>-1</sup> (C=O). **18c**: <sup>1</sup>H NMR

(500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.61 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.1 Hz, 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 7.06 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.1 Hz, 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 4.10 (s, 3H, –CH<sub>3</sub>), 3.76 (s, 3H, –CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 185.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 56 Hz, NCN<sub>Im</sub>), 181.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 74 Hz, CO<sub>trans</sub>), 181.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 44 Hz, CO<sub>cis</sub>), 123.5 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 121.7 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 45.1 (s, –CH<sub>3</sub>), 40.4 (s, –CH<sub>3</sub>). MS (MALDI): *m/z* 290.6 [M–CO–Cl]<sup>+</sup>. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ν 2088 cm<sup>-1</sup> (C=O), 2013 cm<sup>-1</sup> (C=O). **18d**: <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.10 (m, 2H, Tos<sub>arom.</sub>), 7.67 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.2 Hz, 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 7.37 (m, 2H, Tos<sub>arom.</sub>), 7.00 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.2 Hz, 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 3.99 (s, 3H, –CH<sub>3</sub>), 2.43 (s, 3H, –CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 147.6 (s, Tos<sub>arom.</sub>, quart), 133.3 (s, Tos<sub>arom.</sub>, quart), 130.4 (s, Tos<sub>arom.</sub>), 129.7 (s, Tos<sub>arom.</sub>), 123.6 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 121.6 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 40.4 (s, –CH<sub>3</sub>), 22.1 (s, –CH<sub>3</sub>). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ν 2084 cm<sup>-1</sup> (C=O), 2009 cm<sup>-1</sup> (C=O). **19a**: <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.57 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.1 Hz, 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 6.93 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.1 Hz, 1H, NCHCHN<sub>Im</sub>), 5.40 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.77 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.61 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.57 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.51 (m, 5H, Cp<sub>subst.</sub>), 3.96 (s, 3H, N–CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 180.6 (s, NCN<sub>Im</sub>), 177.4 (s, Ir–CO), 167.8 (s, Ir–CO), 122.7 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 121.1 (s, NCHCHN<sub>Im</sub>), 82.4 (s, Cp<sub>subst.</sub>, quart), 73.5 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 73.2 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 72.6 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 71.7 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 70.1 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 40.3 (s, N–CH<sub>3</sub>). MS (MALDI): *m/z* 615 [M + H]<sup>+</sup>. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ν 2070 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1990 cm<sup>-1</sup> (C=O). **19b**: <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.11 (m, 1H, BenzIm), 7.43 (m, 3H, BenzIm), 5.33 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.89 (m, 1H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.54 (s, 5H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.53–4.48 (m, 2H, Cp<sub>subst.</sub>), 4.21 (s, 3H, N–CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 186.1 (s, BenzIm<sub>2</sub>), 180.4 (s, Ir–CO), 168.0 (s, Ir–CO), 134.7 (s, BenzIm<sub>quart.</sub>), 132.5 (s, BenzIm<sub>quart.</sub>), 125.8 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 125.7 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 115.1 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 111.2 (s, BenzIm<sub>arom.</sub>), 83.5 (s, Cp<sub>subst.</sub>, quart), 72.8 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 72.7 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 72.5 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 71.8 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 70.0 (s, Cp<sub>subst.</sub>), 37.5 (s, N–CH<sub>3</sub>). MS (MALDI): *m/z* 629 [M – Cl]<sup>+</sup>. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ν 2068 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1991 cm<sup>-1</sup> (C=O).

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.jorganchem.2013.10.058>.

## References

- [1] A.J. Arduengo III, R.L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 361.
- [2] (a) D. Bourissou, O. Guerret, F.P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* 100 (2000) 39; (b) M.C. Jahnke, F.E. Hahn, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 3122; (c) T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem.* 122 (2010) 7094; (d) L. Benhamou, E. Chardon, G. Lavigne, S. Bellemin-Lapponnaz, V. César, *Chem. Rev.* 111 (2011) 2705; (e) D.J. Nelson, S.P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 6723; (f) M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem.* 122 (2010) 8992; (g) D. Martin, M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Organometallics* 30 (2011) 5304.
- [3] (a) D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.* 107 (2007) 5606; (b) M. Fèvre, J. Pinaud, Y. Gnanou, J. Vignolle, D. Taton, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 2142.
- [4] (a) S. Diez-González, N. Marion, S.P. Nolan, *Chem. Rev.* 109 (2009) 3612; (b) L.-A. Schaper, S.J. Hock, W.A. Herrmann, F.E. Kühn, *Angew. Chem.* 125 (2013) 284.
- [5] (a) A.T. Biju, K. Hirano, R. Fröhlich, F. Glorius, *Chem. Asian J.* 4 (2009) 1786; (b) L. Benhamou, V. César, H. Gornitzka, N. Lugan, G. Lavigne, *Chem. Commun.* (2009) 4720; (c) A. Makhloufi, W. Frank, C. Ganter, *Organometallics* 31 (2012) 2001; (d) A. Makhloufi, W. Frank, C. Ganter, *Organometallics* 31 (2012) 7272; (e) A. Makhloufi, M. Wahl, W. Frank, C. Ganter, *Organometallics* 32 (2013) 854; (f) P.G.K. Clark, M. Lein, R.A. Keyzers, *Org. Biomol. Chem.* 10 (2012) 1725.
- [6] (a) V. César, N. Lugan, G. Lavigne, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 11286; (b) T.W. Hudnall, C.W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 16039; (c) T.W. Hudnall, A.G. Tennyson, C.W. Bielawski, *Organometallics* 29 (2010) 4569; (d) N. Vujkovic, V. César, N. Lugan, G. Lavigne, *Chem. Eur. J.* 17 (2011) 13151; (e) M. Braun, W. Frank, G.J. Reiss, C. Ganter, *Organometallics* 29 (2010) 4418; (f) M. Braun, W. Frank, C. Ganter, *Organometallics* 31 (2012) 1927; (g) J.P. Moerdyk, C.W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 6116; (h) J.P. Moerdyk, C.W. Bielawski, *Nat. Chem.* 4 (2012) 275; (i) K.M. Wiggins, J.P. Moerdyk, C.W. Bielawski, *Chem. Sci.* 3 (2012) 2986.
- [7] G.E. Dobreiner, C.A. Chamberlin, N.D. Schley, R.H. Crabtree, *Organometallics* 29 (2010) 5728.
- [8] D.J. Hlasta, *Org. Lett.* 3 (2001) 157.
- [9] R.A. Batey, M. Shen, A. Lough, *J. Org. Lett.* 4 (2002) 1411.
- [10] (a) B. Bovio, A. Burini, B.R. Pietroni, *J. Organomet. Chem.* 452 (1993) 287; (b) , See also: F. Bonati, A. Burini, B.R. Pietroni, B. Bovio *J. Organomet. Chem.* 408 (1991) 271.
- [11] For a review see: (a) B. Bildstein, *J. Organomet. Chem.* 617 (2001) 28 for selected individual reports see; (b) B. Bildstein, M. Malaun, H. Kopacka, K.-H. Ongania, K. Wurst, *J. Organomet. Chem.* 552 (1998) 45; (c) B. Bildstein, M. Malaun, H. Kopacka, K.-H. Ongania, K. Wurst, *J. Organomet. Chem.* 572 (1999) 177; (d) B. Bildstein, M. Malaun, H. Kopacka, K. Wurst, M. Mitterböck, K.-H. Ongania, G. Opromolla, P. Zanella, *Organometallics* 18 (1999) 4325.
- [12] For a comprehensive review see: U. Siemeling *Eur. J. Inorg. Chem.* (2012) 3523.
- [13] (a) D. Broggini, A. Togni, *Helv. Chim. Acta* 85 (2002) 2518; (b) C. Bolm, M. Kesselgruber, G. Raabe, *Organometallics* 21 (2002) 707; (c) H. Seo, B.Y. Kim, J.H. Lee, H.-J. Park, S.U. Son, Y.K. Chung, *Organometallics* 22 (2003) 4783; (d) S. Gischig, A. Togni, *Organometallics* 23 (2004) 2479; (e) A. Bertogg, F. Camponova, A. Togni, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2005) 347; (f) H. Willms, W. Frank, C. Ganter, *Chem. Eur. J.* 14 (2008) 2719.
- [14] (a) E.L. Rosen, C.D. Varnado, A.G. Tennyson, D.M. Khravov, J.W. Kamplain, D.H. Sung, P.T. Cresswell, V.M. Lynch, C.W. Bielawski, *Organometallics* 28 (2009) 6695; (b) C.D. Varnado, V.M. Lynch, C.W. Bielawski, *Dalton Trans.* (2009) 7253.
- [15] (a) D.M. Khravov, E.L. Rosen, V.M. Lynch, C.W. Bielawski, *Angew. Chem.* 120 (2008) 2299; *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 2267; (b) U. Siemeling, C. Färber, C. Bruhn, *Chem. Commun.* (2009) 98; (c) U. Siemeling, C. Färber, M. Leibold, C. Bruhn, P. Mücke, R.F. Winter, B. Sarker, M. von Hopffgarten, G. Frenking, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2009) 4607; (d) U. Siemeling, *Aust. J. Chem.* 64 (2011) 1109; (e) U. Siemeling, C. Färber, C. Bruhn, M. Leibold, D. Selent, W. Baumann, M. von Hopffgarten, C. Goedecke, G. Frenking, *Chem. Sci.* 1 (2010) 697; (f) C. Goedecke, M. Leibold, U. Siemeling, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 3557; (g) U. Siemeling, C. Färber, C. Bruhn, S. Fürmeier, T. Schulz, M. Kurlemann, S. Tripp, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2012) 1413.
- [16] T. Kojima, D. Noguchi, T. Nakayama, Y. Shiota, K. Yoshizawa, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 886.
- [17] S. Quintal, J. Matos, I. Fonesca, V. Félix, M.G.B. Drew, N. Trindade, M. Meireles, M.J. Calhorda, *Inorg. Chim. Acta* 361 (2008) 1584.
- [18] B.Q. Yang, P.H. Yang, A.L. Zhu, *Chin. Chem. Lett.* 14 (2003) 901.
- [19] 6d has been prepared in situ but was not characterized: (a) F. Higashi, M. Ozawa, T.-C. Chang, *J. Polym. Sci.* 23 (1985) 1361; (b) J.F. ÓConnell, H. Rapoport, *J. Org. Chem.* 57 (1992) 4775.
- [20] L.-Y. Wang, X.-J. Li, B. Chen, Z. Shi, *Chin. J. Appl. Chem.* 22 (2005) 586.
- [21] (a) O.R. Luca, B.A. Thompson, M.K. Takase, R.H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.* 730 (2013) 79; (b) V. Ritleng, C. Barth, E. Brenner, S. Milosevic, M.J. Chetcuti, *Organometallics* 27 (2008) 4223.
- [22] L. Mercks, G. Labat, A. Neels, A. Ehlers, M. Albrecht, *Organometallics* 25 (2006) 5648.
- [23] D.M. Khravov, V.M. Lynch, C.W. Bielawski, *Organometallics* 26 (2007) 6042.
- [24] V. César, N. Lugan, G. Lavigne, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2010) 361.
- [25] (a) S. Wolf, H. Plenio, *J. Organomet. Chem.* 694 (2009) 1487; (b) R.A. Kelly III, H. Clavier, S. Giudice, N.M. Scott, E.D. Stevens, J. Bordner, I. Samardjiev, C.D. Hoff, L. Cavallo, S.P. Nolan, *Organometallics* 27 (2008) 202; (c) TEP values were calculated according to the formula cited in ref. [2c]: TEP [cm<sup>-1</sup>] = 0.8001 √(CO)<sub>av</sub>/Rh [cm<sup>-1</sup>] + 420.0 [cm<sup>-1</sup>].
- [26] (a) O. Back, O. Henry-Ellinger, C.D. Martin, D. Martin, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 2939; *Angew. Chem.* 125 (2013) 3011; (b) , See also: R.R. Rodrigues, C.L. Dorsey, C.A. Arceneaux, T.W. Hudnall *Chem. Commun.* (2013) <http://dx.doi.org/10.1039/c3cc45134h>.
- [27] D. Martin, N. Lassauque, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 6172.
- [28] R. Dorta, E.D. Stevens, N.M. Scott, C. Costabile, L. Cavallo, C.D. Hoff, S.P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 2485.
- [29] J.P. Moerdyk, C.W. Bielawski, *Organometallics* 30 (2011) 2278.
- [30] L. Benhamou, N. Vujkovic, V. César, H. Gornitzka, N. Lugan, G. Lavigne, *Organometallics* 29 (2010) 2616.
- [31] G. Giordano, R.H. Crabtree, *Inorg. Synth.* 28 (1990) 88.
- [32] P.C. Reeves, J.J. Mrowca, M.M. Borecki, W.A. Sheppard, *Org. Synth.* 6 (1988) 625.
- [33] B. Breit, D. Breuning, *Synthesis* 16 (2005) 2782.
- [34] (a) G.R. Knox, P.L. Pauson, *J. Chem. Soc.* (1958) 692; (b) M. Herberhold, O. Nuyken, T. Pöhlmann, *J. Organomet. Chem.* 501 (1995) 13.

