

**Über M(0)–Olefin–Komplexe (M = Ni, Pd, Pt) und
einkernige Palladium–Allyl–Carben–Ionenkomplexe mit
schwach koordinierenden Anionen**

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

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

vorgelegt von Diplom-Chemikerin
ELEONORA S. CHERNYSHOVA
aus Grosny/Russland

2007

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

Referent: Prof. Dr. K.-R. Pörschke

Korreferent: Prof. Dr. W. Kläui

Tag der mündlichen Prüfung: 11.06.2007

Die vorliegende Arbeit entstand unter der Leitung von
Prof. Dr. Klaus-Richard Pörschke
am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
in Mülheim an der Ruhr
in der Zeit von Mai 2004 bis April 2007.

Herrn Prof. Dr. F. Schüth danke ich für die Aufnahme an das Institut
und die mir zur Bearbeitung des Themas gebotenen Möglichkeiten.

Herrn Prof. Dr. K.-R. Pörschke danke ich für die Überlassung des Themas, die freundliche
Atmosphäre, zahlreiche fördernde Diskussionen, stetige Unterstützung und Hilfsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. W. Kläui gilt mein Dank für die Übernahme des Korreferats.

Der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften danke ich für die
Gewährung eines Promotionsstipendiums.

Für die Vermessung und Hilfe bei der Interpretation der Spektren danke ich den Herren Dr. R. Mynott (NMR), Dr. W. Schrader (MS) und ihren Mitarbeitern Frau B. Gabor, Herrn Klein, Herrn Jopek und Herrn Schmöller.

Besonders möchte ich mich bei Herrn R. Ettl für zahlreiche NMR-Tiefentemperaturmessungen und seine Geduld und Kooperationsbereitschaft bedanken.

Herrn Dr. C. Lehmann und seinen Mitarbeitern, insbesondere Frau A. Dreier und Herrn Dr. R. Goddard, danke ich für die Kristallstrukturanalysen.

Herrn Prof. Dr. K. Jonas danke ich für viele freundliche Gespräche, auch chemischer Natur.

Meinen Kollegen Herrn Dr. D. E. G. Alberti, Frau W. Ben Mustapha, Herrn U. Blumenthal, Frau Dipl.-Chem. C. M. Creusen, Herrn Dr. Y. Ding und Herrn Dr. X. Tian gilt mein Dank für die freundliche Arbeitsatmosphäre und Unterstützung.

Herrn H. Bruns, Frau C. Heidgen, Frau S. Schulthoff und Frau D. Stelmaszyk danke ich für ihre Mithilfe bei den präparativen Arbeiten.

Teile dieser Arbeit wurden bereits zur Veröffentlichung in wissenschaftlichen Journalen eingereicht und auf einer Konferenz vorgestellt:

Publikationen

1. Eleonora S. Chernyshova, Richard Goddard, and Klaus-Richard Pörschke
cis,cis,cis-1,5,9-Cyclododecatriene–Metal Complexes
Organometallics (Article) **2007**, *26*, im Druck.
2. Klaus Blum, Eleonora S. Chernyshova, Richard Goddard, Klaus Jonas, and Klaus-Richard Pörschke
4,9-Diazadodeca-1,trans-6,11-trienes as Ligands for Nickel(0), Palladium(0), and Platinum(0)
Organometallics (Note) **2007**, *26*, im Druck.
3. Eleonora S. Chernyshova, Richard Goddard, and Klaus-Richard Pörschke
***N*-Heterocyclic Carbene Complexes of Nickel(0) with Nonactivated Alkenes**
Organometallics (Note), in Vorbereitung.
4. Eleonora S. Chernyshova, Richard Goddard, and Klaus-Richard Pörschke
Mononuclear NHC–Pd– π -Allyl Complexes Containing Weakly Coordinating Ligands
Organometallics (Article) **2007**, *26*, 3236.

Poster

Eleonora S. Chernyshova and Klaus-Richard Pörschke
Novel Dinuclear and Mononuclear Ni– and Pd– π -Allyl Complexes
Pre-OMCOS 13, Paris, 2005

Abkürzungen

acac	Acetylacetonat
Ar	Aryl
bipy	Bipyridyl
cdt	1,5,9-Cyclododecatrien
Ch	Cyclohexyl
cod	cis,cis-1,5-Cyclooctadien
cot	Cyclooctatetraen
dad	1,4-Diazabutadien
dae	Diallylether
dba	Dibenzylidenaceton
dvds	Tetramethyldivinylidisiloxan
E	Elektrophil
Et	Ethyl
hpd	1,6-Heptadien
ⁱ Pr	Isopropyl
L	Ligand
LM	Lösungsmittel
Me	Methyl
MHz	Megahertz
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
NMR	Nuklear-Magnetische Resonanz
Ph	Phenyl
ppm	part per million
R	Alkyl
Schmp.	Schmelzpunkt
Solv	Lösungsmittel
^t Bu	tertiär-Butyl
THF	Tetrahydrofuran
X	koordinierendes Anion
xs	Überschuss (excess)
Y	nicht oder schwach koordinierendes Anion
Zers.	Zersetzung

Theoretischer Teil

I	Einleitung	1
II.	cis,cis,cis-1,5,9-Cyclododecatrien-Metall(0)-Komplexe	8
II.1	cis,cis,cis-1,5,9-Cyclododecatrien (c,c,c-cdt)	8
II.2	(c,c,c-cdt)(AgNO ₃) ₃ (18) und [(c,c,c-cdt)Cu(MeOH)]BF ₄ (19b)	9
II.3	(c,c,c-cdt)Ni (14)	15
II.4	(^t Bu ₂ PC ₂ H ₄ P ^t Bu ₂)Ni(η ² -c,c,c-cdt) (21)	20
III.	Palladium(0)- und Platin(0)-4,9-Diazadodeca-1,6,11-trien-Komplexe	24
III.1	Vorbemerkung	24
III.2	Pd(C ₁₀ H ₁₆ N ₂ Me ₂) (23a) und Pt(C ₁₀ H ₁₆ N ₂ Me ₂) (24a)	25
IV.	(NHC)Ni(0)-Alken-Komplexe mit nicht aktivierten Alkenen	30
IV.1	Bekanntes über <i>N</i> -heterocyclische Carbene (NHC)	30
IV.2	Synthese von (IBu)Ni(C ₂ H ₄) ₂ (26a) und (IPr)Ni(C ₂ H ₄) ₂ (26b)	32
IV.3	Synthese und Struktur von (IBu)Ni(C ₆ H ₁₀) (27)	35
IV.4	Synthese von (IBu)Ni(C ₇ H ₁₂) (28) und (IBu)Ni(C ₆ H ₁₀ O) (29)	38
IV.5	Zur Reaktivität von (IBu)Ni(C ₆ H ₁₀) (27) gegenüber Butadien und Acetylen	40
V.	Donorligand-freie (η³-Allyl)Pd(OTf)-Komplexe	47
VI.	(η³-Allyl)Pd(NHC)OTf- und (η³-Allyl)Pd(NHC)CH₃-Komplexe	51
VI.1	Vorbemerkung	51
VI.2	Synthese von (η ³ -Allyl)Pd(NHC)CH ₃ (36) und (η ³ -Allyl)Pd(NHC)OTf (37)	51
VI.3	NMR-Spektren von 36a–d und 37a–d	54
VII.	[(η³-Allyl)Pd(NHC)(S)]Y- und (η³-Allyl)Pd(NHC)Y- Komplexe (Y = BF₄, PF₆, Al{OC(CF₃)₃}_{3,4})	68
VII.1	Zur Bedeutung der (η ³ -Allyl)M(L)Y-Komplexe (M = Ni, Pd)	68
VII.2	Bekanntes über schwach koordinierende Anionen	71

VII.3	Synthesen und Strukturen der Komplexe	75
VII.4	NMR-Spektren	85
VIII.	Schlussbetrachtung	93
IX.	Zusammenfassung	94
X.	Summary	98

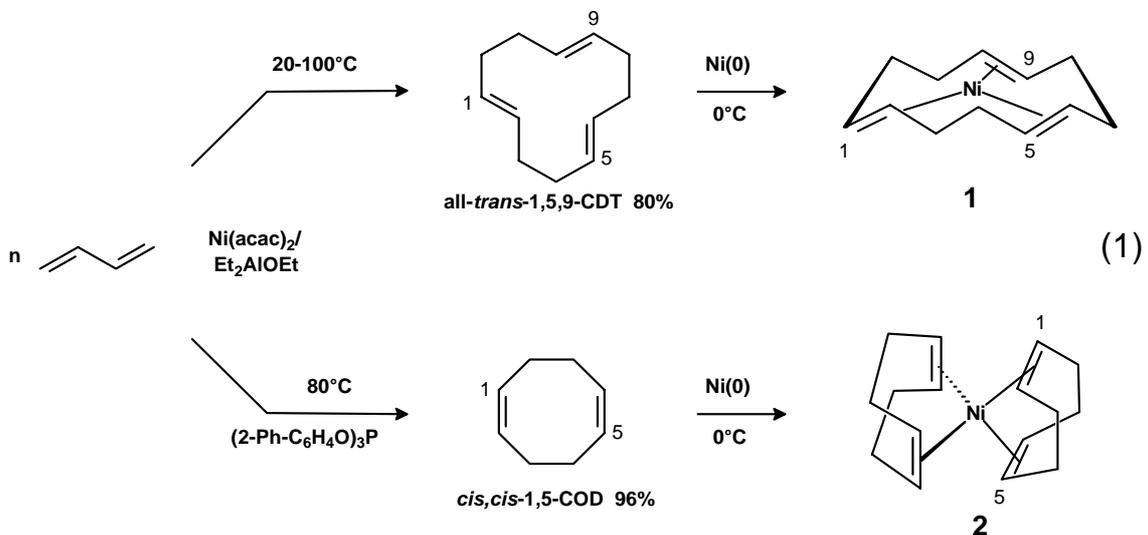
Experimenteller Teil

XI.	Ausgangsstoffe und Analytik	102
XI.1	Lösungsmittel	102
XI.2	Reagenzien	102
XI.3	Analytische Methoden	103
XII.	Synthesevorschriften	104
XII.1	c,c,c-1,5,9-Cyclododecatrien-Metall(0)-Komplexe	104
XII.2	4,9-Diazadodeca-1,6,11-trien-Metall(0)-Komplexe	104
XII.3	Donorligand-freie Allyl-Palladium-Triflat-Komplexe	104
XII.4	Neutrale (η^3 -Allyl)Pd(NHC)Y-Komplexe	105
XII.5	Ionische [η^3 -Allyl)Pd(NHC)(S)]Y-Solvenskomplexe	105
XII.6	[(η^3 -Allyl)Pd(NHC)]Y-Komplexe mit schwach gebundenen Anionen	105
XII.7	(NHC)Ni(0)-Alken-Komplexe mit nicht aktivierten Alkenen	106
	{(CHN(^t Bu)) ₂ C}Ni(C ₂ H ₄) ₂ (26a)	106
	{(CHN(C ₆ H ₃ -2,6- ⁱ Pr ₂)) ₂ C}Ni(C ₂ H ₄) ₂ (26b)	106
	{(CHN(^t Bu)) ₂ C}Ni(C ₆ H ₁₀) (27)	106
	{(CHN(^t Bu)) ₂ C}Ni(C ₇ H ₁₂) (28)	107
	{(CHN(^t Bu)) ₂ C}Ni(C ₆ H ₁₀ O) (29)	107
	{(CHN(^t Bu)) ₂ C}Ni(η^3 (1-3), η^1 (8)-C ₈ H ₁₂) (30a)	107
XIII.	Literatur	108

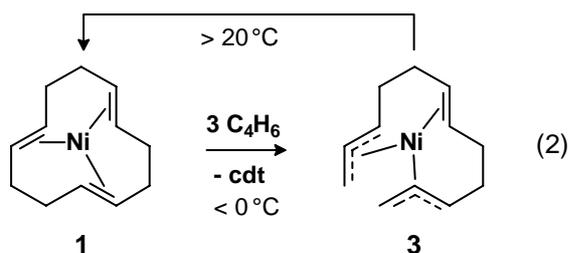
Theoretischer Teil

I. Einleitung

Vor genau 50 Jahren (1957) beobachtete Wilke erstmals die Cyclotrimerisierung von Butadien an Titan-haltigen Metallorganischen Mischkatalysatoren (Ziegler-Katalysatoren) zu reinem *trans,trans,cis*-1,5,9-Cyclododecatrien (*c,t,t*-cdt).^{1a} In der Folge wurde für einen analogen Chrom-haltigen Katalysator eine Butadien-Cyclotrimerisierung zu einer Mischung von *t,t,t*-cdt (60%) und *c,t,t*-cdt (40%)^{1b} sowie für einen Nickel-haltigen Katalysator eine Cyclotrimerisierung zu *t,t,t*-cdt (80%), *c,t,t*-cdt (9%) und als drittem Isomer *c,c,t*-cdt (11%) gefunden.^{2c} Durch Reduktion von $\text{Ni}(\text{acac})_2$ mit AlEt_3 zu $\text{Ni}(0)$ in Gegenwart von *t,t,t*-cdt entstand $(\text{t,t,t-cdt})\text{Ni}$ (**1**) als erster *homoleptischer Übergangsmetall(0)-Alken-Komplex*. Dessen Umsetzung mit 1,5-Cyclooctadien (cod) lieferte $\text{Ni}(\text{cod})_2$ (**2**),^{2a} das gleichfalls auf direktem Wege zugänglich ist. Das hierzu erforderliche cod läßt sich durch Butadien-Cyclodimerisierung an einem $(2\text{-Ph-C}_6\text{H}_4\text{O})_3\text{P}$ -modifizierten $\text{Ni}(0)$ -Katalysator herstellen (Gl. 1).³

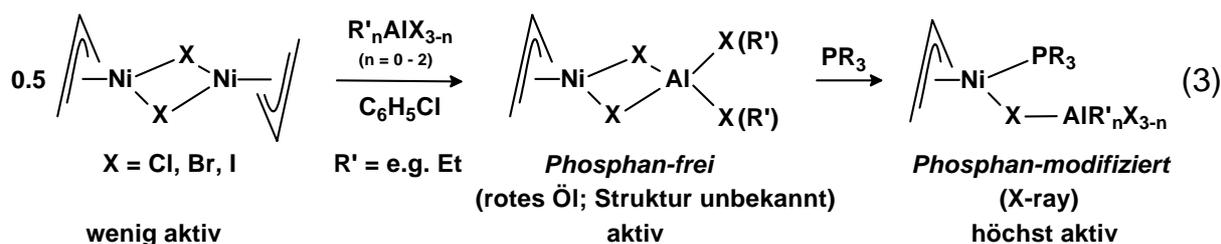


Die Umsetzung von **1** oder **2** mit Butadien unterhalb 0°C ergab $(\eta^3, \eta^3, \eta^2\text{-C}_{12}\text{H}_{18})\text{-Ni(II)}$ (**3**) als einen Zwischenkomplex der Butadien-Cyclotrimerisierung (Gl. 2). Dieser Komplex, in dem erstmals *zwei* Allyl-Gruppen an einem Metall-Atom koordiniert waren, regte zur Synthese von $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Ni}$ (**4**) an, wodurch die weitere neue Stoffklasse der

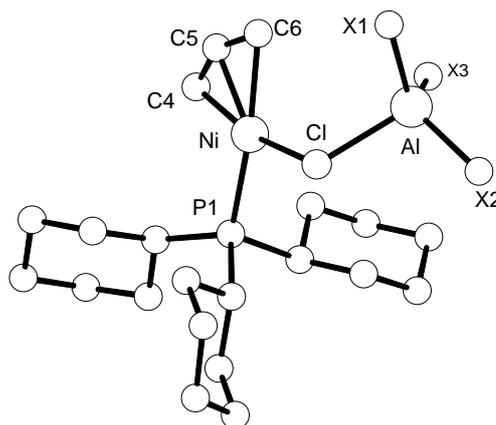


homoleptischen Übergangsmetall-Allyl-Komplexe begründet wurde. Zwei frühe Übersichten dieser Chemie⁴ zählen zu den 15 meist zitierten Publikationen in der *Angewandten Chemie* zwischen 1962–1985,⁵ worin sich das breite Interesse an den seinerzeit neuen Stoffklassen dokumentiert. Nickel-Komplexe wie 1–4, deren Liganden alle durch Butadien verdrängt werden können (und somit die katalytische Cyclotrimerisierung eintritt), wurden von Wilke als „nacktes Nickel“ bezeichnet.^{4a} Heute versteht man hierunter allgemein Ni(0)-Alken-Komplexe mit leicht verdrängbaren Liganden.

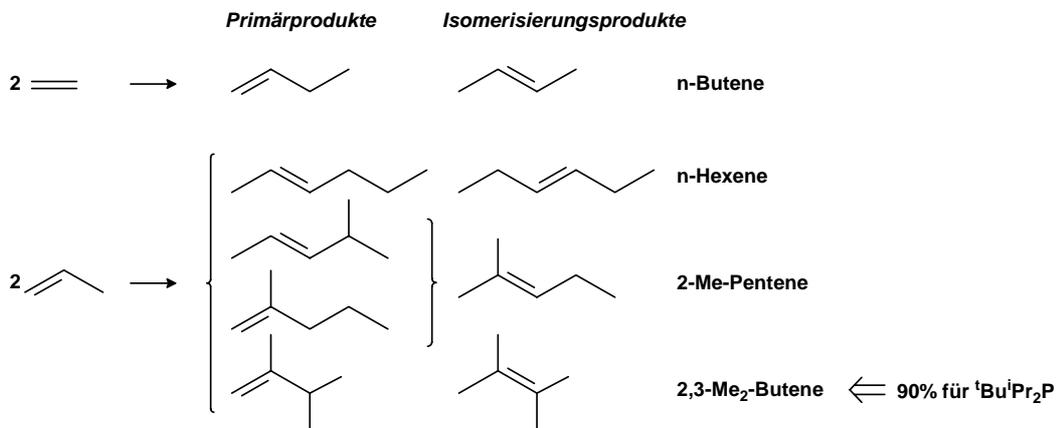
Wie schon Gl. 2 zeigt, sind Ni(0)-Alken- und Ni(II)- π -Allyl-Komplexe thematisch eng verbunden. Dies zeigt sich auch an der Umsetzung von Ni(cod)₂ (2) mit Allylhalogeniden, die den besten Zugang zu den zweikernigen π -Allyl-Ni(II)-halogeniden $\{(\pi\text{-Allyl})\text{Ni}(\mu\text{-X})\}_2$ (5) bietet. Deren Halogenid-Brücken lassen sich mit Lewis-Säuren wie AlR'_nX_{3-n} (n = 1, 2) oder Phosphanen PR₃ unter Bildung einkerniger Addukte spalten, die ihrerseits mit der jeweils anderen Komponente Addukte ($\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$)Ni(PR₃)($\mu\text{-X}$)AlR'_nX_{3-n} (6) bilden, in denen die Lewis-Säure an den Halogenid-Liganden koordiniert ist (Gl. 3).⁶



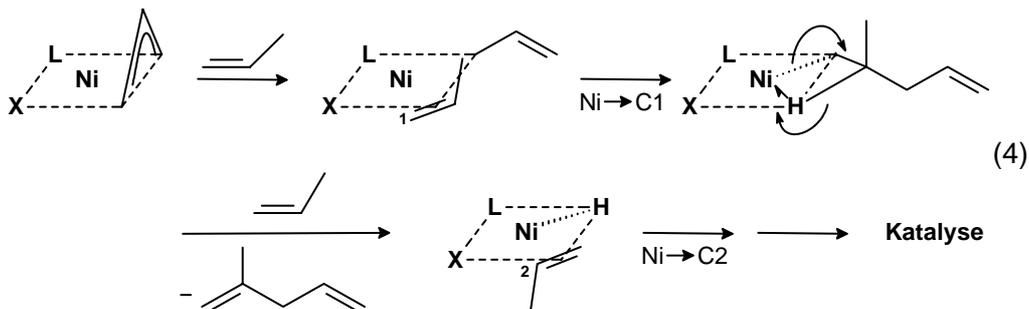
Der Komplex ($\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$)Ni(PCy₃)($\mu\text{-Cl}$)AlMeCl₂ (7a) ist Röntgen-strukturanalytisch charakterisiert worden.⁷ Komplexe dieser Art haben sich als hocheffiziente Katalysatoren für die Ethen- und Propen-Dimerisierung erwiesen, wobei mit P^tBuⁱPr₂ als Steuerliganden die



höchste Aktivität bei zugleich höchster Selektivität für die Bildung von 2,3-Dimethylbuten-1 auftritt.



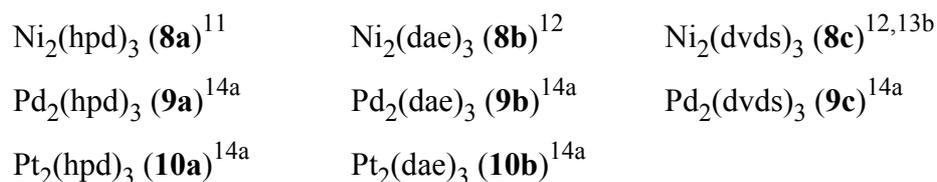
Bezüglich des Mechanismus der katalytischen Alken-Dimerisation lag zunächst die Vermutung nahe, dass durch Koordination der Lewisäure an den Halogenid-Liganden dieser vom $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{PR}_3)$ -Rumpfkomples abgelöst wird und so eine freie Koordinationsstelle generiert wird, etwa in Form eines $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{PR}_3)][\text{AlR}'_n\text{X}_{4-n}]$ -Ionenkomplexes. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass der eigentliche Katalysator ein Nickel-Hydrid ist, das in einem der Katalyse vorausgehenden, stöchiometrischen Reaktionsschritt z. B. mit Propen unter Entfernung der π -Allylgruppe als 2-Methylpenta-1,4-dien entsteht (Gl. 4).



Die beschriebene Katalyse gab den Anstoß für mehrere industrielle Verfahren zur Ni-H-katalysierten Propen-Dimerisierung (Dimersol-, Sumitomo- und BP-Prozesse), in denen der Ni-H-Katalysator auf einfache Weise gebildet wird, z. B. durch Ethylierung von Ni(II)-Salzen mit EtAlCl_2 und anschließende Ethen-Eliminierung.⁸

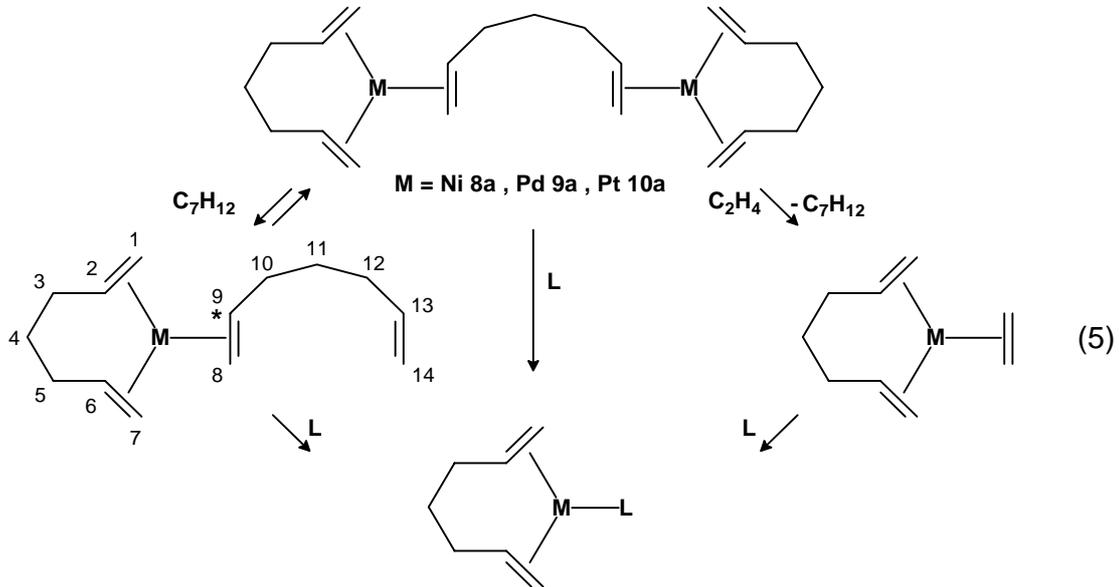
Sieht man sich die Palladium-Chemie an, so ist zunächst festzustellen, dass es kein zu **1** analoges (t,t,t-cdt)Pd gibt. Das nach Stone et al. durch Umsetzung von (cod)PdCl₂ mit Li₂cot und cod zugängliche Pd(cod)₂ ist – anders als **2** – nur wenig stabil und hat keine praktische Bedeutung.⁹ Als Pd(0)-Quelle wird neben Pd(PPh₃)₄ üblicherweise das von Takahashi et al. beschriebene Pd₂(dba)₃·dba angesehen, das sich aus Na₂PdCl₄ und Dibenzylidenaceton durch Reduktion mit CH₃COONa in CH₃OH bildet.¹⁰ In Pd₂(dba)₃·dba sind die durch die zentrale Ketogruppe und die Phenylgruppen „aktivierten“ (elektronenarmen) C=C-Bindungen jedoch relativ fest an die Pd-Atome gebunden, so dass es kaum als „nacktes Palladium“ gelten kann.

In unserer Arbeitsgruppe wurden vor einiger Zeit durch Alken-Verdrängung in **1** und **2** mit den 1,6-Dienen 1,6-Heptadien (hpd), Diallylether (dae) und Tetramethyldivinyldisiloxan (dvds) sowie durch Reduktion von (cod)PdCl₂ und (cod)PtCl₂ mit Li₂cot in Gegenwart der genannten 1,6-Diene die relativ schwerlöslichen zweikernigen Komplexe

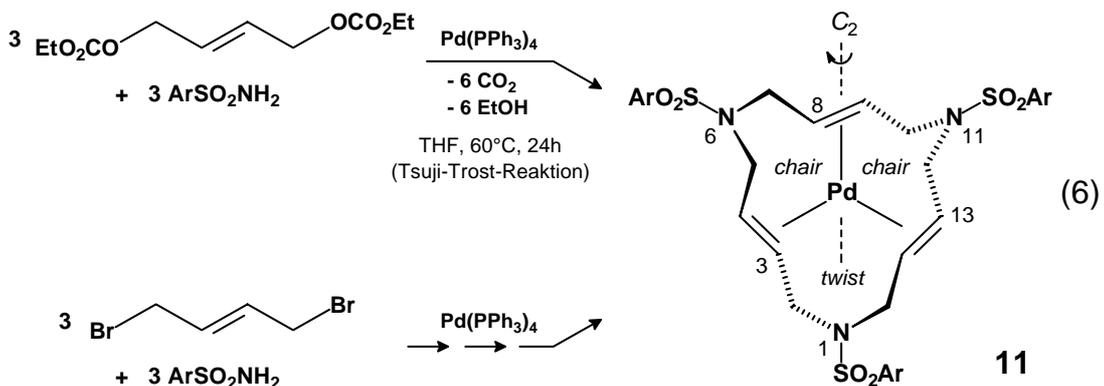


mit trigonal-planar koordinierten d¹⁰-Metallatomen erhalten. Pt₂(dvds)₃ (**10c**) ist unabhängig von Lappert beschrieben worden.^{13a} Die zweikernigen Komplexe lassen sich mit überschüssigem 1,6-Dien oder mit Ethen in außerordentlich gut lösliche einkernige Derivate M(hpd)₂, M(dae)₂ und M(dvds)₂ einerseits sowie (hpd)M(C₂H₄), (dae)M(C₂H₄) und (dvds)M(C₂H₄) (M = Ni, Pd, Pt) andererseits spalten (Gl. 5; gezeigt für 1,6-Heptadien). Das 1,6-Heptadien-Derivat **9a** zeichnet sich dadurch aus, dass das Pd-Atom durch ein nicht aktiviertes Alken koordiniert wird. Die isolierten Pd–hpd- und Pd–dae-Komplexe **9a,b** können derzeit als beste Quellen für „nacktes Palladium“ angesehen werden,^{14a} sie sind allerdings im Unterschied zum dvds-Derivat **9c** nicht dauerhaft bei Raumtemperatur stabil. Für das thermisch stabilere, aber weniger reaktive **9c** ist kürzlich eine technische Synthese ausgearbeitet worden.^{14b} Die genannten Komplexe bilden mit einer Vielzahl von Donoren Komplexe des Typs L–M(1,6-Dien). Diese Untersuchungen haben gezeigt, dass 1,6-Diene

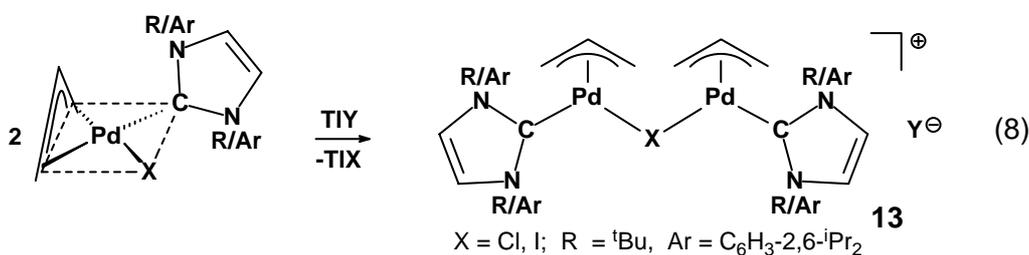
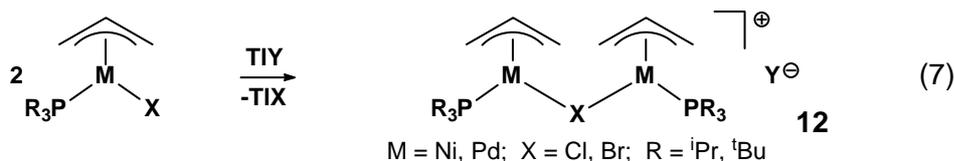
aus konformativen Gründen weitaus besser als 1,5-Diene zur Koordination an trigonal-planar koordinierten d^{10} -Metallen geeignet sind und bei ihnen der Chelat-Effekt voll zur Wirkung kommt.



In der Folge haben Moreno-Mañas und Mitarbeiter über Pd(0)-Komplexe mit 1,6,11-Triazacyclopentadeca-trans,trans,trans-3,8,13-trien-Liganden berichtet, die $N\text{-SO}_2\text{Ar}$ -substituiert sind und die im Ring eine dreifache 1,6-Dien-Sequenz enthalten (Gl. 6).¹⁵ Diese Komplexe **11** zersetzen sich erst oberhalb 250 °C und sind damit thermisch außerordentlich stabil, im krassen Gegensatz zur Unzugänglichkeit von (t,t,t-cdt)Pd. Obwohl auch in **11** die drei C=C-Bindungen gleichsinnig (“propellerartig”) ausgerichtet sind (wie in (t,t,t-cdt)Ni (**1**)), zeigt der Komplex lediglich C_2 -Symmetrie aufgrund der Sessel- bzw. Twist-Konformationen der 6-gliedrigen Chelat-Ringe. Die hohe Stabilität der Komplexe läßt sich dem Makrocyclischen Effekt¹⁶ zuschreiben.



In einer weiteren Forschungsrichtung unserer Arbeitsgruppe haben Alberti^{17a} und Ding^{17b} die Reaktion von $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M(L)X}$ -Komplexen ($\text{M} = \text{Ni, Pd}$; $\text{X} = \text{Halogen}$; siehe z. B. **5**) mit Halogen-entziehenden Reagenzien näher untersucht; dabei wurden insbesondere die Thalliumsalze komplexer Anionen, TlY ($\text{Y} = \text{OTf, PF}_6, \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4, \text{B}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-3,5-(CF}_3)_2\}_4, \text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$), in schwach koordinierenden Lösungsmitteln (CH_2Cl_2) eingesetzt. Es zeigte sich, dass $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{PR}_3)\text{X}$ ($\text{M} = \text{Ni, Pd}$; $\text{PR}_3 = \text{P}^i\text{Pr}_3, \text{P}^t\text{Bu}_3$) und $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{NHC})\text{X}$ ($\text{NHC} = \text{N-heterocyclisches Carben}$) mit nur einem halben Äquivalent TlY unter TlX -Abscheidung reagieren, wobei bis dahin nicht bekannte ionische, Halogen-verbrückte Zweikern-Komplexe $[\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{PR}_3)\}_2(\mu\text{-X})]\text{Y}$ (**12**) und $[\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{NHC})\}_2(\mu\text{-X})]\text{Y}$ (**13**) gebildet werden (Gl. 7, 8). Diese Komplexe liegen als Mischung von Diastereomeren vor und zeigen in den NMR-Spektren bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ charakteristische Signalmuster.



Problemstellung

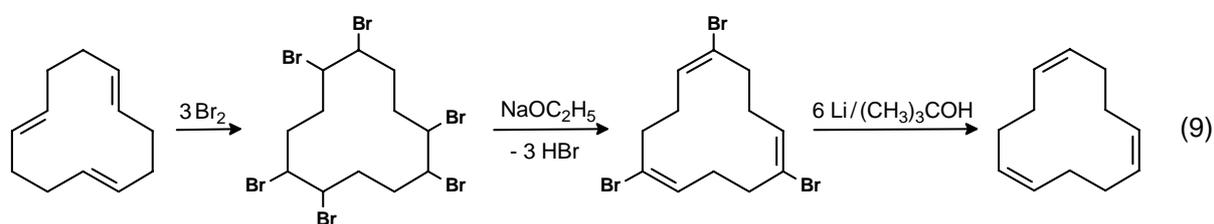
Als Anschluss an die vorausgegangenen Arbeiten stellten sich mir Aufgaben sowohl in der Chemie der homoleptischen Nickel(0)- und Palladium(0)-Alken-Komplexe als auch in der Chemie der $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd(L)}]\text{Y}$ -Komplexe. Im Einzelnen galt es

- die Komplexeigenschaften von c,c,c-cdt (also des vierten, katalytisch nicht zugänglichen cdt-Isomeren) als Liganden für Ni(0) und andere Metalle näher zu bestimmen. Zwar war (c,c,c-cdt)Ni(0) (**14**)¹⁸ schon bekannt, nicht aber seine Struktur. Auch stellte sich die Frage, ob dessen Homologes (c,c,c-cdt)Pd(0) stabil sein könnte.
- die Komplexeigenschaften von trans-*N,N'*-Dimethyl-4,9-diazadodeca-1,6,11-trien (1,4-bis(allylmethylamino)-trans-2-buten, C₁₀H₁₆N₂Me₂), in dem alle benachbarten C=C-Bindungen in einer 1,6-Sequenz stehen, näher zu bestimmen. In Analogie zu dem schon bekannten (C₁₀H₁₆N₂Me₂)Ni(0) (**15a**)¹⁹ sollten die Palladium- und Platin-Komplexe hergestellt werden. (C₁₀H₁₆N₂Me₂)Pd(0) könnte in seinen Eigenschaften eine Mittelstellung zwischen den thermisch unbeständigen Pd(0)-1,6-Dien-Komplexen **9a,b** und dem extrem stabilen (Triazacyclopentadeca-3,8,11-trien)Pd(0) (**11**) einnehmen und somit eine praktische Quelle für „nacktes Palladium“ darstellen.
- die Reaktion homoleptischer Ni(0)-Alken-Komplexe wie Ni(C₂H₄)₃ (**16**), Ni(1,5-Hexadien)₂ (**17**) und Ni₂(1,6-Heptadien)₃ (**8a**) gegenüber *N*-heterocyclischen Carbenen zu untersuchen, um so zu (NHC)Ni(Alken)-Komplexen mit nicht aktivierten Alkenen zu gelangen; solche Komplexe könnten interessante (katalytische?) Eigenschaften z. B. gegenüber Butadien oder Acetylen haben.
- die Reaktion der $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M(L)}\text{X}$ -Komplexe mit Halogen-entziehenden Reagenzien nochmals zu überprüfen. Beispielhaft sollten die Komplexe $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd(NHC)Cl}$ mit AgY-Reagenzien (Y = OTf, BF₄, PF₆, Al{OC(CF₃)₃}₄) umgesetzt werden, von denen anzunehmen ist, dass sie reaktiver als die TiY-Reagenzien sind. Ziel dieser Untersuchung war es zu prüfen, ob sich Halogenid-freie einkernige Komplexe $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd(L)}]\text{Y}$ entweder als ionische Solvat-Komplexe $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd(NHC)}(\text{Solv})]\text{Y}$ oder als Solvat-freie Neutralkomplexe fassen lassen.

II. cis,cis,cis-1,5,9-Cyclododecatrien-Metall(0)-Komplexe²⁰

II.1. cis,cis,cis-1,5,9-Cyclododecatrien (c,c,c-cdt)

Wie in der Einleitung geschildert lassen sich drei 1,5,9-Cyclododecatrien-Isomere, nämlich t,t,t-cdt, c,t,t-cdt und c,c,t-cdt, durch katalytische Cyclotrimerisierung von Butadien gewinnen. c,c,c-Cyclododecatrien wird dabei nicht gebildet; es ist jedoch nach Untch und Martin^{21a} aus t,t,t-cdt durch vollständige Bromierung und anschließende HBr-Abspaltung und Lithium-Entbromierung zugänglich (Gl. 9).

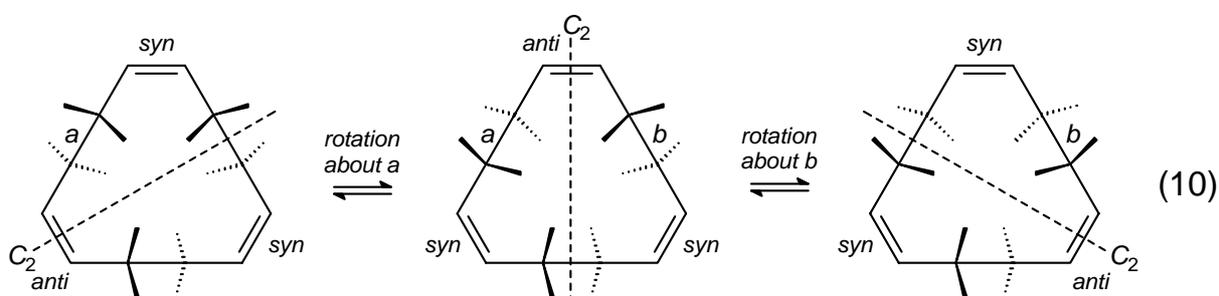


Die Entbromierung mit Lithium ist mit einer teilweisen Isomerisierung verbunden. Untch und Martin gelang es, das reine c,c,c-cdt als AgNO₃-Komplex (c,c,c-cdt)(AgNO₃)₃ (**18**) zu binden und hieraus mit Ammoniak herauszulösen. Die Reinigung kann nach Jonas^{18a} auch durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Ethanol oder, wie ich selbst gefunden habe, aus Pentan erfolgen.

Die interessantesten Konformationen des nicht koordinierten c,c,c-cdt haben in der Reihenfolge zunehmender Energie die Symmetrien C₂ (bezeichnet als Helix), C_s (Sattel), C₃ (Sperrrad), D₃ (Propeller), C_{3v} (Krone) und C_{3h} (Kreissäge). Die Sperrrad-Konformation wurde von Untch und Martin "symmetrical *s-trans* conformation"^{21a} und von Anet und Rawdah²² "crown-I" genannt, während die hier gewählte Bezeichnung dem Vorliegen eines Drehsinns Rechnung trägt. Die C_{3v}- und C_{3h}-symmetrischen Konformationen sind aufgrund ihrer hohen Pitzer-Spannungen hypothetisch und stellen für das freie c,c,c-cdt kein Energieminimum dar.

Wie von Untch und Martin^{21a} vorgeschlagen und von Anet und Rawdah bestätigt wurde, liegt c,c,c-cdt bei tiefer Temperatur nahezu vollständig in der Helix-Konformation vor. In der Helix-Konformation zeigen alle drei C₂H₄-Einheiten des Rings *s-trans*-Konformation,

wobei zwei *cis*-C=C-Bindungen ihre C₂H₄-Substituenten in *syn*-Ausrichtung und die dritte *cis*-C=C-Bindung ihre Substituenten in *anti*-Ausrichtung aufweist. Enantiomerisierung dieser chiralen Konformation, d. h. reversible Umwandlung eines Enantiomeren in das andere, vollzieht sich durch eine 180°-CH₂-CH₂-Bindungsrotation eines der beiden *anti*-orientierten C₂H₄-Substituenten (a oder b) an der C=C-Bindung, durch die die C₂-Achse zunächst verläuft (siehe mittlere Zeichnung in Gl. 10). Hierbei tauschen sich die *anti*- und *syn*-Ausrichtungen der zur rotierenden CH₂-CH₂-Bindung benachbarten C=C-Bindungen aus, so dass die C₂-Achse verschoben wird (Gl. 10). Durch Wiederholung werden alle drei CH₂-CH₂-Bindungen an der Enantiomerisierung gleichermaßen beteiligt.



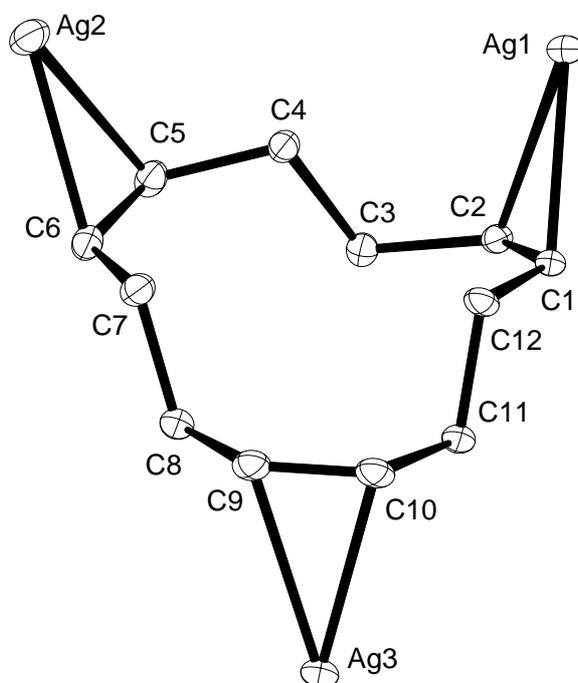
II.2. (c,c,c-cdt)(AgNO₃)₃ (18) und [(c,c,c-cdt)Cu(MeOH)]BF₄ (19c)

(c,c,c-cdt)(AgNO₃)₃ (18), das als erster c,c,c-cdt-Metall-Komplex isoliert worden ist, enthält gleich drei Ag-Ionen.^{21a} Da es zudem sehr schöne farblose Kristalle bildet, wurde hierfür eine Röntgen-Kristallstrukturanalyse durchgeführt. Die Konformation des c,c,c-cdt-Liganden in 17 entspricht der für das freie c,c,c-cdt erwarteten helicalen Konformation, wobei die drei *cis*-C=C-Bindungen jeweils durch Ag-Ionen koordiniert sind (Abb. 1). An die Silber-Ionen sind des weiteren verbrückende Nitrat-Ionen gebunden, so dass ein flächiges AgNO₃-Netzwerk vorliegt (dieses ist der Übersichtlichkeit halber in Abb. 1 nicht dargestellt).

Läßt man die Silber-Koordination außer Betracht, so zeigt der c,c,c-cdt-Ligand eine C₂-symmetrische Konformation, deren C₂-Achse durch die Mittelpunkte der C=C-Bindung C1-C2 und der CH₂-CH₂-Bindung C7-C8 verläuft. Die C=C-Bindungen C5-C6 und C9-C10 haben die *cis*-ständigen C₂H₄-Substituenten jeweils in *syn*-Ausrichtung und Ag₂ und

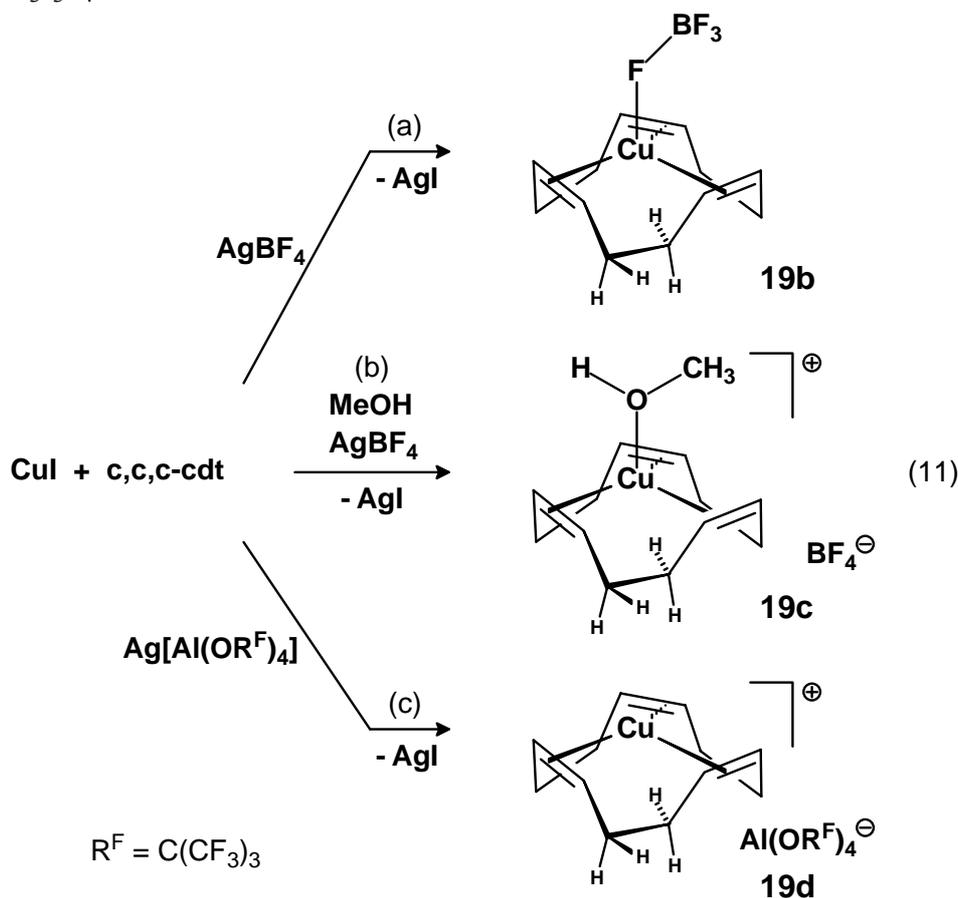
Ag3 sind jeweils exo zu diesen Substituenten an die C=C-Bindungen gebunden, wobei die konformelle C_2 -Symmetrie beibehalten wird. Erst durch die Koordination von Ag1 an die C=C-Bindung C1–C2 mit den C_2H_4 -Substituenten in anti-Orientierung wird die C_2 -Symmetrie gebrochen, so dass der vollständigen (c,c,c-cdt)Ag₃-Einheit C_1 -Symmetrie zukommt. Die mittleren Ag–C-Bindungslängen in **18** betragen 2.392 Å und die mittleren C=C-, =CH–CH₂- und CH₂–CH₂-Bindungslängen 1.364 Å, 1.508 Å bzw. 1.549 Å. Die Torsionswinkel der CH₂–CH₂-Bindungen betragen im Mittel 180° und entsprechen damit einer perfekten single-trans-Konformation.

Abbildung 1. Molekülstruktur von (c,c,c-cdt)(AgNO₃)₃ (**18**) (ohne Nitrat-Ionen).



Neben dem AgNO₃-Komplex **18** ist ein thermisch außerordentlich stabiles CuOTf-Addukt (c,c,c-cdt)Cu(OTf) (**19a**) bekannt geworden, das als Ionen-Komplex formuliert wurde;^{21b} ein solcher Komplex wäre isoelektronisch zu (c,c,c-cdt)Ni (**14**) und somit zu Vergleichszwecken gleichfalls von Interesse. Obwohl **19a** gut geformte Kristalle bildet, konnte für diese aufgrund von Fehlordnungsproblemen keine aussagefähige Strukturanalyse durchgeführt werden. Ich habe deshalb durch Umsetzung von CuI mit c,c,c-cdt und AgBF₄

das BF_4 -Derivat $(\text{c,c,c-cdt})\text{Cu}(\text{BF}_4)$ (**19b**) hergestellt (Gl. 11a), wobei in einen Reaktionsansatz unbeabsichtigt etwas Methanol geriet, so dass hier der ionische Solvat-Komplex $[(\text{c,c,c-cdt})\text{Cu}(\text{MeOH})]\text{BF}_4$ (**19c**) anfiel (Gl. 11b). In einer weiteren Reaktion wurde CuI mit c,c,c-cdt und Krossings $[\text{Ag}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^{23}$ zu $[(\text{c,c,c-cdt})\text{Cu}][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**19d**) umgesetzt (Gl. 11c).



Vorläufige Strukturdaten zeigten außer für **19a** auch für **19b** und **19d** Fehlordnungen, aber ließen erkennen, dass das $\text{Cu}(\text{I})$ -Zentrum allein in **19d** trigonal-planar koordiniert ist (und somit hier das Kation isoelektronisch zu **14** ist), während in **19a** und **19b,c** die Koordinationsgeometrie des $\text{Cu}(\text{I})$ tetraedrisch ist, so dass die Komplexe **19a** und **19b** assoziiert vorliegen. Vom ionischen Solvat-Komplex **19c** ließ sich problemlos die Molekülstruktur bestimmen.

Die Molekülstruktur von **19c** im Kristall ist in Abb. 2 gezeigt. Die Verbindung liegt ionisch vor, wobei das $\text{Cu}(\text{I})$ -Zentrum tetraedrisch von den drei $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen des c,c,c-cdt -

Liganden und dem Sauerstoffatom des Methanol-Liganden koordiniert wird; das Cu-Atom liegt $0.656(1)$ Å außerhalb der Ebene durch die Mittelpunkte der drei C=C-Bindungen. Der c,c,c-cdt-Ligand zeigt eine fast exakte C_3 -symmetrische „Sperrrad“-Konformation mit drei kurzen Cu1–C-Bindungen zu C1, C5 und C9 (2.194 Å, gemittelt) und drei längeren Bindungen zu C2, C6, und C10 (2.249 Å). Die C=C-Bindungen sind lediglich $6(1)^\circ$ aus der Ebene ihrer Mittelpunkte herausgedreht, so dass sie annähernd coplanar sind. Innerhalb des C_{12} -Rings sind erwartungsgemäß die C=C-Bindungen kurz (1.359 Å) und nur wenig länger als unkoordinierte C=C-Bindungen (1.32 Å), während die CH_2 – CH_2 -Bindungen am längsten (1.538 Å) sind. Interessanterweise sind die =CH– CH_2 -Bindungen kürzer (1.506 Å), wenn sie an die enger koordinierten olefinischen Atome C1, C5, und C9 anschliessen, und länger (1.529 Å), wenn sie an die lockerer koordinierten Atome C2, C6, und C10 anschliessen. Die C_3 -Symmetrie des c,c,c-cdt-Liganden spiegelt sich auch in den Torsionswinkeln wieder; so zeigen die Substituenten der CH_2 – CH_2 -Bindungen gauche-Anordnung mit einem mittleren C–C–C–C-Torsionswinkel von $-38(2)^\circ$. Die C_3 -Symmetrie des Kations wird nur durch den MeOH-Liganden gebrochen, für den O1 von der dreizähligen Achse des c,c,c-cdt-Liganden mit einem Winkel von $12(1)^\circ$ zum Cu(I) abweicht (Cu1–O1 = $2.149(1)$ Å).

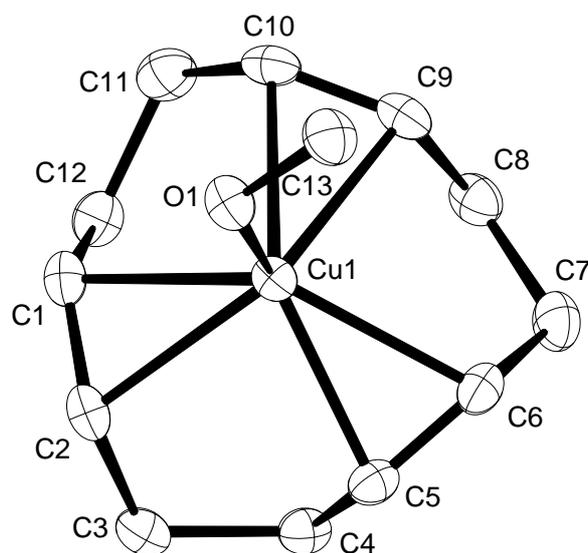


Abbildung 2. Molekülstruktur von **19c** im Kristall (nur das Kation ist gezeigt).

Über die Struktur der (c,c,c-cdt)Cu-Komplexe **19a** und **19b–d** in Lösung geben die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren Auskunft. Bei gleicher (statischer) Struktur wie im Festkörper

sollte der c,c,c-cdt-Ligand in der Sperrrad-Konformation 6 ^1H und 4 ^{13}C -Resonanzen liefern. Zwischen Raumtemperatur und $-80\text{ }^\circ\text{C}$ zeigen die ^1H NMR-Spektren der Komplexe in CD_2Cl_2 (Tabelle 1) für den c,c,c-cdt-Liganden jedoch nur 3 gleich intensive und scharf aufgelöste Multipletts, nämlich eins für die olefinischen Protonen (**19c**: $\delta(\text{H})$ 6.10) und zwei für die unäquivalenten geminalen Protonen der Methylen-Gruppen (**19c**: $\delta(\text{H})$ 2.74, 2.46), und in den ^{13}C NMR-Spektren sind lediglich 2 gleich intensive Signale für die olefinischen und die allylischen C-Atome vorhanden. Somit sind im Zeitmittel alle olefinischen Protonen und C-Atome einerseits und alle Methylen-Gruppen andererseits äquivalent.

Die Lösungs-NMR-Spektren zeugen vom dynamischen Charakter des c,c,c-cdt-Liganden in der chiralen Sperrrad-Konformation mit dem Ergebnis einer raschen Enantiomerisierung. Obgleich die Unterschiede in den Spektren der einzelnen Verbindungen klein sind, sind sie reproduzierbar, so dass angenommen werden kann, dass in der CD_2Cl_2 -Lösung die Komplexe **19a** und **19b,c** mit tetraedrischer Cu(I)-Geometrie undissoziiert vorliegen und **19c** dissoziiert vorliegt. Für den MeOH-Solvat-Komplex **19c** weicht die Lage des MeOH- ^{13}C -Signals ($\delta(\text{C})$ 51.5) von der des freien MeOH ($\delta(\text{C})$ 50.7) etwas ab, und im ^1H -NMR-Spektrum liefert der MeOH-Ligand ein Dublett ($\delta(\text{H})$ 3.44, $^3J(\text{HH}) = 5.3\text{ Hz}$) und ein Quartett ($\delta(\text{H})$ 2.10), während für freies MeOH ($\delta(\text{H})$ 3.41, 1.50) die Kopplungen nicht aufgelöst sind. Offenbar liegt in **19c** eine stabile MeOH-Koordination vor mit einem nur langsamen Protonen-Austausch der OH-Gruppe, anders als dies für freies MeOH der Fall ist.

Die für die Ag(I)- und Cu(I)-Komplexe erhaltenen Strukturbefunde zeigen, dass in Übereinstimmung mit Anets Konformationsanalyse des freien c,c,c-cdt die helicale wie auch die Sperrrad-Konformation energetisch so niedrig liegen, dass sie von einem c,c,c-cdt-Liganden in Ag(I)- und Cu(I)-Komplexen angenommen werden können (die energetisch gleichfalls niedrig liegende Sattel-Konformation ist in (c,c,c-cdt)M-Komplexen bislang nicht nachgewiesen worden). Im Fall einer $\text{M}-\eta^2$ -c,c,c-cdt-Koordination wird offenbar die helicale

Tabelle 1. ^1H und ^{13}C NMR-Daten von c,c,c-cdt und dem c,c,c-cdt-Liganden in **14**, **19a–d**, **21** und zum Vergleich (c,c,c-cdt)NiL (L = P(OC₆H₄-2-C₆H₅)₃) (**20**).^a

	$\delta(\text{H})$		$\delta(\text{C})$	
	=CH–	–CH ₂ –	=CH–	–CH ₂ –
c,c,c-cdt ^{b,c}	5.58	2.18	130.8	28.4
(c,c,c-cdt)CuOTf (19a) ^b	6.10	2.74, 2.46	125.0	27.4
[(c,c,c-cdt)Cu(MeOH)]BF ₄ (19c) ^b	6.12	2.75, 2.52	124.7	27.7
(c,c,c-cdt)CuBF ₄ (19b) ^b	6.14	2.74, 2.52	124.7	27.7
[(c,c,c-cdt)Cu][Al{OC(CF ₃) ₃ } ₄] (19d) ^b	6.16	2.83, 2.65	126.5	27.8
(c,c,c-cdt)Ni (14) ^c	4.80	2.40deg	89.3	29.2
(c,c,c-cdt)NiL (20) ^{d, 18}			99.5	29.9
(d ^t bpe)Ni(η^2 -c,c,c-cdt) (21) ^{c,e}	5.60, 5.56 (uncoord.)	2.40, 1.79 (α)	132.5, 129.8 (uncoord.)	33.8 (“t”), 33.5, 29.6
	2.73 (coord.)	2.74, 2.09 (β)	55.2 (“t”, coord.)	
		2.17, 2.08 (γ)		

^a Temperatur 25 °C. deg = degeneriert. ^b Solvens CD₂Cl₂. ^c Solvens THF-*d*₈. ^d Solvenz Toluol-*d*₈. Temperatur –20 °C.

^e d^tbpe: $\delta(\text{H})$ 1.67deg (PCH_aH_b), 1.21deg (P^tBu_a^tBu_b). $\delta(\text{C})$ 35.2, 35.1 (jeweils “t”, PCMe₃), 31.4, 30.5 (jeweils “t”, PCMe₃), 24.1 (“t”, PC₂H₄P). $\delta(\text{P})$ 83.9.

Konformation bevorzugt (wie in **18**). Bei der Koordination an ein zentrales Metallatom nimmt der c,c,c-cdt-Ligand Sperrrad-Konformation an; in dieser kann er das Metallzentrum sowohl pyramidal (**19a,b,c**) als auch trigonal-planar (**19d**) koordinieren. In der Sperrrad-Konformation liegen alle drei C=C-Bindungen in einer Ebene, jedoch ist die einzelne C=C-Bindung unsymmetrisch an das Metallzentrum gebunden. In einem trigonal-planaren Komplex wird zwar durch die planare Ausrichtung der C=C-Bindungen die Rückbindung vom Metall gefördert; einer verstärkten Rückbindung dürfte jedoch die unsymmetrische Koordination der C=C-Bindungen entgegen wirken.

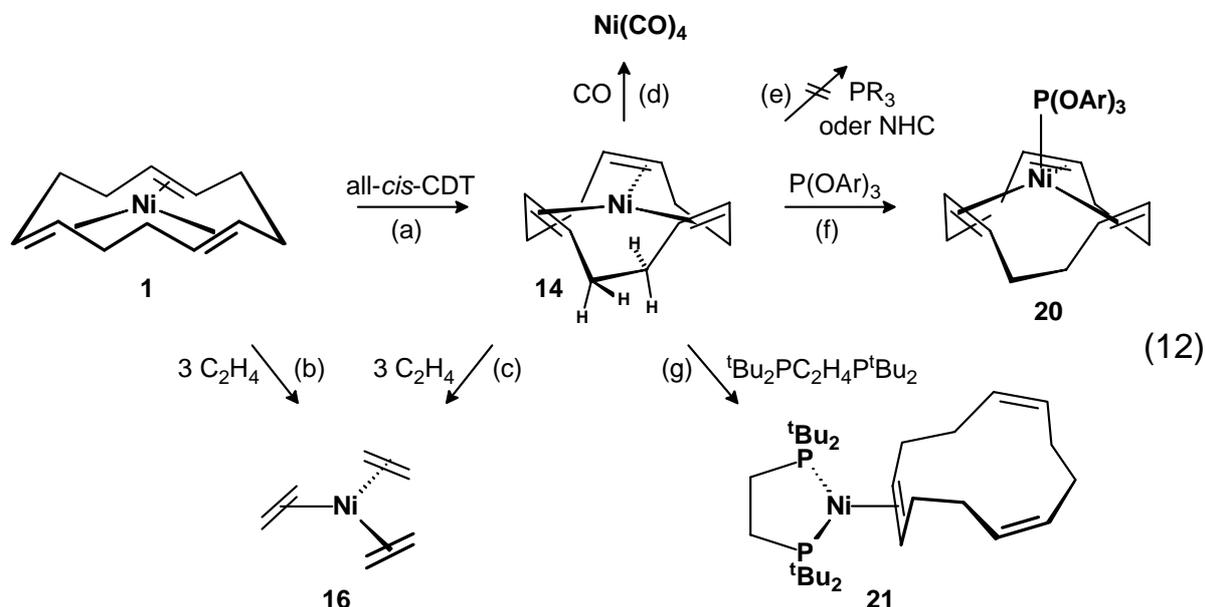
II.3. (c,c,c-cdt)Ni (**14**)

(c,c,c-cdt)Ni (**14**) wurde erstmals von Jonas durch Umsetzung von (t,t,t-cdt)Ni (**1**) mit c,c,c-cdt hergestellt; als thermodynamisch stabileres Strukturisomer von **1** ist es von einigem Interesse. Es erscheint wahrscheinlich, dass die drei C=C-Bindungen des c,c,c-cdt-Liganden in einer Ebene liegen, aber die genaue Struktur von **14** ist bisher unbekannt. Während **1** eine Vielzahl von tetraedrischen Addukten (t,t,t-cdt)NiL mit unterschiedlichen Liganden wie L = PR₃, P(OR)₃, CO, HAIR₃⁻ und Me^{-5f,24} bildet, wurde für **14** nur ein einziges Addukt (c,c,c-cdt)Ni{P(OC₆H₄-2-C₆H₅)₃} (**20**) mit einem sterisch anspruchsvollen Phosphit-Liganden berichtet.

(c,c,c-cdt)Ni (**14**) ist herstellbar, indem man (t,t,t-cdt)Ni (**1**) in Ether bei -40 °C mit der stöchiometrischen Menge c,c,c-cdt versetzt und die Mischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 10–20 Minuten schlägt die Farbe von tiefrot nach gelb um, und beim erneuten Abkühlen auf -40 °C kristallisiert **14** in blassgelben Nadeln (Gl. 12a). Die Substanz bildet sich quantitativ in Lösung und lässt sich mit über 90% Ausbeute isolieren. Obgleich **14** thermodynamisch stabiler ist als **1**, ist es nochmals erheblich luftempfindlicher als das ohnehin schon sehr empfindliche **1**.

Als Feststoff ist (c,c,c-cdt)Ni (**14**) bis 65 °C stabil, während (t,t,t-cdt)Ni (**1**) sich erst deutlich oberhalb dieser Temperatur zersetzt. In Lösung ist **14** bei Raumtemperatur nur kurze

Zeit haltbar, was z. B. einer ^{61}Ni -NMR-Untersuchung²⁵ entgegen steht. Die Löslichkeit von **14** in den üblichen organischen Lösungsmitteln ist unterhalb $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gering.



Im Raumtemperatur ^1H -NMR-Spektrum ($\text{THF-}d_6$) sind jeweils erheblich verbreiterte Signale der olefinischen Protonen ($\delta(\text{H})$ 4.80) und der geminalen allylischen Protonen ($\delta(\text{H})$ 2.40) zu sehen, so dass letztere entartet sind. Im ^{13}C -NMR-Spektrum treten gleichfalls nur zwei Signale auf (Tabelle 1). Bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ sind die Spektren unverändert. Nimmt man für den c,c,c-cdt-Liganden Sperrrad-Konformation mit einer C_3 -symmetrischen chiralen Grundzustandsstruktur von **14** an, so sind die Spektren mit einer raschen Enantiomerisierung vereinbar, ähnlich wie bei den Cu(I)-Komplexen **19a-d**.

Frühere ^{13}C -NMR Untersuchungen^{18c,d} belegten, dass die koordinationschemische Verschiebung des cdt-Liganden in **14** ($\Delta\delta(\text{C}) = -41.5$) zwischen derjenigen des t,t,t-cdt-Liganden in **1** ($\Delta\delta(\text{C}) = -25.0$) und jener der Ethen-Liganden in $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ (**16**) ($\Delta\delta(\text{C}) = -65.5$) liegt. Dieser Sachverhalt deutet darauf hin, dass die Rückbindung des Ni(0) zum c,c,c-cdt-Liganden in **14** zwar stärker ist als zum t,t,t-cdt-Liganden in **1**, aber erheblich schwächer als zu den Ethen-Liganden im (erwartet) D_{3h} -symmetrischen **16**.²⁶ Dieses Ergebnis ist nicht unerwartet für die C_3 -symmetrische Sperrrad-Konformation, in der alle drei Doppelbindungen zwar in der Koordinationsebene liegen, aber die individuelle M-Alken-

Koordination unsymmetrisch ist mit ungleichen Metall-Kohlenstoff-Abständen, wodurch die optimale Rückbindung vom trigonal-planaren Ni(0) zu coplanaren C=C Bindungen verwehrt bleibt.

Das Ergebnis der Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse von (c,c,c-cdt)Ni (**14**) ist in den Abbildungen 3 und 4 gezeigt. Der Komplex kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}m$ mit einem Molekül pro Einheitszelle. Die Moleküle sind dicht gepackt und in ihrer Position fehlgeordnet; trotz der Fehlordnung konnte die Struktur zufriedenstellend verfeinert werden. Jede Position im Gitter ist mit den racemischen Molekülen und den um 180° (“upside down”) gedrehten Molekülen zu gleichen Anteilen besetzt; die Moleküle sind einerseits auf ihren Positionen entlang der dreizähligen a-Achse exakt gestapelt und befinden sich andererseits “auf Lücke” zu den Nachbarmolekülen. Innerhalb eines Stapels stehen benachbarte Moleküle durch ein Inversionszentrum zueinander in Beziehung; aufgrund der Fehlordnung ist eine detaillierte Beschreibung der Struktur des einzelnen Moleküls aber nicht möglich.

Sofern innerhalb eines Strangs zwei Moleküle mit den Ni-Atomen einander zugewandt sind (Abbildung 4), beträgt der Ni...Ni-Abstand 3.048(3) Å. Dies wirft die Frage nach dem Vorliegen einer $d^{10}-d^{10}$ -Wechselwirkung zwischen zwei Monomeren auf, d. h. ob im Kristall schwach gebundene Dimere vorliegen. Als Argumente für das Vorliegen einer solchen $d^{10}-d^{10}$ -Wechselwirkung können angeführt werden, dass (a) die (c,c,c-cdt)Ni-Moleküle exakt senkrecht aufeinander (und nicht etwa zueinander versetzt) gepackt sind, (b) $d^{10}-d^{10}$ -Wechselwirkungen²⁷ und (c) Ni...Ni-Bindungen für Ni(II)-Komplexe²⁸ bekannt sind und (d) sich die Ni-Atome 0.4(1) Å oberhalb der gemittelten Ebene der Doppelbindungen befinden und ihre Koordinationsgeometrie somit in Richtung pyramidal verzerrt ist.

Versuche, das homologe Pd(c,c,c-cdt) herzustellen, waren nicht erfolgreich. Ausgehend von einer PdCl₂/NaCl-Mischung (oder K₂PdCl₄) mit Li₂cot als Reduktionsmittel oder durch Reaktion der Pd(0)-Verbindung Pd₂(dae)₃ mit c,c,c-cdt liessen sich nur die Ausgangsstoffe isolieren. Offenbar ist Pd(c,c,c-cdt) instabil; als Gründe können die geringe Rückbindungsstärke von Pd(0) und die geringe Eignung von c,c,c-cdt in der C_{3v}-Konformation als Akzeptor-Ligand genannt werden.

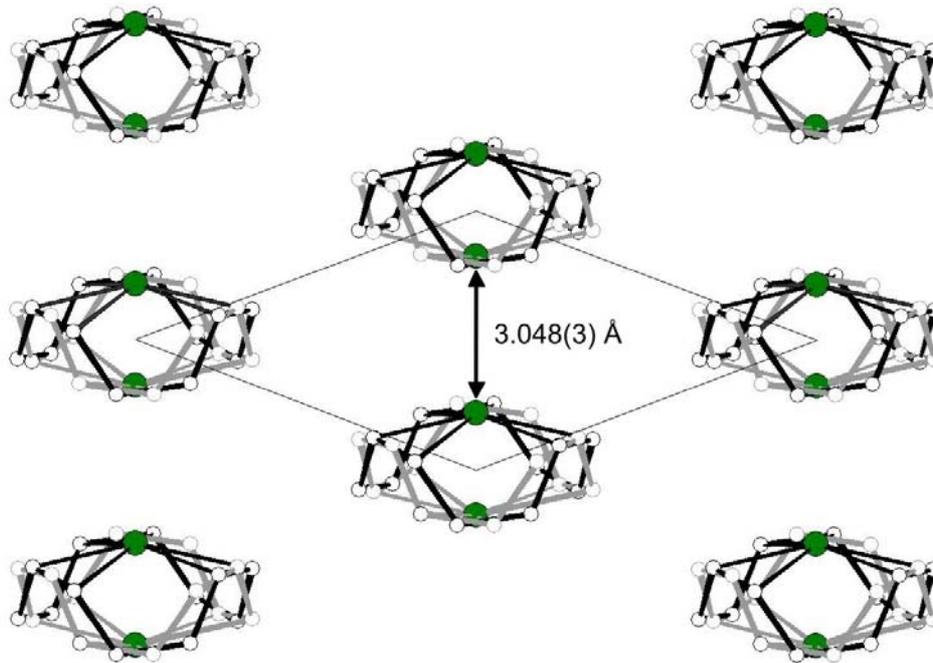


Abbildung 3. Kristallstruktur von (c,c,c-cdt)Ni (**14**) in Blickrichtung der kristallographischen a-Achse. Gezeigt ist die Anordnung der fehlgeordneten (c,c,c-cdt)Ni-Moleküle in der Einheitszelle. Aufgrund der Fehlordnung ist eine Unterscheidung zwischen CH₂–CH₂- und koordinierten CH=CH-Gruppen nicht möglich.

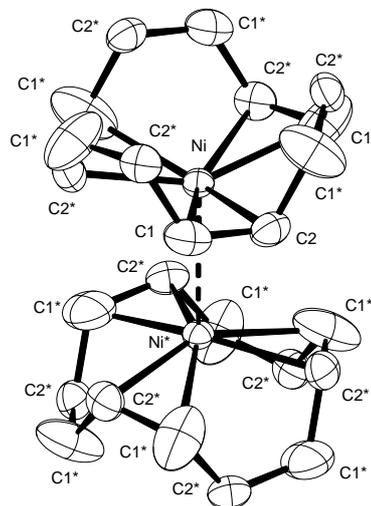


Abbildung 4. Detailzeichnung entlang der a-Achse benachbarter (c,c,c-cdt)Ni-Moleküle mit vermuteter d¹⁰–d¹⁰-Wechselwirkung. Bindungslängen (Å) und ein Bindungswinkel (°): Ni–C1 = 2.298(12), Ni–C2 2.119(6), C1–C2 = 1.440(12), C1–C2* = 1.484(10), Ni···Ni = 3.048(3); C1–C2–C1* = 120.0(7).

Im Einklang mit den ^{13}C -NMR-Befunden reagiert $(c,c,c\text{-cdt})\text{Ni}$ (**14**) – wie schon $(t,t,t\text{-cdt})\text{Ni}$ (**1**) – mit Ethylen bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ unter der Bildung von $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ (**16**) (Gl. 12b,c). Treibende Kraft der Reaktionen ist somit, dass die in **1** und **14** eingeschränkte π -Rückbindung sich beim Übergang zu **16** deutlich verbessert, wobei der entropische Nachteil aufgewogen wird. Die Komplexe **1** und **14** enthalten zwar cyclische Polyalken-Liganden, für die sowohl der Chelat- als auch der makrocyclische Effekt zur Komplexstabilisierung beitragen, aber die Stabilisierung durch diese Effekte ist nicht ausreichend, um die Reaktionen mit Ethylen zu verhindern. Hierin besteht ein deutlicher Unterschied zu den $c,c,c\text{-cdt-Cu(I)}$ -Komplexen **19a–d**, die keine Reaktion mit Ethylen zeigen. Für die Stabilität der Cu(I) -Komplexe sind der Chelat-Effekt und der Macrocyclische Effekt maßgeblich, während die Rückbindung vom Cu(I) zu den Alkenen kaum einen Energiebeitrag liefert.

An dieser Stelle soll auch die Tatsache diskutiert werden, dass als Addukt von $(c,c,c\text{-cdt})\text{Ni}$ (**14**) bislang allein $(c,c,c\text{-cdt})\text{Ni}\{\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{-}2\text{-C}_6\text{H}_5)_3\}$ (**20**) erhalten worden ist, in dem ein sterisch sehr anspruchsvoller Phosphit-Ligand vorliegt (Gl. 12f). Der Komplex scheidet sich als mikrokristallines Pulver ab, das für eine Strukturanalyse nicht geeignet ist. Alle Synthesversuche anderer Addukte schlugen bislang fehl. Während z. B. $(t,t,t\text{-cdt})\text{-Ni}(\text{PMe}_3)^{29\text{a}}$ sehr stabil ist, läßt sich **14** aus einer Pentan-Lösung, die den kleinen, sehr starken Donor PMe_3 enthält ($-20\text{ }^\circ\text{C}$), unverändert und nahezu komplett zurückgewinnen. **14** zeigt ebenso keine Reaktion mit Alkylphosphiten und den *N*-heterocyclischen Carbenen $\text{C}\{\text{N}(\text{tBu})\text{CH}\}_2$ und $\text{C}\{\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-iPr}_2)\text{CH}\}_2$ als weiteren starken Donoren. Allerdings reagiert **14** bereits bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ mit 4 Äquivalenten des stark elektronenziehenden CO unter der Bildung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (Gl. 12d), während die Reaktion von **1** mit CO unterhalb $-20\text{ }^\circ\text{C}$ zum isolierbaren Addukt $(t,t,t\text{-cdt})\text{Ni}(\text{CO})$ führt.^{24,29}

Das Reaktionsverhalten von $(c,c,c\text{-cdt})\text{Ni}$ (**14**) läßt sich so erklären: Die π -Rückbindung vom Ni(0) zum $c,c,c\text{-cdt}$ -Liganden, die bereits für das trigonale **14** aus den oben beschriebenen Gründen eingeschränkt ist, ist für einen tetraedrischen $(c,c,c\text{-cdt})\text{NiL}$ -Komplex noch schwächer, da zwar die $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen in einer Ebene liegen, aber das Ni -Atom aus dieser noch weiter herausgehoben ist, so dass sich die Orbitalüberlappung weiter

verschlechtert. Vermutlich kann in einem (c,c,c-cdt)NiL-Komplex mit einem starken *einzähligen* Donor L, wie er möglicherweise in einem Reaktionsgleichgewicht gebildet wird, das Ni-Atom die von L angebotene Ladung nicht ausreichend in Akzeptororbitale des Olefins weiterleiten, so dass das Ni-Atom den Donor nicht dauerhaft bindet.

Somit lassen sich stabile (c,c,c-cdt)NiL-Komplexe allenfalls mit überwiegend elektronenziehenden Liganden L realisieren, da hier c,c,c-cdt nur wenig Ladung vom Ni(0) übernehmen muß, ähnlich wie dies in den tetraedrischen Cu(I)-Komplexen der Fall ist, in denen der c,c,c-cdt-Ligand im wesentlichen als Donor auftritt. Solche überwiegend elektronenziehenden Liganden sind z. B. CO, CNMe, C₂H₄ und Arylphosphite P(OR)₃. Während hier aus einem Intermediat (c,c,c-cdt)NiL für kleine L der c,c,c-cdt-Ligand schrittweise mit Bildung der NiL_n-Komplexe (Ni(C₂H₄)₃ (**16**), Ni(CO)₄) verdrängt wird, bleibt für einen sperrigen Liganden L = P(OC₆H₄-2-C₆H₅)₃ die Reaktion auf der Stufe des 1:1-Addukts stehen, da vor der Weiterreaktion mit L aus kinetischen Gründen die vollständige Ablösung des c,c,c-cdt-Liganden und eine Zwischenstufe [L–Ni(0)] erforderlich wären, die dann erst zum NiL₂-Endprodukt reagiert.

II.4. (^tBu₂PC₂H₄P^tBu₂)Ni(η²-c,c,c-cdt) (**21**)

(c,c,c-cdt)Ni (**14**) reagiert mit dem sterisch anspruchsvollen *zweizähligen* Phosphan ^tBu₂PC₂H₄P^tBu₂ (d^tbpe) zu dem Addukt (^tBu₂PC₂H₄P^tBu₂)Ni(η²-c,c,c-cdt) (**21**), das als gelb-braune kubische Kristalle isoliert wird (Gl. 12g). Im Verlauf der Reaktion wandert das Ni-Atom von der zentralen zu einer äußeren Position des cdt-Rings. An einem Model läßt sich zeigen, dass im Zuge der Reaktion das Ni-Atom die Koordination an eine C=C-Bindung des Cycloolefins beibehalten kann, während der Ring quasi umgestülpt wird.

Der Komplex **21** ist thermisch recht stabil. Im EI-Massenspektrum (140 °C) wird das Molekülion (*m/e* = 538, 10%) beobachtet, das durch Abspaltung des Cycloalkens unter der Bildung von [(d^tbpe)Ni]⁺ als Basispeak fragmentiert. Der η²-c,c,c-cdt-Ligand wird leicht durch Ethylen verdrängt, wobei der bereits bekannte Komplex (d^tbpe)Ni(C₂H₄)³⁰ entsteht.

Der Komplex **21** ist isomer zum schon bekannten $(d^t\text{bpe})\text{Ni}(\eta^2\text{-t,t,t-cdt})$ (**22**), das praktisch inert ist. Dessen geringe Reaktivität ist auf seine C_2 -symmetrische Struktur zurückzuführen, bei der die vier ^tBu -Substituenten des $d^t\text{bpe}$ -Liganden auf Lücke zu den beiden trans-Substituenten der koordinierten C=C-Bindung angeordnet sind, wodurch das Ni-Atom sterisch stark abgeschirmt wird.

Die Raumtemperatur-NMR-Spektren belegen für **21** die Gegenwart eines $\eta^2\text{-c,c,c-cdt}$ -Liganden und effektive C_s -Symmetrie des Komplexes in Lösung. Der $\eta^2\text{-c,c,c-cdt}$ -Ligand zeigt neun ^1H und sechs ^{13}C Signale: Zwei Tieffeldsignale ($\delta(\text{H})$ 5.60, 5.56 und $\delta(\text{C})$ 132.5, 129.8) sind inäquivalenten $-\text{CH}=-$ Gruppen der nicht koordinierenden C=C-Bindungen zuzuordnen, während bei höherem Feld ein Signal der koordinierten C=C-Bindung liegt ($\delta(\text{H})$ 2.73 und $\delta(\text{C})$ 55.2); das letztgenannte ^{13}C -Signal stellt aufgrund zweier $^2J(\text{PC})$ -Kopplungen ein Triplett dar. Die geminalen Methylen-Protonen CH_aH_b der zur koordinierten C=C-Bindung α - und β -ständigen Methylengruppen ($\delta(\text{H})_\alpha$ 2.40, 1.79 und $\delta(\text{H})_\beta$ 2.74, 2.09) sind relativ stark und die der ferneren γ -Methylengruppe ($\delta(\text{H})_\gamma$ 2.17, 2.08) erwartungsgemäß kaum verschieden.

Während im ^{13}C -NMR-Spektrum die α - und γ -Methylengruppen jeweils ein Singulett liefern ($\delta(\text{C})_\alpha$ 33.5 und $\delta(\text{C})_\gamma$ 29.6), ist der β -Methylengruppe ein Triplett zuzuordnen ($\delta(\text{C})_\beta$ 33.8, $\Sigma^4J(\text{PP}) = 10$ Hz). Dieses Muster ($^3J(\text{PC}) = 0$, $^4J(\text{PC}) \neq 0$) erscheint ungewöhnlich, ist aber typisch für entsprechende Bis(phosphan)Ni-Alken-Komplexe. Die insgesamt 5 $d^t\text{bpe}$ - ^{13}C -Signale (die PCH_aH_b und $\text{P}^t\text{Bu}_a^t\text{Bu}_b$ -Protonen sind entartet) zeugen von nicht äquivalenten ^tBu -Gruppen an den Phosphoratomen; dadurch kann eine Rotation der koordinierten C=C-Bindung um die Bindungsachse zum Nickel-Atom ausgeschlossen werden. Die ^{31}P Resonanz ist ein Singulett. Bei -80 °C sind die Spektren unverändert.

Von $(d^t\text{bpe})\text{Ni}(\eta^2\text{-c,c,c-cdt})$ (**21**) wurde röntgenographisch die Molekülstruktur bestimmt. Der Komplex enthält zwei unabhängige Moleküle 1 und 2 in der asymmetrischen Einheit. Beide Moleküle zeigen im c,c,c-cdt -Liganden eine leichte Fehlordnung (ca. 20%) der $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ -Bindung, die von der koordinierten C=C-Bindung entfernt ist. Während für beide Moleküle die Faltung des $(\text{PC}_2\text{H}_4\text{P})\text{Ni}$ -Chelattrings richtungsgleich ist, unterscheiden sie sich

im entgegengesetzten Drehsinn der *c,c,c*-cdt-Konformation der Hauptkomponente. Die Hauptkomponente des einen Moleküls stimmt somit mit der Fehlordnungskomponente des anderen Moleküls überein. Die beiden Moleküle stellen Diastereomere dar.

Die Struktur von Molekül 1 ist in Abbildung 5 gezeigt. Die Geometrie des Nickelatoms ist annähernd trigonal-planar, wobei das Ni-Atom bezüglich der Ebene, die durch die beiden Phosphoratome und den Mittelpunkt der koordinierten C=C-Bindung gebildet wird, um 0.1 Å in Richtung des Cycloalken-Rings verschoben ist. Die Faltung des (PC₂H₄P)Ni-Chelattrings (P–C–C–P = 42 und 37° für die Moleküle 1 und 2) ist etwas stärker als im isomeren **22**. Während die Ni–P-Bindungsängen in **21** (im Mittel 2.186 Å) denen in **22** sehr ähnlich sind, sind die Ni–C1/C2 Koordinationsbindungen mit 1.977(1) und 1.986(1) Å etwas kürzer als in **22** (im Mittel 2.007 Å). Die koordinierte C1–C2-Bindung ist mit 1.433(2) Å etwas länger als in **22** (1.398(4) Å). Innerhalb des η²-*c,c,c*-cdt-Liganden werden typische Bindungsängen für =CH–CH₂- (im Mittel 1.52 Å), CH₂–CH₂- (1.55 Å) und unkoordinierte C=C-Bindungen (1.31 Å) angetroffen.

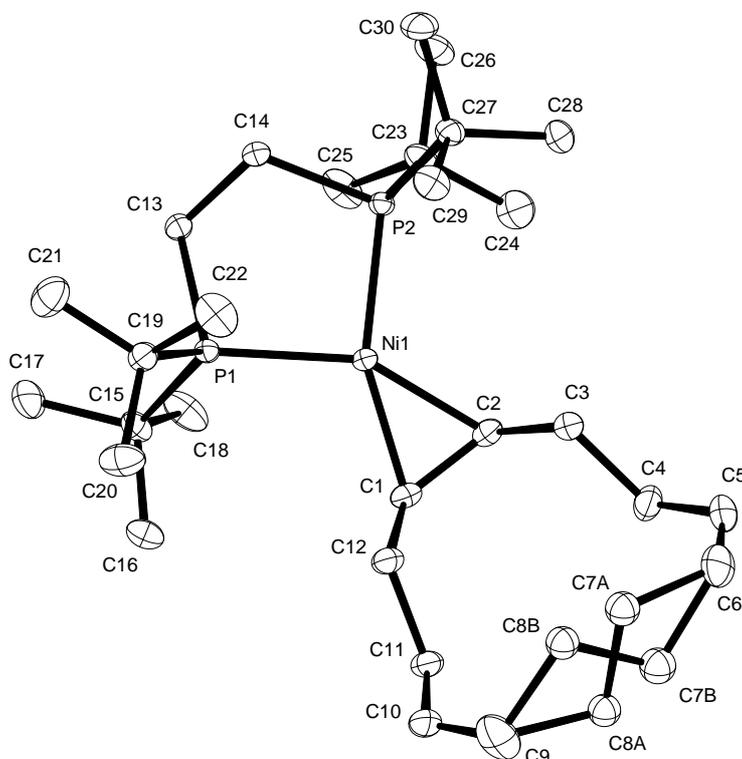
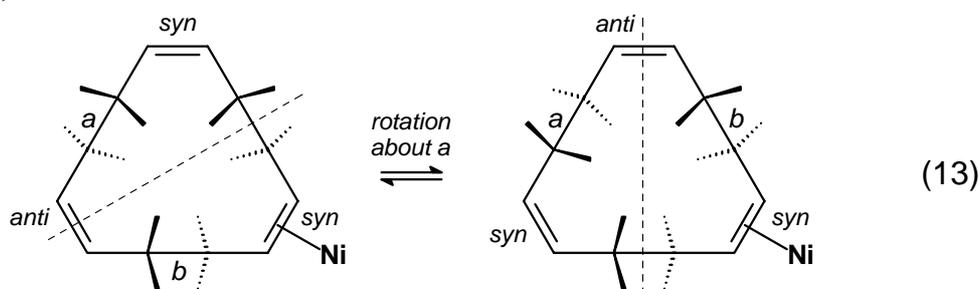


Abbildung 5. Molekülstruktur von (^tBu₂PC₂H₄P^tBu₂)Ni(η²-*c,c,c*-cdt) (**21**) (Molekül 1).

Die Konformation des η^2 -c,c,c-cdt-Liganden in **21** entspricht der Helix-Konformation des freien c,c,c-cdt, die dort die stabilste ist, und die gleiche Konformation ist auch im AgNO₃-Komplex **18** gegeben. Der (d^tbpe)Ni-Rumpfkomples könnte an den c,c,c-cdt-Liganden in dieser chiralen Konformation prinzipiell auf drei unterschiedliche Weisen koordiniert sein. Es wird jedoch nur das Isomer gefunden, in dem das Ni-Atom an eine C=C-Bindung außerhalb der ursprünglichen C₂-Achse gebunden ist, wobei die beiden β -Methylengruppen weg vom Ni-Atom weisen (Ni in exo-Position). (Bei den anderen denkbaren Isomeren würde das Nickel entweder an derselben C=C-Bindung endo zu den beiden β -Methylengruppen stehen oder an der C=C-Bindung koordiniert sein, durch die die C₂-Achse des freien c,c,c-cdt verläuft.)

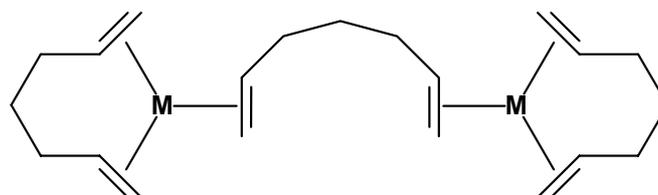
Wegen der Metall-Koordination geht die ursprüngliche C₂-Symmetrie des freien c,c,c-cdt verloren, sodass der Komplex C₁-Symmetrie annimmt. Die Enantiomerisierung von **21** erfolgt formal durch eine CH₂-CH₂-Bindungsrotation um 180° von der C₂H₄-Gruppe *a*, die Substituent ist an der cis-C=C-Bindung mit anti-ausgerichteten Substituenten und die sich gegenüber der koordinierten C=C-Bindung befindet (und nicht etwa an *b* benachbart zur letzteren Bindung). Hierbei ändert sich der Drehsinn der Helix (Gl. 13; die gestrichelte Linie markiert die C₂-Achse im freien c,c,c-cdt). Die Enantiomerisierung von **21** erfolgt somit durch einen ähnlichen Mechanismus wie für das freie c,c,c-cdt (Gl. 10), mit der Einschränkung, dass die 180°-Rotation nur an einer der drei CH₂-CH₂-Bindungen erfolgt, nämlich der, die der koordinierten C=C-Bindung gegenüber steht. Die effektive C_s-Symmetrie von **21** in den Lösungs-NMR-Spektren ist somit auf die Enantiomerisierung nach Gl. 13 zurückzuführen, die auch bei -80 °C schnell ist.



III. Palladium(0)- und Platin(0)-4,9-Diazadodeca-1,6,11-trien-Komplexe³¹

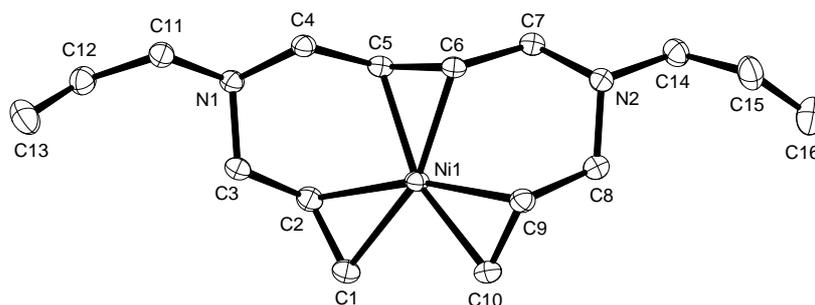
III.1. Vorbemerkung

Wie einleitend schon beschrieben wurde, hat sich unsere Arbeitsgruppe seit etwa 1990 intensiv mit der Koordination acyclischer 1,6-Diene wie 1,6-Heptadien, Diallylether, Diallylamin und Tetramethyldivinylsiloxan an den d^{10} -Metallen Nickel(0), Palladium(0) und Platin(0) beschäftigt, wobei als homoleptische Komplexe die Zweikern-Verbindungen **8a–c**, **9a–c** und **10a–c** isoliert wurden.^{11,12,14} Leider sind die Palladium-Komplexe $\text{Pd}_2(\text{hpd})_3$ (**9a**) und $\text{Pd}_2(\text{dae})_3$ (**9b**), die die bislang reaktivsten Quellen für „nacktes Palladium“ darstellen, bei Raumtemperatur nur begrenzte Zeit haltbar.



M = Ni 8a , Pd 9a , Pt 10a

Zuvor (1978) waren von Blum und Jonas durch Umsetzung von $(t,t,t\text{-cdt})\text{Ni}$ (**1**) oder $(\text{cod})_2\text{Ni}$ (**2**) mit 1,4-Bis(allylmethylamino)-trans-2-buten und 1,4-Bis(diallylamino)-trans-2-buten einkernige Ni(0)-Komplexe $\text{Ni}(\eta^2,\eta^2,\eta^2\text{-C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Me}_2)$ (**15a**) und $\text{Ni}(\eta^2,\eta^2,\eta^2\text{-C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2(\text{C}_3\text{H}_5)_2)$ (**15b**) erhalten worden. Von **15b** wurde eine Kristall-Strukturanalyse durchgeführt, die eine exakt trigonal-planare Anordnung von drei C=C-Bindungen in einer 1,6,11-Sequenz ergab. Deshalb sind die Komplexe am besten so zu verstehen, dass sie einen *N*-Me- oder *N*-Allyl-substituierten 4,9-Diazadodeca-1,6,11-trien-Liganden enthalten. Da die Komplexe gegenüber Butadien keine katalytische Aktivität zeigen (und somit kein „nacktes Nickel“ repräsentieren), wurden sie zunächst nicht weiter beachtet.

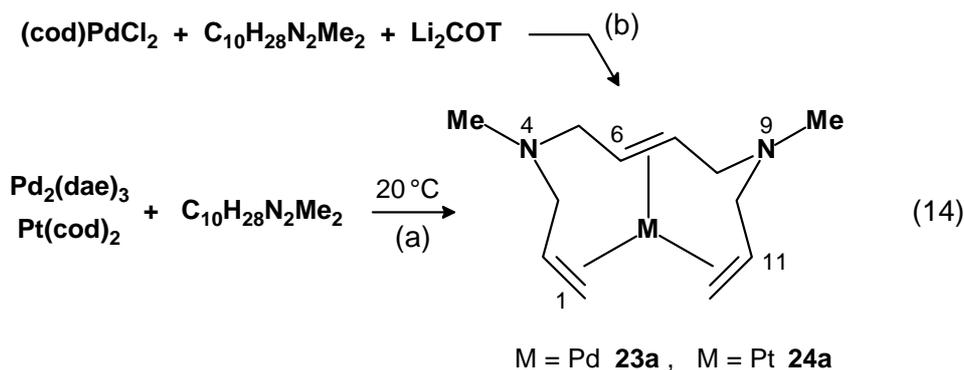


Angesichts der jüngst von Moreno-Mañas und Mitarbeitern erhaltenen, extrem stabilen Pd(0)-Komplexe **11** mit *N*-SO₂Ar-substituierten 1,6,11-Triazacyclopentadeca-trans,trans,-trans-3,8,13-trien-Liganden (Gl. 6), die eine sich dreifach wiederholende 1,6-Dien-Sequenz in einem Ringliganden aufweisen, wurde die Frage aufgeworfen, welche Eigenschaften die Palladium(0)- und Platin(0)-Derivate von **15a,b** haben, ist für sie doch eine Mittelstellung zwischen den Komplexen von acyclischen 1,6-Dienen (wie **9a,b**) und 1,6,11-Cyclotrienen (**11**) anzunehmen. Eventuell könnte z. B. ein solcher Palladium(0)-Komplex eine präparativ einfacher zu handhabende Alternative zu den 1,6-Dien-Komplexen **9a,b** darstellen.

III.2. Pd(η^2, η^2, η^2 -C₁₀H₁₆N₂Me₂) (**23a**) und Pt(η^2, η^2, η^2 -C₁₀H₁₆N₂Me₂) (**24a**)

N,N'-Dimethyl-4,9-diazadodeca-1,6,11-trien und *N,N'*-Diallyl-4,9-diazadodeca-1,6,11-trien lassen sich durch Reaktion von trans-1,4-Dichlor-2-buten mit einem Überschuss von Allylmethylamin bzw. Diallylamin in Benzol leicht herstellen; ein Überschuss des sekundären Amins dient als Base zum Abfangen der eliminierten HCl. Nach Abtrennung der Ammoniumsalze und Destillation im Hochvakuum erhält man die analytisch sauberen Produkte (>98%) in akzeptabler Ausbeute (>50%).³²

Die Herstellung von Pd(η^2, η^2, η^2 -C₁₀H₁₆N₂Me₂) (**23a**) und Pt(η^2, η^2, η^2 -C₁₀H₁₆N₂Me₂) (**24a**) erfolgte zunächst ausgehend von Pd₂(dae)₃ (**8b**) und Pt(cod)₂ durch Alken-Verdrängung mit der stöchiometrischen Menge *N,N'*-Dimethyl-4,9-diazadodeca-1,6,11-trien in Ether bei 20 °C. Nach dem Abkühlen der Lösung auf -25 °C scheiden sich **23a** und **24a** als farblose feine, dendrimerisch verwachsene Nadeln ab (Gl. 14a). **23a** läßt sich einfacher direkt durch die Umsetzung von (cod)PdCl₂ mit Li₂cot in Gegenwart von C₁₀H₁₆N₂Me₂ herstellen (Gl. 14b).



$\text{Pd}(\eta^2, \eta^2, \eta^2\text{-C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Me}_2)$ (**23a**) und $\text{Pt}(\eta^2, \eta^2, \eta^2\text{-C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Me}_2)$ (**24a**) sind bei Raumtemperatur scheinbar unbegrenzt haltbar. Die Komplexe sind in organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich. Die Komplexe sind im Hochvakuum leicht sublimierbar (**15**, 60–70 °C; **23a**, 40–45 °C; **24a**, 50 °C), was sie möglicherweise für MOCVD-Verfahren (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) interessant macht. In den EI-Massenspektren beobachtet man für die Ni- und Pt-Derivate **15** und **24a** jeweils das Molekulation $[\text{M}(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2)]^+$ als Basis-Ion, und für den Pd-Komplex **23a** tritt dieses gleichfalls mit hoher Intensität auf (65%), vereinbar mit einer hohen Stabilität der Verbindungen in der Gasphase.

Die zu **15b** homologen Verbindungen $\text{M}(\eta^2, \eta^2, \eta^2\text{-C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2(\text{C}_3\text{H}_5)_2)$ (M = Pd (**23b**), Pt (**24b**)) mit dem *N,N'*-Diallyl-4,9-diazadodeca-1,6,11-trien-Liganden wurden ebenso hergestellt und charakterisiert; auf sie wird aber in dieser Arbeit nicht näher eingegangen.

NMR-Spektren von 15a, 23a und 24a

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der neuen Komplexe $\text{M}(\eta^2, \eta^2, \eta^2\text{-C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Me}_2)$ (M = Pd (**23a**), Pt (**24a**)) sind zusammen mit den Daten des Ni-Komplexes **15a** und des freien Liganden in Tab. 2 aufgeführt. Die Spektren der Komplexe sind mit C_2 -Symmetrie vereinbar, deren zweizählige Achse durch das Metall-Atom und den Mittelpunkt der *trans*-disubstituierten C=C-Bindung verläuft. Die zweifach substituierte C=C-Bindung und eine terminale *N*-Allylgruppe jedes N-Atoms, die zueinander jeweils in einer 1,6-Sequenz stehen, chelatisieren das Metall(0); die beiden hieraus resultierenden Chelat-6-Ringe haben Sessel-Konformation. Da die geminalen NCH_aH_b -Protonen äquatoriale oder axiale Ausrichtung haben, sind sie nicht äquivalent, und man kann annehmen, dass aufgrund der unterschiedlichen Lage zum Metall die axialen Protonen um ca. 2 ppm zu höherem Feld und die äquatorialen Protonen um bis zu 0.75 ppm zu tieferem Feld im Vergleich zum freien Liganden verschoben sind. Die Größe des anisotropischen Effekts scheint für die drei Metalle (Ni, Pd, Pt) ähnlich zu sein. Die konformellen Aspekte der 4,9-Diazadodeca-1,6,11-trien-Liganden entsprechen denen in $\text{M}(0)$ -1,6-dien-Komplexen,^{14a} mit dem Unterschied, dass zwei C_2 -symmetrisch zueinander orientierte Chelat-6-Ringe (und nicht nur einer) an den Metall-Zentren vorliegen.

Weitere Informationen über die Bindungssituation der Komplexe $M(\eta^2, \eta^2, \eta^2\text{-C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Me}_2)$ mit $M = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ erhält man, wenn man die ^{13}C -NMR-koordinationschemischen Verschiebungen $\Delta\delta(\text{C})$ ^{18d} der drei unterschiedlichen olefinischen Kohlenstoff-Atome in **15a**, **23a** und **24a** mit denen der Ethen-Liganden in den homoleptischen Komplexen $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ (**15**; $\Delta\delta(\text{C}) = -65.5$), $\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ (-59.7) und $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ (-74.8) vergleicht; letztere können als Referenzwerte für eine „optimale“ Orbitalüberlappung angesehen werden.

Für alle Komplexe **15a**, **23a** und **24a** ist $\Delta\delta(\text{C})$ für das C6-Atom der zentralen Doppelbindung als Absolutwert am kleinsten und steigt für die äußeren Kohlenstoff-Atome C2 und C1 in dieser Reihe an. Für den Ni-Komplex **15a** unterscheidet sich $\Delta\delta(\text{C6})$ (-59.1) nur wenig vom Bezugswert (-10%), und kommt ihm für C2 und C1 noch näher. Somit scheinen in **15a** die Koordinationsverhältnisse der unterschiedlichen C=C-Bindungen relativ ähnlich zu sein und annähernd der „optimalen“ Situation in $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ zu entsprechen. Im Fall der Pd- und Pt-Komplexe ist für $\Delta\delta(\text{C6})$ die Abweichung vom Referenzwert größer (-13% für **23a** und -15% für **24a**); zugleich steigt $\Delta\delta(\text{C})$ der Vinyl-C-Atome C2 und C1 deutlich an, so dass $\Delta\delta(\text{C1})$ beider Komplexe die Referenzwerte sogar überschreitet. Aus diesen Befunden lässt sich der Schluß ziehen, dass der 4,9-Diazadodeca-1,6,11-trien-Ligand am besten zu $TP\text{-}3 \text{ Ni}(0)$ paßt (ausgewogene Koordination aller drei C=C-Bindungen) und weniger gut zu den größeren Pd(0)- und Pt(0)-Atomen, wobei hier die Orbitalüberlappung insbesondere für die zentralen C6-Atome schwächer und für die terminalen Vinyl-C-Atome C1 am stärksten erscheint.

Reaktivität von 23a

Als typische Reaktionen für Pd(0) können die Umsetzungen mit Butadien,³³ die Butadien-Telomerisierung³⁴ und das Verhalten gegenüber CO ³⁵ angesehen werden.

Aus flüssigem Butadien bildet sich in Gegenwart von $\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ (aus dem sich durch 1,5-Hexadien-Eliminierung Pd(0) entwickeln könnte) bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ im Autoklaven erst im Verlauf mehrerer Wochen ein Oligomerengemisch, als dessen Bestandteile Dodecatetraen-Isomere nachgewiesen wurden, die durch Butadien-Lineartrimerisierung und Isomerisierung entstanden sind.^{33a} Demgegenüber reagiert $\text{Pd}(\text{dba})_2$ mit Butadien in Ether bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ binnen

5 min. zu dem isolierbaren Komplex $(\eta^3, \eta^3\text{-C}_{12}\text{H}_{18})\text{Pd}(\text{II})$ (**25**), dem Pd-Homologen von **3**, und gleichfalls Dodecatetraen-Isomeren.^{33b}

Eine katalytisch viel größere Aktivität zeigt Pd(0), das zusätzlich mit einem Donorliganden aktiviert wird, hinsichtlich einer Telomerisierung von Butadien mit Alkoholen (vor allem MeOH) zu alkoxy-substituierten Octadienen, wobei (NHC)Pd(0)-Katalysatoren sich als besonders aktiv erwiesen.^{34d-f} (Interessanterweise wird Butadien an einem (NHC)Pd(0)-Katalysator in ⁱPrOH/NaOⁱPr bei 70 °C sehr effizient zu cis/trans-1,3,7-Octatrien lineardimerisiert.³⁶) Die Telomerisierung von Butadien mit MeOH wurde auch herangezogen, um die (1,6,11-Triazacyclopentadeca-trans,trans,trans-3,8,13-trien)Pd(0)-Komplexe **11** hinsichtlich ihrer Reaktivität zu charakterisieren. Die Komplexe **11** alleine zeigen keine katalytische Aktivität, sondern diese wird erst durch den Zusatz von PPh₃ hervorgerufen; nach Beendigung der Reaktion ließ sich **11** zurückgewinnen.³⁷

Als stabilste homoleptische Pd(0)-Carbonyl-Verbindung konnte Pd(CO)₄, das durch Cokondensation von Pd-Atomen mit CO in einer Xenon-Matrix erzeugt wurde, bislang nur unterhalb 80 K (-193 °C) nachgewiesen werden. Die Pd-CO-Bindung ist offenbar so schwach, dass oberhalb dieser Temperatur die Abscheidung elementaren Palladiums erfolgt.