## 4. Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war die Darstellung neuartiger N-heterocyclischer Carbene mit modifizierten Rückgratstrukturen. Im Fokus standen die Untersuchung der elektronischen und sterischen Eigenschaften sowie die Reaktivitäten der NHCs. Besonderes Augenmerk wurde dabei neuen, gemischten sechsgliedrigen NHC-Systemen auf Amino-Amido-Basis gewidmet. Als Grundlage zur Darstellung der Zielstrukturen **1-3** diente ein neuartiges sechsgliedriges hydrotriazinbasiertes NHC-System **4**, an dem die ersten Reaktivitätsuntersuchungen zuvor umfassend und erfolgreich durchgeführt wurden. Für die Darstellung des NHCs **4** haben sich die NHC-Vorläufer **5-Br** und **5-BF<sub>4</sub>**, die nach verschiedenen Synthesemethoden gezielt hergestellt und zudem strukturell charakterisiert wurden, besonders bewährt. Durch zahlreiche Deprotonierungsreaktionen in Gegenwart verschiedener Abfangreagenzien konnte die Existenz des *in situ* generierten NHCs **4** umfassend belegt werden. Mit Hauptgruppenelementen wie Schwefel und Selen konnten die vom Harnstoff abgeleiteten Derivate **6** und **7** in guten Ausbeuten synthetisiert und vollständig charakterisiert werden. Durch weitere Deprotonierungsreaktionen in Gegenwart von M(COD)Cl-Fragmenten (M= Rh, Ir) wurden die Rh- und Ir-COD Komplexe **8** und **9** in sehr guten Ausbeuten erhalten, die durch Begasung mit Kohlenmonoxid zur Bestimmung des TEP-Werts in die Dicarbonylkomplexe **10** und **11** umgewandelt wurden. Der TEP-Wert für das unfunktionalisierte Hydrotriazin-NHC-System **4** wurde mit 2052 cm<sup>-1</sup> bestimmt und reiht sich wie erwartet in die Reihe elektronenreicher Standard-NHCs ein.

Darauf aufbauend konnte die Chemie der gemischten NHC-Systeme auf Amino-Amido-Basis angegangen werden. Zunächst wurde für das NHC **1** ein synthetischer Zugang für den neuen NHC-Vorläufer **13** entwickelt. Für die Einführung der gewünschten Amido-Funktionalität wurde durch Abwandlung der Reaktionsbedingungen nach *Overman*<sup>[123]</sup> zunächst die neutrale Verbindung **12** dargestellt und anschließend durch NBS-Oxidation in den NHC-Vorläufer **13** umgewandelt. Die NBS-Oxidation hat sich als Synthesemethode zur Herstellung der hydrotriazinbasierten NHC-Vorläufern **5-Br** und **13** besonders bewährt. Das durch Deprotonierung *in situ* dargestellte NHC **1** konnte sodann in den anlogenen Abfangreaktionen erfolgreich umgesetzt werden. In Gegenwart von elementarem Schwefel oder Selen sowie M(COD)-Cl Fragmenten (M = Rh, Ir) konnten die Verbindungen **14**, **15**, **16**, und **17** gewonnen und vollständig charakterisiert werden. Zur Beurteilung der

elektronischen Eigenschaften wurden die entsprechenden Dicarbonyl-Komplexe **18** und **19** IR-spektroskopisch untersucht.

Der TEP-Wert für das NHC **1** ist mit  $2058\text{ cm}^{-1}$  um sechs Wellenzahlen höher verschoben und reflektiert damit die erwartete reduzierte Donorstärke des Carbens. Das NHC **1** gehört damit zu den elektronenärmsten sechsgliedrigen NHC-Systemen überhaupt. Der erhöhte TEP-Wert sowie die deutlich verkürzte Rh-Carben-Bindung im Metallkomplex **16** können als Indiz für einen erhöhten  $\pi$ -Akzeptorcharakter gewertet werden.

Aufbauend auf den NHC-Systemen **4** und **1** wurden die chinazolinbasierten NHCs **2a-c** als weitere funktionalisierte NHCs entwickelt. Dazu wurde Anthranilsäure **20** zunächst zu Chinazolin **22** zyklisiert und der erste N-Substituent eingeführt. Die Alkylierung des zweiten Stickstoffatoms in den neutralen Derivaten **23** gelang durch Verwendung von Methyltriflat oder Meerweinsalz und lieferte die kationischen Carbenvorläufer **24a-f**, die zu den freien Carbenen **2a-c** deprotoniert werden konnten. Die Carbenbildung wurde durch Abfangreaktionen zu den Derivaten **25** bis **28** belegt, die vollständig charakterisiert wurden. Die Bildung der Komplexverbindungen **27a** und **27c** konnte zudem mittels Einkristallstrukturanalyse bestätigt werden. In Abwesenheit von Abfangreagenzien wurde für das NHC **2a** eine spontane Dimerisierung zum Olefin **29a** beobachtet, das als 1:1-Gemisch von cis- und trans-Isomeren gebildet wird.