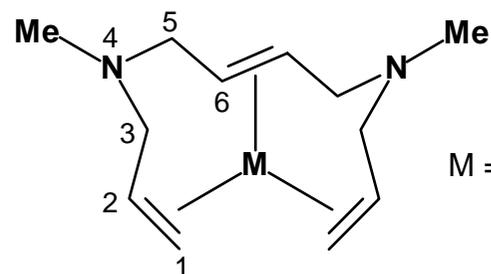
Erste mit dem offenkettigen 4,9-Diazadodeca-1,6,11-trien-Komplex Pd($\eta^2, \eta^2, \eta^2\text{-C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Me}_2$) (**23a**) durchgeführte Reaktionsversuche zeigten, dass dieses gelöst in reinem Butadien mit diesem bis 0 °C nicht reagiert und unverändert zurückgewonnen werden kann. Auch wurde für eine Ether/Butadien-Mischung (ca. 1:1) bei 20 °C im Verlauf von 3 Tagen keine Reaktion beobachtet, so auch keine Gelbfärbung, die auf die Bildung von **25** hindeutet hätte. Versuche zur Telomerisierung von Butadien mit MeOH unter Zusatz eines Donors stehen noch aus.

Die Umsetzung von **23a** in Ether mit CO führt schon bei -78 °C zum sofortigen Ausscheiden von elementarem Palladium. Offenbar wird der Olefin-Ligand durch CO vom Pd(0) verdrängt; der intermediäre Pd(0)-CO-Komplex ist aber nicht stabil genug, um eine Agglomeration der Pd-Atome zu verhindern.

Tabelle 2. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von $\text{M}(\eta^2, \eta^2, \eta^2\text{-C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Me}_2)$ (M = Ni (15a), Pd (23a), Pt (24a)) und dem freien Liganden (A)^a

	$\delta(\text{H})$						$\delta(\text{C})$					
	1	2	3	5	6	Me	1 ($\Delta\delta\text{C}$)	2 ($\Delta\delta\text{C}$)	3	5	6 ($\Delta\delta\text{C}$)	Me
A	5.14, 5.09	5.83	2.95	2.95	5.60	2.14	117.1	136.4	60.7	59.6	131.1	42.1
15a ^b	3.07, 2.79	3.67	3.60, 0.90	3.58, 0.93	3.49	2.23	53.9 (-63.2)	75.5 (-60.9)	61.1	60.1	72.0 (-59.1)	44.6
23a	3.44, 3.04	4.14	3.53, 1.22	3.54, 1.25	3.98	2.32	54.7 (-62.4)	82.5 (-53.9)	60.0	59.3	78.8 (-52.3)	45.3
24a	3.18, 2.57	3.60	3.51, 0.92	3.58, 1.01	3.52	2.31	40.1 (-77.0)	66.6 (-69.8)	59.3	58.7	67.7 (-63.4)	45.5

^a Temperatur 25 °C. Solvens CD_2Cl_2 . ^b Solvens $\text{THF-}d_8$.



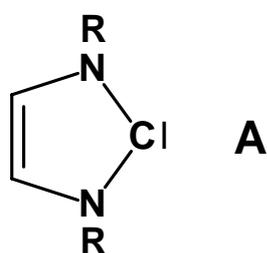
M = Ni **15a** , Pd **23a** , Pt **24a**

IV. (NHC)Ni(0)-Alken-Komplexe mit nicht aktivierten Alkenen

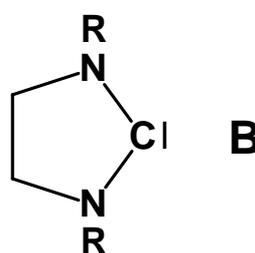
IV.1. Bekanntes über *N*-heterocyclische Carbene (NHC)

Carbene sind Verbindungen des zweibindigen Kohlenstoffs und galten viele Jahre als notorisch instabil und kurzlebig.³⁸ Eine erste Korrektur dieses Bildes erfolgte durch die Isolierung stabiler Metall-Komplexe, wobei sich in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe des Metalls (zumeist Heteroatom-substituierte) elektrophile „Fischer-Carben-Komplexe“ und nucleophile „Schrock-Carben-Komplexe“ unterscheiden lassen.³⁹ Die Bedeutung dieser Carben-Komplexe mag daran ermessen werden, dass sowohl Fischer (1973) wie auch Schrock (2005) Nobelpreise erhalten haben. Wanzlick konnte 1960–1970 in zahlreichen Arbeiten zeigen, dass tetraamino-substituierte Alkene sich bei der Reaktion mit Elektrophilen wie Carbene verhalten, ohne dass – wie spätere Untersuchungen gezeigt haben⁴⁰ – eine unkatalysierte Dimer–Monomer-Gleichgewichtsbeziehung vorliegt.

Das Interesse an Carbenen hat außerordentlich mit Arduengos Entdeckung Anfang der 1990er Jahre zugenommen, dass Imidazolium-Salze sich zu stabilen „*N*-heterocyclischen Carbenen“ deprotonieren lassen.⁴¹ Abhängig von Sättigungsgrad des Fünfrings erhält man entweder die aromatischen Imidazol-2-ylidene (**A**), die keiner sterischen Stabilisierung bedürfen (R = z. B. Me), oder 4,5-Dihydroimidazol-2-ylidene (Imidazolin-2-ylidene, **B**), die erst durch sterisch anspruchsvolle Gruppen wie R = ^tBu und Adamantyl stabilisiert werden.



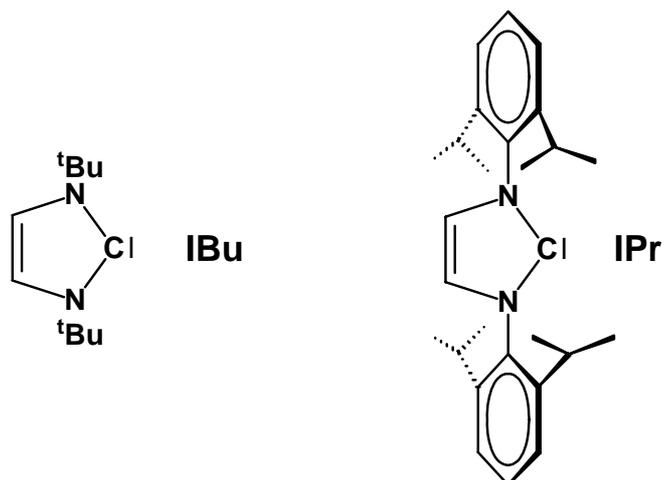
R = z.B. Me



R = z.B. ^tBu , Adamantyl

Derartige Carbene zeigen als Liganden eine sehr hohe Donorstärke, bewirken hohe Komplexstabilitäten und haben eine niedrige Toxizität, so dass sie Phosphanen in vieler Hinsicht überlegen sind.⁴² Da sich die NHCs beider Typen in ihren Ligandeneigenschaften

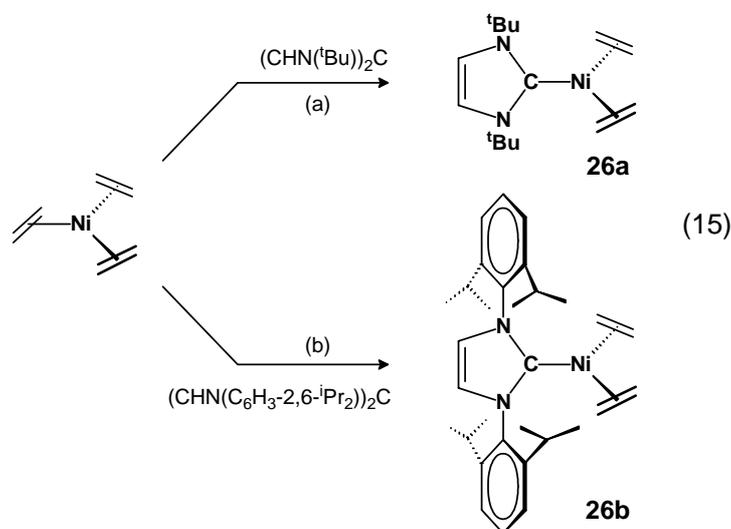
nur wenig unterscheiden, haben sich die Imidazol-2-ylidene (**A**) für Anwendungen als praktischer erwiesen. Da nicht auszuschliessen ist, dass für *N*-Alkyl- und *N*-Aryl-substituierte NHCs ein Unterschied in den Donoreigenschaften besteht, werden in unserer Arbeitsgruppe $(\text{CHN}(\text{tBu}))_2\text{C}$ („IBu“) und $(\text{CHN}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2))_2\text{C}$ („IPr“) ^{41h,43,44b} standardmäßig nebeneinander eingesetzt.



Obgleich NHC-Komplexe von Ni, Pd und Pt in verschiedenen Oxidationsstufen zum Teil schon seit langem bekannt sind, ^{41f,44} handelt es sich meist um Komplexe mit mehreren NHC-Liganden ^{42b,c,e-g} wie $\text{Ni}(\text{IBu})_2$, $\text{Pd}(\text{IBu})_2$, $\text{Ni}(\text{IPr})_2$ und $\text{Pd}(\text{IPr})_2$, um M-Allyl-Komplexe wie $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{IBu})\text{X}$, $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{IPr})\text{X}$, $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{IBu})\text{X}$ und $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{IPr})\text{X}$ ^{44d,i,k, 45} sowie um (NHC)Pd(0)-1,6-Dien-Komplexe ^{34d} (letztere wurden nach Methoden hergestellt, die in unserer Arbeitsgruppe entwickelt wurden ^{14a}). Demgegenüber sind (NHC)Ni(0)-Alken-Komplexe, die ein nicht aktiviertes Alken wie Ethen, 1,5-Hexadien oder ein 1,6-Dien enthalten, noch nicht bekannt. Da sich in derartigen Komplexen die Alken-Liganden leicht durch andere ungesättigte Substrate wie Butadien oder Acetylen verdrängen lassen sollten, galt ihnen mein Interesse.

IV.2. Synthese von (IBu)Ni(C₂H₄)₂ (**26a**) und (IPr)Ni(C₂H₄)₂ (**26b**)

Versetzt man die gelbe etherische Lösung von Ni(C₂H₄)₃ (**16**) bei 0 °C mit 1 Äquiv. (CHN(^tBu))₂C (IBu), so scheiden sich aus der resultierenden orangefarbenen Lösung bei –80 °C farblose Mikrokristalle von (IBu)Ni(C₂H₄)₂ (**26a**) in 86% Ausbeute ab (Gl. 15a). Analog erhält man mit 1 Äquiv. (CHN(C₆H₃-2,6-ⁱPr₂))₂C (IPr) eine gelb-braune Lösung, aus der beim Abkühlen unterhalb –40 °C große gelbe Kuben von (IPr)Ni(C₂H₄)₂ (**26b**) kristallisieren (74%) (Gl. 15b). Beide Komplexe sind bei Raumtemperatur einige Wochen stabil.



Im EI-Massenspektrum des IBu-Komplexes **26a** beobachtet man das Molekülion M⁺ ($m/e = 294$) mit einer Intensität von 2%, so dass der Komplex zumindest zum Teil unzersetzt verdampfbar ist; als Basis-Ion tritt [(IBu)Ni]⁺ (238) auf. In den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren (Tabelle 3) zeigt **26a** bei –80 °C für die Ethen-Liganden zwei breite Signale bei $\delta(\text{H})$ 2.24 und 2.02 sowie $\delta(\text{C})$ 48.5 und 43.5, vereinbar mit einer langsamen Liganden-Rotation. Demgegenüber sind die NCH- ($\delta(\text{H})$ 7.55; $\delta(\text{C})$ 119.8) und ^tBu-Signale ($\delta(\text{H})$ 1.44; $\delta(\text{C})$ 57.5, 31.3) des IBu-Liganden scharf und unaufgespalten. Das ¹³C-Signal des Carben-C-Atoms liegt bei $\delta(\text{C})$ 197.8. Bei Raumtemperatur sind die Ethen-Resonanzen koalesziert ($\delta(\text{H})$ 2.19 und $\delta(\text{C})$ 46.6), da die Ethen-Liganden jetzt schnell rotieren. Die Spektren sind mit einem trigonal-planaren, C_{2v}-symmetrischen Komplex vereinbar, in dessen Grundstruktur die Ethen-C-Atome in der Komplexebene liegen.

Der IPr-Komplex **26b** ist nicht unzersetzt verdampfbar, so dass EI-Massenspektren nicht aufgenommen werden konnten. In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **26b** beobachtet man bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ für die Ethen-Liganden ein breites koalesziertes ^1H -Signal ($\delta(\text{H})$ 1.75) und zwei breite, gerade noch getrennte ^{13}C -Signale ($\delta(\text{C})$ 48.1, 45.6), so dass die Barriere der Ethen-Rotation geringer erscheint als für **26a**; bei Raumtemperatur sind diese Signale scharf ($\delta(\text{H})$ 1.82; $\delta(\text{C})$ 47.5). Für den IPr-Liganden sind bei beiden Temperaturen 6 ^1H - und 9 ^{13}C -Signale zu verzeichnen, vereinbar mit C_{2v} -Komplexsymmetrie und diastereotopen Methyl-Gruppen der Isopropyl-Substituenten. Aus letztem folgt, dass die *N*-Aryl-Gruppen starr sind und nicht um die N–C-Bindungen rotieren, wie dies auch für das freie IPr der Fall ist.

Aufgrund der C_{2v} -Symmetrie läßt sich anhand der NMR-Spektren weder für **26a** noch für **26b** eine Aussage bezüglich einer eventuellen Rotation der NHC-Liganden um die Ni–C-Bindungen treffen (siehe hierzu Abschnitt IV.4.).

Interessant erscheint ein Vergleich der Ethen-Resonanzen von **26a,b** mit denen des Phosphan-Komplexes $(\text{Me}_3\text{P})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ ($\delta(\text{H})$ 2.44, 2.31 und $\delta(\text{C})$ 49.4, 48.7)^{29a} bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$. Im Vergleich zu diesem liegen die ^1H - und ^{13}C -Resonanzen von **26a,b** bei höherem Feld, vereinbar mit einer größeren Donorstärke der NHC-Liganden als der PMe_3 -Liganden, und die Aufspaltung der Signale der quasi-trans- und quasi-cis-ständigen CH_2 -Gruppen ist deutlich größer. Auf der Grundlage der chemischen Verschiebungswerte der Ethen-Liganden ergibt sich folgende Abstufung der Donorstärken:

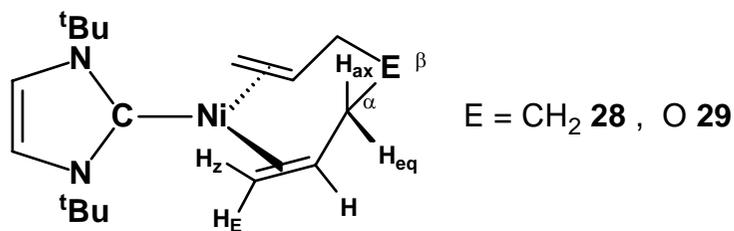


Die Ethen-Signale sind für $(\text{Me}_3\text{P})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ jedoch deutlich schärfer aufgelöst, so dass die Rotationsbarriere der Ethen-Liganden in **26a,b** geringer erscheint als in $(\text{Me}_3\text{P})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$. Offenbar geht die höhere Donorstärke der NHC-Liganden im Vergleich zu PMe_3 nicht mit einer größeren Rotationsbarriere der Ethen-Liganden einher.

Tabelle 3. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von $(\text{IBu})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (**26a**), $(\text{IPr})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (**26b**), $(\text{IBu})\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_{10})$ (**27**), $(\text{IBu})\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_{12})$ (**28**) und $(\text{IBu})\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O})$ (**29**).^a

	Alken						$(\text{CHN}(\text{tBu}))_2\text{C}(\text{IBu})$					
	$\delta(\text{H})$			$\delta(\text{C})$			$\delta(\text{H})$		$\delta(\text{C})$			
	$\text{H}_2\text{C}=\text{}$	$=\text{CH}-$	CH_2	$\text{H}_2\text{C}=\text{}$	$=\text{CH}-$	CH_2	NCH	tBu	NiC	NCH	CMe_3	CMe_3
26a ^b	2.24, 2.02	–	–	48.5, 43.5	–	–	7.55	1.44	197.8	119.8	57.5	31.4
26b ^{b,c}	1.74br	–	–	48.1, 45.6	–	–	7.58	–	204.4	124.9	–	–
C_s - 27 ^b	2.46, 2.24	4.07	2.65, 1.46	57.2	73.0	37.8	7.41, 7.34	1.66, 1.49	198.1	118.0, 117.9	57.3, 57.3	31.5, 31.2
C_2 - 27 ^b	2.60, 2.28	3.33	2.61, 1.70	57.1	79.9	42.5	7.40	1.69	197.5	119.1	57.5	31.3
28	2.01, 1.70	2.68	2.44, 0.48 (α) 1.86, 1.68 (β)	48.5	61.4	32.6 (α) 32.9 (β)	7.31deg	1.54, 1.45	200.7	119.1, 118.7	57.5, 57.4	31.7, 31.6
29	2.11, 1.68	2.82	4.46, 2.05	62.2	71.9	45.1	7.36deg	1.53, 1.42	197.9	119.5, 118.9	57.6, 57.5	31.6deg

^a Solvens THF-*d*₈. Temperatur 20 °C. deg = degeneriert. ^b Temperatur –80 °C. ^c $\text{C}_6\text{H}_3^i\text{Pr}_2$: $\delta(\text{H})$ 7.36 (2H), 7.25 (4H, Ph); 2.97 (4H, CH), 1.18, 1.16 (jeweils 12H, Me). $\delta(\text{C})$ 146.3 (ortho), 138.0 (ipso), 129.6 (para), 124.2 (meta, Ph); 29.1 (4C, CH), 26.1, 22.8 (jeweils 4C, CHMe_2).



mit einem C_s -symmetrischen Komplex (C_s -**27**) mit senkrecht zur Koordinationsebene ausgerichteten, nicht rotierendem IBu-Liganden vereinbar. Für den IBu-Liganden der Nebenkomponekte sind die jeweiligen NCH- und ^tBu-Gruppen äquivalent, und es werden hier für den IBu-Liganden 2 ¹H- und 4 ¹³C-Resonanzen gefunden, vereinbar mit einem C_2 -symmetrischen Komplex (C_2 -**27**), für den bezüglich einer Rotation des IBu-Liganden keine Aussage getroffen werden kann. Bei Raumtemperatur sind die Signale breit, so dass die beiden Isomere offenbar im Gleichgewicht stehen.

Röntgen-Strukturanalyse

Die Struktur des Komplexes **27** wurde mittels Röntgen-Strukturanalyse bestimmt (Abbildung 6). Das Ni-Atom ist trigonal-planar von dem Carben-C-Atom (C7) und den beiden olefinischen Doppelbindungen koordiniert, wobei die Koordinationsebene durch Ni1, C7 und die Mittelpunkte der olefinischen C=C-Bindungen C1–C2A (D1) und C5A–C6 (D2)

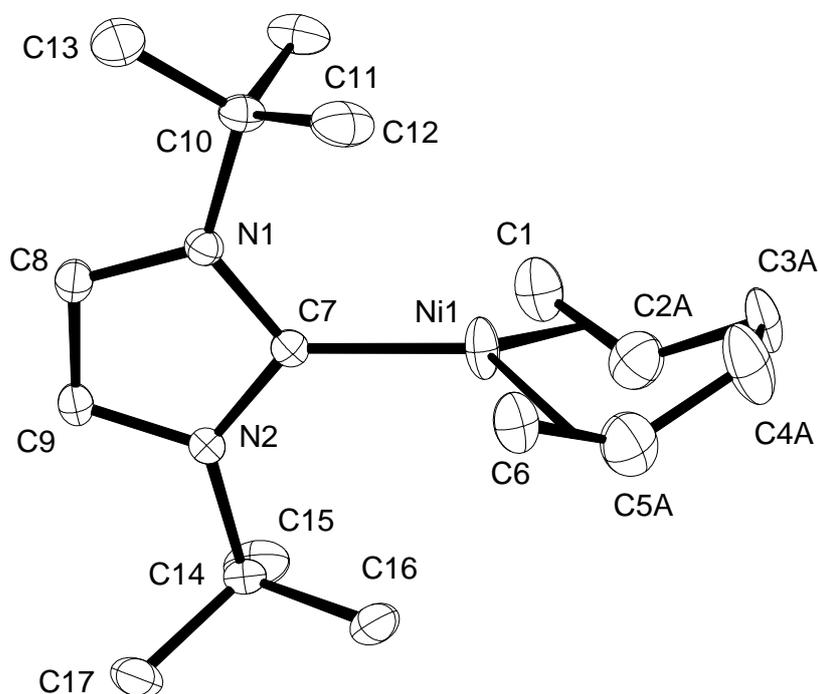
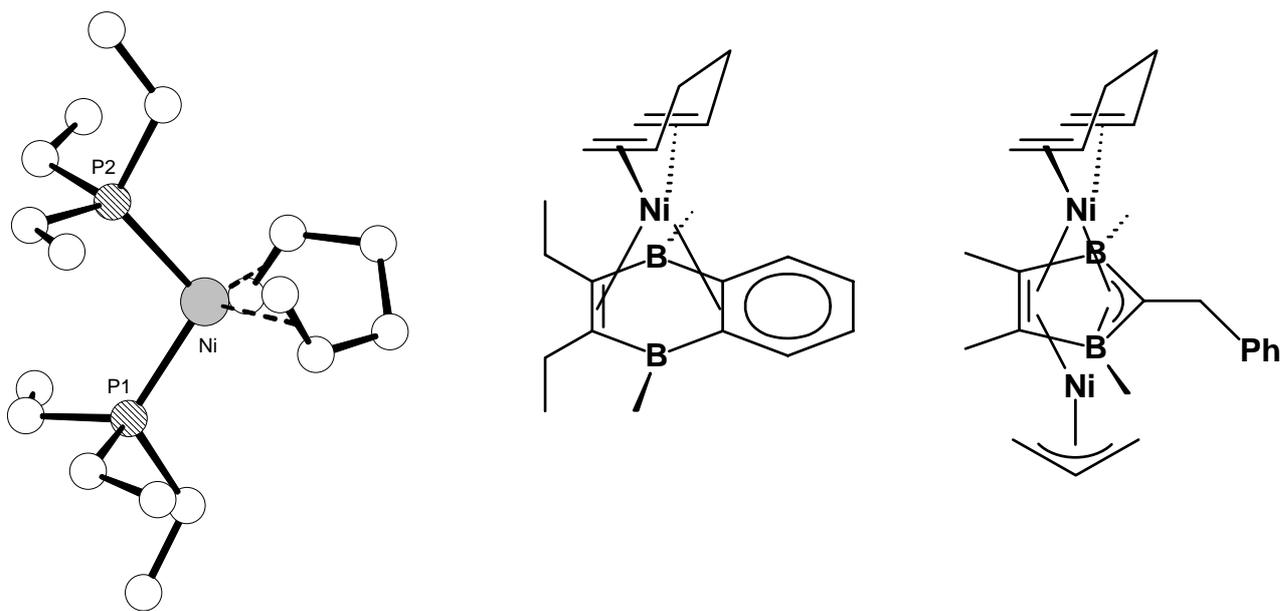


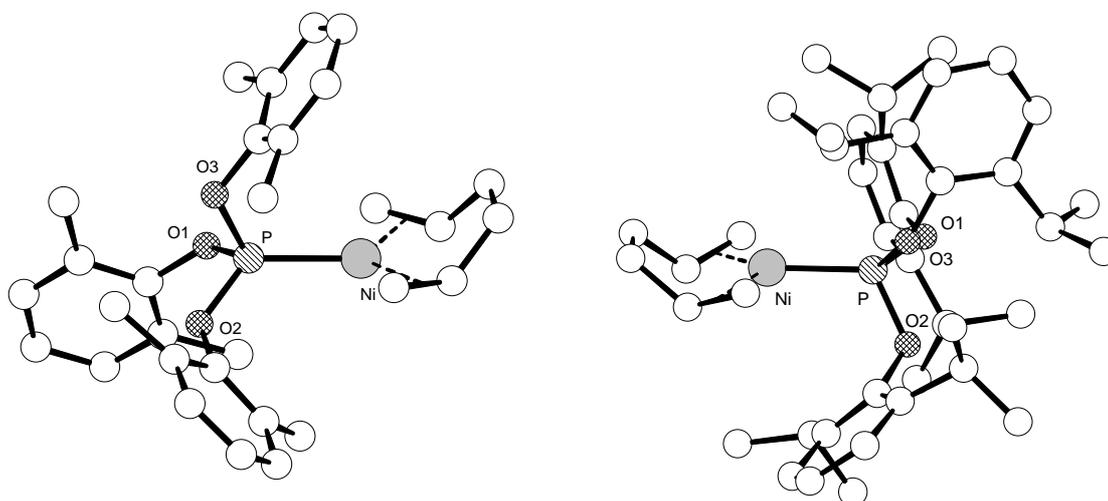
Abbildung 6. Molekülstruktur von **27** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å): Ni1–C1 = 2.011(5), Ni1–C2A = 1.993(10), Ni1–C5A = 2.006(14), Ni1–C6 = 2.046(4), Ni1–C7 = 1.949(4), C1–C2A = 1.321(12), C5A–C6 = 1.340(16).

definiert ist. Die terminalen Alken-C-Atome C1 und C6 (zusammen mit C3A und C4A) einerseits und die substituierten Alken-C-Atome C2A und C5A andererseits liegen jedoch außerhalb der Koordinationsebene auf unterschiedlichen Seiten. Die Ebene des NHC-Fünfrings steht senkrecht zur Koordinationsebene des Nickels; der Ni1–C7-Abstand beträgt 1.949(4) Å. Die Struktur ist bezüglich der Atome C2 bis C5 des Hexadien-Liganden stark fehlgeordnet, so dass für das beschriebene C_s -Isomer eine Fehlordnung durch das C_2 -Isomer nicht auszuschließen ist.

Der Komplex **27** ist im Zusammenhang mit schon bekannten Ni(0)-Komplexen mit einem chelatisierenden 1,5-Hexadien-Liganden zu sehen. In diesen Komplexen kann das Ni-Atom trigonal-planar oder tetraedrisch koordiniert sein. Tetraedrische $L_2Ni(C_6H_{10})$ -Komplexe lassen sich mit kleinen bis mittelgroßen monodentaten Donorliganden ($L = z.B. PEt_3, PPh_3$) und diversen zweizähligen Liganden realisieren. Die $L_2Ni(C_6H_{10})$ -Komplexe relativ starker Donoren wie $L =$ Phosphane sind in der Regel C_2 -symmetrisch, wie in unserer Arbeitsgruppe anhand mehrerer Strukturanalysen gezeigt wurde. Demgegenüber zeigen $L_2Ni(C_6H_{10})$ -Komplexe mit schwachen Donoren wie z. B. *N*-Aryl-substituierten 1,4-Diazadienen C_s -Symmetrie, $(C_2H_2N_2Ar_2)Ni(C_6H_{10})$, wie dies auch von Siebert et al. durch Strukturanalysen von Komplexen mit 1,4-Dihydro-1,4-dibora-naphthalin- und Dihydro-1,3-diborolyll-Liganden als 4e-Donoren belegt ist.⁴⁷

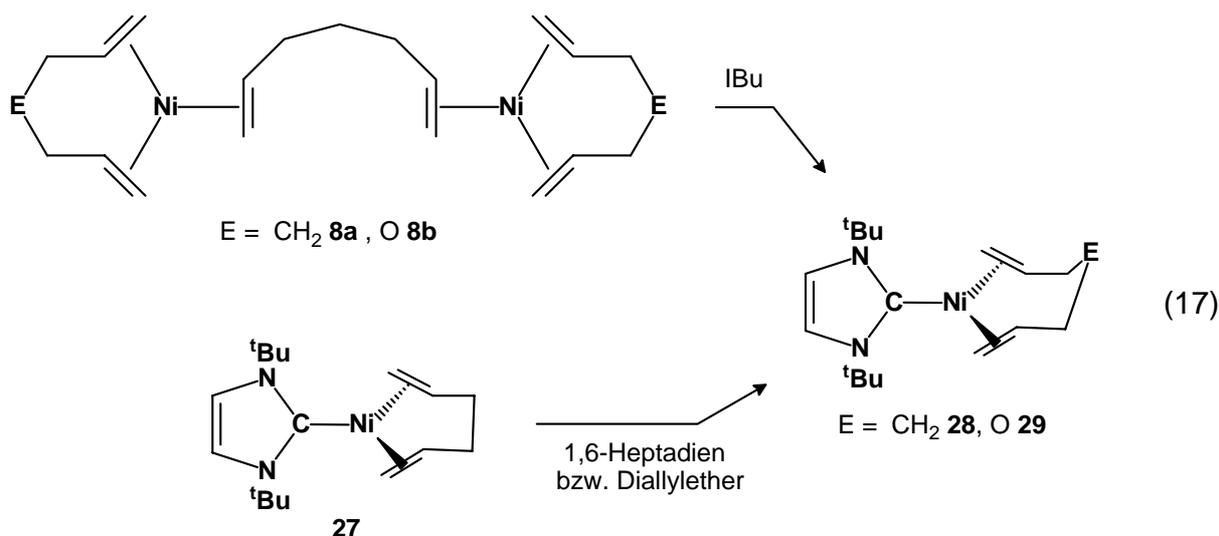


Trigonal-planare $L-Ni(C_6H_{10})$ -Komplexe sind nur für sperrige Donoren wie z. B. $L = P^iPr_3$, PCy_3 , $P^tBu^iPr_2$, $P^tBu_2^iPr$ ^{48a} sowie $P(OC_6H_3-2,6-Me_2)_3$ ^{48b} und $P(OC_6H_3-2,6-^iPr_2)_3$ ^{48c} realisierbar. In diesen Komplexen ist die Konformation des Hexadien-Liganden bevorzugt C_s -symmetrisch, aber man kann in Lösung mit zunehmendem sterischen Anspruch von L einen erhöhten Anteil des C_2 -Isomeren feststellen. Offenbar ist für $L-Ni(C_6H_{10})$ -Komplexe die C_s -Symmetrie aufgrund der Rückbindung vom $Ni(0)$ in die annähernd in der Koordinationsebene liegenden $C=C$ -Bindungen begünstigt, und durch den sterischen Einfluß von L wird diese Geometrie zugunsten des C_2 -symmetrischen Isomeren destabilisiert. Bislang ist es nicht gelungen, einen eindeutig C_2 -symmetrischen $L-Ni(C_6H_{10})$ -Komplex zu kristallisieren.



IV.4. Synthese von $(iBu)Ni(C_7H_{12})$ (**28**) und $(iBu)Ni(C_6H_{10}O)$ (**29**)

Läßt man die homoleptischen zweikernigen $Ni(0)$ -1,6-Heptadien- und Diallylether-Komplexe $Ni_2(C_7H_{12})_3$ (**8a**) und $Ni_2(C_6H_{10}O)_3$ (**8b**) mit $(CHN(^tBu))_2C$ (iBu) in Ether reagieren, so entstehen unter Verdrängung des Brücken-1,6-Dien-Liganden die einkernigen Komplexe $\{(CHN(^tBu))_2C\}Ni(C_7H_{12})$ (**28**) und $\{(CHN(^tBu))_2C\}Ni(C_6H_{10}O)$ (**29**). Die Komplexe sind auch aus $(iBu)Ni(C_6H_{10})$ (**27**) durch Verdrängung des chelatisierenden 1,5-Hexadiens mit den 1,6-Dienen zu erhalten. Es gelang nicht, die analogen iPr -Komplexe herzustellen. In allen hierzu durchgeführten Versuchen wurden die Ausgangsverbindungen zurückgewonnen.



In den EI-Massenspektren beobachtet man die Molekül-Ionen von **28** ($m/e = 334$, 38%) und **29** ($m/e = 336$, 40%) in etwa gleicher Intensität; für beide Komplexe stellt $[(\text{IBu})\text{Ni}]^+$ (238) das Basis-Ion dar.

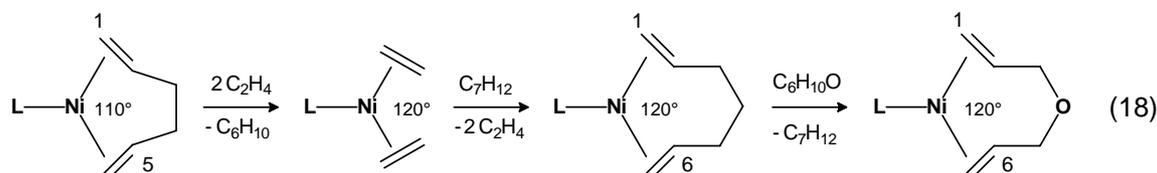
Die ^1H - und ^{13}C -NMR Spektren von **28** und **29** (Tabelle 3) sind bei Raumtemperatur gut aufgelöst und belegen C_s -Symmetrie der Komplexe. So findet man für den 1,6-Heptadien-Liganden in **28** 7 ^1H - und 4 ^{13}C -Resonanzen und für den Diallylether-Liganden in **29** 5 ^1H - und 3 ^{13}C -Resonanzen. In beiden Komplexen sind die allylischen Protonen $=\text{CHCH}_2$ (α) aufgrund ihrer quasi-axialen bzw. -äquatorialen Ausrichtung in dem formalen Chelat-Sechsring mit Sesselkonformation stark verschieden (ca. 2 ppm), wobei das Signal bei höherem Feld den axialen Protonen zugeschrieben wird (siehe auch Abschnitt III.2.). Erwartungsgemäß sind die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der zentralen CH_2 -Gruppe (β) des 1,6-Heptadien-Liganden in **29** geringer. Für den IBu-Liganden sind die beiden NCH- und ^tBu -Gruppen unterschiedlich (allerdings sind die NCH- ^1H -NMR-Signale isochron). Hieraus folgt, dass die Komplexe C_s -symmetrisch sind mit einem senkrecht zur Koordinationsebene ausgerichteten, statischen IBu-Liganden.

Die Bindungsverhältnisse in NHC-Metall-Komplexen entsprechen denen von Fischer-Carben-Komplexen, für die die Barriere der Rotation des Carben-Liganden um die Metall-C-Bindung im Allgemeinen niedrig ist. Die für den 1,5-Hexadien-Isomerkomplex C_s -**27** (bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$) und die 1,6-Dien-Komplexe **28** und **29** (bei $20\text{ }^\circ\text{C}$) nachgewiesene statische Natur des

IBu-Liganden erscheint somit durch die Größe der ^tBu-Substituenten begründet;⁴⁹ vermutlich sind auch die IBu-Liganden des Ethen-Komplexes **26a** und des 1,5-Hexadien-Isomerkomplexes C_2 -**27** statisch, wobei dies hier aufgrund der Komplexgeometrien (C_2 -Achse) nicht nachgewiesen werden kann.

IV.5. Zur Reaktivität von (IBu)Ni(C_6H_{10}) (**27**) gegenüber Butadien und Acetylen

Es wurde in unserer Gruppe schon früher gezeigt, dass in trigonal-planaren L–Ni(0)-Komplexen der 1,5-Hexadien-Ligand durch Ethen verdrängbar ist und Ethen seinerseits durch 1,6-Heptadien und dieses wiederum durch Diallylether ersetzt werden kann (Gl. 18). Während sich in den Bis(ethen)- und 1,6-Dien-Komplexen am Ni-Atom der optimale Koordinationswinkel von ca. 120° einstellen kann, erlaubt die kleinere Spannweite des C_s -1,5-Hexadien-Liganden lediglich einen Winkel von 110°, so dass hier der Chelatkomplex gespannt und somit reaktiv ist. Für die hohe Reaktivität der C_s -1,5-Hexadien-Komplexe läßt sich somit ein „Chelat-Spannungseffekt“ anführen. Demgegenüber ist die größere Stabilität der 1,6-Dien-Komplexe gegenüber einem Bis(ethen)-Komplex durch den Chelat-Effekt erklärbar.

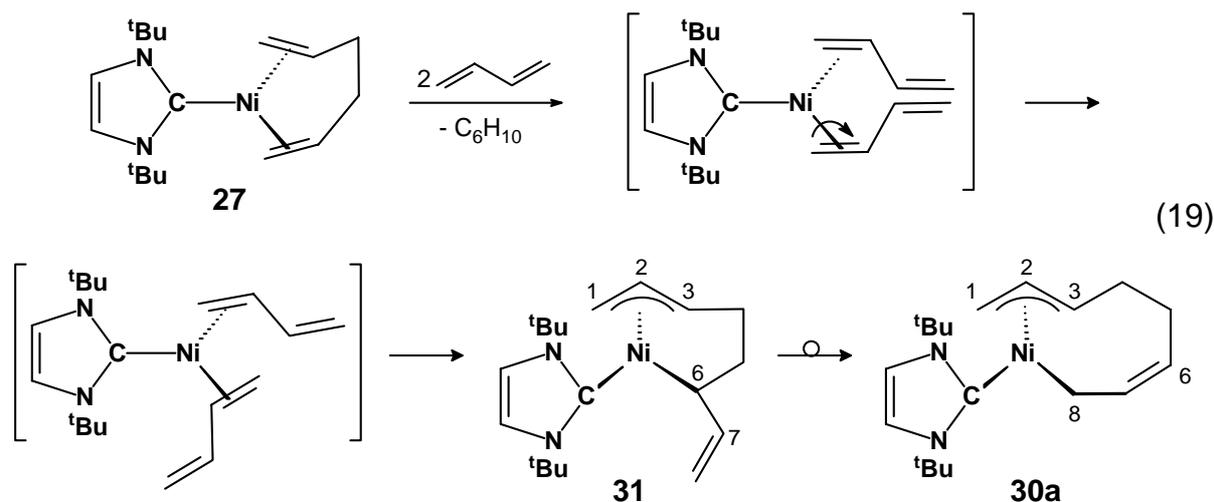


Reaktion von **27** mit Butadien

(IBu)Ni($\eta^3(1-3), \eta^1(8)-C_8H_{12}$) (**30a**)

Für die weiteren Untersuchungen wurde deshalb von dem als besonders reaktiv eingeschätzten 1,5-Hexadien-Komplex (IBu)Ni(C_6H_{10}) (**27**) ausgegangen. Löst man rotes **27** bei -80°C in reinem Butadien, so färbt sich die Lösung gelb. Nach dem Erwärmen auf -20°C und erneutem Abkühlen scheiden sich unterhalb -25°C orangefarbene Nadeln von (IBu)Ni($\eta^3(1-3), \eta^1(8)-C_8H_{12}$) (**30a**) ab (Gl. 19). Bei der Reaktion sind einhergehend mit

einer Ni(0)→Ni(II)-Oxidation zwei Butadien-Moleküle reaktiv zu einem 2,6-Octadien-1,8-diyl-Liganden verknüpft worden. Der Komplex ist als Festsubstanz und in Lösung bei Raumtemperatur stabil. In reinem Butadien (Druckgefäß) oder in einer THF/Butadien-Lösung erfolgt bei Raumtemperatur innerhalb von 24 h keine weitere Reaktion. Der Komplex ist in Ether, THF und Toluol auch in der Kälte gut löslich und kann am besten aus Butadien umkristallisiert werden.



Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **30a** in THF- d_8 bei 20 °C belegen das Vorliegen eines $\eta^3(1-3),\eta^1(8)$ -2E,6Z-Octadien-1,8-diyl-Liganden. Analoge Verbindungen $\text{LNi}(\eta^3,\eta^1\text{-C}_8\text{H}_{12})$ sind zuvor von Jolly et al. durch Umsetzung von $\text{Ni}(\text{cod})_2$ mit Phosphanen PR_3 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{}^i\text{Pr}, \text{Cy}$) oder dem Phosphit $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{-2-Ph})$ und Butadien hergestellt worden.⁵⁰ Zum Vergleich mit **30a** bieten sich die Spektren von $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Ni}(\eta^3,\eta^1\text{-C}_8\text{H}_{12})$ (**30b**) an.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum des IBu-Komplexes **30a** (Tabelle 4) sind die Signale C1 bis C3 einem π -Allylsystem zuzuordnen, wobei die Signale im Vergleich zum PPh_3 -Komplex **30b** um ca. 5–8 ppm zu höherem Feld verschoben sind. Die Signale C4 und C5 können aliphatischen CH_2 -Gruppen zugeschrieben werden und sind in ihrer Lage für beide Komplexe sehr ähnlich. C6 und C7 sind aufgrund ihrer Tieffeldlage einer nicht koordinierten $\text{C}=\text{C}$ -Bindung zuzuordnen, und die Hochfeldlage von C8 ist mit einem carbanionischen C-Atom vereinbar. Ein 135° -DEPT- ^{13}C -NMR-Spektrum stellt sicher, dass C1, C4, C5 und C8 eine gerade und C2, C3, C6 und C7 eine ungerade Anzahl von H-Atomen tragen.

Schwieriger ist die Zuordnung der Protonen-Signale, da aufgrund der C_1 -Symmetrie des Komplexes alle 12 Protonen des Octadiendiyl-Systems unterschiedlich sind. Die Zuordnung erfolgte hier anhand des ^1H , ^{13}C -2D-NMR-Spektrums. Bei tiefstem Feld liegen die Signale H7 und H6 der nicht koordinierten C=C-Bindung sowie das Signal von H2 des Allyl-meso-H-Atoms. Die übrigen 9 Signale liegen in einem engen Bereich von weniger als 2 ppm. H1a/b der Allyl- CH_2 -Gruppe liefern zwei Dubletts und sind um 0.8 ppm verschieden; desgleichen weisen H4a/b, H5a/b und H8a/b zum Teil stark unterschiedliche Signallagen (bis zu 1.2 ppm) für die diastereotopen Protonen aus. Im Vergleich zu **30b** sind alle Protonen von **30a** um ca. 0.5 ppm zu höherem Feld verschoben.

Für den IBu-Liganden in **30a** werden 4 ^1H - und 7 ^{13}C -Signale beobachtet, entsprechend C_1 -Symmetrie des Komplexes mit einem statischen IBu-Liganden. Über die Ausrichtung des Liganden kann aus den Spektren keine Information gewonnen werden.

(IBu)Ni($\eta^3(1-3)$), $\eta^1(6)$ - C_8H_{12}) (**31**)

In *einem* der Versuche der Umsetzung von **27** mit Butadien wurden anstelle der orangefarbenen Nadeln von **30a** hellere, gelborange Mikrokristalle des Isomerkomplexes (IBu)Ni($\eta^3(1-3)$), $\eta^1(6)$ - C_8H_{12}) (**31**) erhalten; diese Reaktion konnte leider bislang nicht reproduziert werden, so dass hierfür im experimentellen Teil keine Vorschrift angegeben wird. **31** ist durch seine ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren charakterisiert (Tabelle 4). Zunächst ist festzustellen, dass **31** (wie **30a**) C_1 -symmetrisch ist mit einem C_8H_{12} -Liganden, das heißt, der Komplex liefert hierfür 12 ^1H - und 8 ^{13}C -Signale. Die NMR-Spektren wurden sowohl in THF- d_8 wie auch C_6D_6 aufgenommen: Während die 400 MHz ^1H -NMR-Spektren für C_6D_6 als Lösemittel schärfer sind und die Signale besser voneinander getrennt sind, sind für THF- d_8 die ^{13}C -NMR-Spektren schärfer. Ein C,H-korreliertes 2D-NMR-Spektrum wurde in C_6D_6 vermessen. Die Interpretation der Spektren beginnt man am besten im Tieffeld-Bereich des ^1H -NMR-Spektrums.

Im ^1H -NMR-Spektrum von **31** werden das bei tiefstem Feld bei $\delta(\text{H})$ 6.72 ($^3J(\text{HH}) = 16.8, 10.2$ und 9.0 Hz) liegende 8-Linien-Multipllett dem mittelständigen Proton H7 und zwei

eng beieinander liegende Tieffeld-Dubletts bei $\delta(\text{H})$ 5.19 (${}^3J(\text{HH}) = 16.8$ Hz) und 5.10 (${}^3J(\text{HH}) = 10.2$ Hz) den geminalen endständigen Protonen H8a/b einer freien Vinylgruppe zugeordnet. Entsprechend sind im ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum die Tieffeld-Signale C8 und C7 der Vinylgruppe zuzuordnen. Diese Zuordnung wird durch das 2D-NMR-Spektrum gestützt.

Des weiteren erscheint im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum das Multiplett bei $\delta(\text{H})$ 4.98 (${}^3J(\text{HH}) = 12.8, 11.6$ und 6.7 Hz; $\Sigma J(\text{HH}) = 31.1$ Hz) als charakteristisch, das ebenso als 8-Linien-Multiplett zu verstehen ist. Dieses liegt zwar bei deutlich tieferem Feld als das H2-Signal von **31**, wird aber auch dem meso-Proton H2 einer π -Allyl-Gruppe zugeordnet. Berücksichtigt man für H2 die anti- und syn-Kopplungen zu H1a/b (${}^3J(\text{HH}) = 11.6$ und 6.7 Hz), so verbleibt eine weitere anti-Kopplung (${}^3J(\text{HH}) = 12.8$ Hz), so dass das Allyl-System syn-substituiert sein muss. Das allyl-Proton H1a (anti) liegt mit $\delta(\text{H})$ 0.69 (${}^3J(\text{HH}) = 11.6$ Hz) allerdings bei sehr hohem Feld und zeigt als Dublett lediglich eine trans-Kopplung; H1b (syn) bei $\delta(\text{H})$ 1.74 liefert ein Doppel-Dublett (${}^3J(\text{HH}) = 6.7, 2.3$ Hz) durch cis-Kopplung mit H2 (meso) und offenbar eine ${}^4J(\text{HH})$ -Kopplung mit H3 (anti). Das breite „Triplet“ bei $\delta(\text{H})$ 2.84 ($\Sigma J(\text{HH}) = 24.2$ Hz) wird H3 (anti) zugeordnet; außer den Kopplungen mit H1b (2.3 Hz) und H2 (12.8 Hz) zeigt H3 somit weitere Kopplungen zu den Protonen von H4a/b von ≤ 9.1 Hz und ≥ 0 Hz. Zu den Protonen H1a/b, H2 und H3 gehören die ${}^{13}\text{C}$ -Resonanzen C1 ($\delta(\text{C})$ 36.9), C2 ($\delta(\text{C})$ 104.9) und C3 ($\delta(\text{C})$ 79.1), wobei C1 bei deutlich höherem Feld und C3 bei deutlich tieferem Feld liegt und die Lage von C2 exakt mit der in **30a** übereinstimmt.

H4a/b liefern ein partiell überlagertes Multiplett bei $\delta(\text{H})$ 1.67 und ein breites „Dublett“ bei $\delta(\text{H})$ 1.33; laut 2D-NMR korreliert hiermit C4 bei $\delta(\text{C})$ 28.2, vereinbar mit einer aliphatischen CH_2 -Gruppe mit diastereotopen Protonen. Das breite Multiplett bei $\delta(\text{H})$ 2.09 (${}^3J(\text{HH}) = 11.5, 6.0, 4.0$ Hz und ${}^2J(\text{HH}) = 12.9$ Hz) wird H5b zugeordnet. Analog lässt sich das nicht aufgelöste, teils überlagerte Multiplett bei $\delta(\text{H})$ 1.72 H5a zuordnen; laut 2D-NMR korreliert hiermit C5 bei $\delta(\text{C})$ 32.8, entsprechend einer weiteren aliphatischen CH_2 -Gruppe.

Es verbleiben somit die Signale von H6 bei $\delta(\text{H})$ 3.56 (${}^3J(\text{HH}) = 11.5, 9$ und 5 Hz; $\Sigma J(\text{HH}) = 25.5$ Hz) und C6 ($\delta(\text{C})$ 53.2). Die drei ${}^3J(\text{HH})$ -Kopplungen wären mit drei Nachbarprotonen vereinbar. Bei Vorliegen eines Ni(II)-Komplexes sollte diese Methin-

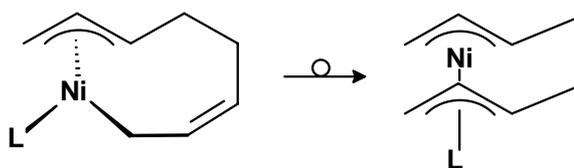
Gruppe carbanionisch sein, ähnlich der C8-Position in **30a,b**. Die chemischen Verschiebungen von H6 und C6 bei mittlerer Feldlage sind für eine carbanionische Gruppe jedoch sehr untypisch, wobei der Einfluß des vermutlich gespannten $\pi(1-3)-\sigma(6)$ -Chelat-Liganden und eines Vinyl-Substituenten auf die Verschiebungswerte nur schwer abzuschätzen ist.

Auf der Grundlage der vorstehenden Diskussion ordnen wir die NMR-Signale von **31** vorläufig einem 2,7-Octadien-1,6-diyl-Liganden zu. Die Koordination eines solchen Liganden, obwohl am Modell gut zu realisieren, dürfte gespannt sein, so dass hierin möglicherweise die atypischen Resonanzlagen von C1, H1(anti), H2, C3, C6 und H6 bedingt sind.

Für den IBu-Liganden in **31** werden 4 ^1H - und 6 ^{13}C -Signale beobachtet (die CMe_3 - ^{13}C -NMR-Signale sind isochron), entsprechend C_1 -Symmetrie des Komplexes mit einem statischen IBu-Liganden.

Da $(\text{IBu})\text{Ni}(\eta^3(1-3),\eta^1(6)-\text{C}_8\text{H}_{12})$ (**31**) nicht durch Isomerisierung des sehr stabilen $(\text{IBu})\text{Ni}(\eta^3(1-3),\eta^1(8)-\text{C}_8\text{H}_{12})$ (**30a**) gewonnen werden konnte, stellt es möglicherweise selbst ein Intermediat zu dessen Bildung dar. Wie in Gl. 19 dargestellt, könnte durch Verdrängung des 1,5-Hexadien-Liganden in **27** mit Butadien ein C_2 -symmetrisches $(\text{IBu})\text{Ni}(0)(\eta^2-\text{C}_4\text{H}_6)_2$ -Intermediat gebildet werden, das aus einer rotameren Form eine 1,4-C,C-Verknüpfung zu **31** eingeht. Isomerisierung von **31** führt dann zu **30a** als Endprodukt.

Diese Reaktionsfolge wäre bemerkenswert, da in Phosphan- bzw. Phosphit-haltigen Systemen quadratisch-planare $16\text{e-LNi}(\eta^3(1-3),\eta^1(8)-\text{C}_8\text{H}_{12})$ -Komplexe für große, starke Donoren wie $\text{L} = \text{}^i\text{Pr}_3\text{P}$ und Cy_3P stabil sind, diese aber für weniger basische Liganden $\text{L} = \text{PPh}_3$ und $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5-2\text{-Ph})_3$ oberhalb $-10\text{ }^\circ\text{C}$ zu quadratisch-pyramidalen $18\text{e-Bis}(\pi\text{-Allyl})$ -Derivaten $\text{LNi}(\eta^3(1-3),\eta^3(6-8)-\text{C}_8\text{H}_{12})$ isomerisieren. Für $\text{L} = \text{PMe}_3$ ist die 85:15-Mischung

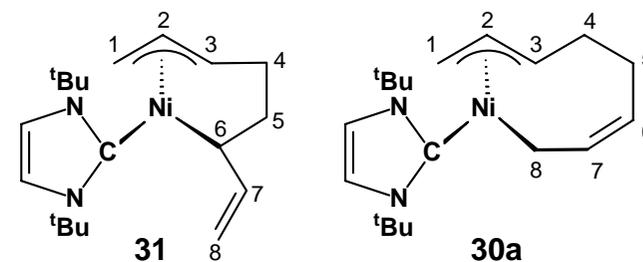


beider Isomere stabil. Mit dem NHC-Komplex **31** wäre der Nachweis eines weiteren, **30a** thermodynamisch vorgelagerten Isomeren gelungen.

Tabelle 4. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von $(\text{IBu})\text{Ni}(\eta^3(1-3),\eta^1(8)-\text{C}_8\text{H}_{12})$ (**30a**), $(\text{IBu})\text{Ni}(\eta^3(1-3),\eta^1(6)-\text{C}_8\text{H}_{12})$ (**31**) und der Vergleichsverbindung $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Ni}(\eta^3(1-3),\eta^1(8)-\text{C}_8\text{H}_{12})$ (**30b**).^a

	Octadiendiyl															
	$\delta(\text{H})$								$\delta(\text{C})$							
	H1a/b	H2	H3	H4a/b	H5a/b	H6	H7	H8a/b	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
30a	2.12, 1.32	3.84	2.03	1.91, 0.67	2.08, 1.52	4.59	5.70	1.56, 1.17	48.1	104.6	62.9	26.8	24.7	109.6	139.1	7.2
30b^b	2.57, 1.82	4.26	2.60	2.24, 1.06	2.51, 1.88	5.03	5.78	2.01, 1.71	57.3	109.4	70.9	27.2	24.7	109.5	133.3	11.4
31^c	1.74, 0.69	4.98	2.84	1.67, 1.33	2.09, 1.72	3.56	6.72	5.19, 5.10	36.9	104.9	79.1	28.2	32.8	53.2	143.7	111.1

	$\text{C}(\text{N}(\text{tBu})\text{CH}_2)_2$					
	$\delta(\text{H})$		$\delta(\text{C})$			
	NCH	tBu	NiC	NCH	CMe_3	Me
30a	7.38, 7.33	1.85, 1.68	190.9	119.7, 119.6	58.3, 58.1	31.8, 31.5
31^b	6.63, 6.59	1.87, 1.63	177.9	119.9, 119.7	58.8, deg.	32.4, 31.9



^a Lösemittel THF-*d*₈. Temperatur 25 °C. ^b Lösemittel Toluol-*d*₈. Temperatur –33 °C für ^1H -NMR, 0 °C für ^{13}C -NMR. ^c Lösemittel C_6D_6 (^1H -NMR), THF-*d*₈ (^{13}C -NMR).

Reaktion von **29** mit Acetylen

In früheren Reaktionen von $\text{LNi}(\eta^2, \eta^2\text{-C}_6\text{H}_{10})$ -Komplexen ($\text{L} = \text{z. B. } ^i\text{Pr}_3\text{P}$, $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Me}_2)_3$) mit Acetylen zwischen -80 und 20 °C wurde eine schrittweise Ablösung des 1,5-Hexadien-Liganden beobachtet, so dass neben isolierbaren Intermediaten $\text{LNi}(\eta^2\text{-C}_6\text{H}_{10})\text{-}(\text{C}_2\text{H}_2)$ Ni(0)-bis(ethin)-Komplexe $\text{LNi}(\text{C}_2\text{H}_2)_2$ erhalten wurden.^{48b} Solche Komplexe stehen im Zusammenhang mit der Aufklärung des Mechanismus Ni-katalysierter Alkin-Oligomerisierungen (z. B. Cyclotetramerisierung von Ethin zu Cyclooctatetraen nach Reppe). Für $(\eta^1\text{-}^t\text{Bu}_2\text{PCH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2)\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_{10})$ ergab die Reaktion mit Ethin bei -60 °C den metastabilen 18e-Ni(0)-Komplex $(\eta^1\text{-}^t\text{Bu}_2\text{PCH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2)\text{Ni}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$, in dem in-situ gebildetes Benzol als 6e-Ligand gebunden ist; der Komplex katalysiert bei -20 °C die Cyclotrimerisierung von Acetylen zu Benzol.⁵¹ Deshalb interessierte, wie sich ein $[(\text{NHC})\text{Ni}(0)]$ -Fragment mit dem NHC als einem ebenso sterisch anspruchsvollem, starkem Donor gegenüber Ethin verhält.

Setzt man die hellrote Lösung von $\{(\text{CHN}(^t\text{Bu}))_2\text{C}\}\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_{10})$ (**27**) in $\text{THF-}d_8$ bei -20 °C mit Acetylen um, so vertieft sich die Farbe. Die bei -80 °C aufgenommenen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren lassen die Bildung von Benzol erkennen, während die weiteren Signale auf eine Zersetzung des Komplexes hindeuten. Durchführung des Versuches in Ether bei -80 °C führte zu einem ähnlichen Ergebnis. Somit bleibt festzuhalten, dass **27** schon bei -80 °C die Cyclotrimerisierung von Acetylen zu Benzol katalysiert, während ein definierter Produkt-Komplex bislang nicht nachgewiesen werden konnte.

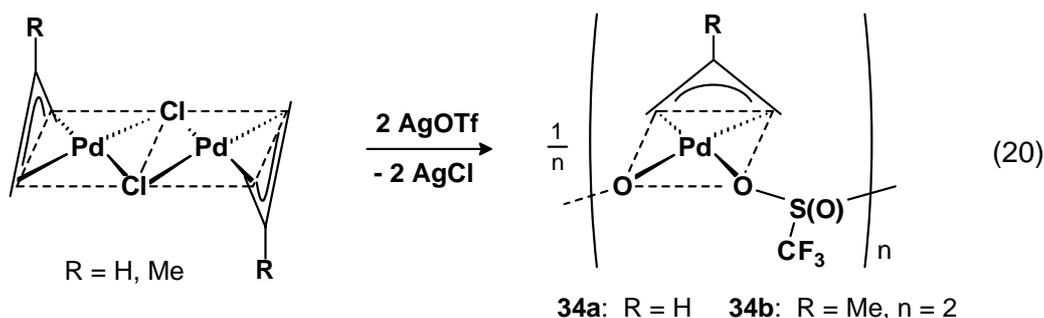
V. Donorligand-freie (π -Allyl)Pd(OTf)-Komplexe⁵²

Bei den im anschliessenden Kapitel beschriebenen Versuchen zur Herstellung von (π -Allyl)Pd(NHC)(OTf)-Komplexen stellte sich die Frage, ob zu ihrer Synthese von bis dahin unbekanntem Donorligand-freien (π -Allyl)Pd(OTf)-Komplexen ausgegangen werden könne, die dann mit dem NHC umzusetzen wären. Deshalb wurde die Synthese von Komplexen der Zusammensetzung (π -Allyl)Pd(OTf) untersucht.

Vorweg sei erwähnt, dass dimere Komplexe $\{(\eta^3\text{-Allyl})M(\mu\text{-O}_2\text{CR})\}_2$ ($M = \text{Ni, Pd}$; $R = \text{CH}_3, \text{CF}_3$) **(32a)**⁵³ mit einer verbrückenden Acetat- bzw. Trifluoracetat-Gruppe bekannt sind. $\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)\}_2$ ^{53a} und $\{(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)M(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)\}_2$ (isostrukturell für $M = \text{Ni}$ und Pd)^{53e} wurden Röntgen-strukturanalytisch untersucht. Zudem sind $\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\mu\text{-BF}_4)\}_2$ **(32b)** und $\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\mu\text{-SbF}_6)\}_2$ **(32c)** in Lösung hergestellt worden; diese Komplexe zersetzen sich bei Versuchen ihrer Isolierung.⁵⁴

$\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\mu\text{-Cl})\}_2$ **(33a)** reagiert mit AgOTf in Diethylether (20 °C) unter Bildung einer gelben Verbindung $\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\mu\text{-OTf})\}_n$ **(34a)** (Gl. 20), die als Feststoff polymer aufgebaut ist (siehe unten). Die hohe Löslichkeit von **34a** in Ether und THF zeigt, dass Solvataion die Polymerstruktur aufzuheben vermag. Da **34a** andererseits bei -40 °C lösungsmittelfrei kristallisiert, lässt sich abschätzen, dass die Koordinationsbindungen der Et₂O-Liganden und der μ -OTf-Liganden annähernd gleiche Stärke haben. **34a** löst sich kaum in CH₂Cl₂ und Toluol.

Demgegenüber wird die Reaktion von $\{(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)\text{Pd}(\mu\text{-Cl})\}_2$ **(33b)** mit AgOTf am besten in CH₂Cl₂ oder Toluol durchgeführt. Nach der Abtrennung von AgCl scheiden sich in der Kälte gelbe Nadeln des Methallyl-Derivats $\{(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)\text{Pd}(\mu\text{-OTf})\}_2$ **(34b)** ab (Gl. 20). Aufgrund der hohen Löslichkeit von **34b** in nicht oder schwach koordinierenden Lösemitteln ist anzunehmen, dass **34b** eine dimere Struktur besitzt, ähnlich der der Komplexe **32**. Aus einer Lösung von **34b** in Ether kristallisiert beim Abkühlen das Etherat $(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)\text{Pd}(\text{Et}_2\text{O})\text{OTf}$, das allerdings im Vakuum bei Raumtemperatur langsam Et₂O verliert.



Die beiden Verbindungen sind thermisch recht stabil und lassen sich als Feststoff und in Lösung bei Raumtemperatur handhaben. Die EI-Massenspektren von **34a** (135 °C) und **34b** (115 °C) zeigen Ionen sowohl der einfachen wie auch der doppelten Formelmasse, so dass die Komplexe als Dimere zu verdampfen scheinen.

Die Komplexe sind mit dem strukturell charakterisierten dimeren $\{(\eta^3\text{-Allyl})\text{M}(\mu\text{-O}_2\text{CR})\}_2$ (M = Ni, Pd; **32a**) und trimeren $\{(\eta^3\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{Pd}(\mu\text{-O}_2\text{PF}_2)\}_3$ (**32d**)^{55g} mit $\mu\text{-O}_2\text{CR}$ - oder $\mu\text{-O}_2\text{PF}_2$ -Liganden verwandt wie auch mit den nicht isolierten $\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\mu\text{-BF}_4)\}_2$ (**32b**) und $\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\mu\text{-SbF}_6)\}_2$ (**32c**), für die gleichfalls dimere Struktur angenommen wird. In den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren der Komplexe $\{(\eta^3\text{-RC}_3\text{H}_4)\text{PdX}\}_n$ belegt die Hochfeld-Verschiebung der Allyl-Resonanzen (Tab. 5) die zunehmende Donorstärke von $\mu\text{-X}$ in der Reihe $\text{SbF}_6 < \text{BF}_4 < \text{OTf} < \text{Cl}$, so dass die Donorstärke des $\mu\text{-OTf}$ -Liganden gegenüber $[(\pi\text{-Allyl})\text{Pd}]$ größer erscheint als die des $\mu\text{-BF}_4$ -Ions, aber schwächer als die des $\mu\text{-Cl}$ -Ions.

Einkristall-Struktur von $\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\mu\text{-OTf})\}_n$ (34a)

Im Unterschied zu den dimeren Carboxylaten besteht **34a** im Kristall aus eng gepackten Ketten von alternierenden $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}$ -Fragmenten und über die O-Atome gebundenen Triflat-Anionen (Abb. 7). C1 und C3 der Allylgruppe sowie O1 und O2* zweier $\mu\text{-OTf}$ -Liganden liegen in der Koordinationsebene des Palladiums (mittlere Standardabweichung: 0.04 Å); die Pd–O-Bindungslängen (2.176(1) und 2.185(1) Å) sind unterschiedlich und liegen in einem Bereich, der sonst für endständige OTf-Liganden typisch ist (2.12–2.20 Å).⁵⁶ Aufgrund unterschiedlicher Torsionswinkel der beiden Pd–O-Bindungen (O2*–Pd1–O1–S1 =

$-168.5(1)^\circ$ und $S1-O2-Pd1^{**}-O1^{**} = -107.8(1)^\circ$) ist die Koordinationssphäre um die Pd-Zentren chiral. Die Ketten bilden chirale Helices, bei denen drei Moleküleinheiten eine vollständige Wendel ergeben. Die einzelne Wendel hat eine Ganghöhe von $10.048(1) \text{ \AA}$ und die Koordinationsebenen benachbarter Pd-Atome stehen zueinander im Winkel von 41° . Der lange Pd \cdots Pd-Abstand von $3.460(1) \text{ \AA}$ zwischen angrenzenden $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}$ -Gruppen zeigt, dass die Stabilisierung der Helix nicht durch Metall–Metall–Wechselwirkungen erfolgt, sondern vermutlich durch die ihre enge Packung im Kristall.

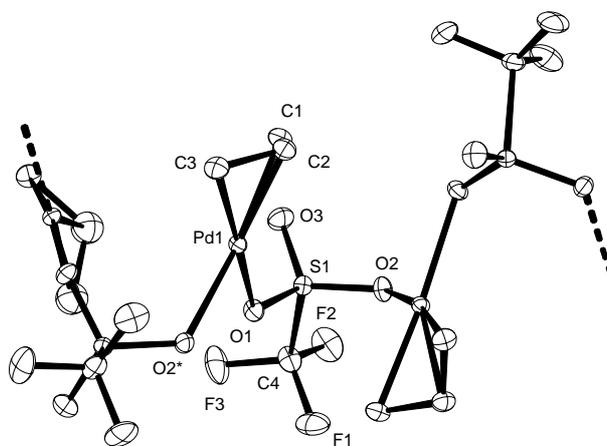


Abbildung 7. Molekülstruktur von **34a** im Kristall. Bindungslängen (\AA), -winkel ($^\circ$) und Torsionswinkel ($^\circ$): Pd1–C1 = 2.110(2), Pd1–C2 = 2.107(2), Pd1–C3 = 2.102(2), Pd1–O1 = 2.176(1), Pd1–O2* = 2.185(1), C1–C2 = 1.409(2), C2–C3 = 1.401(2); O1–Pd1–O2* = $85.94(4)$, C1–Pd1–O2* = $168.8(1)$, C3–Pd1–O1 = $171.4(1)$; O2*–Pd1–O1–S1 = $-168.5(1)$, Pd1–O1–S1–O2 = $72.2(1)$, O1–S1–O2–Pd1** = $-15.1(1)$, S1–O2–Pd1**–O1** = $-107.8(1)$.

Für das Methallyl-Derivat $\{(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)\text{Pd}(\mu\text{-OTf})\}_2$ (**34b**) kann sich offenbar aufgrund des sterischen Einflusses des 2-Methyl-Substituenten im Feststoff keine helikale Struktur ausbilden, so dass dieses dimer ist. Da die $\mu\text{-OTf}$ -Brücken in $\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\mu\text{-OTf})\}_n$ (**34a**) und **34b** sich leicht durch Donorliganden spalten lassen, stellen **34a,b** wertvolle Ausgangsstoff für die Synthese einkerniger Addukte $(\eta^3\text{-2-RC}_3\text{H}_4)\text{Pd}(\text{L})\text{OTf}$ dar.

Tabelle 5. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Allylgruppe in den $\{(\eta^3\text{-2-RC}_3\text{H}_4)\text{Pd}(\mu\text{-OTf})\}_n$ -Komplexen **34a,b und von Vergleichsverbindungen^a**

	$\delta(^1\text{H})$			$\delta(^{13}\text{C})$		
	CH/Me	CH ₂ (syn)	CH ₂ (anti)	CH/Me	CH ₂	Me
$\{(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\mu\text{-Cl})\}_2$ (33a)	5.40	4.05	2.98	111.1	62.9	
$\{(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\mu\text{-OTf})\}_n$ (34a) ^b	5.72	4.37	3.20	113.8	64.6	
$\{(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\mu\text{-BF}_4)\}_2$ (32b) ^{54b}	5.93	4.64	3.52	116.2	67.0	
$\{(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\mu\text{-SbF}_6)\}_2$ (32c) ^{54b}	6.08	4.87	3.74	118.5	70.4	
$\{(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{Pd}(\mu\text{-Cl})\}_2$ (33b)	2.13	3.85	2.88	127.0	61.8	22.7
$\{(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{Pd}(\mu\text{-OTf})\}_2$ (34b) ^c	2.24	4.08	2.98	130.7	60.4	22.4

^a Solvens CD_2Cl_2 . Temperatur 25 °C. ^b OTf: $\delta(\text{C})$ 120.9, $J(\text{CF}) = 319$ Hz. ^c OTf: $\delta(\text{C})$ 119.9, $J(\text{CF}) = 318$ Hz.

VI. (η^3 -Allyl)Pd(NHC)OTf- und (η^3 -Allyl)Pd(NHC)CH₃-Komplexe

VI.1. Vorbemerkung

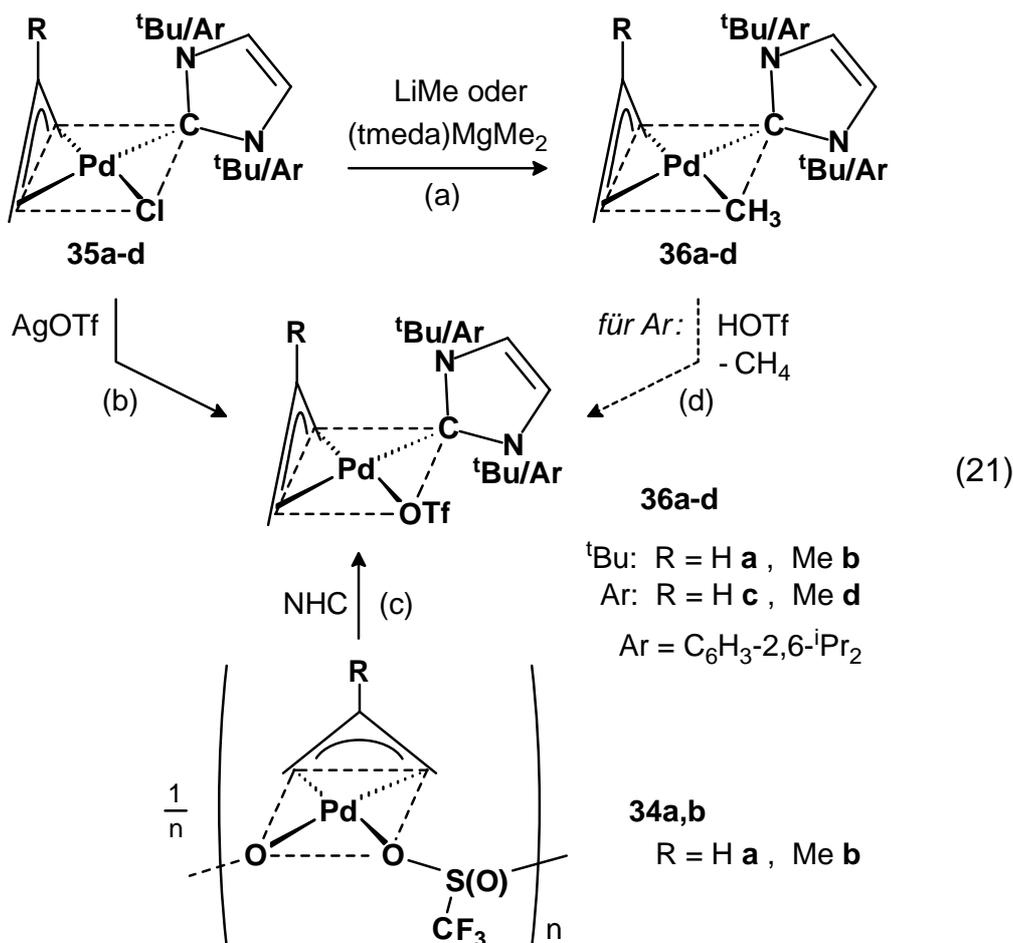
Wie einleitend dargestellt (S. 6) führten von Ding in unserer Arbeitsgruppe durchgeführte Versuche, bei denen (η^3 -C₃H₅)Pd(NHC)Cl-Verbindungen mit TIY-Reagenzien umgesetzt wurden (Y = z. B. OTf und PF₆), zu ionischen Zweikern-Komplexen **12** mit einem verbrückenden Halogenid-Ion und nicht zur Synthese von (η^3 -C₃H₅)Pd(NHC)Y-Komplexen mit einem nicht bzw. schwach koordinierenden Anion. Allerdings entstand mit TIOTf im Überschuss neben dem jeweiligen Zweikern-Komplex eine weitere Komponente, die als einkerniges, halogenfreies (η^3 -C₃H₅)Pd(NHC)(OTf) angesehen wurde, aber nicht isoliert werden konnte.^{17b} Ding gelangte zu den Zweikern-Komplexen **12** auch, wenn er von den Iodiden (η^3 -C₃H₅)Pd(NHC)I ausging und diese mit TIY oder AgY umsetzte; die Variante, die Chloride (η^3 -C₃H₅)Pd(NHC)Cl mit AgY umzusetzen, berücksichtigte er nicht.

Außerdem konnte Ding durch Umsetzung von (η^3 -C₃H₅)Pd(NHC)Cl mit LiMe einen ersten Komplex (η^3 -C₃H₅)Pd(IPr)Me (**36c**) isolieren;^{17b} solche Verbindungen könnten geeignet sein, um durch Protolyse mit sehr starken Säuren HY (z. B. HOTf und [H(Et₂O)₂][B(C₆F₅)₄]) zu (η^3 -C₃H₅)Pd(NHC)Y-Komplexen zu gelangen.

In diesem Kapitel ist die Synthese und Charakterisierung von (η^3 -2-RC₃H₄)Pd(NHC)OTf- und (η^3 -2-RC₃H₄)Pd(NHC)CH₃-Komplexen (R = H, CH₃) für NHC = C(N(^tBu)CH)₂ und C(N(C₆H₃-2,6-ⁱPr₂)CH)₂ beschrieben.

VI.2. Synthese von (η^3 -2-RC₃H₄)Pd(NHC)CH₃ (**36**) und (η^3 -2-RC₃H₄)Pd(NHC)OTf (**37**)

Durch Umsetzung der Chloride (η^3 -2-RC₃H₄)Pd(NHC)Cl (R = H, Me; NHC = C(N(^tBu)CH)₂, C(N(C₆H₃-2,6-ⁱPr₂)CH)₂)) (**35a–d**)^{43a,45b} mit (tmeda)MgMe₂⁵⁷ in Ether erhält man die Pd–Me-Derivate (η^3 -2-RC₃H₄)Pd(NHC)Me (**36a–d**) (Gl. 21a). Die stabileren Aryl-haltigen Komplexe **36c,d** können auch durch Umsetzung mit LiMe synthetisiert werden. Während **36c** schon bekannt war (siehe oben), sind **36a,b** und **36d** neu.

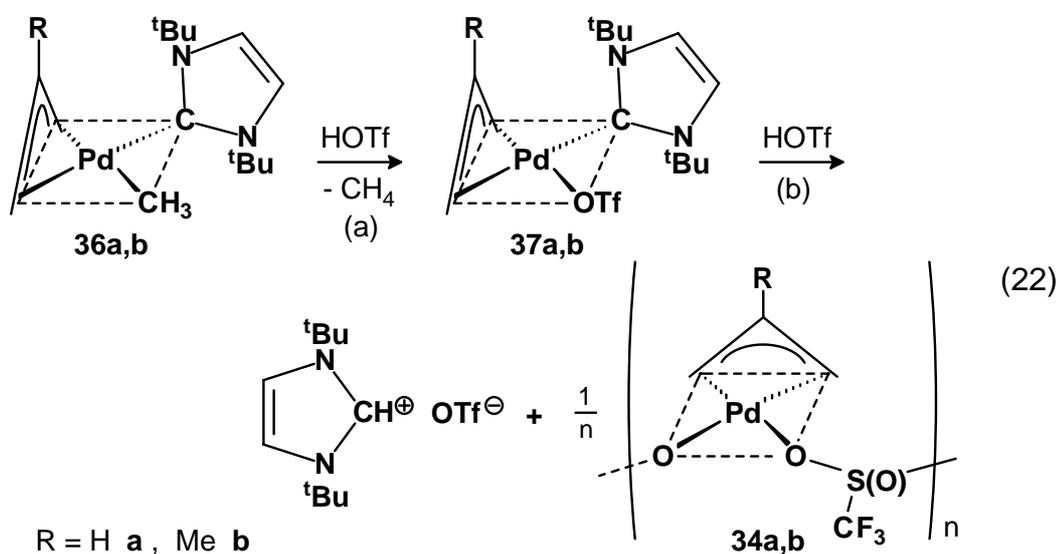


Die Pd–Me-Komplexe **36a–d** lassen sich gut aus Pentan kristallisieren und sind thermisch stabil. In den EI-Massenspektren von **36a–d** werden die Molekülonen mit 1–2% relativer Intensität beobachtet, und das durch Abspaltung der Methyl-Gruppe generierte [(Allyl)Pd(NHC)]⁺-Ion stellt ein weiteres markantes Ion dar. Letzteres ist auch Basis-Ion in den ESIpos-Massenspektren der Aryl-substituierten Derivate **36c,d** ($m/e = 535$ und 549). Im Unterschied hierzu werden für die ^tBu-Derivate **36a,b** die Ionen [(Allyl)Pd(NHC)]⁺ ($m/e = 327$ und 341 ; nach Abspaltung der Methyl-Gruppe von M⁺) und [(NHC)PdMe]⁺ (301 ; nach Abspaltung der Allyl-Gruppe von M⁺) in gleicher, mittlerer Intensität gefunden. Basis-Ion ist hier [MeC(N(^tBu)CH₂)₂]⁺ (195), das durch Übertragung der Methyl-Gruppe auf den NHC-Liganden entsteht.

Unter der Annahme, dass einerseits die Chloride (η^3 -2-RC₃H₄)Pd(NHC)Cl (**35a–d**) reaktiver sind als die entsprechenden Iodide und dass andererseits die AgY-Reagenzien

reaktiver sind als die TIY-Reagenzien aufgrund kleinerer Löslichkeitsprodukte der ausfallenden AgX-Salze im Vergleich zu den TIX-Salzen, habe ich die Chloride **35a–d** mit der stöchiometrischen Menge AgOTf umgesetzt. Tatsächlich gelangte ich so unter AgCl-Eliminierung zu den einkernigen Triflat-Komplexen $(\eta^3\text{-2-RC}_3\text{H}_4)\text{Pd}(\text{NHC})(\text{OTf})$ (**37a–d**) in reiner Form (Gl. 21b). Obwohl AgCl ein Addukt mit NHC bilden kann,⁵⁸ verbleibt der NHC-Ligand beim Palladium. Die Komplexe **37a–d** sind des Weiteren aus den $(\eta^3\text{-2-RC}_3\text{H}_4)\text{-Pd}(\text{OTf})$ -Komplexen **34a,b** durch Spaltung der $\mu\text{-OTf}$ -Brücken mit NHC zugänglich (Gl. 21c). Darüber hinaus lassen sich die *N*-Aryl-substituierten Triflat-Derivate **37c,d** glatt durch selektive Protolyse der Methyl-Gruppe in $(\eta^3\text{-2-RC}_3\text{H}_4)\text{Pd}(\text{NHC})\text{Me}$ (**36c,d**) mit HOTf herstellen (Gl. 21d).

Demgegenüber erfolgt die Protolyse der *N*-^tBu-substituierten Pd–Me-Komplexe **36a,b** mit einem Äquivalent HOTf bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ unter Bildung des Imidazoliumtriflats und der NHC-freien Komplexe $\{(\eta^3\text{-2-RC}_3\text{H}_4)\text{Pd}(\mu\text{-OTf})\}_n$ (**34a,b**) (Gl. 22). Bei Verwendung von nur einem halben Äquivalent HOTf erfolgt eine teilweise Reaktion von **36a,b** zu $(\eta^3\text{-2-RC}_3\text{H}_4)\text{-Pd}(\text{NHC})(\text{OTf})$ (**37a,b**); hierbei liess sich kein Imidazoliumtriflat nachweisen. In einem weiteren Versuch wurde gezeigt, dass **37a,b** mit HOTf bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ unter Protonierung des $\text{C}(\text{N}(\text{tBu})\text{CH}_2)_2$ -Liganden zu Imidazoliumtriflat und Bildung von **34a,b** reagiert. Offenbar läßt sich die Protolyse von **36a,b** nach Gl. 22 nicht auf der Stufe der reinen Triflat-Komplexe $(\eta^3\text{-2-RC}_3\text{H}_4)\text{Pd}(\text{NHC})(\text{OTf})$ (**37a,b**) anhalten, da diese leicht unter Protonierung des $\text{C}(\text{N}(\text{tBu})\text{CH}_2)_2$ -Liganden zu **34a,b** und Imidazoliumtriflat weiter reagieren.



Die Triflate **37a–d** kristallisieren am besten aus Diethylether. Kristallisiert man die Komplexe aus THF-Lösungen, so wird das Lösemittel nicht eingeschlossen; demnach bilden die Triflate **37a–d** keine stabilen THF-Solvate (siehe jedoch deren NMR-Nachweis, **38a–d(OTf)**). Während die *N*-^tBu-Komplexe **37a,b** blass gelb sind, sind die *N*-Aryl-Komplexe **37c,d** farblos. Laut DSC sind **37a** bis 120 °C, **37b** bis 100 °C, **37c** bis 180 °C und **37d** bis 140 °C thermisch stabil; somit sind die *N*-Aryl-Komplexe stabiler als die *N*-^tBu-Komplexe und die Allyl-Komplexe stabiler als die Methallyl-Derivate. In den EI-Massen Spektren von **37a–d** werden das Molekülion und [(Allyl)Pd(NHC)]⁺ in ungefähr gleicher Intensität (1–7%) beobachtet. In den ESIpos-Massenspektren liefert [(Allyl)Pd(NHC)]⁺ das Basis-Ion (wie für die Pd–Me-Komplexe **36a–d**).

VI.3. NMR-Spektren von **36a–d** und **37a–d**

Die ¹H- und ¹³C NMR-Daten der (Allyl)Pd(NHC)X Komplexe **36a–d** und **37a–d** in CD₂Cl₂ und THF-*d*₈ sind für die Allyl-Derivate mit NHC = C(N(^tBu)CH)₂ in Tabelle 6 (**36a**, **37a**) und mit NHC = C(N(C₆H₃-2,6-¹Pr₂)CH)₂ in Tabelle 7 (**36c**, **37c**) sowie entsprechend für die Methallyl-Derivate in Tabelle 8 (**36b**, **37b**) und Tabelle 9 (**36d**, **37d**) aufgeführt. Zudem sind für die π-Allyl-Gruppen die chemischen Verschiebungen schematisch in den Abbildungen 8 und 9 dargestellt, zusammen mit den Daten der Chlorid-Komplexe.

Schon früher wurden für Phosphan-haltige Komplexe wie (η³-C₃H₅)Pd(PⁱPr₃)X (siehe Lit.⁵⁹, Abb. 1 und 2) die Allyl-NMR-Daten untersucht.^{59,60} Für die Phosphan-haltigen Komplexe war es möglich, die ¹H- und ¹³C-Signale den jeweiligen Allyl-Methylen-Gruppen aufgrund einer starken Spin-Spin-Kopplung zum trans-ständigen Phosphan-Liganden zuzuordnen. Da das wesentliche Erscheinungsbild der Allyl-NMR-Signale der Phosphan-haltigen Komplexe mit dem der NHC-haltigen Komplexe übereinstimmt, scheint die für die Phosphan-Komplexe getroffene Zuordnung der Resonanzen auf die NHC-Komplexe übertragbar zu sein.

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren der Methyl-Komplexe **36a–d** in CD₂Cl₂ und THF-*d*₈ sind weder lösungsmittelabhängig, noch temperaturabhängig zwischen –80 bis 25 °C. Die Spektren sind mit C₁-Symmetrie der Komplexe vereinbar, so dass bei Raumtemperatur weder

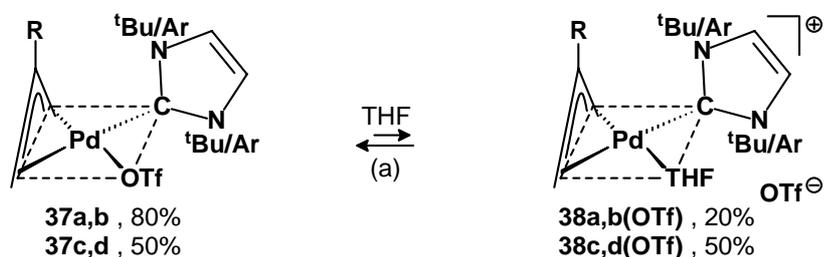
eine π - σ -Allyl-Isomerisierung noch eine Liganden-Dissoziation stattfindet. Vollständig aufgelöste NMR-Spektren beobachtet man auch für die Chloride **35a–d** in CD_2Cl_2 bei Raumtemperatur, während in $\text{THF-}d_8$ eine leichte Verbreiterung der H1a- und H1s-Signale auf eine beginnende selektive π - σ -Allyl-Isomerisierung hindeutet.^{59,61} Für die *N*-^tBu-Derivate **35a,b** und **36a,b** treten die $\text{N}(\text{}^t\text{Bu})\text{CH}$ -Resonanzen des $\text{C}(\text{N}(\text{}^t\text{Bu})\text{CH})_2$ -Liganden paarweise auf (Tabellen 6 und 8); diese Inäquivalenz zeigt, dass die Rotation des $\text{C}(\text{N}(\text{}^t\text{Bu})\text{CH})_2$ -Liganden um die Pd–C-Bindung aufgrund der sperrigen ^tBu-Gruppen behindert ist. Demgegenüber sind in den *N*-Aryl-Derivaten **35c,d** und **36c,d** die beiden Hälften des $\text{C}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2)\text{CH})_2$ -Liganden äquivalent, da dieser um die Pd–C-Bindung rotiert, wie es für Fischer-Carben-Komplexe zu erwarten ist. Hier sind allerdings die *N*-Aryl-Gruppen starr bezüglich einer Rotation um die N–C-Bindung, weshalb die ortho- und meta-Aryl-Signale aufgespalten sind. Aufgrund der inäquivalenten ⁱPr-Substituenten mit diastereotopen Me-Gruppen werden insgesamt vier Methyl-Signale beobachtet (Tabellen 7 und 9). Zusätzlich findet man ein PdCH_3 -Signal (z. B. für **36a** in CD_2Cl_2 : $\delta(\text{H}) -0.15$, $\delta(\text{C}) -15.7$).

Die NMR-Spektren der Triflat-Komplexe **37a–d** sind weitaus komplizierter, da die Spektren hier sowohl vom Lösungsmittel als auch von der Temperatur abhängen. So sind die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **37a–d** in CD_2Cl_2 nur bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gut aufgelöst (Tabellen 6–9) und mit dem Vorliegen eines undissoziierten Komplexes mit starrer Struktur vereinbar (ähnlich wie für die Chloride **16a–d** und die PdMe-Komplexe **36a–d** bei Raumtemperatur). Bei Raumtemperatur sind für **37a–d** in CD_2Cl_2 jedoch alle Allyl-Protonen- und Allyl-C1/C3-Signale verbreitert und die NHC-Signale sind koalesziert, was auf eine komplexe Allyl-Isomerisierung mit formaler Rotation des NHC-Liganden hinweist.

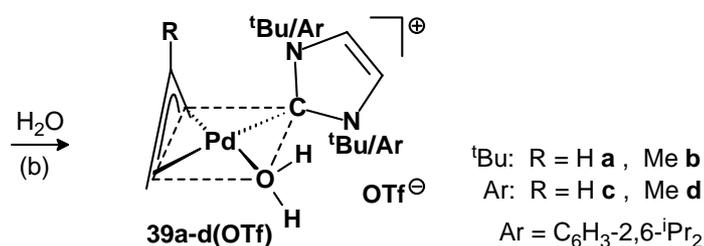
Im Gegensatz hierzu zeigen die Triflat-Komplexe **37a–d** gelöst in $\text{THF-}d_8$ bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ für die Allyl- und NHC-Gruppen jeweils zwei Signalsätze, die sich verwandten, starren Komplexen zuordnen lassen, die in einem langsamen Gleichgewicht stehen (Gl. 23a). Wir schreiben den Signalsatz bei tieferem Feld nicht isolierten, kationischen THF-Solvatkomplexen **38a–d(OTf)** zu, während der Signalsatz bei höherem Feld den eigentlichen Neutralkomplexen **37a–d** zugeordnet wird. (Für **37a–d** und weitere, noch zu besprechende Komplexe

ist eine Korrelation der isolierten Komplexe und der tatsächlich in Lösung vorliegenden Komplexe in Tabelle 10 aufgeführt.)

Die Verbindung **37a** und ihre Solvat-Derivate (das THF-Solvat **38a(OTf)** und der Aquo-Komplex **39a(OTf)**, siehe unten) wurden am gründlichsten untersucht. Der Tieffeld-Signalsatz, der dem ionischen THF-Solvat **38a(OTf)** zugeordnet wird, stimmt gut überein mit den Signalen der *isolierten* THF-Solvatkomplexe **38a(Y)** ($Y = \text{BF}_4, \text{PF}_6, \text{AlR}_4^{\text{F}}$; Tabelle 6), die sich nur im Anion unterscheiden und im nächsten Kapitel beschrieben werden. In den THF- d_8 -Lösungen von **37a,b** mit $\text{C}(\text{N}(\text{tBu})\text{CH})_2$ -Liganden stellen die Neutralkomplexe **37a,b** die Hauptkomponente (80%) dar, während die ionischen THF-Solvate **38a,b(OTf)** als Nebenkomponente (20%) vorliegen. Dabei wird keine offensichtliche Konzentrationsabhängigkeit der Lösungen beobachtet. Demgegenüber liegen in den THF- d_8 -Lösungen der Verbindungen **37c,d** mit $\text{C}(\text{N}(\text{Ar})\text{CH})_2$ -Liganden die unveränderten Neutralkomplexe **37c,d** und die THF-Solvatkomplexe **38c,d(OTf)** ungefähr zu gleichen Anteilen vor (Gl. 23a). Somit scheinen die nicht dissoziierten Pd-OTf-Komplexe **37a-d** und die kationischen THF-Solvatkomplexe **38a-d** eine ähnliche Pd-O-Bindungsstärke zu besitzen, wobei allerdings die Dissoziation der OTf-Gruppe (THF-Komplex-Bildung) anscheinend in den *N*-Aryl-Derivaten **37c,d** leichter stattfindet als in den *N*-^tBu-Derivaten **37a,b**. Geht man von einer ähnlichen Ligandenstärke der OTf- und THF-Liganden gegenüber dem $[(\eta^3\text{-Allyl})\text{Pd}(\text{NHC})]^+$ -Kation aus, so kann man die deutliche Tieffeldlage der NMR-Resonanzen des THF-solvatisierten Komplexes seinem kationischen Charakter zuschreiben.



(23)



Es ist weiter erwähnenswert, dass in einigen NMR-Spektren der Triflat-Komplexe **37a,b**, die in THF- d_8 aufgenommen wurden, sogar ein dritter Signalsatz beobachtet worden ist. Diese Signale wurden den Aquo-Komplexen **39a,b(OTf)** zugeordnet, die durch Spuren Feuchtigkeit im Lösungsmittel oder an den Glasswänden entstanden sein könnten. Die Hydrolyseempfindlichkeit ist für die $C(N(tBu)CH)_2$ -Komplexe ausgeprägter als für die $C(N(Ar)CH)_2$ -Derivate.

Die absichtliche Zugabe einer kleinen Menge H_2O oder D_2O zu den THF- d_8 -Lösungen von **37a–d** führt zum kompletten Verschwinden sowohl der Signale der Neutralkomplexe **37a–d** als auch der ionischen THF-Solvate **38a–d**, sodass nur die ionischen Aquo-Komplexe **39a–d** vorliegen, die bei -80 °C wie die vorgenannten Komplexe starre Verbindungen darstellen (Gl. 23b, Tabellen 6–9). Es ist bekannt, dass Wasser OTf-Liganden vom Pd(II) verdrängen kann.^{62c,e} Da die Neutralkomplexe und die THF-Solvatkomplexe in THF miteinander im Gleichgewicht stehen, erklärt sich, dass die THF-Liganden in **38a–d(OTf)** trotz des hohen THF-Überschusses durch Wasser mit quantitativer Bildung der Aquo-Komplexe **38a–d** glatt verdrängt werden. Somit erscheint Wasser als ein deutlich stärkerer Donorligand gegenüber Pd(II) als OTf^- oder THF. Verschiedene Pd(II)– OH_2 -Komplexe sind bereits isoliert und strukturell charakterisiert worden, und auch einige $(\pi\text{-Allyl})Pd\text{-}H_2O$ -Komplexe⁶³ sind bekannt geworden. **39c(OTf)** ist mit dem vor kurzem isolierten, thermisch wenig stabilen Nickel-Komplex $[(\eta^3\text{-}C_3H_5)Ni\{C(N(C_6H_3\text{-}2,6\text{-}iPr_2)CH)_2\}(OH_2)]BARF$ verwandt.

Bei Raumtemperatur zeigen die 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Komplexe **37a–d** in THF- d_8 lediglich *einen* Signalsatz, was belegt, dass das Gleichgewicht (Gl. 23a) zwischen den Neutralkomplexen **37a–d** und den ionischen THF-Solvatkomplexen **38a–d(OTf)** (einschließlich der Aquo-Komplexe **39a–d(OTf)**, soweit diese vorliegen) jetzt so schnell ist, dass gemittelte Signallagen erhalten werden. Die NMR-Spektren sind dennoch unverändert im Einklang mit einer asymmetrischen π -Allyl-Gruppe und einem um die Pd–C-Bindung frei rotierenden NHC-Liganden. Im Einzelnen sind für **37a,b** die Allyl-Signale bei Raumtemperatur scharf, und die Signale des $C(N(tBu)CH)_2$ -Liganden, die bei -80 °C aufgespalten sind, sind aufgrund dessen Rotation um die Pd–C-Bindung koalesziert. Für **37c** sind im 1H -NMR-

Spektrum die H2-, H3s- und H3a-Signale scharf aufgelöst, während die H1s- und H1a-Signale (*trans* zu OTf- bzw. dem THF-Liganden) Verbreiterung zeigen, vereinbar mit einer selektiven π - σ -Allyl-Isomerisierung.^{59,61} Hiermit einhergehend sind die vorher aufgespaltenen C_6H_3 -2,6-¹Pr₂-Signale jetzt entweder verbreitert oder bereits koalesziert, *als ob* die Substituenten rotieren würden (der gesamte C(N(Ar)CH)₂-Ligand rotiert ohnehin bei allen Temperaturen). Interessanterweise sind für das Methallyl-Derivat **37d** die NMR-Spektren der THF-*d*₈-Lösung bei 25 °C voll aufgelöst (Tabelle 9), als ob lediglich ein einziger C₁-symmetrischer Komplex mit einer starr gebundenen Allyl-Gruppe und einem rotierenden C(N(Ar)CH)₂-Liganden vorläge, obwohl in Wirklichkeit ein schneller Austausch zwischen den OTf- und THF-Liganden stattfindet (Gl. 23a). Demnach laufen die Reaktionen nach Gl. 23 kinetisch mit Retention der C₁-Symmetrie ab.

Die chemischen Eigenschaften der Komplexe, die aus den NMR-Untersuchungen hervorgegangen sind, lassen sich wie folgt zusammenfassen: Die Chloride **35a–d** und natürlich die Methyl-Verbindungen **36a–d** dissoziieren weder in CH₂Cl₂ noch in THF zwischen –80 und 25 °C. Im Unterschied hierzu dissoziieren die Triflate **37a–d** zwar nicht in CD₂Cl₂ bei –80 °C, wohl aber teilweise in THF-*d*₈ unter Bildung von ionischen THF-Solvaten **38a–d(OTf)**. Diese Dissoziation erfolgt leichter für die C(N(Ar)CH)₂- als für die C(N(^tBu)CH)₂-haltigen Komplexe (ein Effekt des 2-Me-Substituenten wurde nicht festgestellt). Sowohl die Komplexe **37a–d** als auch **38a–d(OTf)** reagieren quantitativ mit Wasser unter der Bildung der Wasser-Komplexe **39a–d(OTf)**. Die Hydratisierung von **37a–d** erfolgt für die C(N(^tBu)CH)₂-Derivate leichter als für C(N(Ar)CH)₂ und verläuft in THF schneller als in CD₂Cl₂. Zwar scheinen π - σ -Allyl-Isomerisierungsprozesse für die neutralen Komplexe **37a–d** in CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur ausgeprägt zu sein. In THF-Lösung, in der sich **37a–d** und **38a–d(OTf)** in einem schnellen Gleichgewicht befinden, sind sie jedoch unbedeutend, und der Ligandenaustausch nach Gl. 23a erfolgt unter Wahrung der C₁-Symmetrie. Die NMR-Spektren von **37d** täuschen somit das Vorliegen einer einzigen C₁-symmetrischen Spezies in Lösung vor, obwohl tatsächlich ein Austauschprozess abläuft.

Tabelle 6. ¹H- und ¹³C-NMR-Daten der (η³-C₃H₅)PdC(N(^tBu)CH)₂X-Komplexe 35a–40a(Y)^a

	Solvens	T °C	Allyl					C(N(^t Bu)CH) ₂								
			δ(H)					δ(C)			δ(H)		δ(C)			
			H2	H3s	H1s	H3a	H1a	C2	C3	C1	NCH	^t Bu	PdC	NCH	CMe ₃	Me
35a	CD ₂ Cl ₂	25	5.30	4.04	3.41	3.24	2.30	112.8	68.9	52.3	7.22, 7.20	1.88, 1.72	177.5	118.8, 118.3	58.9, 58.8	32.2, 31.9
35a	THF- <i>d</i> ₈	25	5.23	3.87	3.29	3.11	2.20	112.6	67.7	51.6	7.38, 7.36	1.89, 1.72	178.6	119.2, 118.9	59.0deg	32.1, 31.9
36a^b	CD ₂ Cl ₂	25	4.94	2.84	3.20	2.18	2.14	114.1	47.5	59.8	7.16deg	1.72, 1.61	184.4	117.7, 117.2	58.2, 58.2	31.4, 31.1
36a^c	THF- <i>d</i> ₈	25	4.88	2.78	3.15	2.14	2.08	114.4	47.5	59.8	7.30, 7.29	1.73, 1.62	n. d.	118.3, 117.7	58.4deg	31.4, 31.2
37a	CD ₂ Cl ₂	–80	5.48	4.49	3.44	3.54	2.40	112.8	73.5	48.3	7.19, 7.16	1.79, 1.61	173.7	118.2, 117.4	57.9deg	31.2, 30.8
37a	THF- <i>d</i> ₈	–80	5.65	4.48	3.42	3.60	2.51	114.1	73.7	48.4	7.64, 7.59	1.88, 1.69	174.7	120.1, 119.4	59.0, 58.9	31.9, 31.6
38a(BF₄)^d	CD ₂ Cl ₂	–80	5.60	4.31	3.47	3.54	2.46	114.8	72.9	48.8	7.26, 7.23	1.78, 1.60	171.8	119.0, 118.2	58.1deg	31.0, 30.6
38a(PF₆)^d	CD ₂ Cl ₂	–80	5.60	4.31	3.47	3.54	2.45	114.8	72.9	48.8	7.25, 7.23	1.79, 1.61	171.9	119.0, 118.2	58.1deg	31.1, 30.7
38a(AIR^F₄)	CD ₂ Cl ₂	–80	<i>keine Daten verfügbar aufgrund der schlechten Löslichkeit des Komplexes</i>													
38a(OTf)	THF- <i>d</i> ₈	–80	5.85	4.51	3.47	3.78	2.66	116.7	74.4	48.9	7.81, 7.75	1.90, 1.71	172.8	121.1, 120.4	59.3, 59.2	31.6, 31.4
38a(BF₄)	THF- <i>d</i> ₈	–80	5.85	4.52	3.46	3.78	2.64	116.6	74.4	48.7	7.80, 7.74	1.90, 1.71	172.8	121.2, 120.5	59.3, 59.2	31.6, 31.4
38a(PF₆)	THF- <i>d</i> ₈	–80	5.83	4.48	3.49	3.75	2.64	116.6	74.2	48.9	7.76, 7.72	1.90, 1.71	172.9	121.1, 120.3	59.3, 59.2	31.5, 31.3
38a(AIR^F₄)	THF- <i>d</i> ₈	–80	5.83	4.46	3.52	3.74	2.67	116.7	73.9	49.1	7.79, 7.74	1.90, 1.72	172.9	121.1, 120.6	59.3, 59.2	31.4, 31.2
39a(BF₄)	CD ₂ Cl ₂	–80	5.49	4.33	3.38	3.49	2.37	113.9	72.4	48.1	7.19, 7.17	1.77, 1.58	172.3	118.1, 117.5	57.9, 57.8	31.1, 30.7
39a(PF₆)	CD ₂ Cl ₂	–80	5.54	4.33	3.46	3.52	2.44	114.2	72.6	48.6	7.20, 7.17	1.78, 1.60	171.9	118.4, 117.7	57.9, 57.9	31.3, 30.8
39a(AIR^F₄)	CD ₂ Cl ₂	–80	5.56	4.29	3.53	3.50	2.51	114.4	72.3	49.4	7.20, 7.17	1.78, 1.60	171.6	118.7, 117.9	58.0, 58.0	31.2, 30.9
39a(OTf)	THF- <i>d</i> ₈	–80	5.67	4.28	3.33	3.54	2.47	115.3	71.3	48.2	7.69, 7.63	1.87, 1.69	173.7	120.4, 119.7	59.0, 58.9	31.8, 31.5
39a(BF₄)	THF- <i>d</i> ₈	–80	5.70	4.24	3.35	3.55	2.50	115.4	71.2	48.3	7.71, 7.65	1.88, 1.69	173.5	120.6, 119.9	59.1, 59.0	31.8, 31.5
39a(PF₆)	THF- <i>d</i> ₈	–80	5.69	4.19	3.38	3.52	2.51	115.4	70.6	48.5	7.70, 7.64	1.88, 1.69	173.5	120.5, 119.8	59.1, 59.0	31.7, 31.4
39a(AIR^F₄)	THF- <i>d</i> ₈	–80	5.72	4.21	3.39	3.52	2.52	115.9	70.7	48.8	7.73, 7.68	1.88, 1.69	173.8	120.3, 119.7	59.2, 59.1	31.7, 31.4
40a(BF₄)	CD ₂ Cl ₂	–80	5.74	4.63	4.02	3.75	2.92	116.1	74.6	56.4	7.26	1.67	167.9	119.2	58.2	31.4
40a(PF₆)	CD ₂ Cl ₂	–80	5.73	4.59	4.03	3.72	2.92	116.2	74.3	56.8	7.24	1.65	167.6	119.2	58.2	31.4
40a(AIR^F₄)	CD ₂ Cl ₂	–80	5.71	4.54	4.05	3.70	2.93	116.1	73.9	56.9	7.23	1.65	167.3	119.2	58.2	31.3

^a deg = degeneriert. n.d. = not detected. R^F = OC(CF₃)₃. ^b PdCH₃: δ(H) –0.15, δ(C) –15.7. ^c PdCH₃: δ(H) –0.17, δ(C) –15.3. ^d THF-Ligand: δ(H) 3.61, 1.81; δ(C) 75.5, 25.9.