Die Untersuchungen der Metallcarbonylkomplexe **30a-c** und **31a-c** mittels IR-Spektroskopie zeigten den erwarteten Einfluss der Amid-Funktion auf die elektronische Umgebung des Carbenkohlenstoffs. In Abhängigkeit der N-Substituenten liegen die TEP-Werte im Bereich von  $2059$  bis  $2061\text{ cm}^{-1}$ . Zu Vergleichszwecken wurden die analogen, bisher nicht literaturbekannten Dihydrochinazolin-NHCs **36a-c** synthetisiert und zu den analogen Metallcarbonylkomplexen **41** und **42** umgesetzt. Die IR-spektroskopisch bestimmten TEP-Werte im Bereich von  $2051$  bis  $2056\text{ cm}^{-1}$  sind im Vergleich zum analogen Chinazolin-System signifikant zu kleineren Wellenzahlen verschoben, was die Dihydrochinazolin-NHCs **36a-c** als elektronenreiche Carbene ausweist. Insgesamt zeigte sich, dass die elektronischen Eigenschaften der Carbene nicht nur vom Vorliegen einer Amid-Funktionalität, sondern auch von den unterschiedlichen N-Substituenten beeinflusst werden. Das Chinazolin-NHC **2c** ist derzeit das elektronenärmste sechsgliedrige NHC-System mit einem TEP-Wert von  $2061\text{ cm}^{-1}$ .

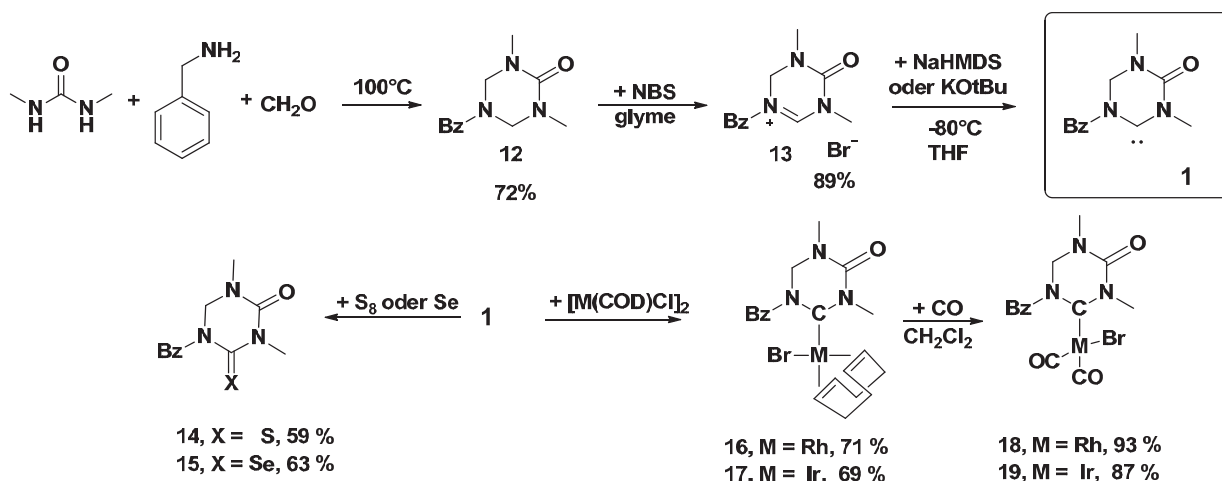
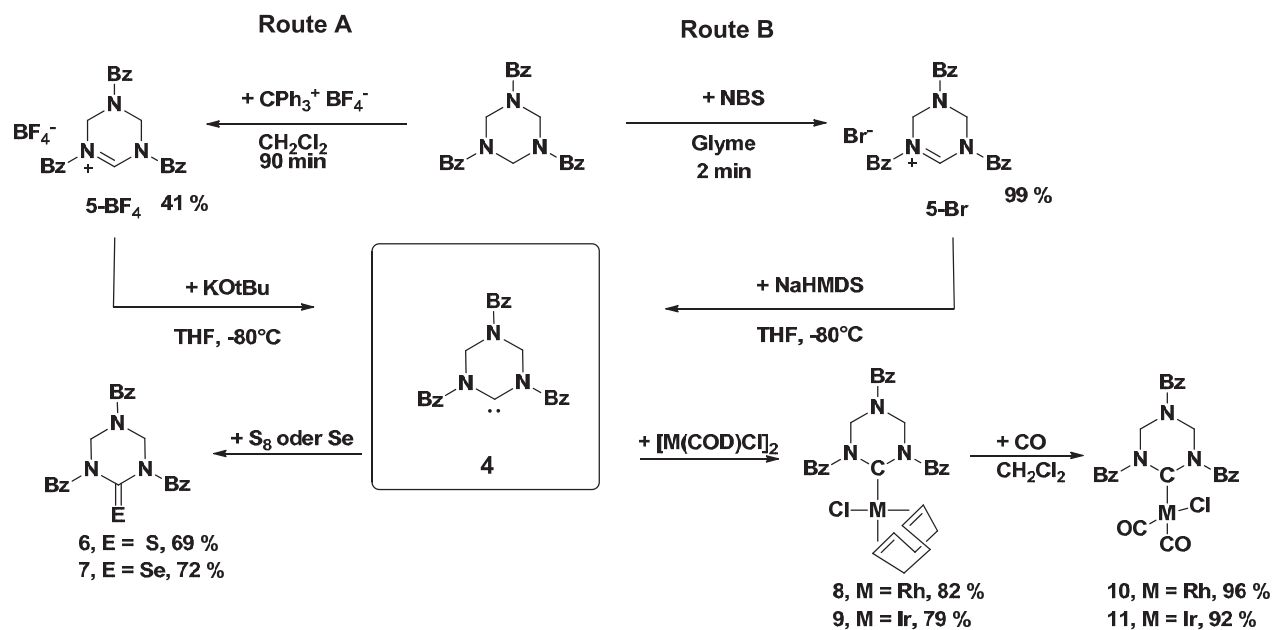
Aufbauend auf den Hydrotriazin- und Chinazolin-NHCs wurde ein weiteres gemischtes Amino-Amido-NHC System **3** als Syntheseziel identifiziert, das vom Coffein abgeleitet ist. Dafür wurde zunächst Coffein nach einer leicht modifizierten Synthese nach *Wanzlick* in

den entsprechenden NHC-Vorläufer **44** überführt, in dem das Amidiniumfragment Bestandteil des Sechsrings ist, während der annelierte Imidazolring unverändert vorliegt. Das ebenfalls nur *in situ* stabile hypoxanthinbasierte NHC **3** konnte analog zu den bisher erwähnten NHC-Systemen koordiniert werden wobei die Abfangprodukte **46-51** erhalten wurden. Mit einem TEP-Wert von  $2058\text{ cm}^{-1}$  reiht sich das Carben **3** in die Spanne der für Amino-Amido-NHCs typischen TEP-Werte ein.

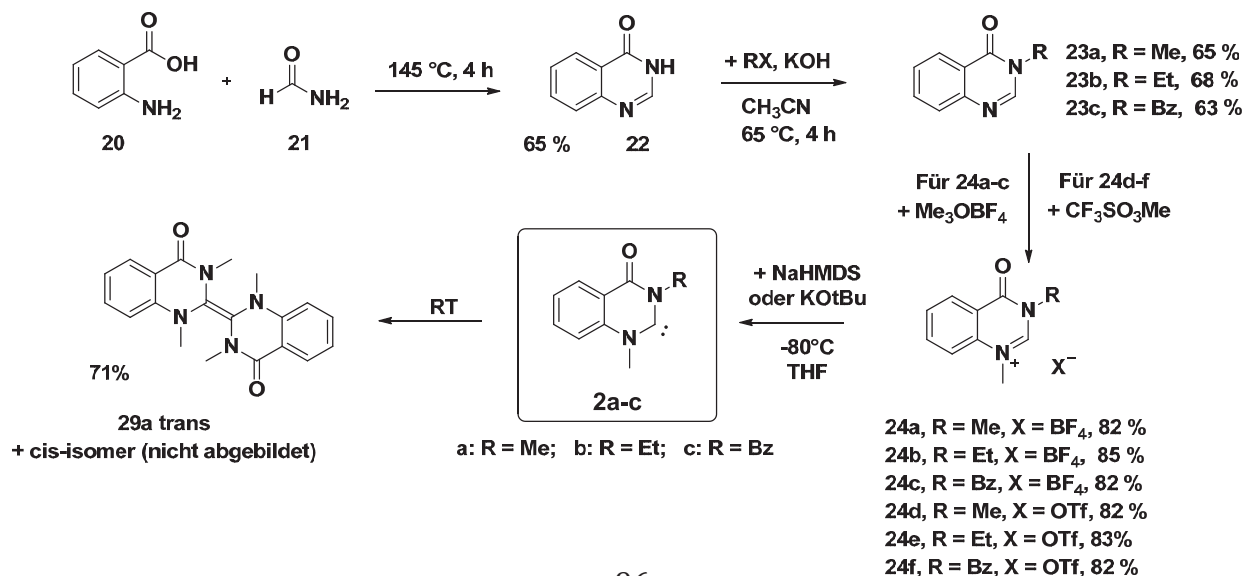
Das bei Abwesenheit von Abfangreagenzien aus dem NHC **3** entstehende Dimerisierungsprodukt **52** (1:1-Gemisch aus *cis*- und *trans*-Isomer) bietet die Möglichkeit einer weiteren Funktionalisierung, indem die terminalen Imidazoleinheiten zu Carben-Funktionen modifiziert werden. Dazu wird das Olefin **52** durch eine doppelte Alkylierung mittels Meerweinsalz in die dikationische Verbindung **53** überführt. Das Isomer *trans*-**53** konnte aufgrund seiner Unlöslichkeit in  $\text{CH}_3\text{CN}$  selektiv vom dikationischen *cis*-Isomer abgetrennt und vollständig charakterisiert werden. Eine Einkristallstrukturanalyse bestätigte die erfolgreiche Darstellung und Isolierung des neuen dikationischen NHC-Vorläufers. Die Doppelte Deprotonierung zum neutralen Biscarben *trans*-**54** und die weitere Umsetzung mit  $\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}$  führte gezielt zum Dimetallkomplex **55**, der ebenfalls zum Bisdicarbonyl-Rh-Komplex **56** umgesetzt wurde. IR-spektroskopisch wurde ein TEP-Wert von  $2057\text{ cm}^{-1}$  für das Biscarben **54** bestimmt, das damit für ein imidazolbasiertes NHC vergleichsweise elektronenarm ist. Die erfolgreiche Herstellung des Biscarbens **54** aus dem Dikation **53** warf die Frage auf, ob nicht auch das Hypoxanthinium-Kation **44** durch Zweitalkylierung im Imidazolteil in einen dikationischen Vorläufer für ein Biscarben überführt werden könnte. Umfangreiche Versuche ergaben, dass das Dikation **57** durch Alkylierung mit Methyltriflat und  $\text{Me}_3\text{OBF}_4$  unter Mikrowellenbestrahlung tatsächlich erhalten werden kann. Die anschließende doppelte Deprotonierung lieferte das nicht isolierbare Biscarben **58**, dessen intermediäre Bildung durch Abfangreaktion mit Selen zum Bis-Selen-Addukts **59** belegt wurde.