Tabelle 7. ¹H- und ¹³C-NMR-Daten der (η³-C₃H₅)PdC{N(C₆H₃-2,6-ⁱPr₂)CH}₂X-Komplexe 35c–40c(PF₆)^a

	Solvens	T °C	Allyl							
			δ(H)					δ(C)		
			H2	H3s	H1s	H3a	H1a	C2	C3	C1
35c	CD ₂ Cl ₂	25	4.84	3.76	3.08	2.70	1.57	114.5	71.8	50.3
35c	THF- <i>d</i> ₈	25	4.77	3.61	3.04	2.58	1.55	114.1	70.8	49.6
36c^b	CD ₂ Cl ₂	25	4.52	2.56	3.00	1.70	1.40	115.4	49.3	58.9
36c^c	THF- <i>d</i> ₈	25	4.43	2.45	2.91	1.65	1.36	115.7	49.6	58.3
37c	CD ₂ Cl ₂	–80	5.02	4.29	2.93	3.16	1.63	115.2	79.0	44.8
37c	THF- <i>d</i> ₈	–80	5.22	4.23	3.01	3.28	1.77	116.5	79.7	44.9
38c(BF₄)^d	CD ₂ Cl ₂	–80	5.20	4.15	2.80	3.19	1.46	118.2	78.4	44.8
38c(PF₆)^d	CD ₂ Cl ₂	–80	5.19	4.14	2.77	3.19	1.46	118.2	78.4	44.8
38c(AIR^F₄)^d	CD ₂ Cl ₂	–80	5.16	4.08	2.77	3.16	1.46	118.2	78.1	44.9
38c(OTf)	THF- <i>d</i> ₈	–80	5.42	4.76	2.82	3.41	1.50	119.7	82.5	44.9
38c(BF₄)	THF- <i>d</i> ₈	–80	5.43	4.76	2.82	3.42	1.46	119.8	82.7	44.8
38c(PF₆)	THF- <i>d</i> ₈	–80	5.41	4.53	2.85	3.45	1.52	119.8	81.5	45.0
38c(AIR^F₄)	THF- <i>d</i> ₈	–80	5.43	4.39	2.91	3.51	1.61	120.0	80.6	45.4
39c(OTf)	THF- <i>d</i> ₈	–80	5.18	4.22	2.90	3.06	1.44	117.2	76.0	45.1
39c(BF₄)	THF- <i>d</i> ₈	–80	5.19	4.17	2.88	3.05	1.43	117.4	75.9	45.2
39c(PF₆)	THF- <i>d</i> ₈	–80	5.23	4.09	2.95	3.07	1.49	117.8	75.6	45.5
39c(AIR^F₄)	THF- <i>d</i> ₈	–80	5.21	4.07	2.97	3.08	1.51	117.7	75.4	45.6
40c(BF₄)	CD ₂ Cl ₂	–80	5.14	4.39	3.05br	3.22	1.65br	117.5br	≈78br	br
40c(PF₆)	CD ₂ Cl ₂	–80	5.24	4.46	3.36br	3.29	1.89br	118.5	79.6	54.2
40c(AIR^F₄)	CD ₂ Cl ₂	–80	5.25	4.45	3.45br	3.28	1.94br	118.6	≈79.5br	br

	Solvens	T °C	C{N(C ₆ H ₃ -2,6- ⁱ Pr ₂)CH} ₂			
			δ(H)			CHMe ₂
			phenyl	NCH	CHMe ₂	
35c	CD ₂ Cl ₂	25	7.46, 7.30deg	7.19	3.11, 2.83	1.37, 1.32, 1.17, 1.08
35c	THF- <i>d</i> ₈	25	7.40, 7.28deg	7.44	3.23, 2.95	1.36, 1.31, 1.17, 1.07
36c^b	CD ₂ Cl ₂	25	7.41, 7.25deg	7.16	3.13, 2.87	1.32, 1.22, 1.19, 1.06
36c^c	THF- <i>d</i> ₈	25	7.35, 7.23deg	7.39	3.21, 2.93	1.32, 1.23, 1.19, 1.07
37c	CD ₂ Cl ₂	–80	7.49, 7.31deg	7.24	2.77, 2.48	1.28, 1.25, 1.12, 1.02
37c	THF- <i>d</i> ₈	–80	7.52, 7.43deg	7.87	2.93, 2.66	1.38, 1.31, 1.19, 1.10
38c(BF₄)^d	CD ₂ Cl ₂	–80	7.50, 7.32deg	7.28	2.84, 2.50	1.29, 1.21, 1.15, 1.07
38c(PF₆)^d	CD ₂ Cl ₂	–80	7.50, 7.32deg	7.28	2.84, 2.51	1.29, 1.21, 1.15, 1.07
38c(AIR^F₄)^d	CD ₂ Cl ₂	–80	7.48, 7.32deg	7.27	2.84, 2.51	1.28, 1.21, 1.15, 1.07

38c(OTf)	THF- <i>d</i> ₈	-80	7.52, 7.43deg	7.87	2.93, 2.66	1.38, 1.31, 1.19, 1.10
38c(BF₄)	THF- <i>d</i> ₈	-80	7.57, 7.48deg	7.90	2.97, 2.64	1.39, 1.31, 1.21, 1.12
38c(PF₆)	THF- <i>d</i> ₈	-80	7.58, 7.49deg	7.88	2.97, 2.67	1.40, 1.32, 1.22, 1.13
38c(AIR^F₄)	THF- <i>d</i> ₈	-80	7.58, 7.50deg	7.93	2.96, 2.65	1.40, 1.32, 1.23, 1.13
39c(OTf)	THF- <i>d</i> ₈	-80	7.55, 7.44deg	7.89	2.90, 2.65	1.36deg, 1.23, 1.13
39c(BF₄)	THF- <i>d</i> ₈	-80	7.53, 7.43deg	7.86	2.87, 2.63	1.34deg, 1.20, 1.11
39c(PF₆)	THF- <i>d</i> ₈	-80	7.55, 7.43deg	7.88	2.83, 2.61	1.34deg, 1.21, 1.11
39c(AIR^F₄)	THF- <i>d</i> ₈	-80	7.54, 7.44deg	7.91	2.84, 2.61	1.34deg, 1.21, 1.12
40c(BF₄)	CD ₂ Cl ₂	-80	7.50, 7.32deg	7.31	2.61, 2.44	1.27deg, 1.16, 1.07
40c(PF₆)	CD ₂ Cl ₂	-80	7.51, 7.32deg	7.33	2.58, 2.41	1.29, 1.27, 1.17, 1.06
40c(AIR^F₄)	CD ₂ Cl ₂	-80	7.51, 7.33deg	7.32	2.59, 2.41	1.29, 1.27, 1.17, 1.06

	Solvens	T °C	δ(C)							
			PdC	phenyl				NCH	CHMe ₂	CHMe ₂
				ortho	ipso	para	meta			
35c	CD ₂ Cl ₂	25	186.2	146.7, 146.5	136.4	130.1	124.2, 124.1	124.7	28.9, 28.8	26.6, 25.8, 23.0, 22.9
35c	THF- <i>d</i> ₈	25	187.2	147.2, 147.0	137.3	130.2	124.3, 124.2	125.4	29.3, 29.2	26.5, 25.9, 23.2, 23.0
36c^b	CD ₂ Cl ₂	25	194.7	146.9, 146.2	137.1	129.6	124.0, 123.9	124.0	28.9, 28.8	26.5, 25.6, 22.9, 22.6
36c^c	THF- <i>d</i> ₈	25	195.2	147.1, 146.5	137.8	129.8	124.1, 124.1	124.6	29.3, 29.1	26.4, 25.6, 23.2, 22.9
37c	CD ₂ Cl ₂	-80	180.4	145.1, 145.0	134.3	129.7	123.7, 123.6	124.4	28.2, 28.1	26.0, 25.1, 22.0, 21.8
37c	THF- <i>d</i> ₈	-80	181.9	146.4deg	136.3	130.9	124.8deg	126.4	29.5deg	26.5, ... , 22.8deg
38c(BF₄)^d	CD ₂ Cl ₂	-80	177.7	144.7, 144.6	134.1	130.1	124.0, 123.9	124.3	28.4, 28.1	24.7, 24.5, 22.6, 22.4
38c(PF₆)^d	CD ₂ Cl ₂	-80	177.7	144.7, 144.6	134.1	130.1	124.0, 123.9	124.3	28.4, 28.2	24.7, 24.5, 22.6, 22.4
38c(AIR^F₄)^d	CD ₂ Cl ₂	-80	177.7	144.7, 144.6	134.1	130.1	124.0, 123.9	124.3	28.4, 28.2	24.7, 24.4, 22.5, 22.3
38c(OTf)	THF- <i>d</i> ₈	-80	179.8	146.4deg	136.3	130.9	124.8deg	126.4	29.5deg	26.0, ... , 22.8deg
38c(BF₄)	THF- <i>d</i> ₈	-80	179.9	146.1deg	136.2	131.1	125.1, 125.0	126.2	29.7, 29.5	25.9, 25.4, 23.1, 23.0
38c(PF₆)	THF- <i>d</i> ₈	-80	179.6	146.1, 146.1	136.1	131.1	125.1, 125.0	126.2	29.7, 29.5	25.9, 25.4, 23.1, 23.0
38c(AIR^F₄)	THF- <i>d</i> ₈	-80	179.3	146.2, 146.2	136.1	131.2	125.2, 125.1	126.3	29.7, 29.5	25.9, 25.4, 22.9, 22.9
39c(OTf)	THF- <i>d</i> ₈	-80	182.6	146.6, 146.4	136.1	130.9	124.8deg	126.5	29.4deg	26.5, 25.7, 23.1, 23.0
39c(BF₄)	THF- <i>d</i> ₈	-80	182.5	146.7, 146.5	136.2	130.8	124.8deg	126.5	29.4deg	26.5, 25.7, 23.1, 22.9
39c(PF₆)	THF- <i>d</i> ₈	-80	182.3	146.5, 146.3	136.1	131.0	124.9deg	126.4	29.5deg	26.4, 25.6, 23.1, 22.9
39c(AIR^F₄)	THF- <i>d</i> ₈	-80	182.4	146.6, 146.4	136.1	130.9	124.9, 123.8	126.5	29.5deg	26.4, 25.6, 23.0, 22.8
40c(BF₄)	CD ₂ Cl ₂	-80	...	145.1, 144.7	133.7	130.2	124.1, 123.9	124.4	28.3, 28.2	25.9, 24.8, 22.7, 22.3
40c(PF₆)	CD ₂ Cl ₂	-80	176.7	145.0, 144.6	133.5	130.3	124.2, 124.0	124.8	28.4, 28.3	26.1, 24.9, 22.7, 22.2
40c(AIR^F₄)	CD ₂ Cl ₂	-80	176.5	145.0, 144.6	133.5	130.4	124.2, 124.1	124.8	28.4, 28.3	26.1, 24.9, 22.6, 22.2

^a br = breit. deg = degeneriert. ... = überlagert. ^b PdCH₃: δ(H) -0.37, δ(C) -18.2. ^c PdCH₃: δ(H) -0.34, δ(C) -17.5. ^d THF ligand: δ(H) 3.16, 1.62; δ(C) 74.7, 25.5.

Tabelle 8. ¹H- und ¹³C-NMR-Daten der (η³-2-MeC₃H₄)PdC(N(^tBu)CH)₂X-Komplexe 36b–39b(OTf)^a

	Solvens	T °C	Allyl								C(N(^t Bu)CH) ₂						
			δ(H)					δ(C)			δ(H)		δ(C)				
			Me	H3s	H1s	H3a	H1a	C2	C3	C1	Me	NCH	^t Bu	PdC	NCH	CMe ₃	Me
36b^b	CD ₂ Cl ₂	25	1.76	2.66	3.13	2.15	2.18	127.6	48.6	60.0	24.6	7.15deg	1.73, 1.66	186.9	117.5, 117.2	58.3, 57.9	31.4, 31.1
36b^c	THF- <i>d</i> ₈	25	1.73	2.60	3.09	2.12	2.15	127.6	48.7	60.2	24.8	7.29, 7.27	1.73, 1.67	187.4	118.0, 117.4	58.4, 58.1	31.5, 31.3
37b	CD ₂ Cl ₂	–80	2.06	4.33	3.33	3.41	2.40	128.8	72.6	48.4	22.1	7.19, 7.16	1.78, 1.66	174.5	117.7, 117.5	58.0, 57.7	31.3, 30.9
37b	THF- <i>d</i> ₈	–80	2.11	4.38	3.32	3.48	2.50	129.5	72.9	48.4	22.6	7.63, 7.59	1.87, 1.75	175.0	119.7, 119.6	59.0, 58.6	31.9, 31.7
38b(OTf)	THF- <i>d</i> ₈	–80	2.18	4.40	3.42	3.68	2.69	132.6	72.9	49.2	22.5	7.79, 7.77	1.90, 1.78	173.0	120.8, 120.7	59.4, 59.0	31.6, 31.3
39b(OTf)	THF- <i>d</i> ₈	–80	2.14	4.18	3.25	3.42	2.47	131.0	70.0	48.3	22.9	7.70, 7.66	1.87, 1.75	174.0	120.2, 120.0	59.1, 58.7	31.9, 31.6

^a deg = degeneriert. ^b PdCH₃: δ(H) –0.21, δ(C) –16.5. ^c PdCH₃: δ(H) –0.33, δ(C) –16.2.

Tabelle 9. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der $(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)\text{PdC}\{\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2)\text{CH}\}_2\text{X}$ -Komplexe 35d–39d(OTf)^a

		Allyl									
Solvens	T °C	$\delta(\text{H})$					$\delta(\text{C})$				
		Me	H3s	H1s	H3a	H1a	C2	C3	C1	Me	
35d	CD_2Cl_2	25	1.18	3.58	2.77	2.63	1.78	129.5	70.7	50.0	22.6
36d^b	CD_2Cl_2	25	0.98	2.34	2.72	1.68	1.58	128.4	50.4	57.7	24.2
37d	CD_2Cl_2	–80	1.09	4.10	2.53	2.89	1.80	130.2	76.2	45.6	21.6
37d	$\text{THF-}d_8$	25	1.33	4.31	2.60	3.05	1.82	131.1	78.5	45.3	22.0
37d	$\text{THF-}d_8$	–80	...	4.12	2.46	3.01	1.89	131.1	77.4	45.2	...
38d(OTf)	$\text{THF-}d_8$	–80	...	4.59	2.60	3.18	1.89	134.3	78.1	46.7	...
39d(OTf)	$\text{THF-}d_8$	–80	1.24	4.10	2.51	2.89	1.83	132.7	73.5	45.6	22.9

		$\text{C}\{\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2)\text{CH}\}_2$				
Solvens	T °C	$\delta(\text{H})$				
		phenyl	NCH	CHMe_2	CHMe_2	
35d	CD_2Cl_2	25	7.45, 7.32deg	7.18	3.12, 2.87	1.39, 1.29, 1.17, 1.05
36d	CD_2Cl_2	25	7.40, 7.27, 7.23	7.15	3.12, 2.94	1.33, 1.24, 1.16, 1.10
37d	CD_2Cl_2	–80	7.48, 7.32deg	7.24	2.86, 2.46	1.27, 1.26, 1.16, 0.98
37d	$\text{THF-}d_8$	25	7.48, 7.38, 7.35	7.57	3.07, 2.74	1.38, 1.37, 1.22, 1.07
37d	$\text{THF-}d_8$	–80	7.60–7.35	7.85	3.10, 2.60	1.50–1.00
38d(OTf)	$\text{THF-}d_8$	–80	7.60–7.35	7.90	3.10, 2.60	1.50–1.00
39d(OTf)	$\text{THF-}d_8$	–80	7.54, 7.45, 7.41	7.85	2.92, 2.61	1.36, 1.34, 1.23, 1.07

		$\delta(\text{C})$								
Solvens	T °C	PdC	phenyl				NCH	CHMe_2	CHMe_2	
			ortho	ipso	para	meta				
35d	CD_2Cl_2	25	187.4	146.7, 146.5	136.7	130.0	124.3, 124.2	124.7	28.9, 28.7	26.6, 25.9, 23.1, 22.8
36d	CD_2Cl_2	25	195.1	146.7, 146.3	137.5	129.5	124.0, 123.9	124.0	28.8, 28.7	26.3, 25.8, 23.0, 22.7
37d	CD_2Cl_2	–80	182.1	145.0, 144.9	134.6	129.6	124.2, 123.8	123.6	28.1, 28.0	26.1, 25.0, 22.0, 21.9
37d	$\text{THF-}d_8$	25	184.1	146.6deg	136.8	130.7	124.9, 124.7	126.0	29.4, 29.3	26.3, 25.6, 23.0, 22.9
37d	$\text{THF-}d_8$	–80	183.5	146.2, 146.0	136.5	130.7	124.9, 124.6	126.3	29.5deg	26.7, 22.9deg
38d(OTf)	$\text{THF-}d_8$	–80	180.8	146.4deg	136.6	131.1	125.3, 125.1	126.3	29.5deg	26.7, 22.9deg
39d(OTf)	$\text{THF-}d_8$	–80	183.8	146.6, 146.5	136.5	130.8	125.0, 124.9	126.4	29.4, 29.3	26.5, 23.0deg

^a deg = degeneriert. ... = überlagert. ^b PdCH_3 : $\delta(\text{H})$ –0.44, $\delta(\text{C})$ –19.0.

Schließlich werden die chemischen Verschiebungen der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale der Allyl-Gruppen der neutralen $(\pi\text{-Allyl})\text{Pd}(\text{NHC})\text{X}$ -Komplexe **35a–d** (25 °C), **36a–d** (25 °C) und **37a–d** (–80 °C) in ihren starren Strukturen in CH_2Cl_2 besprochen. Die NMR-Signallagen der Methallyl-Derivate sind denjenigen der Stamm-Verbindungen sehr ähnlich. Die Korrelation von H1s und H1a mit C1 und von H3s und H3a mit C3 wurde mittels ^1H - ^{13}C -2D NMR-Spektroskopie überprüft. Für die Verbindungen **37a–d**, die den schwächsten Donor $\text{X} = \text{OTf}$ enthalten, liegen die Signale der geminalen syn- und anti-Allyl-Protonen H3s und H3a sowie von C3 (*trans* zu NHC) bei relativ tiefem Feld und die von H1s, H1a und C1 (*trans* zu OTf) bei höherem Feld; dies ist schematisch im unteren Teil der Abbildungen 8 und 9 dargestellt. Der große Unterschied der chemischen Verschiebungen für die beiden terminalen Methylen-Gruppen erscheint in Übereinstimmung mit einer verringerten Elektronen-delokalisierung und deshalb Polarisierung der π -Allyl-Gruppe, dahingehend, dass die Allyl-Gruppe an der C1-Methylen-Gruppe quasi partiellen carbanionischen Charakter und an der C3-Methylen-Gruppe quasi partiellen olefinischen Charakter zeigt. Zusätzlich zu den anderen Kopplungen liegt als Charakteristikum der Spektren eine kleine, aber deutliche Kopplung von ca. 1 Hz zwischen den „carbanionischen“ H1s- und H1a-Protonen vor, während eine Kopplung zwischen den „olefinischen“ H3s- und H3a-Protonen nicht erkennbar ist.

Mit zunehmender Donorstärke des X-Liganden in der Reihe $\text{OTf} < \text{Cl} < \text{Me}$ erfahren das meso-Proton H2 und die Signale H3s, H3a und C3 der Methylen-Gruppe *trans* zum NHC-Liganden eine Hochfeldverschiebung in dem Ausmaß, dass für die Verbindungen **36a–d** H3s oberhalb von H1s Resonanz zeigt, die Resonanz von H3a sich der von H1a nähert (für **36b** übertrifft H3s sogar das Signal für H1a) und die Resonanz von C3 sich zu höherem Feld als für C1 verschiebt. Da die Me-Gruppe in den PdMe Komplexen **36a–d** ein stärkerer Elektronendonator als der NHC-Ligand ist, haben C1, H1s und H1a (nun formal „olefinisch“) sowie C3, H3s und H3a (nun formal „carbanionisch“) ihre elektronischen Charakteristika ausgetauscht, was sich sogar in einem solchen Detail widerspiegelt wie der neuen geminalen Kopplung zwischen H3s und H3a (und nicht länger zwischen H1s und H1a).

Hieraus folgt, dass in den neutralen (π -Allyl)M(L)X-Komplexen (M = Ni, Pd, Pt; L = Phosphan oder NHC) es vor allem die relative Donorstärke des (im allgemeinen schwachen) Donors X ist, die die Bindungsverhältnisse und chemischen Verschiebungen der Allyl-Gruppe hauptsächlich bestimmt und nicht so sehr der häufig genannte „trans-Einfluss“ des neutralen (starken) Donorliganden L. Mit anderen Worten, in den (π -Allyl)M(L)X-Komplexen werden die chemischen Verschiebungen von H3s, H3a und C3 vor allem durch den cis-ständigen X-Substituenten bestimmt, da X den carbanionischen Charakter des zu ihm trans-ständigen C1 festlegt und hiermit – durch Änderung der Elektronendelokalisierung innerhalb der Allyl-Gruppe – auch den olefinischen Charakter von C3. Im nächsten Kapitel wird gezeigt werden, dass für Komplexe $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{NHC})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]^+\text{Y}^-$ mit dem sehr schwachen Donor CH_2Cl_2 eine besondere Situation vorliegt.

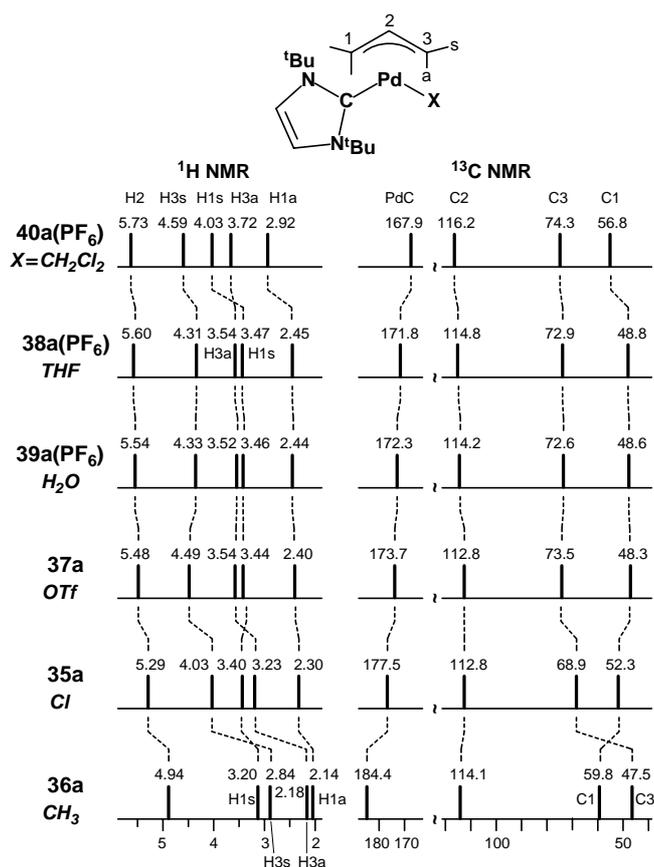


Abbildung 8. Schematische Darstellung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Resonanzen der Allylgruppe und der ^{13}C -Resonanz von PdC des NHC-Liganden der neutralen oder kationischen ($\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$)Pd{C(N(^tBu)CH₂)}X-Komplexe als Lösungen in CD_2Cl_2 bei -80°C .

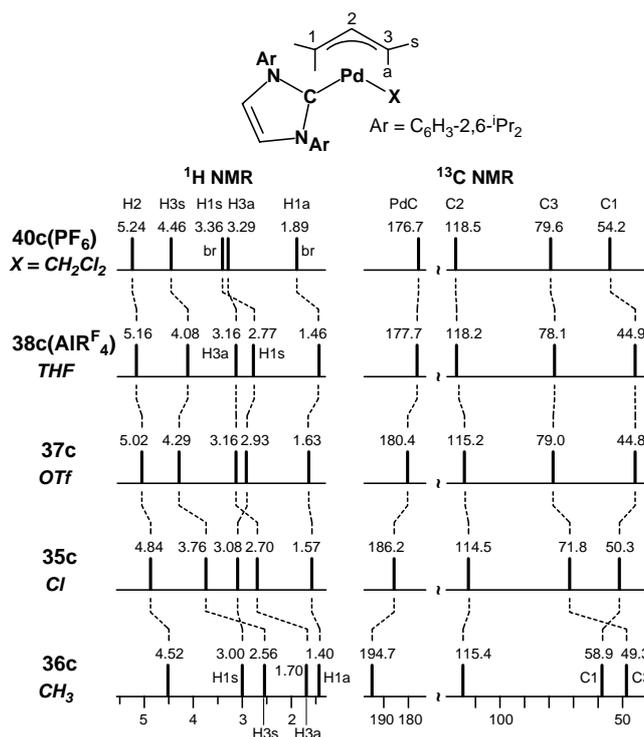


Abbildung 9. Schematische Darstellung der ¹H- und ¹³C-NMR-Resonanzen der Allylgruppe und der ¹³C-Resonanz von PdC des NHC-Liganden der neutralen oder kationischen (η^3 -C₃H₅)Pd{C(N(C₆H₃-2,6-ⁱPr₂)CH)₂}X-Komplexe als Lösungen in CD₂Cl₂ bei -80 °C.

Die NMR-Spektren der ionischen THF-Solvate **38a–d(OTf)** und der Hydrat-Komplexe **39a–d(OTf)** als Mitglieder der umfassenden Substanzgruppen [(π -Allyl)Pd(NHC)-(THF)]Y (**38a–d(Y)**; Y = OTf, BF₄, PF₆, AIR₄^F) und [(π -Allyl)Pd(NHC)(H₂O)]Y (**39a–d(Y)**; Y = OTf, BF₄, PF₆, AIR₄^F) werden im nächsten Kapitel zusammen mit den CH₂Cl₂-Solvaten besprochen.

Tabelle 10. Korrelation der isolierten Komplexe mit den beobachteten ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren

Für die isolierten Komplexe ...	werden in CD_2Cl_2 ($-80\text{ }^\circ\text{C}$) die NMR-Resonanzen von ... erhalten
37a–d	37a–d
38a,c(Y) ($\text{Y} = \text{BF}_4, \text{PF}_6, \text{AIR}^{\text{F}}_4$)	38a,c(Y) ($\text{Y} = \text{BF}_4, \text{PF}_6, \text{AIR}^{\text{F}}_4$)
41a,c	41a,c im Gleichgewicht mit 40a,c(BF₄)
40a,c(PF₆) , 42a,c	40a,c(PF₆)
40a,c(AIR^F₄) , 43a,c	40a,c(AIR^F₄)
Für die isolierten Komplexe ...	werden in $\text{THF-}d_8$ ($-80\text{ }^\circ\text{C}$) die NMR-Resonanzen von ... erhalten
37a–d	37a–d und 38a–d(OTf)
38a,c(BF₄) , 40a,c(BF₄) , 41a,c	38a,c(BF₄)
38a,c(PF₆) , 40a,c(PF₆) , 42a,c	38a,c(PF₆)
38a,c(AIR^F₄) , 40a,c(AIR^F₄) , 43a,c	38a,c(AIR^F₄)

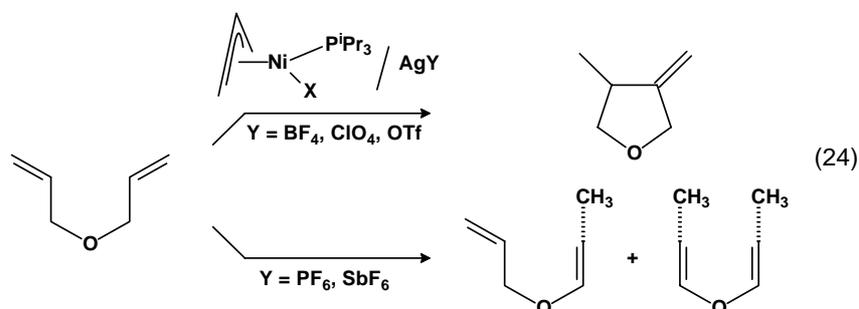
**VII. $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{NHC})(\text{S})]\text{Y}$ - und $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{NHC})\text{Y}$ -Komplexe
($\text{Y} = \text{BF}_4, \text{PF}_6, \text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$)⁵²**

Nachdem es gelungen war, die $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{NHC})(\text{OTf})$ -Komplexe **37a–d** rein zu isolieren, stellte sich die Frage, ob analoge Komplexe mit noch schwächer nucleophilen Anionen $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{NHC})(\text{Y})$ wie beispielsweise $\text{Y} = \text{BF}_4$ und PF_6 gleichfalls zugänglich sind.

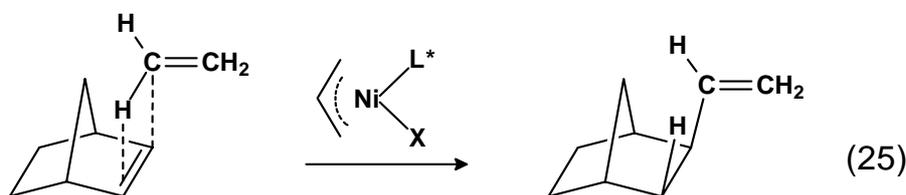
VII.1. Zur Bedeutung der $(\eta^3\text{-Allyl})\text{M}(\text{L})\text{Y}$ -Komplexe ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}$)

Bereits in der Einleitung wurde beschrieben, dass $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{PR}_3)\text{X}$ -Komplexe mit Lewis-Säuren wie $\text{AlR}'_n\text{X}_{3-n}$ ($n = 1, 2$) Addukte $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{PR}_3)(\mu\text{-X})\text{AlR}'_n\text{X}_{3-n}$ (**6**) bilden, in denen die Lewis-Säure an den Halogenid-Liganden koordiniert ist. Solche Komplexe stellen hocheffiziente Präkatalysatoren für die Alken-Dimerisierung dar, wobei der eigentliche Katalysator durch Ablösung der Allyl-Gruppe in Form eines Nickel-Hydrids $[(\text{L})(\text{X})\text{NiH}]$ gebildet wird (siehe Gl. 4).

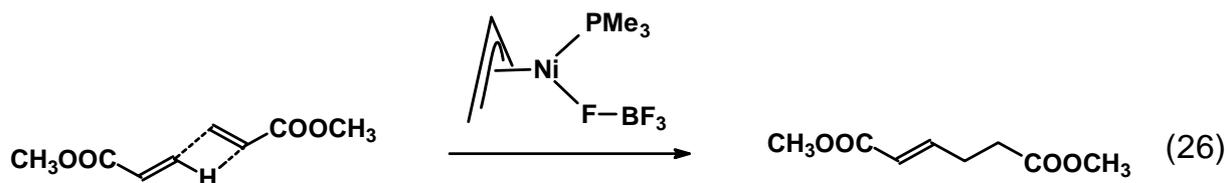
In der Folge wurden zahlreiche weitere $(\eta^3\text{-Allyl})\text{M}(\text{L})\text{Y}$ -Komplexe ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}$; $\text{Y} =$ schwach koordinierendes Anion) auf ihre katalytische Aktivität hin untersucht. Zum einen wurden an einem aus $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{P}^i\text{Pr}_3)\text{X}/\text{AgY}$ ($\text{Y} = \text{BF}_4, \text{ClO}_4, \text{CF}_3\text{SO}_3$) generierten Katalysator 1,5- und 1,6-Diene cyclisiert; für schwächer koordinierende Anionen ($\text{Y} = \text{PF}_6, \text{SbF}_6$) tritt überwiegend eine Isomerisierung der Diene ein (Gl. 24).⁶⁴



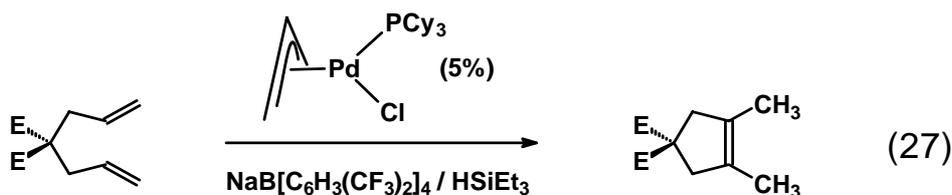
Des weiteren ließ sich eine Ni-katalysierte Hydrovinylierung von Vinylarenen, cyclischen 1,3-Dienen und Norbornen durchführen,⁶⁵ die bei Einsatz eines optisch aktiven Phosphans auch stereoselektiv verläuft (Gl. 25).^{65c}



An einem $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{PMe}_3)\text{Cl}/\text{AgBF}_4$ -Katalysator wurde Acrylsäuremethylester zu *trans*-Hex-2-endisäuredimethylester dimerisiert (Gl. 26).⁶⁶ In Analogie zu den Aluminat-Komplexen **7** wurde für die Katalyse der nicht isolierte Zwischenkomplex $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{PMe}_3)(\text{BF}_4)$ (**7b**) vorgeschlagen.

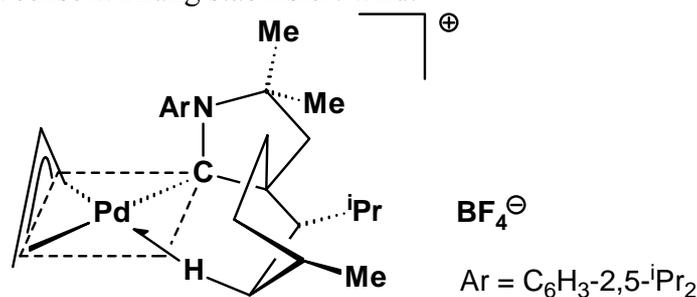


Nach Angaben japanischer Autoren katalysiert $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{PR}_3)\text{Cl}/\text{AgY}$ bzw. TiY ($\text{Y} = \text{BF}_4, \text{PF}_6, \text{SbF}_6, \text{ClO}_4$) die Kupplung von Vinylarenen mit terminalen Alkenen.⁶⁷ Nach Widenhoefer katalysiert ein durch Reaktion von $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{PCy}_3)\text{Cl}$ mit $\text{NaB}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-3,5-(CF}_3)_2\}_4$ und HSiEt_3 in CH_2Cl_2 generierter Katalysator die Cycloisomerisierung von 1,6-Dienen zu 1,2-disubstituierten Cyclopenten (Gl. 27); in einem solchen Katalysator soll Palladium eine potentiell freie Koordinationsstelle haben, die von schwach koordinierenden Liganden wie CH_2Cl_2 und HSiEt_3 oder auch von H_2O besetzt wird.⁶⁸



Brookhart et al. gelang durch Protonierung der Methylgruppe in $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{PR}_3)\text{Me}$ mit $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{B}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-3,5-(CF}_3)_2\}_4]$ die Synthese des ionischen Solvat-Komplexes $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{PCy}_3)(\text{OEt}_2)]^+[\text{B}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-3,5-(CF}_3)_2\}_4]^-$.^{69a} Der Komplex ist bezüglich der Dimerisierung von Acrylsäuremethylester und der Polymerisation von 5-Butyl- und 5-Triethoxysilylnorbornenen katalytisch aktiv.^{69b}

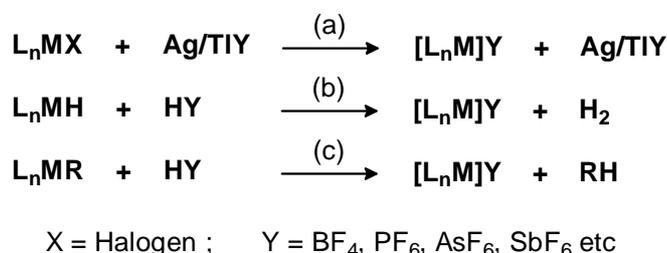
Nach Nolan reagiert $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{NHC})\text{Cl}$ mit AgY ($\text{Y} = \text{BF}_4, \text{PF}_6$) in Acetonitril/THF zu $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{NHC})(\text{NCMe})]\text{Y}$.^{44g} Führt man die Reaktion in reinem THF durch, so ließ sich das THF-Addukt $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{NHC})(\text{THF})]\text{Y}$ nicht isolieren. Kürzlich sind auch hiermit verwandte Ni-Komplexe $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})(\text{L})]\text{BARF}$ ($\text{L} = \text{MeCN}, \text{H}_2\text{O}$) berichtet worden.⁷⁰ Des weiteren wurde kürzlich ein ionischer $[(\eta^3\text{-Allyl})\text{Pd}(\text{NHC})]\text{BF}_4$ -Komplex mit einem ausgedehnten NHC-Liganden vorgestellt, in dem das Kation durch eine agostische $\text{Pd}\cdots\text{H}$ -Wechselwirkung stabilisiert wird.⁷¹



In den geschilderten Untersuchungen wurde wiederholt die Bildung ionischer $14e^-$ $[(\eta^3\text{-Allyl})\text{M}(\text{L})]$ -Komplexe diskutiert, ohne dass hierfür experimentelle Belege vorliegen. Da sich in den letzten Jahren das Wissen über nicht bzw. schwach koordinierende Anionen erheblich erweitert hat, interessierte, ob sich $(\eta^3\text{-Allyl})\text{M}(\text{L})(\text{Y})$ -Komplexe mit Y als solchem Anion nicht doch isolieren lassen. Dabei sollte exemplarisch die Synthese von $(\eta^3\text{-Allyl})\text{Pd}(\text{NHC})(\text{Y})$ -Komplexen versucht werden, da Palladium (im Vergleich zu Nickel) und NHC-Liganden (im Vergleich zu Phosphanen) stabilisierende Einflüsse erwarten ließen. Nachdem bei der Synthese der OTf-Komplexe (Kapitel VI.) kein Vorteil der Methallyl-Verbindungen im Vergleich zu den Allyl-Stammverbindungen festgestellt worden war, wurden die folgenden Untersuchungen nur für letztere durchgeführt. Der Einheitlichkeit halber wird für die Ligandenkombination $\text{C}_3\text{H}_5/\text{C}(\text{N}^t\text{Bu})\text{CH}_2$ die Indizierung „a“ und für $\text{C}_3\text{H}_5/\text{C}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2))\text{CH}_2$ die Indizierung „c“ beibehalten.

VII.2. Bekanntes über schwach koordinierende Anionen

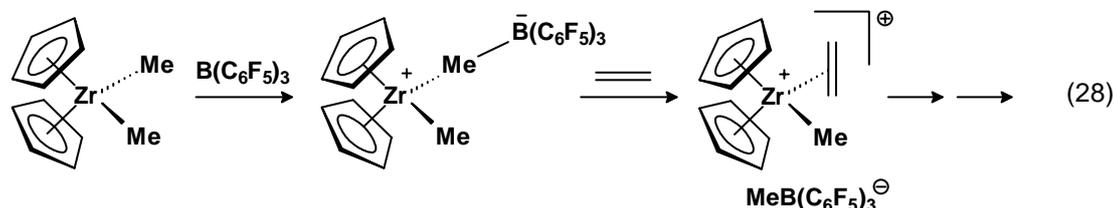
Zu Beginn der 1980er Jahre beschränkte sich die Chemie der schwach koordinierenden Anionen auf die Beispiele BPh_4 , BF_4 , PF_6 , AsF_6 , SbF_6 , SO_3F , SO_3CF_3 , ClO_4 , OTeF_5 und ReO_4 (früher „komplexe Anionen“ und „nicht koordinierende Anionen“ genannt), die heute als „klassische schwach koordinierende Anionen“ bezeichnet werden. Der einfachste präparative Zugang zu Komplexen mit solchen Anionen besteht in (a) der Metathese von Halogeniden mit entsprechenden Thallium- und Silber-Reagenzien, (b) der Reaktion eines Metallhydrids mit den (starken) Säuren der Anionen unter Entwicklung von Wasserstoff und (c) der Protonierung einer Alkyl-Gruppe unter Abspaltung von Alkan.⁷²



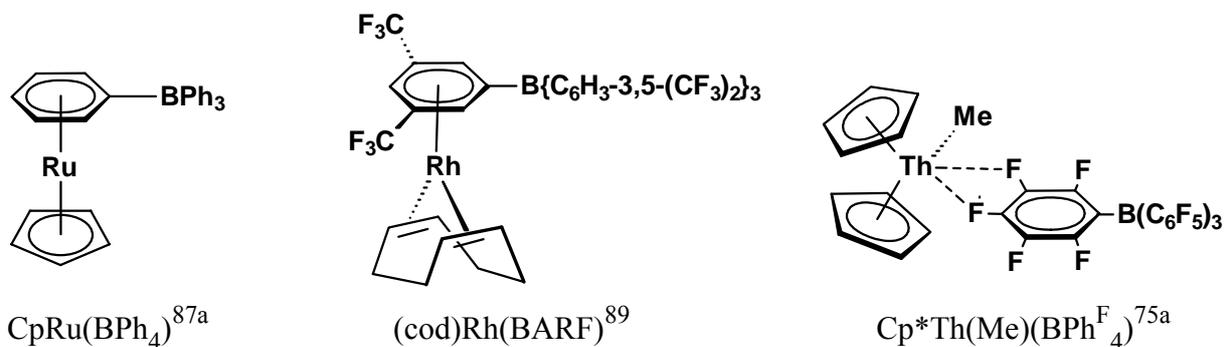
Es hatte sich allerdings gezeigt, dass Übergangsmetall-Komplexe mit diesen Anionen nicht in allen Fällen ionisch vorliegen. Während Komplexe mit mono- oder bidentatem BF_4 -Liganden wie auch mit koordiniertem SO_3F , SO_3CF_3 , ClO_4 , OTeF_5 und ReO_4 sogar relativ häufig vorkommen (die Cambridge Structural Database⁷³ enthält mehr als 100 strukturell charakterisierte, assoziierte BF_4 -Komplexe), sind Komplexe mit koordiniertem PF_6 , AsF_6 oder SbF_6 zwar seltener, werden aber auch angetroffen (derzeit jeweils ca. 13 Komplexe).⁷⁴ Zudem kann für diese Anionen eine Fluorid-Abstraktion durch das Elektrophil eintreten.^{72b}

Eine wesentliche Belebung des Interesses an schwach koordinierenden Anionen ergab sich seit den 1980er Jahren zum einen durch Beobachtungen, dass die katalytische Aktivität insbesondere von Ti- und Zr-Komplexen,⁷⁵ aber auch von Co-,^{76a} Ni-,⁷⁷ Pd-^{77,78} und Pt-Komplexen⁷⁹ bezüglich der Olefin-Polymerisation durch Anionen-Abstraktion und somit Generierung eines kationischen, koordinativ ungesättigten Katalysators erheblich gesteigert werden kann (Gl. 28). Weitere Einsatzbereiche schwach koordinierender Anionen fanden sich

in Versuchen zur Isolierung von Salzen mit Silylium-Ionen $[R_3Si]^+ Y^-$,^{80,81a} Benzenium-Ionen,^{82a} Fulleren-Kationen C_{60}^+ und HC_{60}^+ ^{82b} und der Isolierung kristalliner Super-säuren.^{81b}

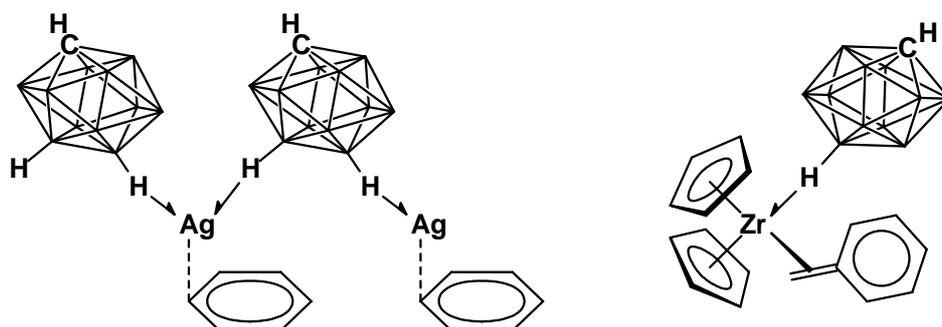


Dies führte zu einer bemerkenswerten, bis in die jüngste Zeit andauernden Weiterentwicklung der schwach koordinierenden Anionen mit dem Ziel, eine leichte Zugänglichkeit, möglichst geringe Nucleophilie und hohe kinetische wie thermodynamische Stabilität zu vereinigen. Als neuere, „nicht klassische schwach koordinierende Anionen“ sind zunächst die Boranat-Anionen $B(C_6F_5)_4^-$ (BPh_4^- ; Massey und Park)⁸³ und $B(C_6H_3-3,5-(CF_3)_2)_4^-$ (BARF; Kobayashi)⁸⁴ zu nennen; von diesen leiten sich die starken Säuren $[H(OEt_2)_2][B(C_6F_5)_4]^{85}$ und $[H(OEt_2)_2][BARF]$ sowie die entsprechenden Ag- und Tl-Reagenzien ab. $Tl[B(C_6F_5)_4]$ wurde von unserer Arbeitsgruppe kürzlich beschrieben,^{86a} inzwischen wurde auch seine Kristallstruktur bestimmt.^{86b} Aufgrund der Fluorid-Substitution sind diese Anionen vergleichsweise inert und zeigen – anders als der Grundkörper BPh_4^- ⁸⁷ – nur noch sehr geringe Komplexbildungstendenz. Dennoch sind auch hierfür Übergangsmetall-Komplexe mit einer Kation–Anion-Bindungsbeziehung bekannt geworden. Zudem sind die Synthesen von BPh_4^- und BARF-Salzen mit dem Problem behaftet, dass intermediär benötigtes LiC_6F_5 und $3,5-(CF_3)_2C_6H_3MgX$ explosiv sind.⁸⁸

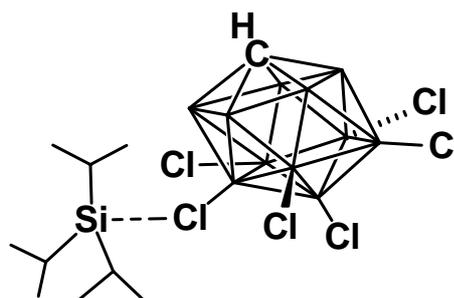


Eine weitere wichtige Gruppe schwach koordinierender Anionen leitet sich vom äußerst robusten Carboran-Anion *closo*-CB₁₁H₁₂⁻ ab.⁹⁰ Dieses läßt sich hexachlorieren und hexabromieren (CB₁₁H₆Cl₆⁻, CB₁₁H₆Br₆⁻), nach Einführung einer Methylgruppe am C-Atom undecachlorieren (MeCB₁₁Cl₁₁⁻)⁹¹ und auch permethylieren (CB₁₁Me₁₂⁻).⁹² Nachdem zunächst CB₁₁H₁₂⁻ als „das am schwächsten koordinierende Anion“ eingeschätzt worden war,⁹³ werden heute insbesondere CB₁₁H₆Cl₆⁻ und CB₁₁H₆Br₆⁻ als solche angesehen.⁹⁴

Trotz ihrer besonders geringen Nucleophilie lassen sich jedoch auch für diese Anionen mit besonders starken Elektrophilen Ionenpaar-Komplexe mit einer Kation–Anion-Bindungsbeziehung herstellen. So ist das Ag(I)-Reagenz (η¹-C₆H₆)Ag(μ-CB₁₁H₁₂)·C₆H₆ kettenförmig aufgebaut, wobei trigonal-planar koordiniertes Ag⁺ von zwei μ-CB₁₁H₁₂-Liganden über Ag···H–B-Bindungen koordiniert wird.⁹⁵ In Cp₂Zr(CH₂Ph)(CB₁₁H₁₂) ist neben einem Benzylanion das Carboran-Anion über die trans zum C-Atom ständige BH-Gruppe an die Cp₂Zr(IV)-Einheit gebunden.⁹⁶



Zum Vergleich der Nucleophilie verschiedener schwach koordinierender Anionen Y können beispielsweise ⁱPr₃SiY-Verbindungen herangezogen werden. Eine Tieffeldverschiebung der ²⁹Si-NMR-Resonanz bis zu einem erwarteten Grenzwert von δ(Si) ≈ 120 läßt sich mit einer abnehmenden Stärke der Si···Y-Bindungsbeziehung korrelieren. ⁱPr₃Si(CB₁₁H₆Cl₆), in dem eine Si···Cl–B(7)-Bindung vorliegt, stellt mit δ(Si) = 115 und einem C–Si–C-Winkel von 117.3° die bislang stärkste Annäherung an ein bislang frei nicht zugängliches Trialkylsilylium-Kation dar.⁹⁷



Demgegenüber ließ sich ein trigonal-planares *Triarylsilylium*-Kation in Form von $[(\text{mesityl})_3\text{Si}]^+\text{Y}^-$ für $\text{Y} = \text{BARF}^{98\text{a}}$ und $\text{CHB}_{11}\text{Me}_5\text{Br}_6^{98\text{b}}$ als nicht koordinierende Anionen realisieren ($\delta(\text{Si}) = 126$), wobei von letzterem die Kristallstruktur bekannt ist. Mit $\text{H}(\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11})$ gelang es erstmals eine „Supersäure“ zu kristallisieren.^{81b} Trotz der hervorragenden Eigenschaften der Carboran-Anionen dürften sie angesichts ihrer aufwendigen Synthese nur begrenzte Verwendung finden. Im Handel (Strem) sind $\text{Cs}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$ und $\text{Ag}(\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Br}_6)$ jeweils zu >800 EUR/g erhältlich.

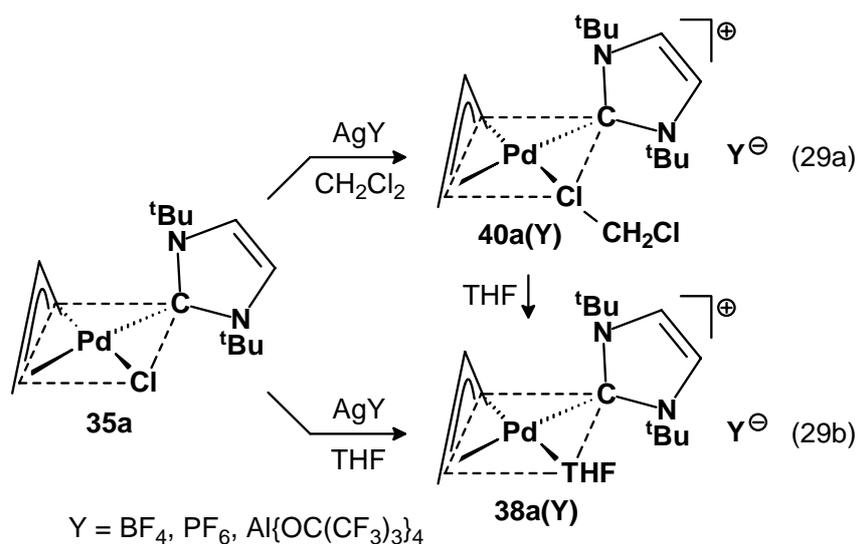
Als weitere interessante, schwach koordinierende Anionen haben sich poly- und perfluorierte Alkoxy- und Aryloxy-Metallate vor allem des Bors⁹⁹ und Aluminiums^{23,100,101} herausgestellt; von diesen zeichnet sich $\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4^-$ ^{23,100c} durch seine Symmetrie, Inertheit, seinen leichten Zugang und die sehr geringe Nucleophilie aus. Nach Krossing liefert die Umsetzung von LiAlH_4 mit $\text{HOC}(\text{CF}_3)_3$ im Überschuß $\text{LiAl}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$, das durch Sublimation gereinigt werden kann (nach unseren Erfahrungen ist es zweckmäßig, $\text{HOC}(\text{CF}_3)_3$ über P_2O_5 zu trocknen, da Spuren Wasser sonst zu einer Verunreinigung mit dem dianionischen $\text{Li}_2[\text{Al}_2\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_6(\mu\text{-O})]$ führen, das gleichfalls sublimiert). $\text{LiAl}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$ reagiert mit AgF in CH_2Cl_2 zum $\text{Ag}(\text{I})$ -Reagenz $[(\text{CH}_2\text{Cl}_2)\text{Ag}][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^{23\text{a}}$ und mit HCl oder HBr in Ether zur Brønsted-Säure $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^{102\text{a}}$. Aufgrund seiner sehr geringen Nucleophilie wurde das $\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4^-$ -Anion zur Bildung einer Reihe ungewöhnlicher Kationen-Komplexe genutzt, von denen das Kation in $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_4)_3][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^{23\text{b}}$ analog zum $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ ist. Schließlich ist zu erwähnen, dass durch eine teilweise Abbau-Reaktion von $[(\text{CH}_2\text{Cl}_2)\text{Ag}][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ mit PCl_3 als weiteres monoanionisches Reagenz $[\text{Ag}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_3][\text{Al}_2\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_6(\mu\text{-F})]^{23\text{c}}$ mit nicht weniger als 56 endständigen CF-Gruppen entsteht, so dass dessen Anion der aktuelle Kandidat für „das am schwächsten koordinierende Anion“ zu sein scheint.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass – wie schon früh erkannt wurde¹⁰³ – es kein „nicht koordinierendes Anion“ oder „nicht koordinierendes Lösemittel“ zu geben scheint, sondern dass jedes Anion (bzw. Lösemittel) bei ausreichend starker Elektrophilie des Kations bestrebt ist, sich an dieses anzulagern.

VII.3. Synthesen und Strukturen der Komplexe

Für die im folgenden beschriebenen Untersuchungen wurden die klassischen schwach koordinierenden Anionen BF_4^- und PF_6^- und von den nicht klassischen Anionen das leicht verfügbare und relativ inerte $\text{AlR}^{\text{F}}_4^-$ -Anion ($\text{R}^{\text{F}} = \text{OC}(\text{CF}_3)_3$) eingesetzt.

Setzt man eine Lösung von $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}\{\text{C}(\text{N}(\text{tBu})\text{CH})_2\}\text{Cl}$ (**35a**) mit einem Äquivalent AgBF_4 in CH_2Cl_2 oder Diethylether (20 °C) um, so fällt AgCl aus und es entsteht eine intensiv gelbe Lösung. Vermutlich ist die Farbe der CH_2Cl_2 -Lösung auf den ionischen CH_2Cl_2 -Solvat-Komplex $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}\{\text{C}(\text{N}(\text{tBu})\text{CH})_2\}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]\text{BF}_4$ (**40a(BF₄)**) zurückzuführen, der aufgrund seiner hohen Löslichkeit nicht isoliert wurde (Gl. 29a). Entfernung des Lösemittels im Vakuum führte zum solvatfreien Komplex **41a**, der unten näher beschrieben wird. Aus einer vergleichbaren etherischen Lösung ließ sich das vermutete Etherat auch nicht isolieren. Wird jedoch zu einer der genannten Lösungen THF zugesetzt oder die Reaktion direkt in THF durchgeführt, so ist die Farbe der Lösung deutlich heller und es läßt sich der THF-Solvatkomplex $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}\{\text{C}(\text{N}(\text{tBu})\text{CH})_2\}(\text{THF})]\text{BF}_4$ (**38a(BF₄)**) bei -40 °C gut kristallisieren (Gl. 29b). Die Verbindung ist bei Raumtemperatur stabil und der THF-Ligand ist im Hochvakuum nicht flüchtig.



Vom THF-Solvatkomplex $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}\{\text{C}(\text{N}(\text{tBu})\text{CH}_2)_2\}(\text{THF})]\text{BF}_4$ (**38a**(BF_4)) wurde eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt (Abbildung 10). Der Komplex ist ionisch aufgebaut mit separierten $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}\{\text{C}(\text{N}(\text{tBu})\text{CH}_2)_2\}(\text{THF})]^+$ - und BF_4^- -Ionen. Im Kation steht die Ebene des NHC-Liganden senkrecht zur Koordinationsebene des Pd-Atoms, welche durch die endständigen C-Atome der Allyl-Gruppe und die C- und O-Donoratome der NHC- und THF-Liganden verläuft; eine solche Anordnung läßt auf eine Rückbindung des in der Koordinationsebene liegenden gefüllten d_{xy} -Orbitals in das leere p_z -Orbital des Carben- sp^2 -C-Atoms schließen. Demgegenüber liegt der THF-Ligand fast coplanar zur Koordinationsebene ($\text{C1,C3,Pd1,C4,O1/O1,C15,C18} = 29^\circ$), möglicherweise aufgrund einer Überlappung des formal freien Elektronenpaars am Sauerstoff mit dem leeren Metall- p_z -Orbital. Die Bindungslängen im Kation (z. B. $\text{Pd1-C4} = 2.064 \text{ \AA}$, $\text{Pd1-O1} = 2.185 \text{ \AA}$) sind normal. Demgegenüber ist der Winkel C1-Pd1-C4 zwischen dem NHC-Liganden und dem benachbarten Allyl-C-Atom mit 94.6° kleiner und der Winkel C4-Pd1-O1 zwischen dem NHC-Liganden und dem THF-Liganden mit 99.6° größer als die entsprechenden Winkeln im BF_4 -Adduct **41a** (siehe unten), worin sich vermutlich die sterische Wechselwirkung zwischen dem NHC- und dem THF-Liganden ausdrückt.

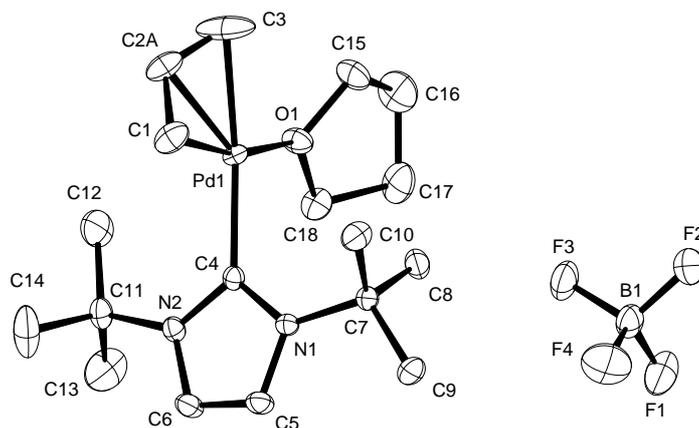


Abbildung 10. Molekülstruktur von **38a**(BF_4) im Kristall. Bindungslängen (\AA), -winkel ($^\circ$) und Torsionswinkel ($^\circ$): $\text{Pd1-C1} = 2.079(2)$, $\text{Pd1-C2A} = 2.132(3)$, $\text{Pd1-C3} = 2.194(3)$, $\text{C1-C2A} = 1.439(4)$, $\text{C2A-C3} = 1.286(5)$, $\text{Pd1-C4} = 2.064(2)$, $\text{Pd1-O1} = 2.185(1)$; $\text{C1-Pd1-C3} = 68.1(1)$, $\text{C1-Pd1-C4} = 94.62(8)$, $\text{C3-Pd1-O1} = 97.91(9)$, $\text{C4-Pd1-O1} = 99.57(6)$; $\text{C1,C3,Pd1,C4,O1/C4,N1,N2} = 91(1)$, $\text{C1,C3,Pd1,C4,O1/O1,C15,C18} = 29(1)$.

Erste Versuche mit handelsüblichem AgPF_6 , für die Kationen **40a** und **38a** auch die PF_6 -Salze herzustellen, gelangen nicht, da das AgPF_6 offenbar etwas Wasser enthielt. Hierdurch wurde sowohl eine Protonierung der $\text{C}(\text{N}(\text{tBu})\text{CH})_2$ -Gruppe unter der Bildung des Imidazolium-Salzes als auch eine (vermutlich Ag^+ -katalysierte) partielle Hydrolyse des PF_6^- zu Difluorophosphat PO_2F_2^- herbeigeführt.^{55a-f} Aus diesem Grunde habe ich das im Handel bezogene AgPF_6 mehrfach aus Ether umkristallisiert und es auch durch Zugabe von Benzol in $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]\text{PF}_6$ überführt.

Die Reaktion von $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}\{\text{C}(\text{N}(\text{tBu})\text{CH})_2\}\text{Cl}$ (**35a**) mit $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]\text{PF}_6$ in CH_2Cl_2 ergab eine intensiv gelbe Lösung des CH_2Cl_2 -Solvatkomplexes $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}\{\text{C}(\text{N}(\text{tBu})\text{CH})_2\}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]\text{PF}_6$ (**40a(PF₆)**). Zwar ließ sich der Solvatkomplex (ähnlich wie **40a(BF₄)**) nicht kristallisieren, jedoch wurde durch die Verdampfung des Lösemittels im Vakuum ($-35\text{ }^\circ\text{C}$) **40a(PF₆)** als Rohprodukt erhalten (Gl. 29a). Das in **40a(PF₆)** enthaltene CH_2Cl_2 ist bei Raumtemperatur im Vakuum teilweise flüchtig, wobei der unten beschriebene Komplex **42a** resultiert. Ein durch Zugabe von Ether gebildetes Etherat besitzt ähnliche Eigenschaften wie **41a(PF₆)** und wurde deshalb nicht weiter untersucht. Demgegenüber führte die Durchführung der Reaktion in THF zu einem cremfarbenen THF-Solvatkomplex $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}\{\text{C}(\text{N}(\text{tBu})\text{CH})_2\}(\text{THF})]\text{PF}_6$ (**38a(PF₆)**) (Gl. 29b), der – wie **38a(BF₄)** – bei Raumtemperatur im Vakuum stabil ist.

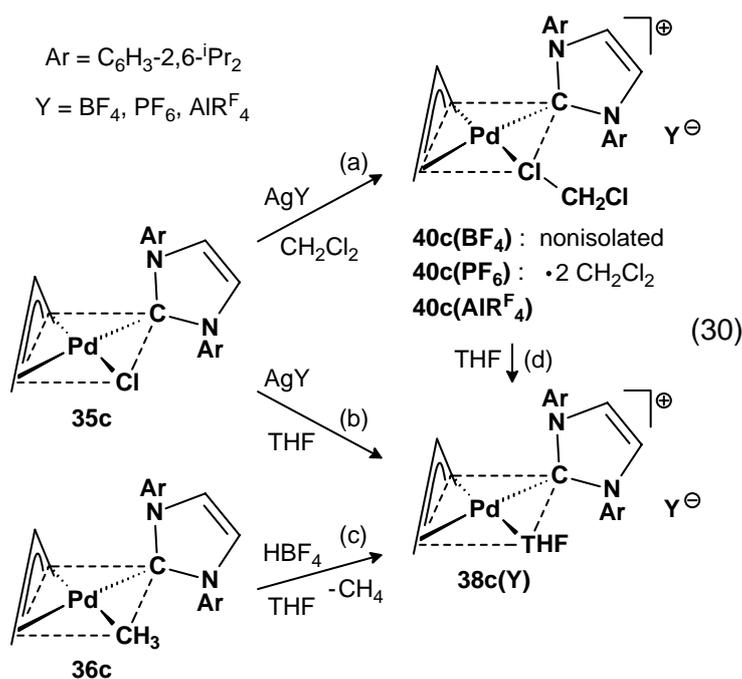
Auf analoge Weise wurde $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}\{\text{C}(\text{N}(\text{tBu})\text{CH})_2\}\text{Cl}$ (**35a**) mit einem Äquivalent $[\text{Ag}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)][\text{AIR}^{\text{F}}_4]$ in CH_2Cl_2 umgesetzt (Gl. 29a). Aus der gelben Lösung ließ sich der CH_2Cl_2 -Solvatkomplex $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}\{\text{C}(\text{N}(\text{tBu})\text{CH})_2\}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]\text{AIR}^{\text{F}}_4$ (**40a(AIR^F₄)**) isolieren, und nach Zugabe von THF fiel der THF-Solvatkomplex $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}\{\text{C}(\text{N}(\text{tBu})\text{CH})_2\}(\text{THF})]\text{AIR}^{\text{F}}_4$ (**38a(AIR^F₄)**) an (Gl. 29b).

Auf ähnliche Weise ist $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}\{\text{C}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2)\text{CH})_2\}\text{Cl}$ (**35c**) mit AgBF_4 in THF unter Bildung des cremfarbenen, kristallinen THF-Solvatkomplexes $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}\{\text{C}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2)\text{CH})_2\}(\text{THF})]\text{BF}_4$ (**38c(BF₄)**) umgesetzt worden (Gl. 30b). Ein weiterer Zugang zu diesem Komplex liegt in der Protolyse des PdMe-Komplexes **36c** mit HBF_4 in

THF (Gl. 39c). Der isolierte Komplex **38c(BF₄)** ist mindestens mehrere Stunden bei Raumtemperatur im Vakuum stabil. Demgegenüber wurde das in Lösung hergestellte CH₂Cl₂-Solvat $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}\{\text{C}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2)\text{CH})_2\}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]\text{BF}_4$ (**40c(BF₄)**) (Gl. 30a) nicht isoliert, da es (wie auch das entsprechende Etherat) im Vakuum sehr leicht in den lösemittelfreien BF₄-Komplex **41c** übergeht (siehe unten).

Im Unterschied zu $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}\{\text{C}(\text{N}(\text{tBu})\text{CH})_2\}\text{Cl}$ (**35a**) reagiert $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}\{\text{C}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2)\text{CH})_2\}\text{Cl}$ (**35c**) mit handelsüblichem AgPF₆ in CH₂Cl₂ glatt zum hellgelben, kristallinen CH₂Cl₂-Solvatkomplex $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}\{\text{C}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2)\text{CH})_2\}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]\text{PF}_6 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**40c(PF₆)**) (Gl. 30a). Der Komplex ist in der Kälte stabil (-30 °C), verliert jedoch bei Raumtemperatur im Vakuum einen Großteil des CH₂Cl₂ unter Bildung von **42c**, wie nachfolgend näher beschrieben wird. Die Reaktion von **35c** mit AgPF₆ in THF ergibt das cremfarbene, kristalline und stabile THF-Solvat $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}\{\text{C}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2)\text{CH})_2\}(\text{THF})]\text{PF}_6$ (**38c(PF₆)**) (Gl. 30b).

Die analoge Reaktion von **35c** mit $[\text{Ag}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)][\text{AIR}^{\text{F}}_4]$ in CH₂Cl₂ führt zur Bildung von kristallinem $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}\{\text{C}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2)\text{CH})_2\}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]\text{AIR}^{\text{F}}_4$ (**40c(AIR^F₄)**) (Gl. 30a), und die ansonsten gleiche Reaktion in Gegenwart von THF liefert das gleichfalls isolierte $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}\{\text{C}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2)\text{CH})_2\}(\text{THF})]\text{AIR}^{\text{F}}_4$ (**38c(AIR^F₄)**) (Gl. 30b).



Die vier Verbindungen **40a(Y)** und **40c(Y)** ($Y = \text{PF}_6, \text{AlR}_4^{\text{F}}$) stellen offenbar die ersten isolierten Palladium-Komplexe dar, in denen CH_2Cl_2 am Pd-Atom gebunden ist.¹⁰⁴ Derzeit sind in der Cambridge Structural Database insgesamt 18 Übergangsmetall- CH_2Cl_2 -Komplexe aufgeführt, neben der Molekülstruktur von $[\text{trans-}(\text{}^i\text{Pr}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]\text{BARF}$ ¹⁰⁵ zumeist Komplexe von Ag (9), Rh (3), Ru (2), und Re (2). Deshalb wurde für $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}\{\text{C}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2)\text{CH})_2\}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]\text{PF}_6 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**40c(PF₆)**) eine Röntgen-Strukturanalyse durchgeführt (Abbildung 11).

Der Komplex **40c(PF₆)** besteht aus einem getrennten $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}\{\text{C}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2)\text{CH})_2\}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]$ -Kation und PF_6 -Anion mit zwei zusätzlichen CH_2Cl_2 -Molekülen. Die Koordinationsgeometrie des Palladiums ist quadratisch-planar, wobei die terminalen Methylen-Gruppen des π -Allyl-Liganden, der NHC-Ligand und ein Cl-Atom des CH_2Cl_2 -Liganden die Koordinationsstellen besetzen. Von besonderem Interesse ist in **40c(PF₆)** die Koordinationsbindung des CH_2Cl_2 -Liganden zu Pd, die mit $\text{Pd1-Cl1} = 2.429(1) \text{ \AA}$ etwas länger ist als die Pd-Cl-Bindung in $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}\{\text{C}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2)\text{CH})_2\}\text{Cl}$ (**35c**) (2.370 \AA).^{44h} Dies hat zur Folge, dass für den π -Allyl-Liganden die Pd1-Cl-Bindung *trans* zum CH_2Cl_2 -Liganden mit $2.082(3) \text{ \AA}$ kürzer ist und die Pd1-C3-Bindung *trans* zum NHC-Liganden mit $2.213(4) \text{ \AA}$ länger ist als die entsprechenden Bindungen in **35c** (2.110 und 2.201 \AA). Vereinbar mit einer gewissen π -Elektronenlokalisierung im Allyl-Liganden sind die Bindungslängen $\text{C1-C2A} = 1.342(6) \text{ \AA}$ und $\text{C2A-C3} = 1.401(6) \text{ \AA}$ deutlich unterschiedlich, ähnlich wie für **35c** (1.375 und 1.414 \AA). Für den NHC-Liganden liegt die Pd-C-Länge von $2.050(3) \text{ \AA}$ im erwarteten Bereich (**35c**: 2.040 \AA).

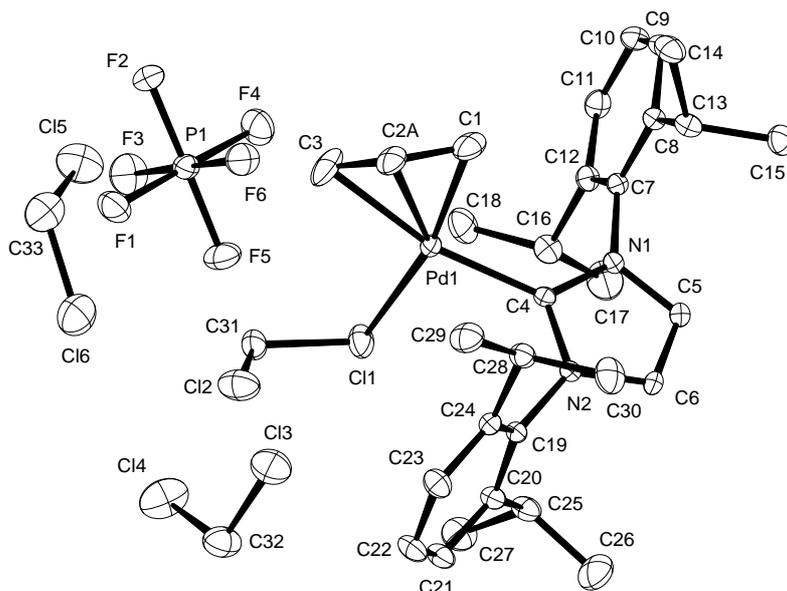
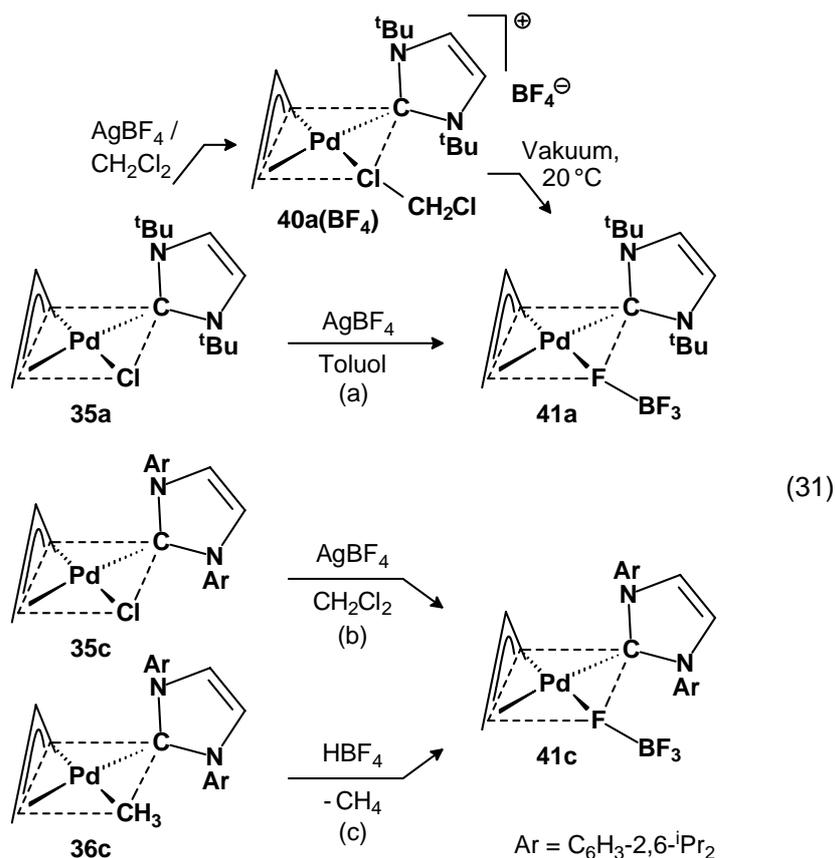


Abbildung 11. Molekülstruktur von **40c(PF₆)** im Kristall. Bindungslängen (Å) und -winkel (°) und Interplanarwinkel (°): Pd1–C1 = 2.082(3), Pd1–C2A = 2.154(4), Pd1–C3 = 2.213(4), C1–C2A = 1.342(6), C2A–C3 = 1.401(6), Pd1–C4 = 2.050(3), Pd1–C11 = 2.429(1), C31–C11 = 1.787(3), C31–C12 = 1.753(4); C1–Pd1–C3 = 68.09(15), C1–Pd1–C4 = 96.23(13), C3–Pd1–C11 = 100.4(1), C4–Pd1–C11 = 95.3(1); C1,C3,Pd1,C4,C11/C4,N1,N2 = 117(1).

Für die Synthese lösungsmittelfreier (η^3 -C₃H₅)Pd(NHC)(BF₄)-Verbindungen wurden die Chloride (η^3 -C₃H₅)Pd(NHC)Cl (**35a,c**) zunächst mit AgBF₄ in CH₂Cl₂ umgesetzt. Ausgehend von **35a** verliert das in Lösung vorliegende CH₂Cl₂-Addukt [(η^3 -C₃H₅)Pd{C(N(^tBu)CH)₂}(CH₂Cl₂)]BF₄ (**40a(BF₄)**) beim Versuch seiner Isolierung durch Einengen der Lösung leicht den CH₂Cl₂-Liganden im Vakuum (25 °C) unter der Bildung des BF₄-Addukts (η^3 -C₃H₅)Pd{C(N(^tBu)CH)₂}(BF₄) (**41a**) als Pulver. Umkristallisation des Produkts aus Toluol ergibt gelbe, für eine Röntgen-Strukturanalyse geeignete Kristalle. Die Synthese kann auch direkt in Toluol mit Bildung des kristallinen Komplexes **41a** durchgeführt werden (Gl. 31a), während eine Synthese durch Protolyse der PdMe-Verbindung **36a** mit HBF₄ aufgrund der zugleich erfolgenden Protonierung des C(N(^tBu)CH)₂-Liganden nicht möglich ist.



Auch von $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}\{\text{C}(\text{N}(\text{tBu})\text{CH})_2\}(\text{BF}_4)$ (**41a**) wurde die Molekülstruktur bestimmt (Abbildung 12). Der Komplex ist mit $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}\{\text{C}(\text{N}(\text{tBu})\text{CH})_2\}\text{Cl}$ (**35a**)^{44h} verwandt, das denselben NHC-Liganden besitzt, und mit dem in der Einleitung beschriebenen Ni–Cl–AlMeCl₂-Komplex **7a**. Obwohl die CSD mehr als 100 Übergangsmetall–BF₄-Komplexe ausweist, befindet sich hierunter nur ein einziger Pd–BF₄-Komplex, und dieser zeigt eine nicht-planare Koordinationsgeometrie (Pd–F = 2.355(5) Å, $\mu\text{-F-B}$ = 1.419(9) Å).¹⁰⁶

Das Pd-Zentrum in **41a** ist quadratisch-planar von den terminalen Allyl-Kohlenstoff-Atomen C1 und C3, dem Carben-C-Atom C4 und dem F1-Atom des monodentanten BF₄-Liganden umgeben. Die Pd1–F1-Bindung ist mit 2.241(2) Å zwar wesentlich länger als terminale Pd–F-Bindungen (2.02–2.09 Å),¹⁰⁷ andererseits aber deutlich kürzer als in anderen Pd–BF₄-Komplexen, während die B1–F1-Bindung (1.432(3) Å) relativ lang ist (durchschnittliche Länge der anderen drei B–F-Bindungen: 1.363 Å). Diese Befunde deuten auf eine relativ starke Koordination des BF₄-Liganden an das Pd-Atom hin. Im übrigen zeigt die $(\eta^3\text{-$

C_3H_5)Pd-Gruppe eine erwartungsgemäß kurze Pd1–C1-Bindung (trans zum BF_4 -Liganden) von 2.082(3) Å und eine lange Pd1–C3-Bindung (trans zum NHC-Liganden) von 2.185(3) Å. Die Ebene des NHC-Liganden steht annähernd senkrecht (89°) zur Koordinationsebene.

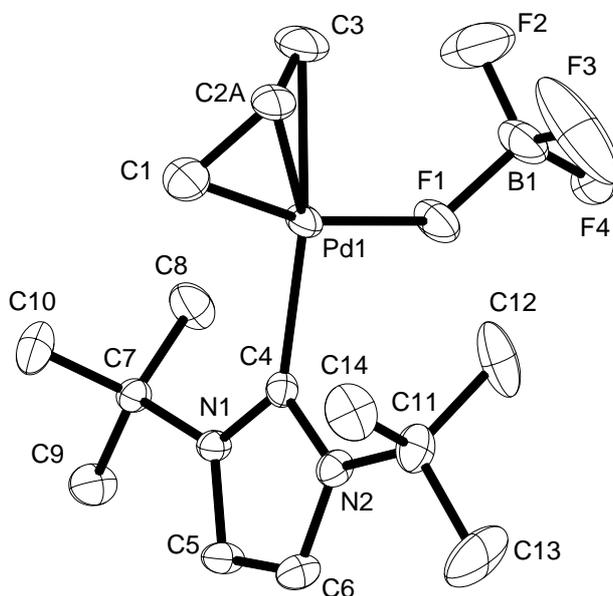
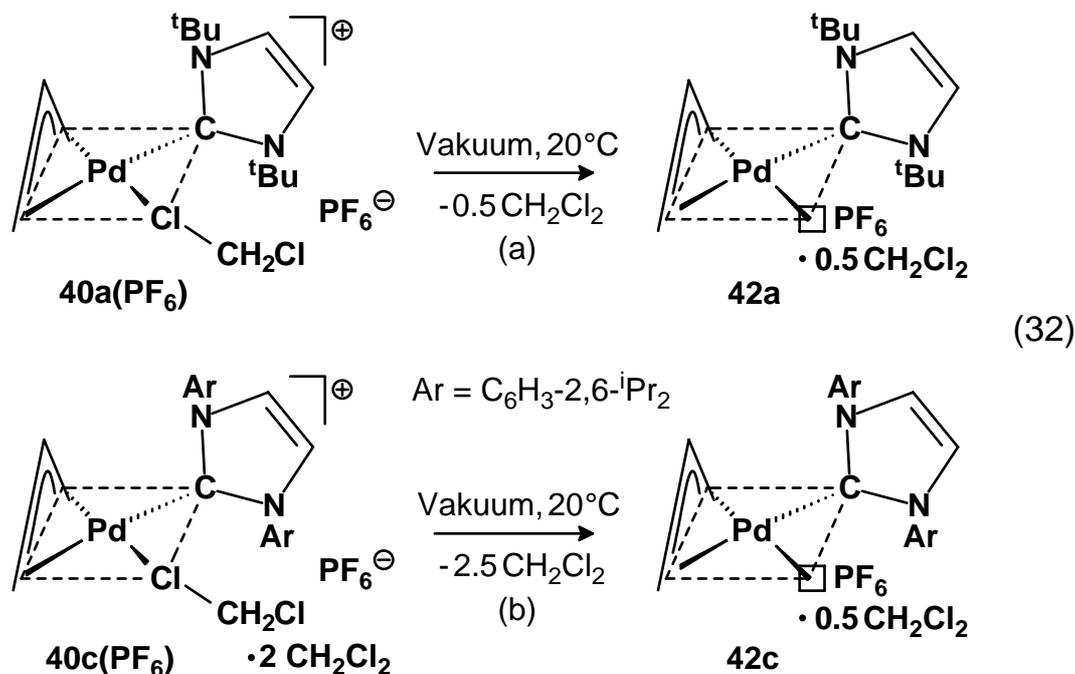


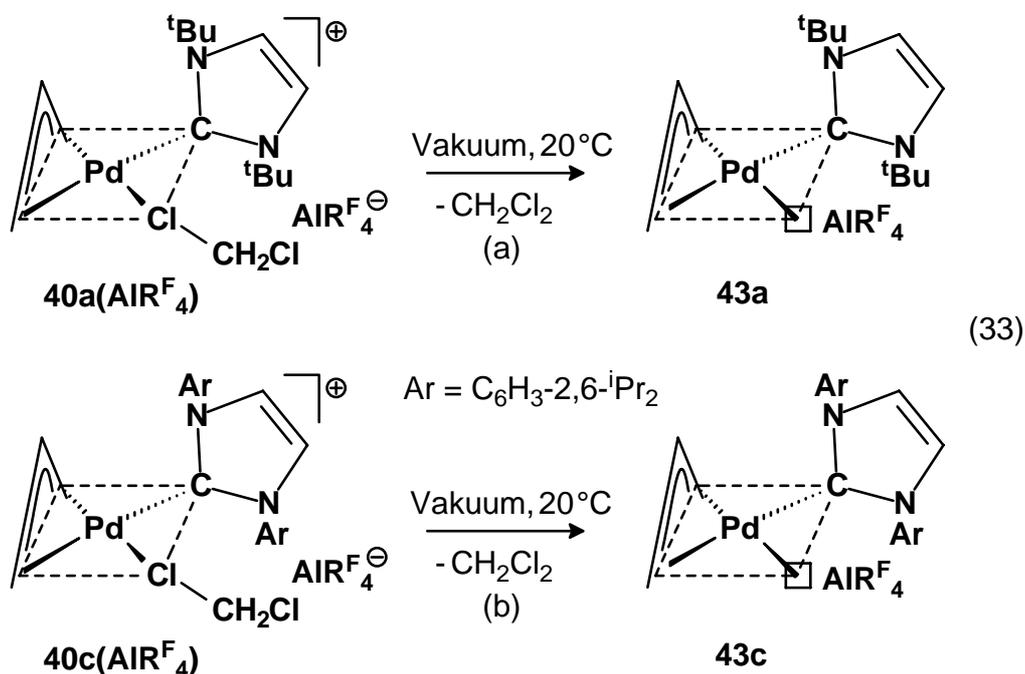
Abbildung 12. Molekülstruktur von **41a** im Kristall. Bindungslängen (Å), -winkel ($^\circ$) und Interplanarwinkel ($^\circ$): Pd1–C1 = 2.082(3), Pd1–C2A = 2.125(5), Pd1–C3 = 2.185(3), C1–C2A = 1.408(6), C2A–C3 = 1.369(6), Pd1–C4 = 2.067(2), Pd1–F1 = 2.241(2), B1–F1 = 1.432(3); C1–Pd1–C3 = 68.1(1), C1–Pd1–C4 = 101.0(1), C3–Pd1–F1 = 98.0(1), C4–Pd1–F1 = 92.87(7), Pd1–F1–B1 = 128.0(2); C1,C3,Pd1,C4,F1/C4,N1,N2 = 89(1).

Setzt man $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}\{\text{C}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2)\text{CH}_2)\}_2\text{Cl}$ (**35c**) mit AgBF_4 in CH_2Cl_2 um, so kristallisiert nach der Abtrennung des AgCl und Zugabe von Pentan der lösemittelfreie gelbe Komplex $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}\{\text{C}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2)\text{CH}_2)\}_2(\text{BF}_4)$ (**41c**) direkt aus (Gl. 31b). Zudem kann **41c** durch die Protolyse der PdMe-Verbindung **36c** mit 1 Äquivalent HBF_4 in Diethylether/ CH_2Cl_2 hergestellt werden (Gl. 31c). Es ist anzunehmen, dass in Lösung der CH_2Cl_2 -Solvatkomplex **40c**(BF_4) (oder ein entsprechendes Etherat) vorliegt. Der kationische Rumpfkomples $[(\pi\text{-Allyl})\text{Pd}(\text{NHC})]^+$ zeigt jedoch offenbar eine so große Elektrophilie, dass bei der Abscheidung aus der Lösung das Kation mit dem schwach nucleophilen BF_4 -Anion unter Bildung des neutralen, lösemittelfreien Komplexes **41c** assoziiert.

Analog zur Synthese der BF_4 -Addukte **41a,c** habe ich versucht, lösemittelfreie $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{NHC})\text{Y}$ -Komplexe auch mit den schwächeren Nucleophilen $\text{Y} = \text{PF}_6$ und AlR^{F}_4 herzustellen. Werden der intensiv gelbe, pulverförmige CH_2Cl_2 -Solvatkomplex $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}\{\text{C}(\text{N}(\text{tBu})\text{CH})_2\}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]\text{PF}_6$ (**40a**(PF_6)) und das heller gelbe, gut kristallisierte $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}\{\text{C}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2)\text{CH})_2\}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]\text{PF}_6 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**40c**(PF_6)) bei Raumtemperatur für eine Stunde im Vakuum gehalten, so verlieren die Komplexe weitgehend das in ihnen enthaltene CH_2Cl_2 mit Bildung der neuen Produkte $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}\{\text{C}(\text{N}(\text{tBu})\text{CH})_2\}(\text{PF}_6) \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**42a**) und $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}\{\text{C}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2)\text{CH})_2\}(\text{PF}_6) \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**42c**) (Gl. 32). Laut NMR-Spektren und Elementaranalysen behalten die Produkte beharrlich ca. $\frac{1}{2}$ Molekül CH_2Cl_2 . **42a** ist mikrokristallin und für eine Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse ungeeignet. Die gut ausgebildeten Kristalle **40c**(PF_6) zeigen während des Trocknens keine sichtbare Änderung, so dass CH_2Cl_2 ohne Zerstörung des Kristallgitters herausdiffundiert sein muss; beim Versuch einer Strukturanalyse von **42c** ergaben sich jedoch nur unzureichende Reflexe. Es konnte somit nicht geklärt werden, ob die Struktur von **42a,c** zweikernig ist mit einem $\mu\text{-CH}_2\text{Cl}_2$ -Liganden¹⁰⁸ oder ob das PF_6 -Anion über eine Fluorid-Brücke an Pd koordiniert ist (ähnlich wie das BF_4 -Anion in **41a,c**) mit $\frac{1}{2}$ CH_2Cl_2 zum Ausfüllen des Gitters.



Beläßt man die kristallinen CH_2Cl_2 -Solvate in Form ihrer AIR^{F}_4 -Salze $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{-Pd}\{\text{C}(\text{N}(\text{tBu})\text{CH})_2\}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]\text{AIR}^{\text{F}}_4$ (**40a**(AIR^{F}_4)) und $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}\{\text{C}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2)\text{CH})_2\}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]\text{AIR}^{\text{F}}_4$ (**40c**(AIR^{F}_4)) bei Raumtemperatur für 2 Stunden im Vakuum, so wird das gebundene CH_2Cl_2 vollständig entfernt und es verbleiben die neutralen Verbindungen $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}\{\text{C}(\text{N}(\text{tBu})\text{CH})_2\}(\text{AIR}^{\text{F}}_4)$ (**43a**; gelb) und $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}\{\text{C}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2)\text{CH})_2\}(\text{AIR}^{\text{F}}_4)$ (**43c**; hell gelb) (Gl. 33). Da diese Komplexe pulverförmig anfallen, war es leider auch hier nicht möglich, eine Einkristall-Strukturanalyse durchzuführen. Somit bleibt offen, ob die Komplexe ionisch sind mit einem intern stabilisierten oder T-förmigen $14e\text{-}[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{NHC})]^+$ -Kation oder ob während des Trocknens die stark elektrophilen Kationen mit dem ansonsten nicht koordinierenden $\text{AIR}^{\text{F}}_4^{-23b}$ über eine schwache $\text{Pd}\text{-}\mu\text{-F}\text{-C}$ -Wechselwirkung doch assoziieren. Die Tatsache, dass der CH_2Cl_2 -Ligand in **40a,c**(**Y**) für $\text{AIR}^{\text{F}}_4^-$ als Gegenion leichter flüchtig ist als für PF_6^- , könnte von der Größe des Anions oder dem jeweiligen Kristallgitter abhängen.



Die Komplexe **42a,c** und **43a,c** lösen sich nicht in Toluol. Erneutes Lösen von **42a,c** und **43a,c** in CH_2Cl_2 führt zur Rückgewinnung der CH_2Cl_2 -Solvatkomplexe **40a,c**(**Y**) ($\text{Y} = \text{PF}_6, \text{AIR}^{\text{F}}_4$).

Die ESIpos-Massenspektren (CH_2Cl_2) der verschiedenen ionischen Solvatkomplexe $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{NHC})(\text{S})]\text{Y}$ ($\text{S} = \text{THF}, \text{CH}_2\text{Cl}_2$) (**38**, **40**) und der neutralen solvatfreien Komplexe $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{NHC})\text{Y}$ (**41–43**) ($\text{Y} = \text{BF}_4, \text{PF}_6, \text{AlR}_4^{\text{F}}$) weisen für die isolierten Komplexe **38a(Y)** ($\text{Y} = \text{BF}_4, \text{PF}_6, \text{AlR}_4^{\text{F}}$), **40a(AlR₄^F)**, **41a**, **42a** und **43a** einheitlich $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}\{\text{C}(\text{N}(\text{tBu})\text{CH}_2)_2\}]^+$ ($m/e = 327$) und für das gleichfalls isolierte **38c(Y)** ($\text{Y} = \text{BF}_4, \text{PF}_6, \text{AlR}_4^{\text{F}}$), **40c(Y)** ($\text{Y} = \text{PF}_6, \text{AlR}_4^{\text{F}}$), **41c**, **42c** und **43c** einheitlich $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}\{\text{C}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Pr}_2)\text{CH}_2)_2\}]^+$ ($m/e = 535$) als größte nachweisbare Ionen aus, deren Bildung durch Abspaltung des jeweiligen Anions und (sofern vorhanden) des Solvat-Liganden erfolgt.

Dementsprechend zeigen die ESIneg-Massenspektren das Signal des BF_4^- -Anions (zwei Signale aufgrund der ^{10}B - und ^{11}B -Isotopomere), des PF_6^- oder $\text{AlR}_4^{\text{F}-}$ -Anions. Die ESI-Massenspektren korrelieren mit der vorgeschlagenen Zusammensetzung der Komplexe; mit ihnen lassen sich ionische und neutrale Verbindungen jedoch nicht unterscheiden. Alle Komplexe zersetzen sich bei der Aufnahme von EI-Massenspektren.

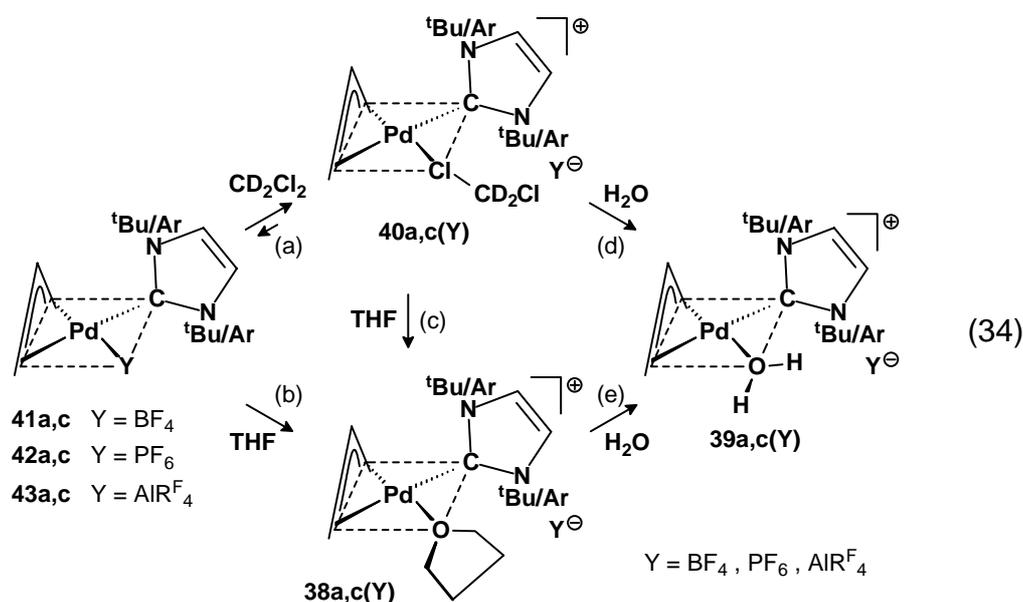
VII.4. NMR-Spektren

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Komplexe **38a,c(Y)–43a,c** ($\text{Y} = \text{BF}_4, \text{PF}_6, \text{AlR}_4^{\text{F}}$) wurden sowohl in CD_2Cl_2 als auch in $\text{THF-}d_8$ aufgenommen. Information über die Struktur der Komplexe in Lösung läßt sich am besten den Tieftemperaturspektren ($-80\text{ }^\circ\text{C}$) entnehmen. Die chemischen Verschiebungen der Komplexe sind zusammen mit denjenigen der bereits beschriebenen Triflat-Komplexe **37a,c** und **38a,c(Y)** ($\text{Y} = \text{OTf}$) in den Tabellen 6 und 7 aufgeführt.

Die $\text{C}(\text{N}(\text{tBu})\text{CH}_2)_2$ -haltigen Komplexe **38a(Y)**, **40a(Y)**, **41a**, **42a**, **43a** sind sehr feuchtigkeitsempfindlich, wie dies schon bei den entsprechenden Triflat-Komplexen **37a** und **38a(OTf)** festgestellt worden war. Hierdurch entstehen kleine und variierende Mengen von Hydrat-Komplexen **39a(Y)**, die in den NMR-Spektren nachgewiesen werden.

Die NMR-Spektren der isolierten ionischen THF-Solvatkomplexe **38a,c(Y)** ($\text{Y} = \text{BF}_4, \text{PF}_6, \text{AlR}_4^{\text{F}}$) sind bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ in CD_2Cl_2 voll aufgelöst, weniger so in $\text{THF-}d_8$. In CD_2Cl_2 bleibt der THF-Ligand am Pd-Atom gebunden (^{13}C -NMR-Signale des THF-Liganden in

38a(Y): $\delta(\text{C})$ 75.5 und 25.9; freies THF: $\delta(\text{C})$ 68.2 und 26.4), während in THF- d_8 ein THF/THF- d_8 -Austausch stattfindet. Die Spektren von **38a,c(Y)** beobachtet man auch, wenn die zunächst isolierten CH_2Cl_2 -Solvatkomplexe **40a,c(Y)** ($\text{Y} = \text{PF}_6, \text{AIR}^{\text{F}_4}$) oder die solvatfreien Komplexe **41a,c–43a,c** in THF- d_8 gelöst werden, da das Pd-Atom durch THF- d_8 solvatisiert wird (Gl. 34b,c). Sieht man von kleinen Mengen der Hydratkomplexe **39a(Y)** als Nebenkomponente ab, ist in den Lösungen allein **38a,c(Y)** vorhanden (siehe Korrelation in Tabelle 10).



Die ^1H - und ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen von **38a(Y)** ($\text{Y} = \text{BF}_4, \text{PF}_6$) und **38c(Y)** ($\text{Y} = \text{BF}_4, \text{PF}_6, \text{AIR}^{\text{F}_4}$) in CD_2Cl_2 und von **38a,c(Y)** ($\text{Y} = \text{OTf}, \text{BF}_4, \text{PF}_6, \text{AIR}^{\text{F}_4}$) in THF- d_8 (Tabellen 6 und 7) zeigen nur eine geringe Abhängigkeit von den verschiedenen Gegenionen. Diese hauptsächlich für die Signale der Allyl-Protonen H1s/a und H3s/a festgestellten kleinen Abweichungen werden auf die verschiedenen Ionenpaare zurückgeführt, wie sie für Lösemittel mit kleiner Dielektrizitätskonstante zu erwarten sind. Demgegenüber beobachtet man eine deutliche Tieffeldverschiebung aller Protonen-Resonanzen der Allyl- und NHC-Gruppen, wenn CD_2Cl_2 als Lösungsmittel gegen THF- d_8 ausgetauscht wird. Wie bereits für die nicht isolierten THF-Solvate **38a,c(OTf)** mit Triflat als Gegenion beschrieben wurde, belegen die Spektren von **38a,c(Y)** in beiden Lösemitteln C_1 -Symmetrie der Kom-

plexe bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, wobei in **38a(Y)** der großvolumige $\text{C}(\text{N}(\text{tBu})\text{CH})_2$ -Ligand keine Rotation um die Pd–NHC Bindung zeigt und in **38c(Y)** der $\text{C}(\text{N}(\text{Ar})\text{CH})_2$ -Ligand zwar um die Pd–NHC-Bindung rotiert, dabei aber starre $N\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2$ -Substituenten aufweist. Bei Raumtemperatur sind in den THF- d_8 -Spektren von **38a,c(Y)** die Resonanzen der Allyl-Protonen nach wie vor mit einer C_1 -symmetrischen Struktur vereinbar, während die NHC-Signale auf Rotationen um die Pd=C- und N–C_{aryl}-Bindungen hinweisen; demgegenüber sind in den CD_2Cl_2 -Spektren die Signale der Allyl-Gruppe breit und kaum noch lokalisierbar.

Die NMR Spektren der ionischen (und zuvor isolierten) CH_2Cl_2 -Solvate **40a,c(Y)** ($Y = \text{PF}_6, \text{AlR}_4^{\text{F}}$) können nur in CD_2Cl_2 aufgenommen werden, und hier wird der ursprüngliche CH_2Cl_2 -Ligand gegen CD_2Cl_2 ausgetauscht. Darüber hinaus erhält man für die neutralen Komplexe **42a,c** und **43a,c** in CD_2Cl_2 die gleichen Spektren wie für die isolierten ionischen **40a,c(Y)** ($Y = \text{PF}_6, \text{AlR}_4^{\text{F}}$), was darauf hinweist, dass **42a,c** und **43a,c** in CD_2Cl_2 mit Bildung von **41a,c(Y)** resolvatisiert werden. Ähnliche Spektren werden für **41a,c** in CD_2Cl_2 erhalten, so dass hier eine gleichfalls vollständige oder zumindest teilweise Solvatisierung mit Bildung des nicht isolierten **40a,c(BF₄)** anzunehmen ist (Gl. 34a, Tabelle 10). Während für die Komplexe **40a(Y)** in CD_2Cl_2 die Unterschiede in den Spektren in Abhängigkeit der verschiedenen Anionen $Y = \text{BF}_4, \text{PF}_6, \text{AlR}_4^{\text{F}}$ gering sind, sind sie für **40c(Y)** ausgeprägter, insbesondere bezüglich der ^1H -NMR-Allyl-Daten von **40c(BF₄)**. Auch hier scheinen die Unterschiede in den Spektren in den verschiedenen Ionenpaar-Bildungen zu liegen, und es erscheint wahrscheinlich, dass das BF_4 -Addukt **41c** in CH_2Cl_2 -Lösung im Gleichgewicht mit seinem CH_2Cl_2 -Solvatkomplex **40c(BF₄)** vorliegt.

Ein Charakteristikum der $\text{C}(\text{N}(\text{tBu})\text{CH})_2$ -Komplexe als CH_2Cl_2 -Solvate **40a(Y)** mit einer ebensolchen C_1 -symmetrischen Struktur wie die der THF-Solvate **38a(Y)** bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (alle Protonen und Kohlenstoffe der Allyl-Gruppe inäquivalent) liegt darin, dass die ansonsten aufgespaltenen Signale des $\text{C}(\text{N}(\text{tBu})\text{CH})_2$ -Liganden koalesziert sind, vereinbar mit einer Rotation des Liganden bei tiefer Temperatur. Dieser Befund ist bemerkenswert, da in allen anderen Komplexen, einschließlich dem THF-Solvatkomplex **38a(Y)**, der $\text{C}(\text{N}(\text{tBu})\text{CH})_2$ -Ligand bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ starr ist, und dies ist für die neutralen Chloride **35a,b** und die PdMe

Komplexe **36a,b** auch bei Raumtemperatur der Fall. Die in **40a(Y)** sehr niedrige Rotationsbarriere der $C(N(tBu)CH)_2$ -Gruppe wird einer schwachen Koordination und einem folglich geringen sterischen Einfluss des vicinalen κ^1 -Cl-CH₂Cl-Liganden zugeschrieben, so dass dieser sich verhält, *als wenn* dessen Koordinationsstelle am Pd-Atom frei wäre.

Die allgemeinen Struktureigenschaften der $C(N(Ar)CH)_2$ -Komplexe als CH₂Cl₂-Solvate **40c(Y)** bei -80 °C stimmen mit denen der THF-Komplexe **38c(Y)** überein. Das heißt, die Komplexe zeigen C₁-Symmetrie mit einem rotierenden $C(N(Ar)CH)_2$ -Liganden, der selbst nicht rotierende *N*-C₆H₃-2,6-ⁱPr₂-Substituenten besitzt, wie dies aus der typischen Verteilung der Allyl- und NHC-NMR-Signale hervorgeht (Tabelle 7).