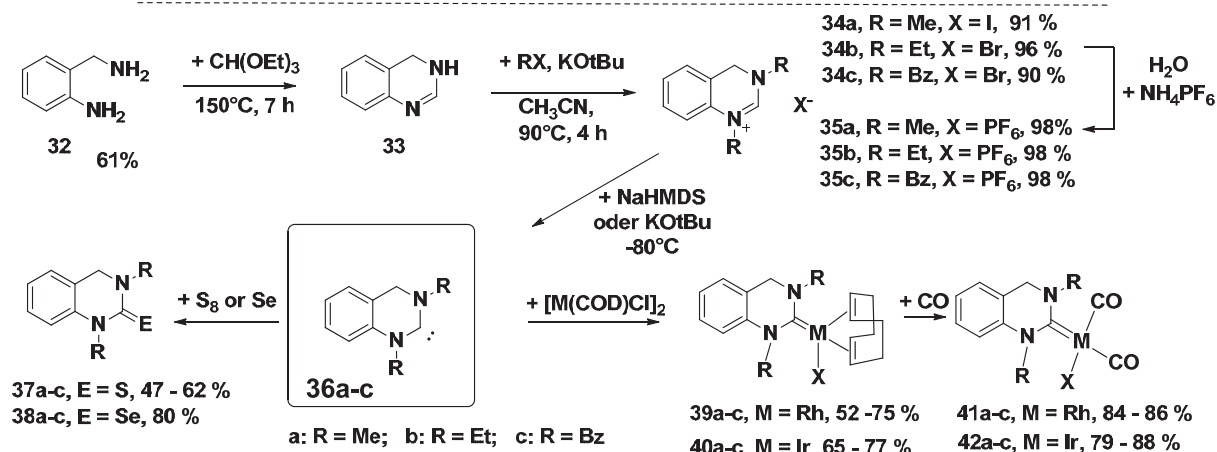
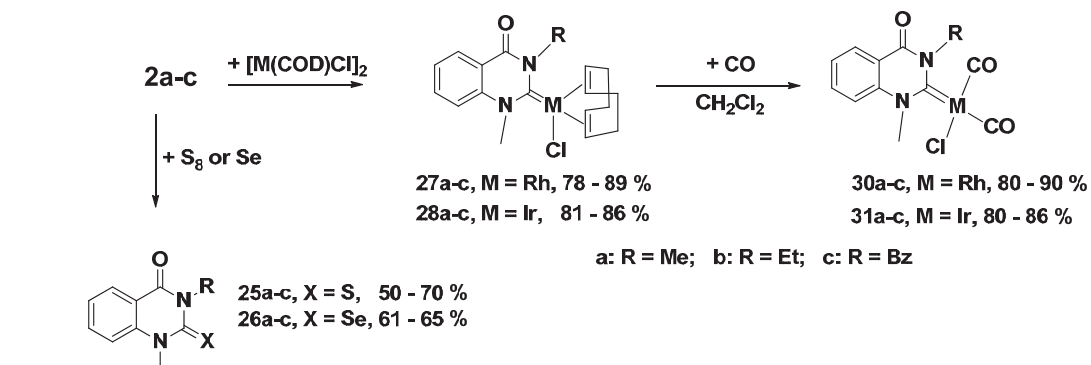
Zusammenfassend gelang in dieser Arbeit erstmalig die Synthese von sechsgliedrigen amino-amidohaltigen NHC-Systemen, wodurch die Gruppe der elektronenarmen NHCs umfassend erweitert werden konnte. Es konnte gezeigt werden, dass einfache und gut verfügbare Edukte wie Chinazolin und Coffein leicht in interessante NHCs umgewandelt werden können. Gleichzeitig ist es gelungen, den Einfluss einer Amidofunktionalität auf das Donorverhalten von Sechsringcarbenen zu bestimmen. Die hohen TEP-Werte liegen im erwarteten Bereich und deuten auf einen erhöhten  $\pi$ -Akzeptorcharakter in den Metallkomplexen hin.