Während alle ¹H-Allyl-Signale für **40c(Y)** erkennbar sind, ist eine leichte Verbreiterung der Signale von H3s/a und eine ausgeprägte Verbreiterung der Signale von H1s/a sowie auch der C1- und C3-Signale festzustellen. Dieses Verhalten weist auf eine beginnende selektive π - σ -Allyl-Isomerisierung^{59,61} an beiden Enden der Allyl-Gruppe mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten hin.

Wie erwartet liegen die meisten ¹H- und ¹³C-Allyl-Resonanzen von **40a,c(Y)** bei tiefstem Feld im Vergleich zu den Allyl-Resonanzen der anderen neutralen oder kationischen (η^3 -C₃H₅)Pd(NHC)X-Komplexe (NHC = $C(N(tBu)CH)_2$, $C(N(C_6H_3-2,6-^iPr_2)CH)_2$). Wie aus den Abbildungen 8 und 9 ersichtlich ist, unterliegen die chemischen Verschiebungen der Allyl-Gruppen einer interessanten Änderungsfolge mit abnehmender Donorstärke von X. Beginnend mit **36a,c**, für die der Donor X = Me am stärksten ist, sind es in der Reihe **36a,c** → **35a,c** → **37a,c** zunächst die Signale von H3s, H3a und C3 (*trans* zum NHC-Liganden) die erheblich zu tieferem Feld verschoben werden, wie schon in Kapitel VI.3. beschrieben wurde. Setzt man die Reihe gemäß **37a,c(Y)** → **39a,c(Y)** → **38a,c(Y)** für die sauerstoffhaltigen Liganden OTf, H₂O und THF weiter fort, so tritt lediglich eine geringe weitere Tieffeldverschiebung der meisten Allyl-Resonanzen ein. Demgegenüber erfolgt beim Übergang von den THF-Solvaten zu den CH₂Cl₂-Solvaten, **38a,c(Y)** → **40a,c(Y)**, eine deutliche Tieffeldverschiebung hauptsächlich von H1s/a (ca. 0.5 ppm) und C1 (ca. 8–10 ppm) der Methylen-Gruppe *trans* zum CH₂Cl₂-Liganden (und weniger so von H3s/a und C3 *trans* zum NHC-

Liganden). Die Signale von H1s/a und C1 scheinen somit den Signalen von H3s/a und C3 nachzueilen, anstelle eines weiteren Auseinandergehens. Dieses Verhalten ist vermutlich auf die schwache Koordination des CH_2Cl_2 -Liganden zurückzuführen, so dass dessen Einfluß gering ist und eine Situation vorliegt, als wäre der NHC-Ligand „mehr zentral“ bezüglich der Allyl-Gruppe angeordnet. Diese Annahme stünde mit der beobachteten niedrigen Rotationsbarriere des $\text{C}(\text{N}(\text{tBu})\text{CH})_2$ -Liganden in **40a(Y)** im Einklang und würde auch das Auftreten der π - σ -Allyl-Isomerisierung an *beiden* Enden der Allyl-Gruppe erklären.

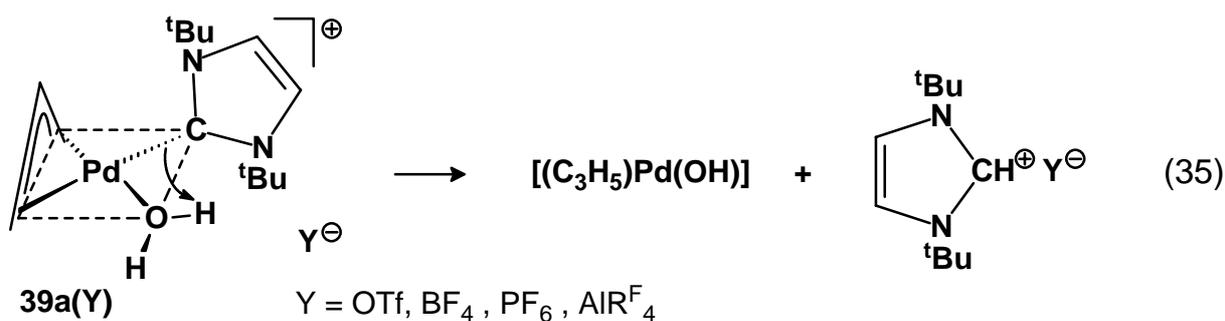
An dieser Stelle ist es passend, auch die Eigenschaften der nicht isolierten, ebenfalls ionischen Hydratkomplexe **39a,c(Y)** ($\text{Y} = \text{OTf}, \text{BF}_4, \text{PF}_6, \text{AIR}_4^{\text{F}}$) zu beschreiben. Für die $\text{C}(\text{N}(\text{tBu})\text{CH})_2$ -haltigen Komplexe **37a**, **38a(Y)**, **40a(Y)**, **41a**, **42a** und **43a** in $\text{THF-}d_8$ bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ wurden in den NMR-Spektren zusätzliche Signale gefunden, die den Wasser-Komplexen **39a(Y)** zugeordnet wurden. Diese Signale wurden auch beobachtet, wenn das Lösemittel über NaAlEt_4 als äußerst effizientem Trocknungsmittel getrocknet war, so dass nicht auszuschließen ist, dass die Wasserspuren von der Oberfläche der Glassgeräte herrühren. Die absichtliche Zugabe einer kleinen Menge H_2O oder D_2O bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ zu solchen Lösungen (also auch denen der $\text{C}(\text{N}(\text{Ar})\text{CH})_2$ -Derivate) führte zur quantitativen Bildung von **39a,c(Y)** (Gl. 34d,e), so dass die NMR-Spektren der reinen Wasser-Komplexe erhalten wurden. Die Hydratbildung fand in den CD_2Cl_2 -Lösungen deutlich langsamer statt, vermutlich aufgrund der schlechteren Vermischung des H_2O mit CD_2Cl_2 insbesondere bei tiefer Temperatur. Auf diese Weise wurden die NMR-Daten von **39a(Y)** sowohl in CD_2Cl_2 ($\text{Y} \neq \text{OTf}$) als auch $\text{THF-}d_8$ (Tabelle 6) wie auch die von **39c(Y)** in $\text{THF-}d_8$ (Tabelle 7) für die Gegenionen $\text{Y} = \text{OTf}, \text{BF}_4, \text{PF}_6$ und AIR_4^{F} bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommen.

Wie für die THF -Solvate **38a,c(Y)** lassen die NMR-Spektren der Hydratkomplexe **39a,c(Y)** auf C_1 -symmetrische Strukturen schließen, wobei der $\text{C}(\text{N}(\text{tBu})\text{CH})_2$ -Ligand in **39a(Y)** starr ist und der $\text{C}(\text{N}(\text{Ar})\text{CH})_2$ -Ligand in **39c(Y)** rotiert, aber keine Rotation der $\text{N-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2$ -Substituenten erfolgt. Es bleibt offen, ob die Orientierung des Wasser-Moleküls coplanar zur Koordinationsebene des Pd-Atoms ist (ähnlich wie für den THF-

Liganden in **38**(BF₄)) oder hierzu senkrecht wie in den aus der Literatur bekannten Pd(II)–OH₂-Komplexen, in denen allerdings Wasserstoffbrücken zum Anion vorliegen.

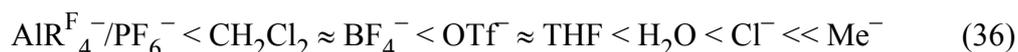
Ein Vergleich der NMR-Daten von **39a,c**(Y) zeigt, dass bei gegebenem Lösemittel für jede Komplexgruppe mit variiertem Anion die chemischen Verschiebungen der Allyl- und NHC-Liganden in einem engen Bereich liegen und dass innerhalb einer jeden Gruppe aber auch Abstufungen vorliegen, besonders für die Allyl-Protonen. Diese feinen Unterschiede werden wieder einer Ionpaar-Bildung zugeschrieben, hier möglicherweise mit unterschiedlichen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem gebundenen Wasser und dem jeweiligen Anion. Die Reaktion nach Gl. 34e legt nahe, dass Wasser ein deutlich stärkerer Donor als THF ist, vielleicht aufgrund von Pd–OH⋯H⁺⋯Y[−]-Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Anion. Die größere Donorstärke von Wasser im Vergleich zu THF spiegelt sich auch in den chemischen Verschiebungen der Allyl-Gruppen wieder, die für die Hydratkomplexe **39a**(Y) in THF-*d*₈ bei merklich höherem Feld liegen als die Signale der THF-Addukte **38a**(Y) (Tab. 6); allerdings ist der Effekt in CD₂Cl₂ weniger ausgeprägt (Tab. 6, Abb. 8).

Werden die NMR-Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt, so wird nur ein einziger Signalsatz beobachtet, so dass sich in der Lösung mehrere Spezies (zum Beispiel **38a**(Y) und **39a**(Y) oder **40a**(Y) und **39a**(Y)) im schnellen Austausch befinden müssen. Darüber hinaus tritt eine allmähliche Protonierung des C(N(^tBu)CH)₂-Liganden mit Bildung des Imidazolium-Salzes ein, möglicherweise durch eine intramolekulare Reaktion (Gl. 35). Die Bildung eines Pd(II)–OH₂-Zwischenprodukts wie **39a**(PF₆) bietet auch eine mögliche Erklärung für die fehlgeschlagenen Synthesen von **38a**(PF₆) und **40a**(PF₆) mit kommerziellem AgPF₆ und die stattdessen beobachtete Bildung des Imidazolium-Salzes.



Wie oben dargelegt liefern die isolierten Komplexe **37–43** in Lösung (THF- d_8 oder CD_2Cl_2) die NMR-Spektren der Verbindungen **37a–d**, **38a–d(OTf)**, **38a,c(Y)** ($Y = \text{BF}_4, \text{PF}_6, \text{AlR}_4^{\text{F}}$), **39a–d(OTf)**, **39a,c(Y)** ($Y = \text{BF}_4, \text{PF}_6, \text{AlR}_4^{\text{F}}$) und **40a,c(Y)** ($Y = \text{BF}_4, \text{PF}_6, \text{AlR}_4^{\text{F}}$) (siehe Korrelation in Tabelle 10; **35** und **36** bleiben in Lösung unverändert). In den beobachteten Komplexen stellt neben der Allyl-Gruppe auch der NHC-Ligand einen Monitor-Liganden (“spectator ligand”) für die elektronischen Verhältnisse des Pd(II)-Zentrums dar. Wie die Verschiebungswerte der Tabellen 6 und 7 (Abbildungen 8 und 9) zeigen, ist die chemische Verschiebung $\delta(\text{PdC})$ des an Pd koordinierten NHC-Donor-C-Atoms am kleinsten für den zweifelsohne elektronenärmsten CH_2Cl_2 -Solvatkomplex **40a,c(Y)**, nimmt aber innerhalb der Abbildungen 8 und 9 von oben nach unten um $\Delta\delta(\text{PdC}) = 16\text{–}18$ ppm zu, um ihren größten Wert für die elektronenreichen PdMe-Komplexe **36a–d** anzunehmen (unkoordiniertes $\text{C}(\text{N}^t\text{Bu})\text{CH}_2$ ($\delta(\text{C})$ 213.2; THF- d_8), und $\text{C}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}i\text{Pr}_2)\text{CH}_2$ ($\delta(\text{C})$ 220.2; C_6D_6) zeigt eine noch höhere chemische Verschiebung als die Pd(II)–NHC-Komplexe). Diese Änderung der chemischen Verschiebung entspricht der schon für CO-Liganden festgestellten, bei der eine Verringerung der Abschirmung der Carbonyl-C-Atome mit zunehmender Beladung des Metall-Zentrums und damit zunehmender Rückbindung zum CO-Liganden erfolgt.¹⁰⁹ Somit kann die Entschirmung des Carben-Donor-C-Atoms beim Übergang von **40a,c(Y)** nach **36a–d** als experimenteller Nachweis für eine in gleicher Sequenz verstärkte Rückbindung zwischen Pd(II) und dem ansonsten starken Donorliganden NHC gewertet werden.¹¹⁰

Chemische und NMR-spektroskopische Ergebnisse lassen sich so zusammenfassen, dass sich Anionen und Lösemittel-Liganden in einer Reihe ansteigender Donorstärke (Nukleophilie) bezüglich der $[(\pi\text{-Allyl})\text{Pd}(\text{NHC})]^+$ -Einheit anordnen lassen:



AlR_4^- und PF_6^- stellen in der Reihe die schwächsten Donoren dar, sodass sich aus einer CH_2Cl_2 -Lösung unvermeidlich die ionischen CH_2Cl_2 -Solvatkomplexe **40a,c(Y)** ($Y = \text{AlR}_4, \text{PF}_6$) abscheiden. **40a,c(Y)** sind für $Y = \text{OTf}$ und BF_4 nicht isolierbar: Während sich aus den

CH₂Cl₂-Lösungen von **40a,c(BF₄)** die lösungsmittelfreien Komplexe **41a,c** isolieren lassen – vereinbar mit einer ungefähr gleichen Donorstärke von CH₂Cl₂ und des BF₄⁻-Anions – liegen die Triflate **37a–d** in CH₂Cl₂-Lösung aufgrund einer merklich höheren Donorstärke des OTf-Liganden undissoziiert vor. Alle bisher erwähnten Komplexe generieren mit THF die ionischen THF-Solvate **38a–d(Y)**, mit der Einschränkung, dass für Triflat als Anion das undissoziierte **37a–d** und das ionische **38a–d(OTf)** im Gleichgewicht stehen, was eine ähnliche Donorstärke der OTf- und THF-Liganden impliziert. In allen soweit erwähnten Komplexen läßt sich ein Lösemittelmolekül (CH₂Cl₂, THF) oder das Anion (BF₄⁻, OTf⁻) durch Wasser unter der Bildung von **39a–d(Y)** ersetzen. Schließlich zeigen die NMR-Spektren der Chloride **35a–d** einen temperaturabhängigen Lösemittelleffekt in THF-*d*₈, aber keinen in CH₂Cl₂, vereinbar mit einer schwachen reversiblen THF-Solvatisierung, während die am Ende der Reihe befindlichen PdMe-Komplexe **36a–d**, die aus **35a–d** durch Substitution des Cl-Atoms mit MeLi erhalten werden, keine Lösemittel-Abhängigkeit zeigen. Wegen der niedrigen, aber dennoch vorhandenen Donorstärke von CH₂Cl₂ und ähnlicher Lösemittel ist zu erwarten, dass gleich starke oder schwächere Anionen als Y = PF₆ und AlR^F₄ (z. B. B(C₆F₅)₄⁻ und Carborate) gleichfalls Solvatkomplexe des Typs **40a,c(Y)** liefern, die sich lediglich in den Gegenionen unterscheiden. Somit ist für sehr schwach koordinierende Anionen die Zugänglichkeit Solvens-freier Komplexe [(π-Allyl)Pd(NHC)]⁺Y⁻ aus einer Lösung begrenzt durch die Donorstärke des Lösemittels. Ein denkbarer Zugang zu *kristallinen* Solvens-freien Komplexen [(π-Allyl)Pd(NHC)]⁺Y⁻ mit schwach koordinierenden Anionen besteht möglicherweise darin, isolierbare ionische Komplexe [(π-Allyl)-Pd(NHC)(L)]⁺Y⁻, in denen L einen schwachen und gleichzeitig flüchtigen Liganden darstellt, wie beispielsweise CH₂Cl₂, SO₂ oder C₂H₄, einem Vakuum auszusetzen, sodass L ohne Zerstörung des Kristallgitters herausdiffundieren kann. Nach dieser Methode erfolgte bereits die Synthese von **42a,c** und **43a,c**, wobei sich die erhaltenen Produkte als ungeeignet für eine Röntgen-Strukturbestimmung erwiesen.

VIII. Schlussbetrachtung

Die vorliegende Dissertation ergab neue Erkenntnisse insbesondere (a) zu den Ligandeneigenschaften von c,c,c-cdt, (b) zur Stabilisierung von Pd(0) und Pt(0) mit acyclischen 1,6,11-Trienen und (c) zur Bildung assoziierter Komplexe $(\pi\text{-Allyl})\text{Pd}(\text{NHC})\text{Y}$ und ionischer Solvatkomplexe $[(\pi\text{-Allyl})\text{Pd}(\text{NHC})(\text{S})]\text{Y}$ mit schwach koordinierenden Anionen Y.

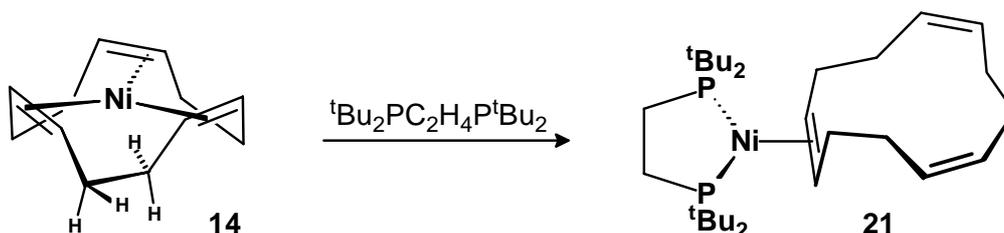
(a) Der c,c,c-cdt-Ligand behält in $\text{M}-\eta^2\text{-c,c,c-cdt}$ -Komplexen ($\text{M} = \text{Ag}$ (**18**), Ni (**21**)) die C_2 -symmetrische, „helikale“ Grundkonformation des freien c,c,c-cdt, während er in $\text{M}-\eta^2, \eta^2, \eta^2\text{-c,c,c-cdt}$ -Komplexen mit zentralem Metallatom ($\text{M} = \text{Cu}$ (**19**), Ni (**14**)) die C_3 -symmetrische „Sperrrad“-Konformation annimmt. Das Metallatom liegt hier auf der C_3 -Achse ausserhalb der Ebene der C=C-Doppelbindungen und zeigt eine trigonal-pyramidale Komplexgeometrie. Das Reaktionsverhalten von (c,c,c-cdt)Ni (**14**) läßt sich durch eine erschwerte Rückbindung erklären.

(b) Als neue Pd(0)- und Pt(0)-Komplexe mit acyclischen trans-4,9-Diazadodeca-1,6,11-trien-Liganden konnten $\text{Pd}(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Me}_2)$ (**23a**), $\text{Pd}(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2(\text{C}_3\text{H}_5)_2)$ (**23b**), $\text{Pt}(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Me}_2)$ (**24a**) und $\text{Pt}(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2(\text{C}_3\text{H}_5)_2)$ (**24b**) hergestellt werden. Die auf einfache Weise zugänglichen, leicht flüchtigen und luftbeständigen Pd(0)-Komplexe können als neue Quellen für „nacktes Palladium“ angesehen werden.

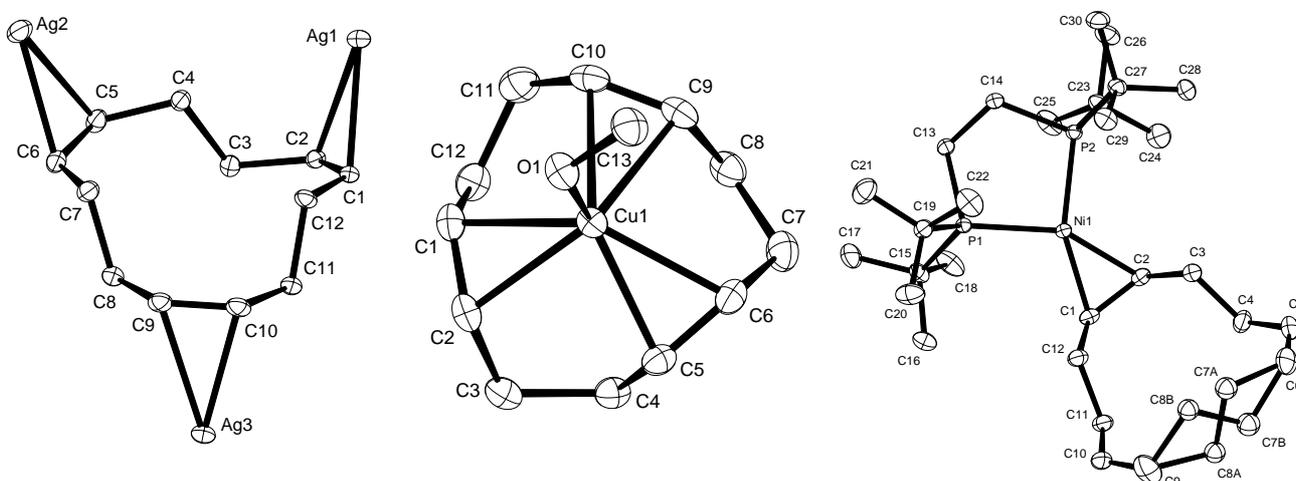
(c) Die neuen Donorligand-freien $(\pi\text{-Allyl})\text{Pd}(\text{triflat})$ -Komplexe (**34a,b**), deren Grundkörper eine helikale Kettenstruktur hat, stellen interessante Ausgangsstoffe dar. Während frühere Umsetzungen von $(\pi\text{-Allyl})\text{Pd}(\text{L})\text{X}$ -Komplexen mit TiY -Reagenzien ($\text{Y} =$ schwach koordinierendes Anion) zweikernige Halogenid-verbrückte Komplexe $[(\pi\text{-Allyl})\text{Pd}(\text{L})]_2(\mu\text{-X})\text{Y}$ ergaben, konnten jetzt bei Umsetzungen mit AgY -Reagenzien einkernige, halogenfreie und auch solvensfreie Neutralkomplexe $(\pi\text{-Allyl})\text{Pd}(\text{NHC})\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{OTf}, \text{BF}_4$; **37a-d, 41a,c**) kristallisiert werden. Für die schwächer koordinierenden Anionen $\text{Y} = \text{PF}_6$ und AIR_4^{F} ($\text{R}^{\text{F}} = \text{OC}(\text{CF}_3)_3$) ergaben sich kationische Solvenskomplexe $[(\pi\text{-Allyl})\text{Pd}(\text{NHC})(\text{S})]\text{Y}$ ($\text{S} = \text{THF}, \text{CH}_2\text{Cl}_2$; **38a,c(Y)** und **40a,c(Y)**). Aus den Solvenskomplexen $[(\pi\text{-Allyl})\text{Pd}(\text{NHC})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{PF}_6, \text{AIR}_4^{\text{F}}$) läßt sich CH_2Cl_2 im Vakuum entfernen, wodurch auch hier Neutralkomplexe $[(\pi\text{-Allyl})\text{Pd}(\text{NHC})]\text{Y}$, jetzt für $\text{Y} = \text{PF}_6, \text{AIR}_4^{\text{F}}$ (**42a,c, 43a,c**), erhalten werden. Formal stellen diese Komplexe, deren Strukturen noch ungeklärt sind, 14e-Komplexe dar.

IX. Zusammenfassung

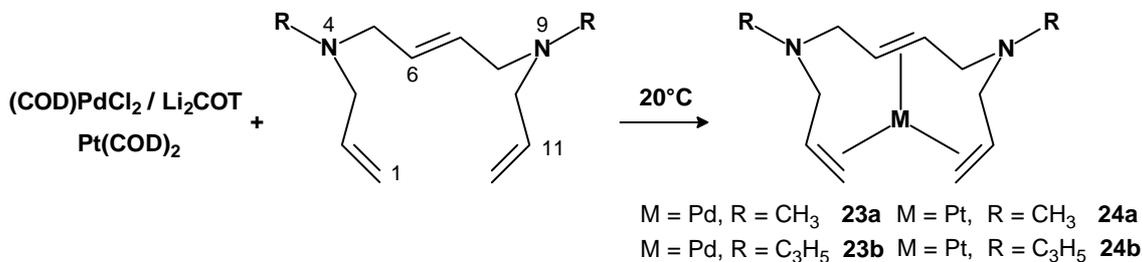
1. In dem aus (t,t,t-cdt)Ni (**1**) durch Olefin-Verdrängung mit c,c,c-cdt herstellbaren, besonders luftempfindlichen (c,c,c-cdt)Ni (**14**) läßt sich der c,c,c-cdt-Ligand mit Ethen und CO zu Ni(C₂H₄)₃ bzw. Ni(CO)₄ verdrängen. Während **14** mit starken, monodentaten Donorliganden (z. B. PMe₃) keine Addukte bildet, entsteht mit dem sterisch anspruchsvollen zwei-zähligen Phosphan ^tBu₂PC₂H₄P^tBu₂ das (^tBu₂PC₂H₄P^tBu₂)Ni(η²-c,c,c-cdt) (**21**).



Für (c,c,c-cdt)Ni (**14**) und (^tBu₂PC₂H₄P^tBu₂)Ni(η²-c,c,c-cdt) (**21**) wurden die Kristallstrukturen bestimmt; zum Vergleich wurden für (c,c,c-cdt)(AgNO₃)₃ (**18**) und [(c,c,c-cdt)-Cu(MeOH)]BF₄ (**19c**) ebenfalls Röntgen-Strukturanalysen durchgeführt. Während die Konformation des c,c,c-cdt-Liganden in **21** und in dem AgNO₃-Addukt **18** der C₂-symmetrischen „helikalen“ Konformation des freien c,c,c-cdt entspricht, weist der Ligand in **14** und im Cu(I)-Komplex eine C₃-symmetrische „Sperrad“-Konformation auf, wobei die Koordinationsgeometrie des Metallzentrums trigonal-pyramidal oder tetraedrisch ist. In der C₃-symmetrischen Konformation eignet sich der c,c,c-cdt-Ligand vor allem als Donorligand (z. B. in Cu(I)-Komplexen), während die Rückbindung zu Ni(0) schwach ist.

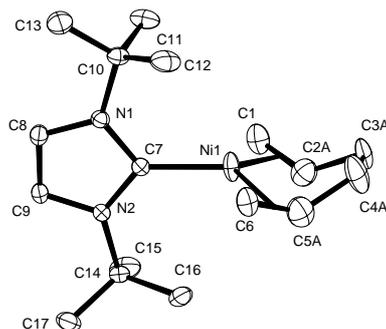


2. Mit 1,4-Bis(allylmethylamino)-trans-2-buten und 1,4-Bis(diallylamino)-trans-2-buten wurden neue Pd(0)- und Pt(0)-Komplexe $M(C_{10}H_{16}N_2Me_2)$ ($M = Pd$ (**23a**), Pt (**24a**)) und $M(C_{10}H_{16}N_2(C_3H_5)_2)$ ($M = Pd$ (**23b**), Pt (**24b**)) hergestellt, in denen die Metalle von einem acyclischen 4,9-Diazadodeca-1,6,11-trien-Liganden chelatisiert werden.

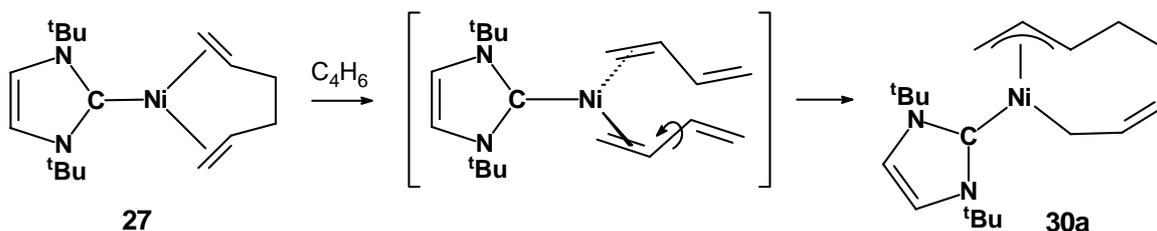


Die gut zugänglichen, leicht flüchtigen und luftstabilen Komplexe können als Quellen für „nacktes Palladium“ bzw. „nacktes Platin“ angesehen werden und kommen möglicherweise für MOCVD-Verfahren (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) in Betracht.

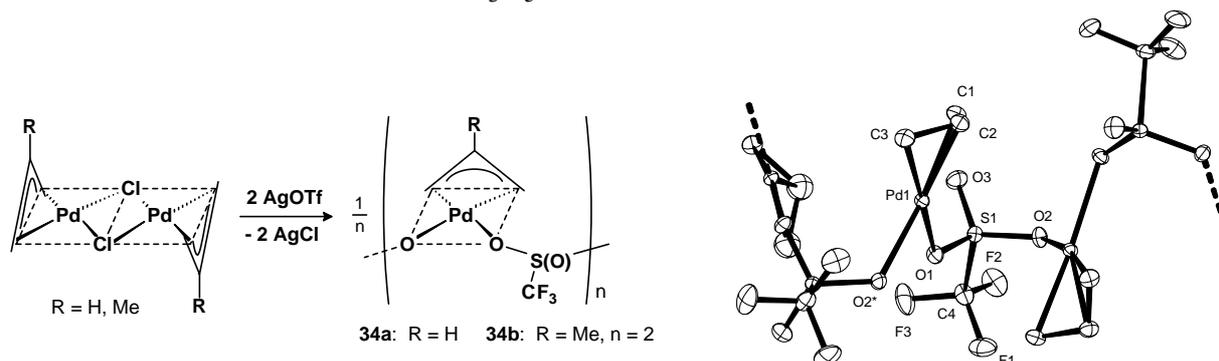
3. Durch Umsetzung von Ni(0)-Alken-Komplexen mit *N*-heterocyclischen Carbenen (NHC) wurden die (NHC)Ni-Alken-Komplexe $\{(CHN(tBu))_2C\}Ni(C_2H_4)_2$ (**26a**), $\{(CHN(tBu))_2C\}Ni(C_6H_{10})$ (**27**), $\{(CHN(tBu))_2C\}Ni(C_7H_{12})$ (**28**), $\{(CHN(tBu))_2C\}Ni(C_6H_{10}O)$ (**29**) und $\{(CHN(Ar))_2C\}Ni(C_2H_4)_2$ (**26b**; $Ar = C_6H_3-2,6-iPr_2$) mit nicht aktivierten Alkenen hergestellt. Für **27** wurde die Molekülstruktur bestimmt.



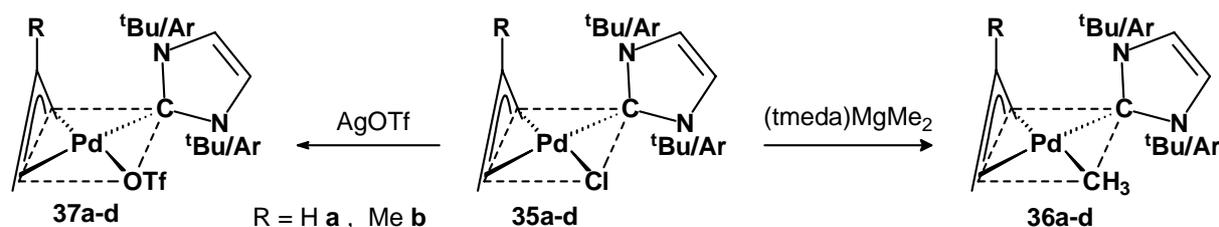
Komplex **27** reagiert mit Butadien zum Octadiendiyl-Komplex **30a** und katalysiert bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ die Trimerisierung von Acetylen zu Benzol.



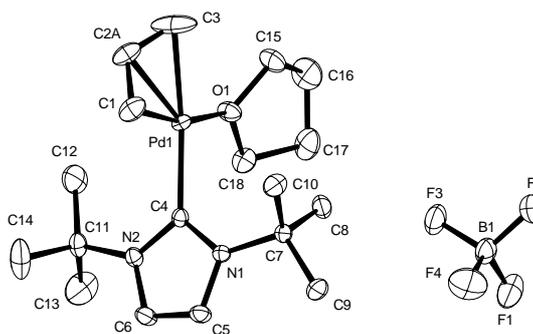
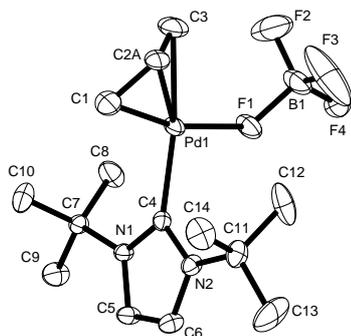
4. Die Reaktion von $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdCl})_2$ und $(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4\text{PdCl})_2$ mit AgOTf liefert die $(\pi\text{-Allyl})\text{Pd}(\text{triflat})$ -Komplexe $\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Pd}(\mu\text{-OTf}))\}_n$ (**34a**) und $\{(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4\text{Pd}(\mu\text{-OTf}))_2\}$ (**34b**). Während das Methallyl-Derivat **34b** vermutlich dimer ist, bildet die Stammverbindung **34a** im Kristall helikale Ketten von $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Pd})$ -Fragmenten mit verbrückenden Triflat-Liganden. Die Assoziate werden leicht mit Donorliganden L unter Bildung einkerniger Komplexe $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Pd})(\text{L})(\text{OTf})$ aufgehoben.



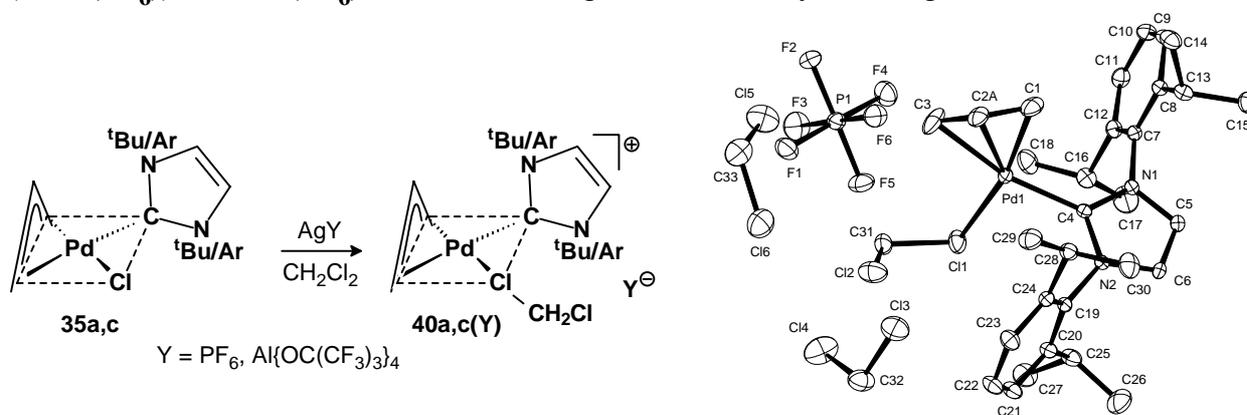
5. Durch Umsetzung $(\eta^3\text{-2-RC}_3\text{H}_4\text{Pd}(\text{NHC})\text{Cl})$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}; \text{NHC} = \text{C}(\text{N}(\text{tBu})\text{CH})_2, \text{C}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2)\text{CH})_2$) (**35a-d**) mit $(\text{tmeda})\text{MgMe}_2$ wurden die PdMe-Komplexe $(\eta^3\text{-2-RC}_3\text{H}_4\text{Pd}(\text{NHC})\text{CH}_3)$ (**36a-d**) erhalten, und die Reaktion von $(\eta^3\text{-2-RC}_3\text{H}_4\text{Pd}(\text{NHC})\text{Cl})$ mit AgOTf (und weitere Reaktionen) führte zu den einkernigen Triflat-Komplexen $(\eta^3\text{-2-RC}_3\text{H}_4\text{Pd}(\text{NHC})(\text{OTf}))$ (**37a-d**).



6. Durch die Reaktion von $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Pd}(\text{NHC})\text{Cl})$ mit AgBF_4 wurden die gleichfalls halogenid- und solvensfreien Neutralkomplexe $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Pd}(\text{NHC})(\text{BF}_4))$ (**41a,c**) erhalten. Laut Strukturanalyse von **41a** ist der BF_4 -Ligand über eine $\text{Pd}-\mu\text{-F}-\text{B}$ -Brücke an die $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Pd}(\text{NHC}))]$ -Einheit gebunden. Mit THF entstehen ionische THF-Solvatkomplexe $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Pd}(\text{NHC})(\text{THF}))]\text{BF}_4$, von denen für **38a(BF₄)** die Molekülstruktur bestimmt wurde.



7. Die Reaktion von $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{NHC})\text{Cl}$ (**35a,c**) mit AgY ($\text{Y} = \text{PF}_6$, $\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$) in CH_2Cl_2 ergibt die isolierbaren CH_2Cl_2 -Solvate $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{NHC})\text{-(CH}_2\text{Cl}_2)]\text{PF}_6$ (**40a,c(PF₆)**) und $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{NHC})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]\text{AIR}^{\text{F}}_4$ ($\text{R}^{\text{F}} = \text{OC}(\text{CF}_3)_3$) (**40a,c(PF₆)**). Für **40c(PF₆)** wurde eine Röntgen-Strukturanalyse durchgeführt.



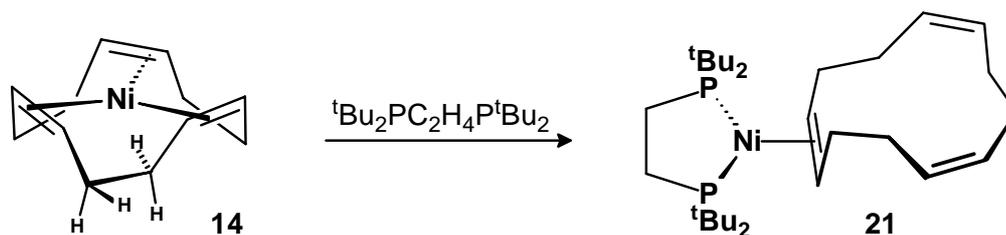
8. Bei Raumtemperatur verlieren die CH_2Cl_2 -Solvatkomplexe **40a,c(Y)** im Vakuum weitgehend (PF_6^- -Salze) oder sogar vollständig ($\text{AIR}^{\text{F}}_4^-$ -Salze), aber reversibel das in ihnen enthaltene CH_2Cl_2 . Hierbei fallen Komplexe der Zusammensetzungen $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{NHC})\text{-(PF}_6)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**42a,c**) und $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{NHC})(\text{AIR}^{\text{F}}_4)$ (**43a,c**) an, deren Strukturen noch nicht geklärt sind.

9. Während die BF_4^- , PF_6^- und $\text{AIR}^{\text{F}}_4^-$ -Addukte **41a,c**, **42a,c** und **43a,c** in CH_2Cl_2 -Lösung die CH_2Cl_2 -Solvate $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{NHC})](\text{CH}_2\text{Cl}_2)\text{Y}$ (**40a,c(Y)**) reversibel bilden, sind die THF-Solvate $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{NHC})](\text{THF})\text{Y}$ (**38a,c(Y)**) ($\text{Y} = \text{BF}_4^-$, PF_6^- , $\text{AIR}^{\text{F}}_4^-$) beständiger. Chemische und NMR-spektroskopische Befunde führten zu folgender Reihe zunehmender Nucleophilie bezüglich des $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{NHC})]^+$ -Komplexrumpfs:

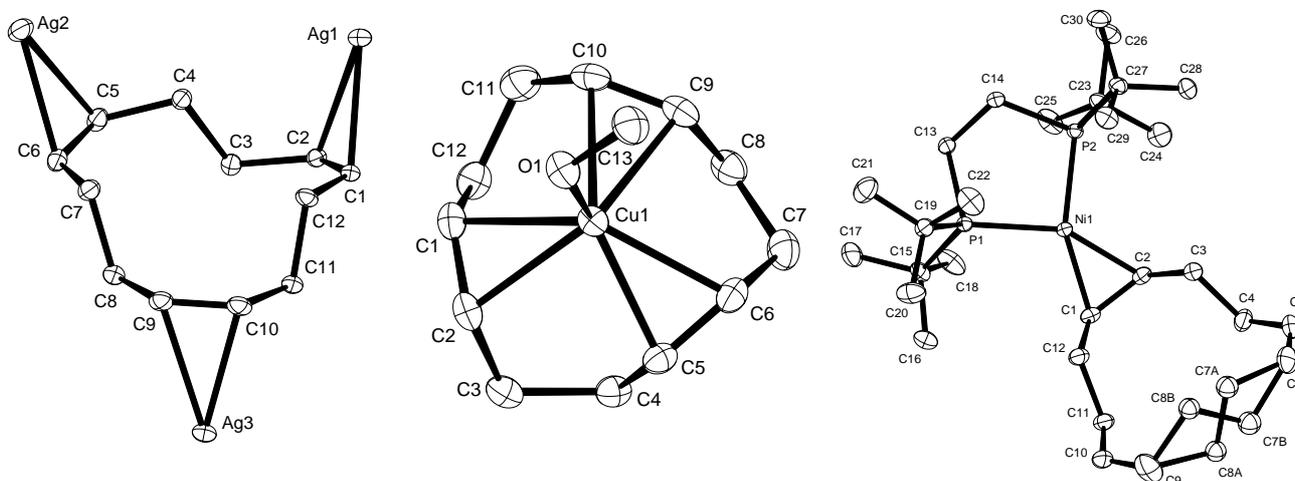


X. Summary

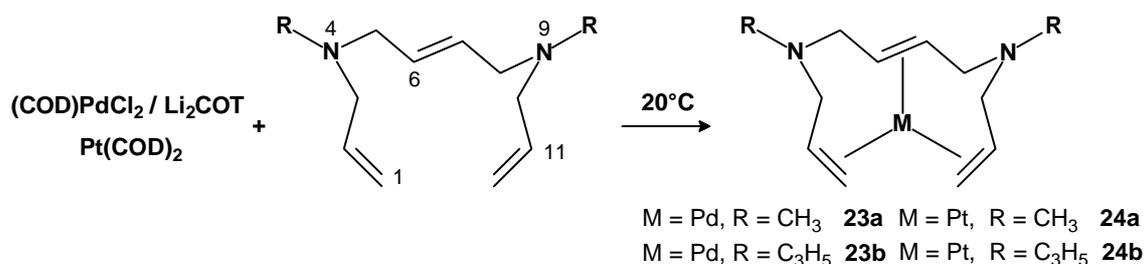
1. The *c,c,c*-cdt ligand in the exceptionally air sensitive (*c,c,c*-cdt)Ni (**14**), which was obtained from (*t,t,t*-cdt)Ni (**1**) and *c,c,c*-cdt, can be displaced by ethene and CO to afford Ni(C₂H₄)₃ and Ni(CO)₄, respectively. While **14** does not form adducts with strong monodentate donor ligands (e.g. PMe₃), reaction with the sterically demanding bidentate ^tBu₂PC₂H₄P^tBu₂ yields (^tBu₂PC₂H₄P^tBu₂)Ni(η²-*c,c,c*-cdt) (**21**).



The molecular structures of both nickel complexes (*c,c,c*-cdt)Ni (**14**) and (^tBu₂PC₂H₄P^tBu₂)Ni(η²-*c,c,c*-cdt) (**21**) as well as of (*c,c,c*-cdt)(AgNO₃)₃ (**18**) and [(*c,c,c*-cdt)Cu(MeOH)]BF₄ (**19c**) have been determined. For **21** and the AgNO₃ adduct **18** the conformation of the *c,c,c*-cdt ligand corresponds to the C₂ symmetrical (“helical”) conformation of the uncoordinated *c,c,c*-cdt, whereas in **14** and in the Cu(I) complex **19c** the *c,c,c*-cdt ligand possesses C₃ symmetrical (“ratchet”) conformation, with the coordination geometry of the metal center being trigonal or tetrahedral. In its C₃ symmetrical conformation the *c,c,c*-cdt ligand represents most notably a donor (e.g. in Cu(I) complexes), while back donation to Ni(0) is poor.

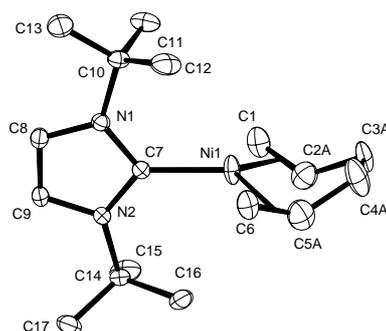


2. Treatment of (cod)PdCl₂/Li₂cot and Pt(cod)₂ with 1,4-bis(allylmethylamino)-trans-2-butene and 1,4-bis(diallylamino)-trans-2-butene affords the novel Pd(0) and Pt(0) complexes M(C₁₀H₁₆N₂Me₂) (M = Pd (**23a**), Pt (**24a**)) and M(C₁₀H₁₆N₂(C₃H₅)₂) (M = Pd (**23b**), Pt (**24b**)). In these complexes the metal atoms are chelated by a tridentate acyclic polyalkene ligand with the alkene functions in a repetitive 1,6-sequence.

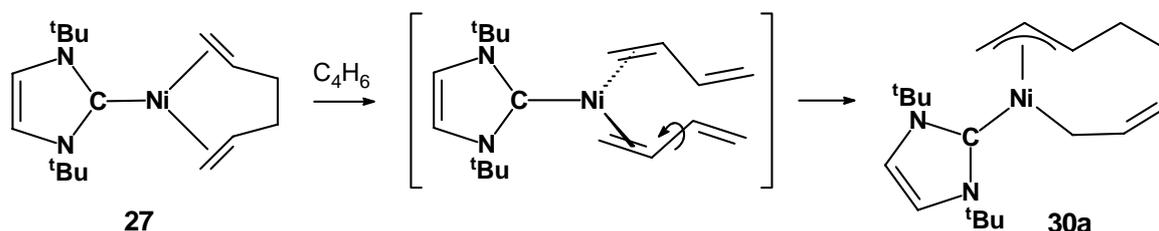


Complexes **23a,b** and **24a,b** are readily accessible, volatile, and thermally and air stable. They can be considered as a viable source for “naked palladium” or “naked platinum” and may be useful for MOCVD methods (Metal Organic Chemical Vapor Deposition).

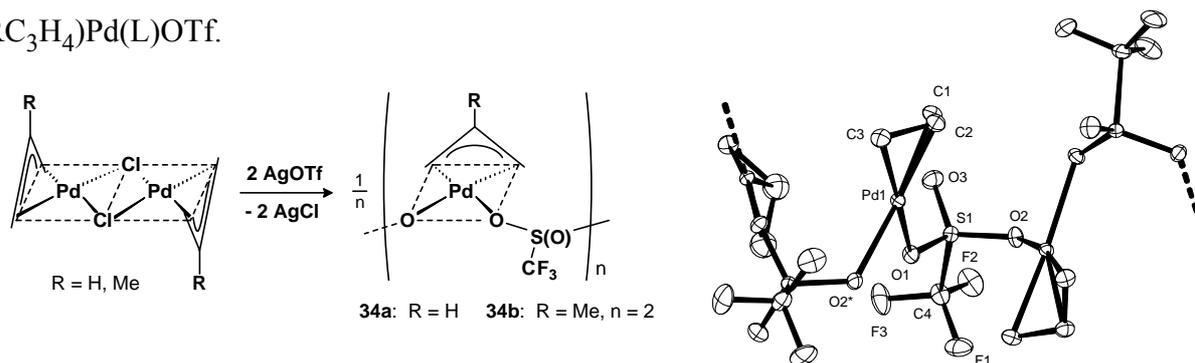
3. The reactions of Ni(0)-alkene complexes with *N*-heterocyclic carbenes (NHC) yield the (NHC)Ni-alkene complexes with nonactivated alkenes {(CHN(^tBu))₂C}Ni(C₂H₄)₂ (**26a**), {(CHN(^tBu))₂C}Ni(C₆H₁₀) (**27**), {(CHN(^tBu))₂C}Ni(C₇H₁₂) (**28**), {(CHN(^tBu))₂C}Ni-(C₆H₁₀O) (**29**), and {(CHN(Ar))₂C}Ni(C₂H₄)₂ (**26b**; Ar = C₆H₃-2,6-ⁱPr₂). The molecular structure of **27** has been determined by X-ray analysis.



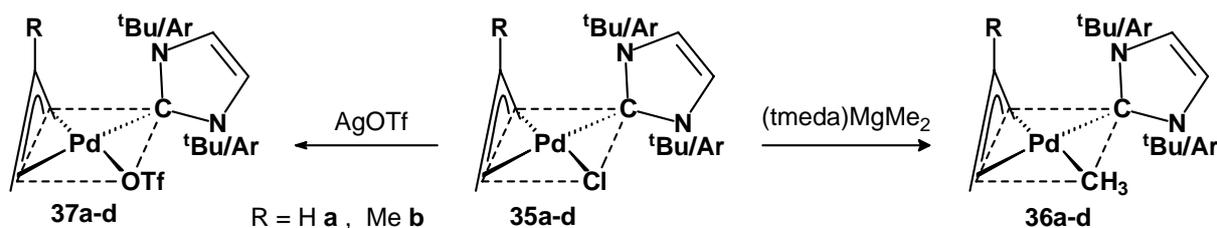
Compound **27** reacts with butadiene to afford the octadiendiyl complex **30a**, and it catalyzes the trimerization of acetylene to benzene at -80°C .



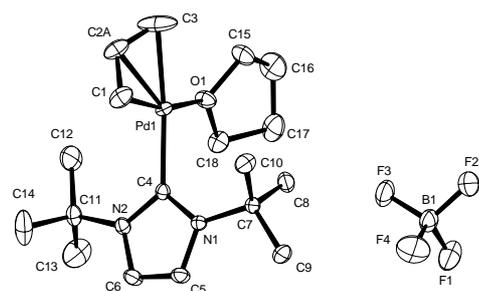
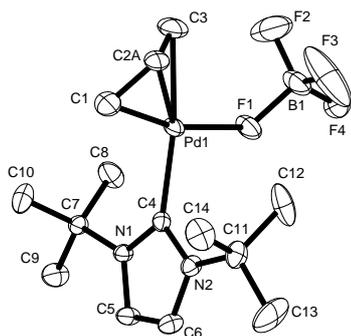
4. The reaction of $\{(\eta^3\text{-}2\text{-RC}_3\text{H}_4)\text{Pd}(\mu\text{-Cl})\}_2$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) with AgOTf yields the polymeric Pd–triflate complex $\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\mu\text{-OTf})\}_n$ (**34a**) and the dimeric $\{(\eta^3\text{-}2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{Pd}(\mu\text{-OTf})\}_2$ (**34b**). The parent **34a** comprises in the crystal close-packed helical chains of $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}$ fragments bridged by triflate anions. When treated with donor ligands L the triflate complexes **34a,b** readily undergo cleavage of the $\mu\text{-OTf}$ bridges and thus represent useful starting compounds for the synthesis of mononuclear complexes $(\eta^3\text{-}2\text{-RC}_3\text{H}_4)\text{Pd}(\text{L})\text{OTf}$.