## Hydrotriazin-NHC

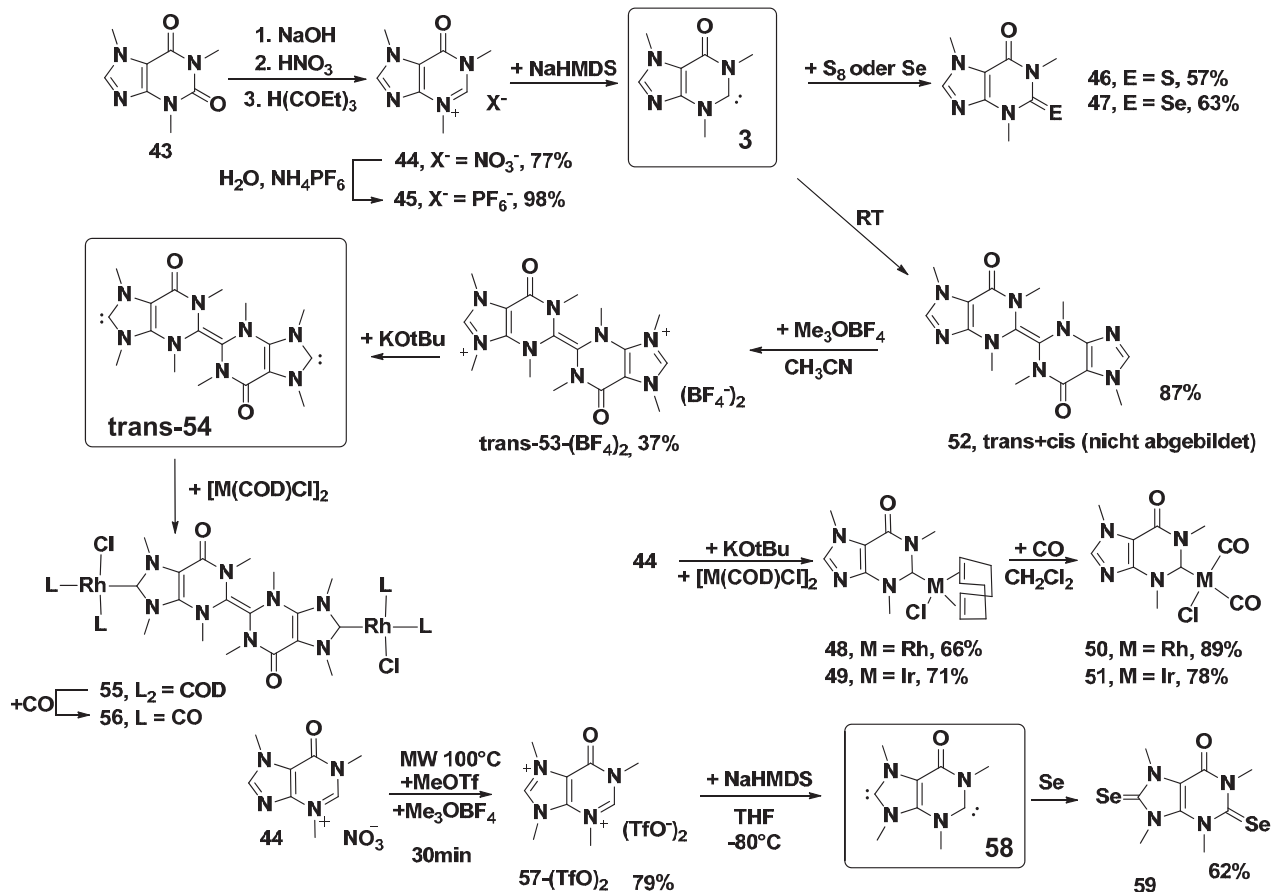


## Chinazolin-NHC





### Hypoxanthin-NHC





## 5. Summary

The objective of the present work was the development of novel N-heterocyclic carbenes with modified backbone structures and the assessment of their steric and electronic properties and their reactivities. Particular attention was given to mixed amino-amido carbenes with a six-membered ring structure. Before approaching the lead structures **1-3**, preliminary investigations were conducted for the new hydrotriazine-derived NHC **4**, which could be obtained *in situ* from the cationic precursors **5**. Thus, deprotonation in the presence of various scavenging reagents provided access to the heteroureas **6** and **7**, as well as to the cod-metal complexes **8** and **9**. From the respective carbonyl complexes **10** and **11** a TEP value of 2052 cm<sup>-1</sup> was determined for the NHC ligand **4**, classifying this system as an electron rich standard NHC.

Whereas compound **4** is a diamino carbene, formal incorporation of a keto function leads to the closely related monoamido NHC **1**. The basic ring structure was assembled in a cyclocondensation affording the heterocycle **12**, that was subsequently converted to the cationic carbene precursor **13** by reaction with NBS. Deprotonation at low temperature provided access to the NHC **1** *in situ* which reacted with various reagents affording the carbene derivatives **14** to **19** in an analogous manner as described above for the diamino NHC **4**. However, a significantly reduced donor strength of the carbene **4** due to the electron withdrawing amido function adjacent to the carbene C atom is evident from a TEP value of 2058 cm<sup>-1</sup>, which is shifted by six wavenumbers to higher values compared to the diamino NHC **4**. A short Rh-C bond in the metal-NHC complex **16** is in accord with a significant  $\pi$ -acceptor character of the amido NHC **1**.

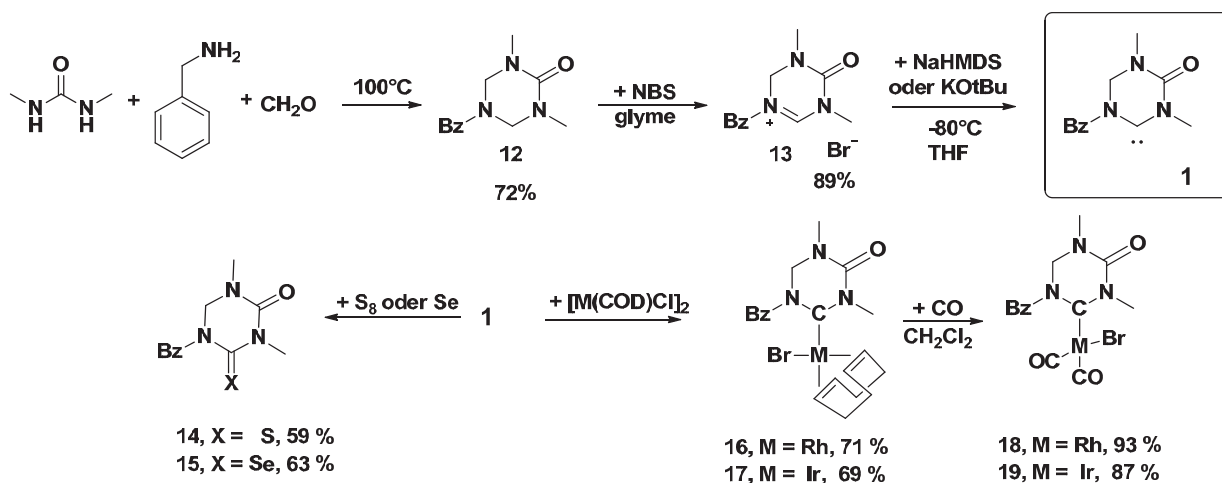
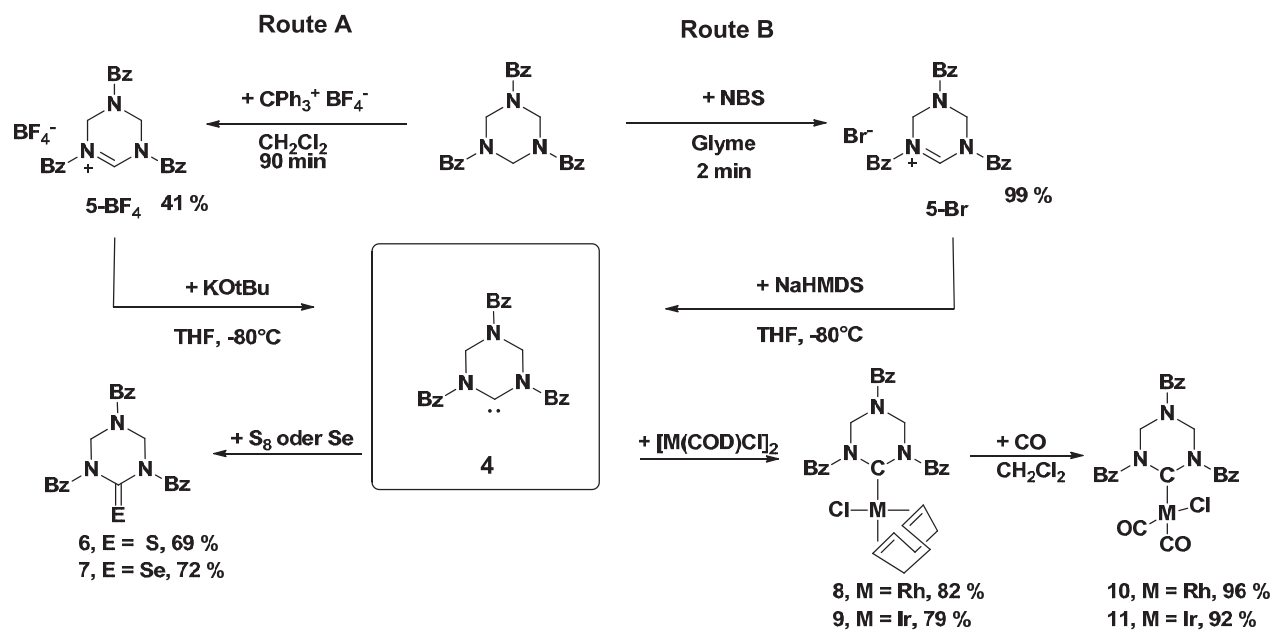
Another cyclic six-membered monoamido NHC system **2**, recruiting to a chinazoline core, could be easily accessed from anthranilic acid. Cyclisation and subsequent attachment of the substituents to the N atoms furnished the cationic precursors **24**, which could be converted to the related carbenes **2** by deprotonation at low temperature. While providing the same set of derivatives as described above when treated with scavenging reagents, a dimerisation of the carbenes **2** was observed in the absence of any reagents, indicating the electron deficient nature of the monoamido NHC **2**. Additional evidence is provided by the TEP values for the NHCs **2**, which were determined to be 2060 +/- 1 cm<sup>-1</sup>, depending on the nature of the N substituents. To date, **2c** is the least donating six-ring NHC with a TEP value of 2061 cm<sup>-1</sup>. Again, significantly lower TEP values were obtained for the related

dihydrochinazolin-based diamino carbenes **36** lacking the carbonyl function which were prepared for comparison purposes. The influence of the N substituents on the TEP values became especially evident for the derivatives **36a-c**, ranging between 2051 and 2056  $\text{cm}^{-1}$ . In a third project, the caffeine-derived NHC **3** was identified as a worthwhile synthetic target. Relying on a protocol originally devised by *Wanzlick*, caffeine was converted to the cationic species **44**, with the amidinium function incorporated into the six-membered ring, while the imidazole part of the molecule is left unaffected. The corresponding hypoxanthine-based monoamido NHC **3** is obtained *in situ* and provides the analogous range of derivatives as outlined above for the carbenes **1** and **2**. More interestingly, the olefin **52**, which is formed by dimerisation of NHC **3** in the absence of suitable reaction partners, grants access to the bis(NHC)-precursor **53** by double alkylation of the imidazole rings. Indeed, double deprotonation in the presence of  $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$  yields bis-Rh complex of the biscarbene **54**.

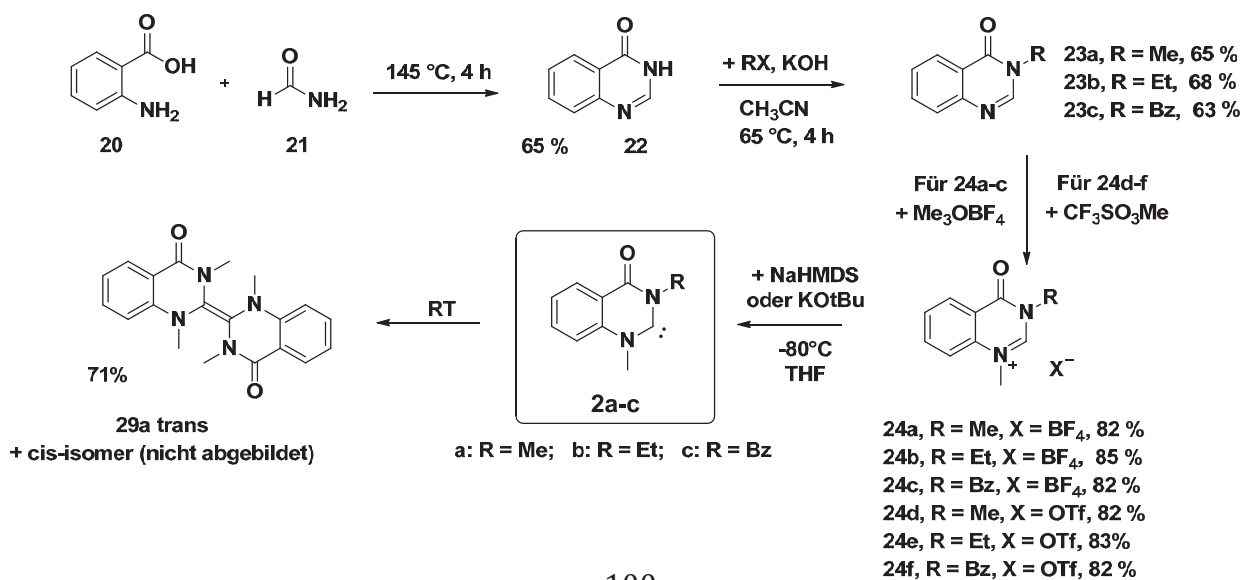
Stimulated by the successful synthesis of the biscarbene **54**, the conversion of the hypoxanthinium cation **44** to the related dicationic precursor **57** was envisaged. Gratifyingly, treatment of **44** with methyl triflate and  $\text{Me}_3\text{OBF}_4$  under microwave irradiation brought about the desired transformation and afforded the dication **57** in high yield. As a first proof of the propensity of **57** to serve as precursor for the related bis-NHC **58**, the dication **57** was deprotonated at low temperature in the presence of selenium providing the bis-selenide **59** in good yield. The chemistry of the bis-carbenes **54** and **58** is currently under investigation.

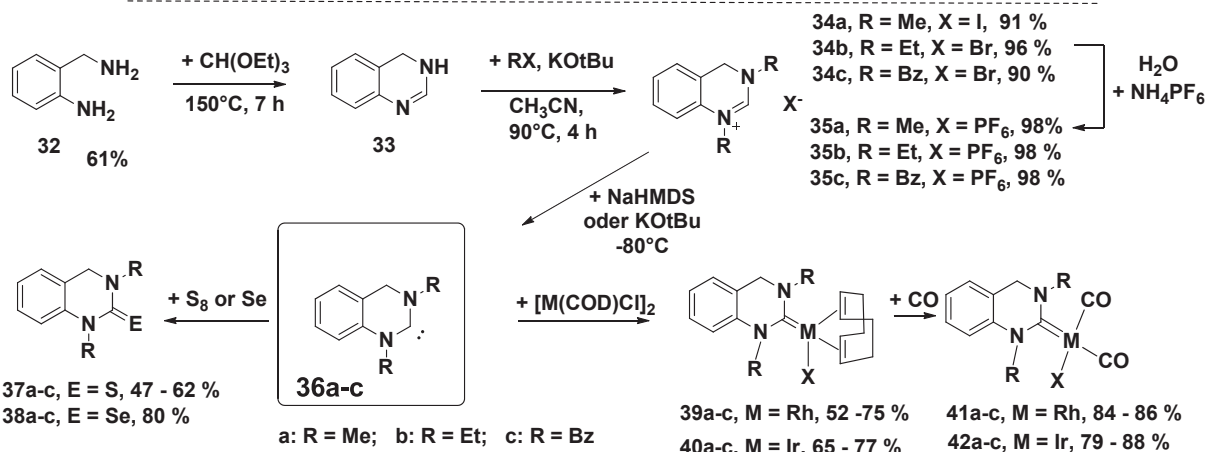
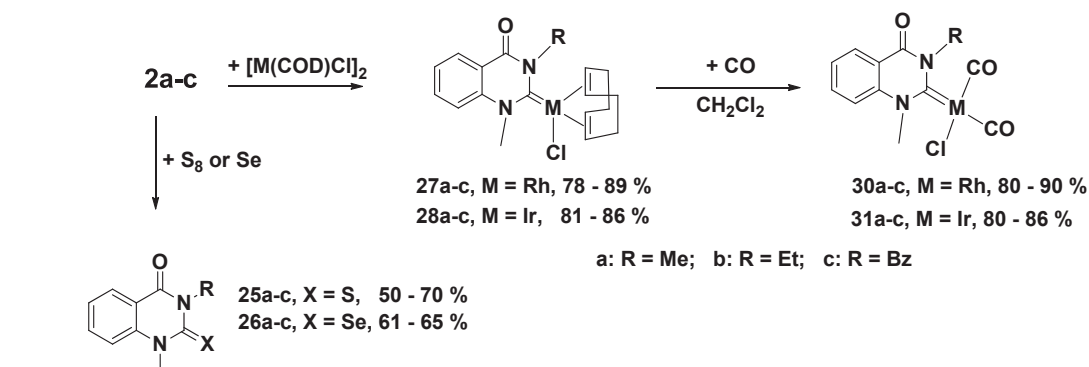
Conclusively, six-membered amino-amido NHCs have been prepared for the first time in this work. It was shown that simple and easily available starting materials like anthranilic acid or caffeine can be straightforwardly converted to interesting new NHCs. The electron withdrawing nature of the amido function was probed by structural and spectroscopic means. The new amino-amido carbenes feature higher TEP values than their closely related diamino analogues, in accord with an increased  $\pi$ -acidity of the former derivatives.