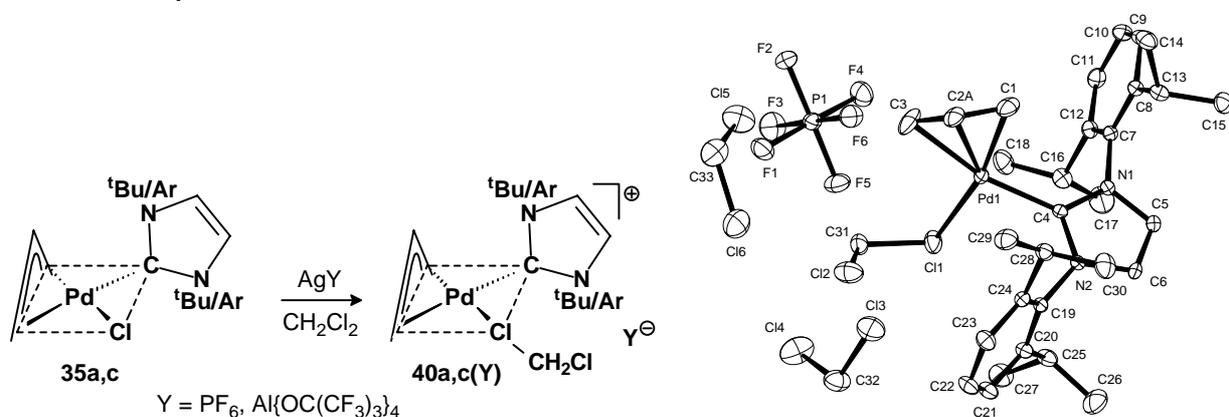
5. Reaction of the chlorides $(\eta^3\text{-}2\text{-RC}_3\text{H}_4)\text{Pd}(\text{NHC})\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$; $\text{NHC} = \text{C}(\text{N}(\text{tBu})\text{CH})_2, \text{C}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}^i\text{Pr}_2)\text{CH})_2$) (**35a–d**) with $(\text{tmeda})\text{MgMe}_2$ affords the PdMe derivatives $(\eta^3\text{-}2\text{-RC}_3\text{H}_4)\text{Pd}(\text{NHC})\text{CH}_3$ (**36a–d**). When **35a–d** are reacted with 1 equiv of AgOTf , the mononuclear triflate complexes $(\eta^3\text{-}2\text{-RC}_3\text{H}_4)\text{Pd}(\text{NHC})(\text{OTf})$ (**37a–d**) are formed.



6. Reaction of $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{NHC})\text{Cl}$ ($\text{NHC} = \text{C}(\text{N}(\text{tBu})\text{CH})_2, \text{C}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}^i\text{Pr}_2)\text{CH})_2$) (**35a,c**) with AgBF_4 gave the halide- and solvent-free neutral adducts $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{NHC})(\text{BF}_4)$ (**41a,c**). According to the structure analysis of **41a** the BF_4 ligand is bound at the $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{NHC})]$ moiety by a $\text{Pd}\text{-}\mu\text{-F}\text{-BF}_3$ bridge. Presence of THF gives rise to ionic THF-solvates $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{NHC})(\text{THF})]\text{BF}_4$ (**41a,c**), of which **41c** has been characterized by crystal structure analysis.

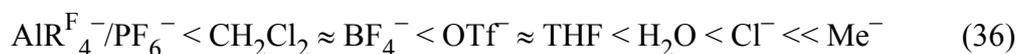


7. Reaction of $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{NHC})\text{Cl}$ (**35a,c**) with $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]\text{PF}_6$ and $[\text{Ag}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)][\text{AIR}^{\text{F}}_4]$ ($\text{R}^{\text{F}} = \text{OC}(\text{CF}_3)_3$) in CH_2Cl_2 affords the isolable CH_2Cl_2 -solvates $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{NHC})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]\text{PF}_6$ (**40a,c(PF₆)**) and $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{NHC})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]\text{AIR}^{\text{F}}_4$ (**40a,c(AIR₄^F)**). The molecular structure of **40c(PF₆)** has been determined.



8. When the CH_2Cl_2 -solvates **40a,c(PF₆)** and **40a,c(AIR₄^F)** are subjected to a vacuum at ambient temperature for two hours, they reversibly release largely (PF_6 salts) or completely (AIR^{F}_4 salts) the contained CH_2Cl_2 to afford the neutral complexes $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{NHC})\text{-}(\text{PF}_6) \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**42a,c**) and $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{NHC})(\text{AIR}^{\text{F}}_4)$ (**43a,c**), the structures of which have yet to be determined.

9. While the BF_4 , PF_6 , and AIR^{F}_4 adducts **41a,c**, **42a,c**, and **43a,c** upon dissolution in CH_2Cl_2 reversibly form the CH_2Cl_2 -solvates $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{NHC})](\text{CH}_2\text{Cl}_2)]\text{Y}$ (**40a,c(Y)**), stronger adducts $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{NHC})](\text{THF})\text{Y}$ (**38a,c(Y)**) ($\text{Y} = \text{BF}_4, \text{PF}_6, \text{AIR}^{\text{F}}_4$) are formed with THF. Chemical and NMR spectroscopical evidence supports an increasing nucleophilicity of the anions or solvents toward the $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{NHC})]^+$ moiety in the series:



Experimenteller Teil

XI. Ausgangsstoffe und Analytik

Die meisten Reagenzien, die in dieser Arbeit eingesetzt wurden, sind luft- und/oder feuchtigkeitsempfindlich. Deshalb wurden alle Operationen unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt.

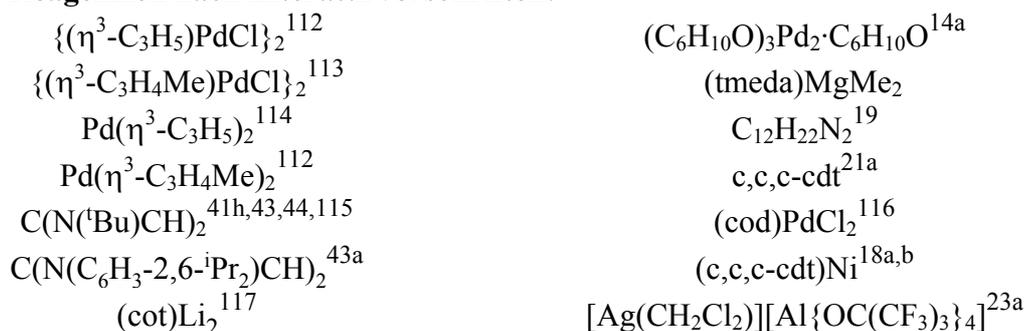
XI.1. Lösemittel

Diethylether, Pentan, Toluol, Benzol und Tetrahydrofuran wurden über NaAlEt₄ vorgetrocknet und vor Gebrauch abkondensiert. Methylendichlorid wurde über P₂O₅ getrocknet und vor Gebrauch abkondensiert. C₆D₆ und THF-*d*₈ wurden über NaAlEt₄, CD₂Cl₂ und CDCl₃ über P₂O₅ getrocknet und hiervon abkondensiert.

XI.2. Reagenzien

(*t,t,t*-cdt)Ni (**1**) wurde nach Literaturvorschrift hergestellt und aufgrund von Mischkristallisierung mit *t,t,t*-cdt in der Reinheit von 95% eingesetzt (rechnerisches Molgewicht: M_g = 233 g/mol). Ni(C₂H₄)₃¹¹¹ wurde aus **1** in Diethylether durch Einleiten von Ethen bei 0°C hergestellt und ohne Isolierung eingesetzt. Ni(C₆H₁₀)₂ und Ni₂(C₆H₁₀O)₃ wurden durch Lösen von **1** in reinem 1,5-Hexadien oder Diallylether bei 20°C hergestellt. [Ag(C₆H₆)₂]PF₆ wurde durch Umkristallisation von AgPF₆ aus Ether/Benzol gewonnen.

Weitere Reagenzien nach Literaturvorschriften:



XI.3. Analytische Methoden

Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Labor Kolbe (Mülheim/Ruhr) durchgeführt.

^1H -NMR-Spektren wurden mit den FT-Geräten Bruker DPX 300 (300 MHz), AMX 300 (300 MHz), AV 400 (400 MHz) in 5 mm Röhren gemessen. ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit den FT-Geräten Bruker DPX 300 (75.5 MHz), AMX 300 (75.5 MHz), AV 400 (100 MHz) in 5 mm Röhren aufgenommen. ^1H - und ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen wurden gegenüber den Lösungsmittelsignalen ermittelt und sind relativ zu $\delta(\text{TMS}) = 0$ angegeben. ^{31}P -NMR-Spektren wurden ^1H -entkoppelt mit dem FT-Gerät Bruker DPX 300 (121.5 MHz) in 5 mm Röhren mit 85%iger wässriger H_3PO_4 als externem Standard aufgenommen. ^{19}F -NMR-Spektren wurden dem FT-Gerät Bruker AMX 300 (282.4 MHz) in 5 mm Röhren mit CFCl_3 als externem Standard gemessen. Alle Proben wurden bei der jeweiligen Messtemperatur unter Argon abgefüllt.

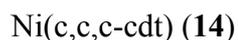
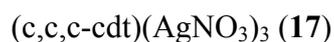
EI-Massenspektren wurden mittels fraktionierter Verdampfung bei direktem Einlaß an einem Spektrometer (Firma Finnigan, Typ MAT 8200) durchgeführt. ESI-Massenspektren wurden an einem Spektrometer der Firma Finnigan, Typ MAT 95, gemessen. Massenangaben beziehen sich auf ^{35}Cl , ^{58}Ni , ^{63}Cu , ^{106}Pd und ^{107}Ag .

DSC-Spektren wurden mit dem thermisch-analytischen System Mettler-Toledo TA 8000 mit einem DSC820-Modul gemessen.

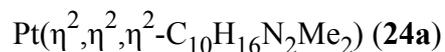
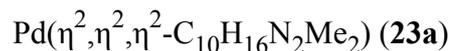
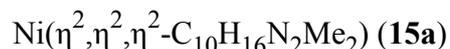
XII. Synthesevorschriften

Die Synthesen und analytischen Daten der folgenden Verbindungen wurden bereits veröffentlicht:

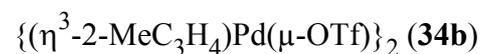
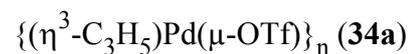
XII.1. c,c,c-1,5,9-Cyclododecatrien-Metall(0)-Komplexe



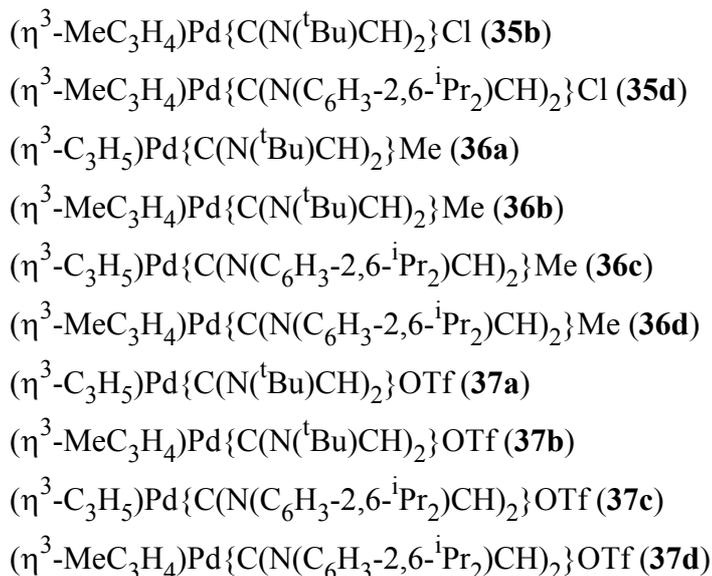
XII.2. 4,9-Diazadodeca-1,6,11-trien-Metall(0)-Komplexe



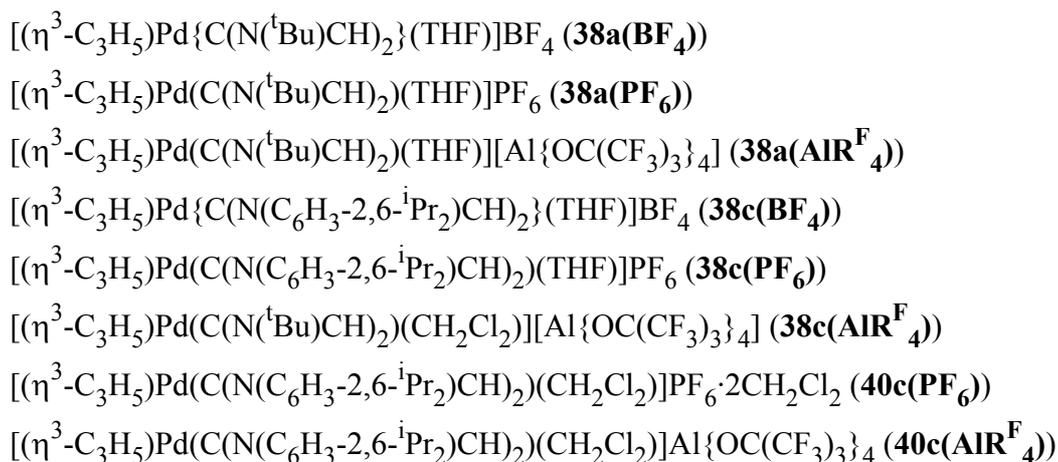
XII.3. Donorligand-freie Allyl-Palladium-Triflat-Komplexe



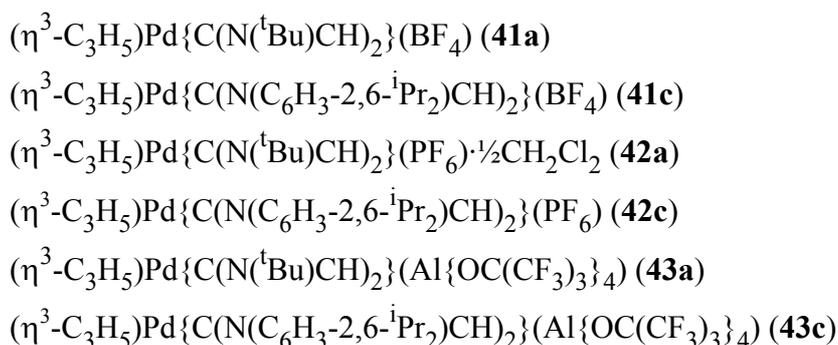
XII.4. Neutrale (η^3 -Allyl)Pd(NHC)Y-Komplexe



XII.5. Ionische [η^3 -Allyl)Pd(NHC)(S)]Y-Solvenskomplexe



XII.6. [η^3 -Allyl)Pd(NHC)]Y-Komplexe mit schwach gebundenen Anionen



XII.7. (NHC)Ni(0)-Alken-Komplexe mit nicht aktivierten Alkenen

Die Publikation folgender Vorschriften ist in Vorbereitung:

{{(CHN(^tBu))₂C}Ni(C₂H₄)₂ (26a). A solution of the red Ni(t,t,t-cdt) (932 mg, 4.00 mmol) in 20 mL of diethyl ether was reacted with ethylene at 0 °C to give a yellow solution of Ni(C₂H₄)₃. To this solution CHN(^tBu))₂C (721 mg, 4.00 mmol) was added. After removal of insoluble impurities by filtration the now orange solution was slowly cooled to –78 °C to give colorless microcrystals. The product was separated from the mother liquor, washed with cold ether, and dried under vacuum (20 °C): yield 1.01 g (86%). EI-MS (60 °C): *m/e* (%) 294 ([M]⁺, 1), 266 ([M – C₂H₄]⁺, 52), 238 ([NHCNi]⁺, 100). Anal. Calcd for C₁₅H₂₈N₂Ni (295.1): C, 61.05; H, 9.56; N, 9.49; Ni, 19.89. Found: C, 59.84; H, 9.40; Ni, 19.45.

{{(CHN(C₆H₃-2,6-ⁱPr₂))₂C}Ni(C₂H₄)₂ (26b). Synthesis was as for **1a** from Ni(t,t,t-cdt) (466 mg, 2.00 mmol), ethylene, and (CHN(C₆H₃-2,6-ⁱPr₂))₂C (777 mg, 2.00 mmol) in 15 mL of diethyl ether at 0 °C. A yellow-brownish solution formed, from which insoluble impurities were removed by filtration. Cooling the solution to –40 °C afforded colorless cubes, which were isolated as described above: yield 745 mg (74%). C₃₁H₄₄N₂Ni (503.4).

{{(CHN(^tBu))₂C}Ni(C₆H₁₀) (27). Red Ni(t,t,t-cdt) (466 mg, 2.00 mmol) was dissolved in 3 mL of 1,5-hexadiene at ambient temperature. Within about 10 min the color faded and a yellow solution of Ni(C₆H₁₀)₂ was formed, to which a solution of (CHN(^tBu))₂C (361 mg, 2.00 mmol) in 5 mL of diethyl ether was added. All volatiles were removed under vacuum and the residing red oil was taken up with 20 mL of pentane. Insoluble impurities were removed by filtration. Cooling the solution to –40 °C afforded large deep red cubes: yield 335 mg (52%); mp >110 °C dec (DSC). EI-MS (70 °C): *m/e* (%) 320 ([M]⁺, 32), 238 ([NHCNi]⁺, 100). Anal. Calcd for C₁₇H₃₀N₂Ni (321.1): C, 63.58; H, 9.42; N, 8.72; Ni, 18.28. Found: C, 63.65; H, 9.65; Ni, 18.20.

$\{(\text{CHN}(\text{tBu})_2\text{C})\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_{12})\}$ (28). A red solution of Ni(t,t,t-cdt) (932 mg, 4.00 mmol) in 10 mL of diethyl ether was treated with 1 mL of 1,6-heptadiene (20 °C), whereupon a yellow solution of $\text{Ni}_2(\text{C}_7\text{H}_{12})_3$ was formed within about 1 h. After addition of $(\text{CHN}(\text{tBu})_2\text{C})$ (721 mg, 4.00 mmol) dissolved in 10 mL of diethyl ether the mixture was evaporated under vacuum to dryness in order to remove the displaced t,t,t-cdt. The residue is redissolved in 20 mL of pentane, and the solution is filtered to remove some insoluble impurities and cooled to -40 °C to afford pale yellow rods: yield 1030 mg (77%). EI-MS (60 °C): *m/e* (%) 334 ($[\text{M}]^+$, 38), 238 ($[(\text{NHC})\text{Ni}]^+$, 100). Anal. Calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{Ni}$ (335.2): C, 64.51; H, 9.62; N, 8.36; Ni, 17.51. Found: C, 64.80; H, 8.34; Ni, 17.50.

$\{(\text{CHN}(\text{tBu})_2\text{C})\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O})\}$ (29). The red **2** (321 mg, 1.00 mmol) was dissolved in 10 mL of pentane at ambient temperature. After addition of 1 mL of diallyl ether the solution was cooled to -78 °C to afford off-white crystals: yield 223 mg (66%). EI-MS (85 °C): *m/e* (%) 336 ($[\text{M}]^+$, 40), 238 ($[(\text{NHC})\text{Ni}]^+$, 100). $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{NiO}$ (337.1).

$\{(\text{CHN}(\text{tBu})_2\text{C})\text{Ni}(\eta^3(\mathbf{1-3}),\eta^1(\mathbf{8})-\text{C}_8\text{H}_{12})\}$ (30a). The red **27** (321 mg, 1.00 mmol) was dissolved in 2 mL of Pentane and 1 mL of butadiene was added at -60 °C. Heating the solution to -20 °C afforded the slow formation of yellow-orange needles: yield 175 mg (50%). $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{Ni}$ (347.2).

XIII. Literatur

(1) (a) Wilke, G. *Angew. Chem.* **1957**, *69*, 397. (b) Wilke, G.; Kröner, M. *Angew. Chem.* **1959**, *71*, 574.

(2) (a) Wilke, G. *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 581. (b) Wilke, G.; Kröner, M.; Bogdanovič, B. *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 755. (c) Breil, H.; Heimbach, P.; Kröner, M.; Müller, H.; Wilke, G. *Makromol. Chem.* **1963**, *69*, 18.

(3) Brenner, W.; Heimbach, P.; Hey, H.; Müller, E. W.; Wilke, G. *Liebigs Ann. Chem.* **1969**, *727*, 161.

(4) (a) Wilke, G. *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 10; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1963**, *2*, 105. (b) Wilke, G.; Bogdanovič, B.; Hardt, P.; Heimbach, P.; Keim, W.; Kröner, M.; Oberkirch, W.; Tanaka, K.; Steinrücke, E.; Walter, D.; Zimmermann, H. *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 157; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1966**, *5*, 151.

(5) Göllitz, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1986**, *25*, A-4.

(6) (a) Birkenstock, U.; Bönnemann, H.; Bogdanovic, B.; Walter, D.; Wilke, G. *Adv. Chem. Ser.* **1968**, *70*, 250. (b) Bogdanovic, B.; Wilke, G. *Brennstoff-Chemie* **1968**, *49*, 323. (c) Bogdanovic, B.; Henc, B.; Karmann, H.-G.; Nüssel, H.-G.; Walter, D.; Wilke, G. *Ind. Eng. Chem.* **1970**, *62*, Nr. 12, p 34. (d) Bogdanovic, B.; Henc, B.; Lösler, A.; Meister, B.; Pauling, H.; Wilke, G. *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 1013; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1973**, *12*, 954. (e) Bogdanovic, B. *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, *17*, 105. (f) Wilke, G. *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 189; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1988**, *27*, 185.

(7) Bogdanovic, B.; Ilmaier, B.; Walter, D.; Wilke, G.; Krüger, C.; Tsay, Y.-H. 1972. Zitiert in Lit. 6d, Abb. 3.

(8) Chauvin, Y.; Olivier, H. in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*; (Cornils, B.; Herrmann, W. A.; Eds.), VCH, Weinheim, **1996**, S. 258.

(9) (a) Green, M.; Howard, J. A.; Spencer, J. L.; Stone, F.G.A. *J. C. S. Dalton Trans.* **1977**, 271. (b) Atkins, R. M.; Mackenzie, R.; Timms, P. L.; Turney, T. W. *J. C. S. Chem. Comm.* **1975**, 764. (c) Air Products and Chemicals, Offenlegungsschrift 2.555.374 (10.06.1976).

(10) (a) Takahashi, Y.; Ito, T.; Sakai, S.; Ishii, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 1065. (b) Mazza, M. C.; Pierpont, C. G. *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2955. (c) Ukai, T.; Kawazura, H.; Ishii, Y.; Bonnet, J. J.; Ibers, J. A. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *65*, 253.

- (11) Proft, B.; Pörschke, K.-R.; Lutz, F.; Krüger, C. *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2667.
- (12) Proft, B. *Dissertation*, Universität Düsseldorf, **1993**.
- (13) (a) Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Warhurst, N. J. W. *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 439; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1991**, *30*, 438. (b) Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; MacBeath, C.; Scott, F. P. E.; Warhurst, N. J. W. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *528*, 185.
- (14) (a) Krause, J.; Cestaric, G.; Haack, K.-J.; Seevogel, K.; Storm, W.; Pörschke, K.-R. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9807. (b) Kayser, B.; Karch, R.; Briel, O.; Kleinwächter, I. (Umicore AG, Hanau), Offenlegungsschrift DE 102 50 901 A1 (2004).
- (15) (a) Cerezo, S.; Cortès, J.; López-Romero, J.-M.; Moreno-Mañas, M.; Parella, T.; Pleixats, R.; Roglans, A. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 14885. (b) Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Roglans, A.; Sebastián, R. M.; Vallribera, A. *Arkivoc* **2004** (iv), 109. (c) Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Sebastián, R. M.; Vallribera, A.; Roglans, A. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3669.
- (16) (a) Cabbiness, D. K.; Margerum, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6540. (b) Hinz, F. P.; Margerum, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4993. (c) Hinz, F. P.; Margerum, D. W. *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2941. (d) Izatt, R. M.; Bradshaw, J. S.; Nielsen, S. A.; Lamb, J. D.; Christensen, J. J. *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 271. (e) Hancock, R. D.; Martell, A. E. *Comments Inorg. Chem.* **1988**, *6*, 237. (f) Haack, K.-J.; Goddard, R.; Pörschke, K.-R. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7992.
- (17) (a) Alberti, D.; Goddard, R.; Pörschke, K.-R. *Organometallics* **2005**, *24*, 3907. (b) Ding, Y.; Goddard, R.; Pörschke, K.-R. *Organometallics* **2005**, *24*, 439.
- (18) (a) Jonas, K. *Dissertation*, Universität Bochum, 1968. (b) Jonas, K.; Heimbach, P.; Wilke, G. *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 1033; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1968**, *7*, 949. (c) Hoffmann, E. G.; Jolly, P. W.; Küsters, A.; Mynott, R.; Wilke, G. *Z. Naturforsch. B* **1976**, *31*, 1712. (d) Jolly, P. W.; Mynott, R. *Adv. Organomet. Chem.* **1981**, *19*, 257.
- (19) Blum, K. *Dissertation*, Universität Bochum, **1978**.
- (20) Chernyshova, E. S.; Goddard, R.; Pörschke, K.-R. *Organometallics* **2007**, *26*, .
- (21) (a) Untch, K. G.; Martin, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3518. (b) Salomon, R. G.; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1889. (c) Trauer, H.; Haufe, G. *Z. Chem.* **1988**, *28*, 290.
- (22) Anet, F. A. L.; Rawdah, T. N. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 5243.

(23) (a) Krossing, I. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 490. (b) Krossing, I.; Raabe, I. *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2116; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066. (c) Krossing, I.; Reisinger, A. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2721.

(24) Bogdanovič, B.; Kröner, M.; Wilke, G. *Liebigs Ann. Chem.* **1966**, *699*, 1.

(25) (a) Benn, R.; Rufinska, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1986**, *25*, 861. (b) Benn, R.; Rufinska, A. *Magn. Res. Chem.* **1988**, *26*, 895. (c) Behringer, K. D.; Blümel, J. *Magn. Res. Chem.* **1995**, *33*, 729.

(26) (a) Pitzer, R. M.; Schaefer, H. F., III *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7176. (b) Schaefer, H. F., III *J. Mol. Struct.* **1981**, *76*, 117.

(27) (a) Dedieu, A.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2074. (b) Merz, K. M., Jr.; Hoffmann, R. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2120.

(28) For Ni···Ni distances around 3 Å, see: (a) 2.788 Å: Peng, S.-M.; Goedken, V. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 8500. (b) 2.800 Å: Herebian, D.; Bothe, E.; Neese, F.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9116. (c) 3.358 Å: Stephens, F. S.; Vagg, R. S. *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *43*, 77.

(29) (a) Pörschke, K.-R.; Wilke, G.; Mynott, R. *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 298 und dort zitierte Literatur. (b) Pörschke, K.-R.; Wilke, G. *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 56.

(30) Pörschke, K.-R.; Pluta, C.; Proft, B.; Lutz, F.; Krüger, C. *Z. Naturforsch. B* **1993**, *48*, 608.

(31) Blum, K.; Chernyshova, E. S.; Goddard, R.; Jonas, K.; Pörschke, K.-R. *Organometallics* **2007**, *26*, .

(32) (a) Morey, G. H. US Patent 2 440 724, May 4, **1948**; *Chem. Abstr.* **1948**, *42*, 5466h. (b) Butler, G. B.; Goette, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 2418.

(33) (a) Keim, W. Dissertation, TH Aachen, 1963, S. 49–56. (b) Benn, R.; Jolly, P. W.; Mynott, R.; Schenker, G. *Organometallics* **1985**, *4*, 1136.

(34) (a) Takahashi, S.; Yamazaki, H.; Hagihara, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1968**, *41*, 254. (b) Tsuji, J. *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, *17*, 141. (c) Jolly, P. W. *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 279; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1985**, *24*, 293. (d) Jackstell, R.; Andreu, M. G.; Frisch, A.; Selvakumar, K.; Zapf, A.; Klein, H.; Spannenberg, A.; Röttger, D.; Briel, O.; Karch, R.; Beller, M. *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1028; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 986. (e) Jackstell, R.; Frisch, A.; Beller, M.; Röttger, D.; Malaun, M.; Bildstein, B. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *185*, 105. (f) Jackstell, R.; Harkal, S.; Jiao, H.; Spannenberg, A.; Borgmann, C.;

Röttger, D.; Nierlich, F.; Elliot, M.; Niven, S.; Cavell, K.; Navarro, O.; Viciu, M. S.; Nolan, S. P.; Beller, M. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3891.

(35) (a) Huber, H.; Kündig, P.; Moskovits, M.; Ozin, G. A. *Nature, Phys. Sci.* **1972**, *235*, 98. (b) Darling, J. H.; Ogden, J. S. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 666. (c) Darling, J. H.; Ogden, J. S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1079.

(36) Harkal, S.; Jackstell, R.; Nierlich, F.; Ortmann, D.; Beller, M. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 541.

(37) (a) Estrine, B.; Blanco, B.; Bouquillon, S.; Hénin, F.; Moreno-Mañas, M.; Muzart, J.; Pena, C.; Pleixats, R. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 7055. (b) Blanco, B.; Brissart, M.; Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Mehdi, A.; Reye, C.; Bouquillon, S.; Hénin, F.; Muzart, J. *Appl. Catal. A: Gen.* **2006**, *297*, 117.

(38) Carben(oide), Carbene (Hrsg.: M. Regitz), Houben-Weyl, Vol. E19b, Thieme, Stuttgart, 1989.

(39) Elschenbroich, C. *Organometallchemie*, 5. Auflage, Teubner, 2005, S. 317f.

(40) (a) Siehe Lit. 41j. (b) Alder, R. W.; Blake, M. E.; Chaker, L.; Harvey, J. N.; Paolini, F.; Schütz, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 5896.

(41) (a) Arduengo, A. J., III; Harlow, R. L.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361. (b) Arduengo, A. J., III; Dias, H. V. R.; Harlow, R. L.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530. (c) Arduengo, A. J., III; Dias, H. V. R.; Calabrese, J. C.; Davidson, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9724. (d) Arduengo, A. J., III; Dias, H. V. R.; Calabrese, J. C.; Davidson, F. *Organometallics* **1993**, *12*, 3405. (e) Arduengo, A. J., III; Dias, H. V. R.; Davidson, F.; Harlow, R. L. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 13. (f) Arduengo, A. J., III; Gamper, S. F.; Calabrese, J. C.; Davidson, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4391. (g) Arduengo, A. J., III; Dixon, D. A.; Kumashiro, K. K.; Lee, C.; Power, W. P.; Zilm, K. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6361. (h) Arduengo, A. J., III; Bock, H.; Chen, H.; Denk, M.; Dixon, D. A.; Green, J. C.; Herrmann, W. A.; Jones, N. L.; Wagner, M.; West, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6641. (i) Arduengo, A. J., III; Dias, H. V. R.; Dixon, D. A.; Harlow, R. L.; Klooster, W. T.; Koetzle, T. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6812. (j) Arduengo, A. J., III *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913.

(42) (a) Jafarpour, L.; Nolan, S. P. *Adv. Organomet. Chem.* **2000**, *46*, 181. (b) Weskamp, T.; Böhm, V. P. W.; Herrmann, W. A. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 12. (c)

Trnka, T. M.; Grubbs, R. H. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18. (d) Herrmann, W. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290.

(43) (a) Jafarpour, L.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *606*, 49. (b) Arduengo, A. J., III; Krafczyk, R.; Schmutzler, R.; Craig, H. A.; Goerlich, J. R.; Marshall, W. J.; Unverzagt, M. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523.

(44) (a) Lappert, M. F.; Pye, P. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 2172. (b) Arnold, P. L.; Cloke, F. G. N.; Geldbach, T.; Hitchcock, P. B. *Organometallics* **1999**, *18*, 3228. (c) Titcomb, L. R.; Caddick, S.; Cloke, F. G. N.; Wilson, D. J.; McKerrecher, D. *Chem. Commun.* **2001**, 1388. (d) Caddick, S.; Cloke, F. G. N.; Clentsmith, G. K. B.; Hitchcock, P. B.; McKerrecher, D.; Titcomb, L. R.; Williams, M. R. V. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617–618*, 635. (e) Caddick, S.; Cloke, F. G. N.; Hitchcock, P. B.; Leonard, J.; de K. Lewis, A. K.; McKerrecher, D.; Titcomb, L. R. *Organometallics* **2002**, *21*, 4318. (f) Caddick, S.; Cloke, F. G. N.; Hitchcock, P. B.; de K. Lewis, A. K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 5824. (g) Arentsen, K.; Caddick, S.; Cloke, F. G. N. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 9710. (h) Lit. 34d. (i) Viciu, M. S.; Germaneau, R. F.; Navarro-Fernandez, O.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2002**, *21*, 5470. (j) Viciu, M. S.; Zinn, F. K.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2003**, *22*, 3175. (k) Viciu, M. S.; Navarro, O.; Germaneau, R. F.; Kelly, R. A., III; Sommer, W.; Marion, N.; Stevens, E. D.; Cavallo, L.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2004**, *23*, 1629.

(45) (a) Navarro, O.; Oonishi, Y.; Kelly, R. A.; Stevens, E. D.; Briel, O.; Nolan, S. P. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3722. (b) Viciu, M. S.; Germaneau, R. F.; Nolan, S. P. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 4053. (c) Marshall, W. J.; Grushin, V. V. *Organometallics* **2003**, *22*, 1591. (d) Dible, B. R.; Sigman, M. S.; Arif, A. M. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3774. (e) Marion, N.; Navarro, O.; Mei, J.; Stevens, E. D.; Scott, N. M.; Nolan, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4101. (f) Dible, B. R.; Sigman, M. S. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8430. (g)

(46) Bonrath, W.; Pörschke, K.-R.; Michaelis, S. *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 295.

(47) (a) Schulz, H.; Pritzkow, H.; Siebert, W. *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 993. (b) Siebert, W.; Huck, S.; Pritzkow, H. *Z. Naturforsch. B* **2001**, *56*, 73.

(48) (a) Göhre, J. *Diplomarbeit*, Universität Düsseldorf, **1996**. (b) Michaelis, S. *Dissertation*, Universität Bochum, **1991**. (c) Pörschke, K.-R. und Mitarbeiter, unveröffentlicht.

(49) Silva, L. C.; Gomes, P. T.; Veiros, L. F.; Pascu, S. I.; Duarte, M. T.; Namorado, S.; Ascenso, J. R.; Dias, A. R. *Organometallics* **2006**, *25*, 4391 und zitierte Literatur.

(50) Benn, R.; Büssemeier, B.; Holle, S.; Jolly, P. W.; Mynott, R.; Tkazchenko, I.; Wilke, G. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *279*, 63.

(51) Nickel, T.; Goddard, R.; Krüger, K.; Pörschke, K.-R. *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 908; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1994**, *33*, 879.

(52) Chernyshova, E. S.; Goddard, R.; Pörschke, K.-R. *Organometallics* **2007**, *26*,

(53) (a) Shaw, B. L.; Robinson, S. D. *J. Organomet. Chem.* **1965**, *3*, 367. Churchill, M. R.; Mason, R. *Nature* **1964**, *204*, 777. (b) Powell, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4311. (c) Brown, R. G.; Chaudhari, R. V.; Davidson, J. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 176. (d) Vitagliano, A.; Åkermark, B.; Hansson, S. *Organometallics* **1991**, *10*, 2592. (e) Goddard, R.; Krüger, C.; Mynott, R.; Neumann, M.; Wilke, G. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *454*, C20.

(54) (a) Reinmuth, A.; Mathew, J. P.; Melia, J.; Risse, W. *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, *17*, 173. (b) Mathew, J. P.; Reinmuth, A.; Melia, J.; Swords, N.; Risse, W. *Macromolecules* **1996**, *29*, 2755.

(55) (a) Thompson, S. J.; Bailey, P. M.; White, C.; Maitlis, P. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1976**, *15*, 490. White, C.; Thompson, S. J.; Maitlis, P. M. *J. Organomet. Chem.* **1977**, *137*, 319. (b) Wimmer, F. L.; Snow, M. R. *Aust. J. Chem.* **1978**, *31*, 267. (c) Horn, E.; Snow, M. R. *Aust. J. Chem.* **1980**, *33*, 2369. (d) Smith, G.; Cole-Hamilton, D. J.; Gregory, A. C.; Gooden, N. G. *Polyhedron* **1982**, *1*, 97. (e) Bauer, H.; Nagel, U.; Beck, W. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *290*, 219. (f) Bruno, G.; Schiavo, S. L.; Piraino, P.; Faraone, F. *Organometallics* **1985**, *4*, 1098. (g) Fernández-Galán, R.; Manzano, B. R.; Otero, A.; Lanfranchi, M.; Pellinghelli, M. A. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2309.

(56) (a) Burger, P.; Baumeister, J. M. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *575*, 214. (b) Müller, T. E.; Berger, M.; Grosche, M.; Herdtweck, E.; Schmidtchen, F. P. *Organometallics* **2001**, *20*, 4384. (c) Burrows, A. D.; Mahon, M. F.; Varrone, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, 4718. (d) Vicente, J.; Abad, J.-A.; Matínez-Viviente, E.; Jones, P. G. *Organometallics* **2002**, *21*, 4454. (e) Lu, C. C.; Peters, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15818. (f) Stambuli, J. P.; Incarvito, C. D.; Bühl, M.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1184.

(57) (a) (tmeda)MgMe₂ als Methylierungsmittel: Kaschube, W.; Pörschke, K.-R.; Wilke, G. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *355*, 525. (b) Synthese und Eigenschaften von

(tmeda)MgMe₂: Kaschube, W.; Pörschke, K.-R.; Wilke, G.; Angermund, K. Krüger, C. *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1921.

(58) de Frémont, P.; Scott, N. M.; Stevens, E. D.; Ramnial, T.; Lightbody, O. C.; Macdonald, C. L. B.; Clyburne, J. A. C.; Abernethy, C. D.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2005**, *24*, 6301.

(59) Krause, J.; Goddard, R.; Mynott, R.; Pörschke, K.-R. *Organometallics* **2001**, *20*, 1992.

(60) Åkermark, B.; Krakenberger, B.; Hansson, S.; Vitagliano, A. *Organometallics* **1987**, *6*, 620.

(61) (a) Vrieze, K. In *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* (Jackman, L. M.; Cotton, F. A.; Eds); London: Academic Press, 1975; p 441–487, siehe S. 454. (b) Crociani, B.; Antonaroli, S.; Bandoli, G.; Canovese, L.; Visentin, F.; Uguagliati, P. *Organometallics* **1999**, *18*, 1137 und zitierte Literatur. (c) Camus, J.-M.; Andrieu, J.; Richard, P.; Poli, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1081 und zitierte Literatur.

(62) (a) Leoni, P.; Sommovigo, M.; Pasquali, M.; Midollini, S.; Braga, D.; Sabatino, P. *Organometallics* **1991**, *10*, 1038. (b) Castan, P.; Jaud, J.; Wimmer, S.; Wimmer, F. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 1155. (c) Stang, P. J.; Cao, D. H.; Poulter, G. T.; Arif, A. M. *Organometallics* **1995**, *14*, 1110. (d) Benetollo, F.; Bertani, R.; Bombieri, G.; Toniolo, L. *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *233*, 5. (e) Vicente, J.; Arcas, A.; Bautista, D.; Jones, P. G. *Organometallics* **1997**, *16*, 2127. (f) Vicente, J.; Arcas, A.; Blasco, M.-A.; Lozano, J.; Ramírez de Arellano, M. C. *Organometallics* **1998**, *17*, 5374. (g) Ruiz, J.; Florenciano, F.; Vicente, J.; Ramírez de Arellano, M. C.; López, G. *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, *3*, 73.

(63) (a) Satsko, N. G.; Belov, A. P.; Moiseev, I. I.; Syrkin, Y. K. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1971**, 2591. (b) Katsman, L. A.; Vargaftik, M. N.; Syrkin, Y. K. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1972**, 1424. (c) Katsman, L. A.; Vargaftik, M. N.; Syrkin, Y. K. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1974**, 299. (d) Katsman, L. A.; Vargaftik, M. N.; Syrkin, Y. K. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1974**, 528. (e) Belov, A. P.; Chubriev, Z. R.; Moiseev, I. I.; Syrkin, Y. K. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1974**, 733.

(64) Bogdanovic, B.; Galle, J.; Hoffman, N.; Wilke, G. Unveröffentlicht (1972–1974). Zitiert in Lit. 6e, S. 113 und 127.

(65) (a) Siehe Lit. 6f. (b) Jolly, P. W.; Wilke, G. Hydrovinylation. In *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*; Cornils, B.; Herrmann, W. A.,

Eds.; VHC: New York, 1996; Vol. 2, pp 1024–1048. (c) Jin, J.; RajanBabu, T. V. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 2145. Kumareswaran, R.; Nandi, M.; RajanBabu, T. V. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4345.

(66) (a) Sperling, K. *Dissertation* (Wilke, G.), Universität Düsseldorf, **1983**. (b) Sperling, K.; Stehling, L.; Wilke, G. *DOS* 3.336.691, **1983**. (c) Wilke, G. *Org. Synth. Interdiscip. Challenge, Proc. IUPAC Symp., 5th*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1985**, S. 1.

(67) Hattori, S.; Munakata, H.; Tatsuoka, K.; Shimizu, T. US Patent 3.803.254, **1974**.

(68) (a) Widenhoefer, R. A.; Perch, N. S. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1103. (b) Kisanga, P.; Widenhoefer, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10017. (c) Widenhoefer, R. A. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 905.

(69) (a) DiRenzo, G. M.; White, P. S.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6225. (b) Lipian, J.; Mimna, R. A.; Fondran, J. C.; Yandulov, D.; Shick, R. A.; Goodall, B. L.; Rhodes, L. F.; Huffman, J. C. *Macromolecules* **2002**, *35*, 8969.

(70) Cámpora, J.; de la Tabla, L. O.; Palma, P.; Álvarez, E.; Lahoz, F.; Mereiter, K. *Organometallics* **2006**, *25*, 3314.

(71) Lavallo, V.; Canac, Y.; DeHope, A.; Donnadieu, B.; Bertrand, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 7236.

(72) (a) Beck, W.; Sünkel, K. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1405. (b) Strauss, S. H. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927.

(73) Cambridge Structural Database (CSD), Version 5.28, Update von Januar 2007.

(74) Beispiele für assoziierte PF_6^- , $^{74a} \text{AsF}_6^-$ und SbF_6^- -Komplexe 74c : (a) Yamamoto, Y.; Aoki, K.; Yamazaki, H. *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *68*, 75. (b) Klapötke, T.; Thewalt, U. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *356*, 173. (c) Shelly, K.; Bartczak, T.; Scheidt, W. R.; Reed, C. A. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4325.

(75) (a) Yang, X.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3623. (b) Chen, E. Y.-X.; Marks, T. J. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391.

(76) (a) Brookhart, M.; Grant, B.; Volpe, A. F., Jr. *Organometallics* **1992**, *11*, 3920. (b) Taube, R.; Wache, S. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *428*, 431.

(77) (a) Johnson, L. K.; Killian, C. M.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414. (b) Killian, C. M.; Tempel, D. J.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11664. (c) McLain, S. J.; Feldman, J.; McCord, E. F.; Gardner, K. H.; Teasley, M.

F.; Coughlin, E. B.; Sweetman, K. J.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. *Macromolecules* **1998**, *31*, 6705. (d) Ittel, S. D.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169. (e) Liu, W.; Malinoski, J. M.; Brookhart, M. *Organometallics* **2002**, *21*, 2836.

(78) (a) Rix, F. C.; Brookhart, M.; White, P. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4746. (b) Literatur 69a. (c) LaPointe, A. M.; Rix, F. C.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 906. (d) Tempel, D. J.; Johnson, L. K.; Huff, R. L.; White, P. S.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6686.

(79) Shiotsuki, M.; White, P. S.; Brookhart, M.; Templeton, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, ALERTS.

(80) Reed, C. A. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 325.

(81) (a) Reed, C. A. *Chem. Commun.* **2005**, 1669. (b) Stoyanov, E. S.; Hoffmann, S. P.; Juhasz, M.; Reed, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3160.

(82) (a) Reed, C. A.; Kim, K.-C.; Stoyanov, E. S.; Stasko, D.; Tham, F. S.; Mueller, L. J.; Boyd, P. D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1796. (b) Reed, C. A.; Kim, K.-C.; Bolskar, R. D.; Mueller, L. J. *Science* **2000**, *289*, 101.

(83) (a) Massey A. G.; Park, A. J.; Stone, F. G. A. *Proc. Chem. Soc.* **1963**, 212. (b) Massey A. G.; Park, A. J. *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 245. (c) Massey A. G.; Park, A. J. *J. Organomet. Chem.* **1966**, *5*, 218. (d) Massey A. G.; Park, A. J. In *Organometallic Synthesis*; King, R. B.; Eisch, J. J., Eds.; Elsevier: New York, 1986; Vol. 3, p 461.

(84) (a) Nishida, H.; Takada, N.; Yoshimura, M.; Sonoda, T.; Kobayashi, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1984**, *57*, 2600. (b) Bahr, S. R.; Boudjouk, P. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5545.

(85) Jutzi, P.; Müller, C.; Stammler, A.; Stammler, H.-G. *Organometallics* **2000**, *19*, 1442.

(86) (a) Alberti, D.; Pörschke, K.-R. *Organometallics* **2004**, *23*, 1459. (b) Parvez, M.; Piers, W. E.; Ghesner, I. *Acta Crystallogr. Sect. E* **2005**, *61*, m1801.

(87) (a) Kruger, G. J.; du Preez, A. L.; Haines, R. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1302. (b) Pasquali, M.; Floriani, C.; Gaetani-Manfredotti, A. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1191. (c) Bochmann, M.; Karger, G.; Jaggar, A. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1038. (d) Siehe auch: Horton, A. D.; Orpen, A. G. *Organometallics* **1991**, *10*, 3910.

(88) (a) Moore, E. J.; Waymouth, R. *Chem. Eng. News* **1997**, *75 (11)*, 6. (b) Piers, W. E.; Chivers, T. *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 345. (c) Parks, D. J.; Piers, W. E.; Yap, G. P. *Organometallics* **1998**, *17*, 5492.

- (89) Powell, J.; Lough, A.; Saeed, T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 4137.
- (90) (a) Knoth, W. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1274. Knoth, W. H. *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 598. (b) Plešek, J.; Jelínek, T.; Drdáková, E.; Heřmánek, S.; Štíbr, B. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1984**, *49*, 1559.
- (91) (a) Xie, Z.; Tsang, C.-W.; Xue, F.; Mak, T. C. W. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2246. (b) Siehe auch: Tsang, C.-W.; Yang, Q.; Sze, E. T.-P.; Mak, T. C. W.; Chan, D. T. W.; Xie, Z. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5851.
- (92) (a) King, B. T.; Janoušek, Z.; Grüner, B.; Trammell, M.; Noll, B. C.; Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3313. (b) Siehe auch: King, B. T.; Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10255.
- (93) Shelly, K.; Reed, C. A.; Lee, Y. J.; Scheidt, W. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3117.
- (94) Reed, C. A. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 133.
- (95) Shelly, K.; Finster, D. C.; Lee, Y. J.; Scheidt, W. R.; Reed, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5955.
- (96) Crowther, D. J.; Borkowsky, S. L.; Swenson, D.; Meyer, T. Y.; Jordan, R. F. *Organometallics* **1993**, *12*, 2897.
- (97) (a) Reed, C. A.; Xie, Z.; Bau, R.; Benesi, A. *Science* **1993**, *262*, 402. (b) Xie, Z.; Manning, J.; Reed, R. W.; Mathur, R.; Boyd, P. D. W.; Benesi, A.; Reed, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2922. (c) Hoffmann, S. P.; Kato, T.; Tham, F. S.; Reed, C. A. *Chem. Commun.* **2006**, 767.
- (98) (a) Lambert, J. B.; Zhao, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 400. (b) Kim, K.-C.; Reed, C. A.; Elliott, D. W.; Mueller, L. J.; Tham, F.; Lin, L. J.; Lambert, J. B. *Science* **2002**, *297*, 825. (c) Gaspar, P. P. *Science* **2002**, *297*, 785.
- (99) (a) Kaul, F. A. R.; Puchta, G. T.; Schneider, H.; Grosche, M.; Mihalios, D.; Herrmann, W. A. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *621*, 184. (b) Bavarian, N.; Baird, M. C. *Dalton Trans.* **2004**, 4089.
- (100) (a) Barbarich, T. J.; Handy, S. T.; Miller, S. M.; Anderson, O. P.; Grieco, P. A.; Strauss, S. H. *Organometallics* **1996**, *15*, 3776. (b) Barbarich, T. J.; Miller, S. M.; Anderson, O. P.; Strauss, S. H. *J. Mol. Catal. A: Chemical* **1998**, *128*, 289. (c) Ivanova, S. M.; Nolan, B. G.; Kobayashi, Y.; Miller, S. M.; Anderson, O. P.; Strauss, S. H. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 503.

(101) (a) Sun, Y.; Metz, M. V.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *Organometallics* **2000**, *19*, 1625. (b) Metz, M. V.; Sun, Y.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *Organometallics* **2002**, *21*, 3691.

(102) (a) Krossing, I.; Reisinger, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1979. (b) Krossing, I.; Reisinger, A. *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5903; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 5725. (c) Bihlmeier, A.; Gonsior, M.; Raabe, I.; Trapp, N.; Krossing, I. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5041.

(103) Rosenthal, M. R. *J. Chem. Ed.* **1973**, *50*, 331.

(104) Pd-CH₂Cl₂-Komplexe in Lösung: (a) Kraatz, H.-B. Milstein, D. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *488*, 223. (b) Ankersmit, H. A.; Witte, P. T.; Kooijman, H.; Lakin, M. T.; Spek, A. L.; Goubitz, K.; Vrieze, K.; van Koten, G. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6053. (c) Desjardins, S. Y.; Way, A. A.; Murray, M. C.; Adirim, D.; Baird, M. C. *Organometallics* **1998**, *17*, 2382. (d) Foley, S. R.; Stockland, R. A., Jr.; Shen, H.; Jordan, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4350.

(105) Butts, M. D.; Scott, B. L.; Kubas, G. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11831.

(106) Rheingold, A.; L.; Wu, G.; Heck, R. F. *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *131*, 147.

(107) (a) Grushin, V. V.; Marshall W. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 4476 und zitierte Literatur. (b) Yahav, A.; Goldberg, I.; Vigalok, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13634. (c) Jasim, N. A.; Perutz, R. N.; Whitwood, A. C.; Braun, T.; Izundu, J.; Neumann, B.; Rothfeld, S.; Stammler, H.-G. *Organometallics* **2004**, *23*, 6140.

(108) Bown, M.; Waters, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2442.

(109) (a) Bodner, G. M. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1932. (b) Kleimann, W.; Pörschke, K.-R.; Wilke, G. *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 323.

(110) (a) Übersicht: Hu, X.; Meyer, K. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5474. (b) Kürzliche experimentelle Belege: Merces, L.; Labat, G.; Neels, A.; Ehlers, A.; Albrecht, M. *Organometallics* **2006**, *25*, 5648. Sanderson, M. D.; Kamplain, J. W.; Bielawski, C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16514.

(111) Fischer, K.; Jonas, K.; Wilke, G. *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 620.

(112) Tatsuno, Y.; Yoshida, T.; Otsuka, S. *Inorg. Synth.* **1979**, *19*, 220.

(113) Krause, J.; Bonrath, W.; Pörschke, K.-R. *Organometallics* **1992**, *11*, 1158.

(114) Krause, J. *Dissertation*, Universität Düsseldorf, **1993**.

(115) Svoboda, M.; Dieck, H. T.; Krüger, C.; Tsay, Y.-H. *Z. Naturforschung*, **1981**, *36b*, 814.

(116) Chatt, J.; Vallarino, L.M.; Venanzi, L. M. *J. Chem. Soc.* **1957**, 3413.

(117) Maerkl, G.; Alig, B. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *271*, 1.