## Hydrotriazin-NHC

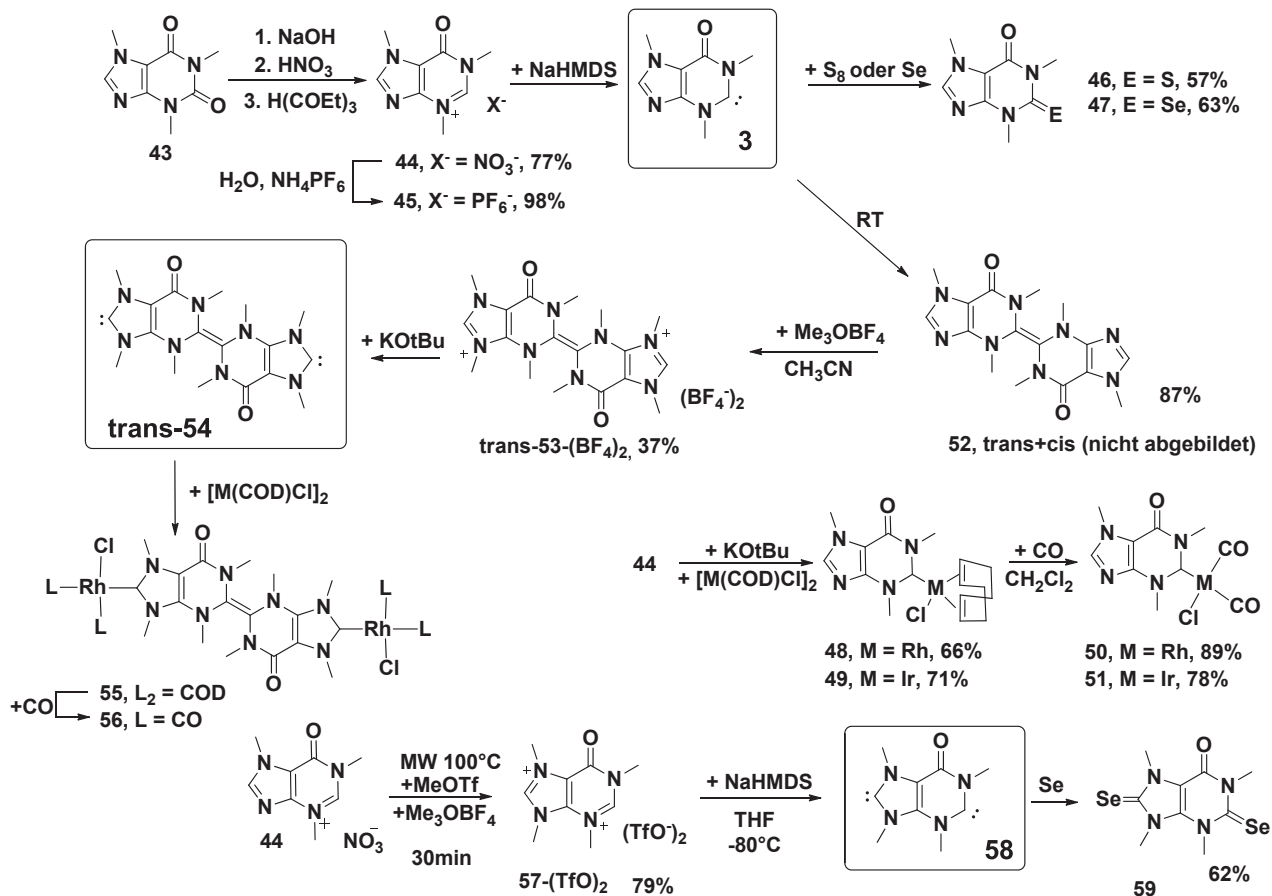


## Chinazolin-NHC





### Hypoxanthin-NHC



## 6. Literaturverzeichnis

- [1] J. Hagen, *Industrial catalysis: a practical approach*, John Wiley & Sons, **2006**.
- [2] F. Fache, E. Schulz, M. L. Tommasino, M. Lemaire, *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 2159-2232.
- [3] G. Chelucci, G. Orrù, G. A. Pinna, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 9471-9515.
- [4] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 39-92.
- [5] P. de Frémont, N. Marion, S. P. Nolan, *Coordination Chemistry Reviews* **2009**, *253*, 862-892.
- [6] W. Kirmse, *Angewandte Chemie* **2010**, *122*, 8980-8983.
- [7] M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angewandte Chemie* **2010**, *122*, 8992-9032.
- [8] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angewandte Chemie* **2008**, *120*, 3166-3216.
- [9] T. Dröge, F. Glorius, *Angewandte Chemie* **2010**, *122*, 7094-7107.
- [10] N. Marion, S. Díez-González, S. P. Nolan, *Angewandte Chemie* **2007**, *119*, 3046-3058.
- [11] W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angewandte Chemie* **1997**, *109*, 2256-2282.
- [12] D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 5606-5655.
- [13] K. V. S. Ranganath, J. Kloesges, A. H. Schäfer, F. Glorius, *Angewandte Chemie* **2010**, *122*, 7952-7956.
- [14] J. Izquierdo, G. E. Hutson, D. T. Cohen, K. A. Scheidt, *Angewandte Chemie* **2012**, *124*, 11854-11866.
- [15] D. M. Khramov, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2007**, *26*, 6042-6049.
- [16] L. Benhamou, V. César, H. Gornitzka, N. Lugan, G. Lavigne, *Chemical Communications* **2009**, 4720-4722.
- [17] R. M. Mushinski, B. M. Squires, K. A. Sincerbox, T. W. Hudnall, *Organometallics* **2012**, *31*, 4862-4870.
- [18] B. Hildebrandt, W. Frank, C. Ganter, *Organometallics* **2011**, *30*, 3483-3486.
- [19] M. Braun, W. Frank, G. J. Reiss, C. Ganter, *Organometallics* **2010**, *29*, 4418-4420.
- [20] V. César, N. Lugan, G. Lavigne, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2010**, *2010*, 361-365.

- [21] T. W. Hudnall, C. W. Bielawski, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 16039-16041.
- [22] M. Braun, W. Frank, C. Ganter, *Organometallics* **2012**, *31*, 1927-1934.
- [23] B. Hildebrandt, S. Raub, W. Frank, C. Ganter, *Chemistry-A European Journal* **2012**, *18*, 6670-6678.
- [24] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. Artus, *Chemistry-A European Journal* **1996**, *2*, 772-780.
- [25] M. D. Sanderson, J. W. Kamplain, C. W. Bielawski, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 16514-16515.
- [26] A. J. Arduengo III, S. F. Gamper, J. C. Calabrese, F. Davidson, *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 4391-4394.
- [27] X. Hu, Y. Tang, P. Gantzel, K. Meyer, *Organometallics* **2003**, *22*, 612-614.
- [28] W. Kirmse, *Chemie in unserer Zeit* **1969**, *3*, 184-191.
- [29] M. Regitz, *Angewandte Chemie* **1996**, *108*, 791-794.
- [30] W. Kirmse, *Angewandte Chemie* **2004**, *116*, 1799-1801.
- [31] K. H. Dötz, J. Stendel Jr, *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 3227-3274.
- [32] R. R. Schrock, *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 3211-3226.
- [33] E. Fischer, A. Maasböl, *Angewandte Chemie* **1964**, *76*, 645.
- [34] C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gudat, R. Alsfasser, *Riedel Moderne Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, **2012**.
- [35] G. Frenking, M. Solà, S. F. Vyboishchikov, *Journal of Organometallic Chemistry* **2005**, *690*, 6178-6204.
- [36] R. R. Schrock, *Journal of the American Chemical Society* **1974**, *96*, 6796-6797.
- [37] B. Alcaide, P. Almendros, A. Luna, *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 3817-3858.
- [38] A. Fürstner, *Angewandte Chemie* **2000**, *112*, 3140-3172.
- [39] A. J. Arduengo III, R. Krafczyk, *Chemie in unserer Zeit* **1998**, *32*, 6-14.
- [40] W. von E. Doering, A. K. Hoffmann, *Journal of the American Chemical Society* **1954**, *76*, 6162-6165.
- [41] P. S. Skell, S. R. Sandler, *Journal of the American Chemical Society* **1958**, *80*, 2024-2025.
- [42] W. Kirmse, *Angewandte Chemie* **1961**, *73*, 161-166.
- [43] H. W. Wanzlick, E. Schikora, *Angewandte Chemie* **1960**, *72*, 494.

- [44] H. W. Wanzlick, E. Schikora, *Chemische Berichte* **1961**, *94*, 2389-2393.
- [45] D. M. Lemal, R. A. Lovald, K. I. Kawano, *Journal of the American Chemical Society* **1964**, *86*, 2518-2519.
- [46] H. W. Wanzlick, H. J. Schönherr, *Angewandte Chemie* **1968**, *80*, 154.
- [47] K. Öfele, *Journal of Organometallic Chemistry* **1968**, *12*, 42-43.
- [48] A. Igau, H. Grutzmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*, 6463-6466.
- [49] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 361-363.
- [50] US5182405A, A. J. Arduengo III, *Preparation of 1, 3-disubstituted imidazolium salts*, , **1991**.
- [51] A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 11027-11028.
- [52] D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, J. P. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Angewandte Chemie* **1995**, *107*, 1119-1122.
- [53] R. W. Alder, P. R. Allen, M. Murray, A. G. Orpen, *Angewandte Chemie* **1996**, *108*, 1211-1213.
- [54] M. M. Mag, K. Wurst, K. H. Ongania, M. R. Buchmeiser, *Chemistry-A European Journal* **2004**, *10*, 1256-1266.
- [55] a) M. Iglesias, D. J. Beetstra, J. C. Knight, L.-L. Ooi, A. Stasch, S. Coles, L. Male, M. B. Hursthouse, K. J. Cavell, A. Dervisi, A. Fallis, *Organometallics* **2008**, *27*, 3279-3289; b) P. D. Newman, K. J. Cavell, B. M. Kariuki, *Organometallics* **2010**, *29*, 2724-2734; c) J. J. Dunsford, K. J. Cavell, B. M. Kariuki, *Organometallics* **2012**, *31*, 4118-4121.
- [56] R. Hoffmann, G. D. Zeiss, G. W. V. Dine, *Journal of the American Chemical Society* **1968**, *90*, 1485-1499.
- [57] F. Bär, A. Berndt, K. Dimroth, *Chemie in unserer Zeit* **1975**, *9*, 18-24.
- [58] a) A. J. Arduengo III, H. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 5530-5534; b) A. J. Arduengo III, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523-14534.
- [59] V. Nair, S. Bindu, V. Sreekumar, *Angewandte Chemie* **2004**, *116*, 5240-5245.
- [60] W. A. Herrmann, *Angewandte Chemie* **2002**, *114*, 1342-1363.
- [61] R. W. Alder, P. R. Allen, S. J. Williams, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1995**, 1267-1268.
- [62] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, *1993 (6)*, 561-562.

- [63] G. Kjellin, J.S. Ström, *Acta Chem. Scand* **1969**, *23*, 2879-2887.
- [64] a) H. A. Duong, T. N. Tekavec, A. M. Arif, J. Louie, *Chemical Communications* **2004**, 112-113; b) A. M. Voutchkova, L. N. Appelhans, A. R. Chianese, R. H. Crabtree, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 17624-17625.
- [65] D. Tapu, D. A. Dixon, C. Roe, *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 3385-3407.
- [66] L. Benhamou, E. Chardon, G. Lavigne, S. Bellemin-Laponnaz, V. César, *Chemical Reviews* **2011**, *111*, 2705-2733.
- [67] a) M. A. P. Martins, C. P. Frizzo, D. N. Moreira, N. Zanatta, H. G. Bonacorso, *Chemical Reviews* **2008**, *108*, 2015-2050; b) P. Wasserscheid, *Chemie in unserer Zeit* **2003**, *37*, 52-63.
- [68] T. W. Hudnall, A. G. Tennyson, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2010**, *29*, 4569-4578.
- [69] A. P. McLean, E. A. Neuhardt, J. P. St. John, M. Findlater, C. D. Abernethy, *Transition Metal Chemistry* **2010**, *35*, 415-418.
- [70] a) H. M. J. Wang, I. J. B. Lin, *Organometallics* **1998**, *17*, 972-975; b) J. C. Y. Lin, R. T. W. Huang, C. S. Lee, A. Bhattacharyya, W. S. Hwang, I. J. B. Lin, *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 3561-3598.
- [71] a) A. Fürstner, G. Seidel, D. Kremzow, C. W. Lehmann, *Organometallics* **2003**, *22*, 907-909; b) D. Kremzow, G. Seidel, C. W. Lehmann, A. Fürstner, *Chemistry-A European Journal* **2005**, *11*, 1833-1853.
- [72] D. S. McGuinness, K. J. Cavell, B. F. Yates, *Chemical Communications* **2001**, 355-356.
- [73] M. C. Jahnke, F. E. Hahn, *N-Heterocyclic Carbenes, From Laboratory Curiosities to Efficient Synthetic Tool* **2011**, 1-42.
- [74] E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Angewandte Chemie* **2007**, *119*, 2824-2870.
- [75] R. H. Crabtree, *Journal of Organometallic Chemistry* **2005**, *690*, 5451-5457.
- [76] a) M. Seßler, J. Schatz, *Chemie in unserer Zeit* **2012**, *46*, 48-59; b) H. Brunner, *Chemie in unserer Zeit* **1980**, *14*, 177-183; c) K. Muñoz, *Chemie in unserer Zeit* **2006**, *40*, 112-124.
- [77] B. Hildebrandt, *Experimentelle und theoretische Untersuchungen zu kationischen N-heterocyclischen Carbenen, Dissertation* **2012**, Düsseldorf, Seite 22.
- [78] a) J. Huang, H.-J. Schanz, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **1999**, *18*, 2370-2375; b) S. Díez-González, S. P. Nolan, *Coordination Chemistry Reviews* **2007**, *251*, 874-883.
- [79] a) C. A. Tolman, *Chemical Reviews* **1977**, *77*, 313-348; b) C. A. Tolman, *Journal of the American Chemical Society* **1970**, *92*, 2953-2956.



- [80] a) A. C. Hillier, W. J. Sommer, B. S. Yong, J. L. Petersen, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2003**, *22*, 4322-4326; b) A. Poater, B. Cosenza, A. Correa, S. Giudice, F. Ragone, V. Scarano, L. Cavallo, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, *2009*, 1759-1766.
- [81] J. A. Cabeza, I. del Río, D. Miguel, E. Pérez-Carreño, M. G. Sánchez-Vega, *Organometallics* **2008**, *27*, 211-217.
- [82] R. Dorta, E. D. Stevens, N. M. Scott, C. Costabile, L. Cavallo, C. D. Hoff, S. P. Nolan, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 2485-2495.
- [83] A. R. Chianese, X. Li, M. C. Janzen, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2003**, *22*, 1663-1667.
- [84] R. A. Kelly III, H. Clavier, S. Giudice, N. M. Scott, E. D. Stevens, J. Bordner, I. Samardjiev, C. D. Hoff, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2008**, *27*, 202-210.
- [85] S. Wolf, H. Plenio, *Journal of Organometallic Chemistry* **2009**, *694*, 1487-1492.
- [86] a) R. Tonner, G. Frenking, *Organometallics* **2009**, *28*, 3901-3905; b) D. G. Gusev, *Organometallics* **2009**, *28*, 6458-6461.
- [87] H. V. Huynh, Y. Han, R. Jothibasu, J. A. Yang, *Organometallics* **2009**, *28*, 5395-5404.
- [88] D. Yuan, H. V. Huynh, *Organometallics* **2012**, *31*, 405-412.
- [89] a) A. B. P. Lever, *Inorganic Chemistry* **1990**, *29*, 1271-1285; b) A. B. P. Lever, *Inorganic Chemistry* **1991**, *30*, 1980-1985; c) S. S. Fielder, M. C. Osborne, A. B. P. Lever, W. J. Pietro, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 6990-6993.
- [90] O. Back, M. Henry-Ellinger, C. D. Martin, D. Martin, G. Bertrand, *Angewandte Chemie* **2013**, *125*, 3011-3005.
- [91] A. Liske, K. Verlinden, H. Buhl, K. Schaper, C. Ganter, *Organometallics* **2013**, *32*, 5269-5272.
- [92] M. J. Clarke, H. Taube, *Journal of the American Chemical Society* **1975**, *97*, 1397-1403.
- [93] C. Boehme, G. Frenking, *Organometallics* **1998**, *17*, 5801-5809.
- [94] X. L. Hu, Y. J. Tang, P. Gantzel, K. Meyer, *Organometallics* **2003**, *22*, 612-614.
- [95] X. L. Hu, I. Castro-Rodriguez, K. Olsen, K. Meyer, *Organometallics* **2004**, *23*, 755-764.
- [96] D. Nemcsok, K. Wichmann, G. Frenking, *Organometallics* **2004**, *23*, 3640-3646.
- [97] D. J. Nelson, S. P. Nolan, *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 6723-6753.
- [98] H. Jacobsen, A. Correa, C. Costabile, L. Cavallo, *Journal of Organometallic Chemistry* **2006**, *691*, 4350-4358.
- [99] S. Fantasia, J. L. Petersen, H. Jacobsen, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2007**, *26*, 5880-5889.

- [100] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, *316*, 439-441.
- [101] M. G. Hobbs, T. D. Forster, J. Borau-Garcia, C. J. Knapp, H. M. Tuononen, R. Roesler, *New Journal of Chemistry* **2010**, *34*, 1295-1308.
- [102] M. Braun, *Elektronenarme N-heterocyclische Carbene und ihre Bindungseigenschaften in Übergangsmetallkomplexen, Dissertation* **2012**, Seite 85.
- [103] H. Buhl, C. Ganter, *Chemical Communications* **2013**, *49*, 5417-5419.
- [104] V. César, N. Lugan, G. Lavigne, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 11286-11287.
- [105] a) J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *Nature Chemistry* **2012**, *4*, 275-280; b) J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2011**, *30*, 2278-2284; c) J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 6116-6119; d) J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *Chemistry-A European Journal* **2013**, *19*, 14773-14776.
- [106] K. M. Wiggins, J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *Chemical Science* **2012**, *3*, 2986-2992.
- [107] D. M. Khramov, E. L. Rosen, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Angewandte Chemie* **2008**, *120*, 2299-2302.
- [108] U. Siemeling, C. Färber, C. Bruhn, *Chemical Communications* **2009**, 98-100.
- [109] U. Siemeling, C. Färber, C. Bruhn, M. Leibold, D. Selent, W. Baumann, M. v. Hopffgarten, C. Goedecke, G. Frenking, *Chemical Science* **2010**, *1*, 697-704.
- [110] G. A. Blake, J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2012**, *31*, 3373-3378.
- [111] A. T. Biju, K. Hirano, R. Fröhlich, F. Glorius, *Chemistry-An Asian Journal* **2009**, *4*, 1786-1789.
- [112] J.-M. Collinson, J. D. Wilton-Ely, S. Díez-González, *Chemical Communications* **2013**, *49*, 11358-11360.
- [113] a) C. Gibard, H. Ibrahim, A. Gautier, F. Cisnetti, *Organometallics* **2013**, *32*, 4279-4283; b) A. Collado, J. n. Balogh, S. Meiries, A. M. Slawin, L. Falivene, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2013**, *32*, 6265-6270.
- [114] H. J. Krentzien, M. Clarke, H. J. Taube, *Bioinorganic Chemistry* **1975**, *4*, 143-151.
- [115] W. Beck, N. Kottmair, *Chemische Berichte* **1976**, *109*, 970-993.
- [116] A. Kascatan-Nebioglu, M. J. Panzner, J. C. Garrison, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *Organometallics* **2004**, *23*, 1928-1931.
- [117] J. Schütz, W. A. Herrmann, *Journal of Organometallic Chemistry* **2004**, *689*, 2995-2999.
- [118] W. A. Herrmann, J. Schütz, G. D. Frey, E. Herdtweck, *Organometallics* **2006**, *25*, 2437-2448.

- [119] R. Walentowski, H. W. Wanzlick, *Chemische Berichte* **1969**, *102*, 3000-3005.
- [120] P. G. K. Clark, M. Lein, R. A. Keyzers, *Organic & Biomolecular Chemistry* **2012**, *10*, 1725-1729.
- [121] C. L. Dorsey, B. M. Squires, T. W. Hudnall, *Angewandte Chemie* **2013**, *125*, 4558-4561.
- [122] N. Vujkovic, V. César, N. Lugan, G. Lavigne, *Chemistry-A European Journal* **2011**, *17*, 13151-13155.
- [123] B. L. Nilsson, L. E. Overman, *Journal of Organic Chemistry* **2006**, *71*, 7706-7714.

## 7. Eidesstattliche Erklärung

Die hier vorliegende Dissertation habe ich selbstständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel angefertigt. Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht. Ich habe bisher keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Abdelaziz Makhloufi

Düsseldorf, November 2013

---

(Unterschrift)