

Metalla-*N*-heterocyclische Carbene und Carbene auf Basis von Hydantoinen

Inaugural-Dissertation

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

vorgelegt von

Joscha Nellesen
aus Kevelaer

Düsseldorf, August 2024

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

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

Berichtersteller:

1. Prof. Dr. Christian Ganter

2. PD Dr. Klaus Schaper

Tag der mündlichen Prüfung: 14.10.2024

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2021 bis August 2024 am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie in der Abteilung für Metallorganische Chemie im Arbeitskreis von Prof. Dr. Christian Ganter angefertigt. Die Arbeit wurde in dem Zeitraum von August 2021 bis Juli 2024 finanziell durch ein Stipendium der Jürgen Manchot Stiftung unterstützt.



Veröffentlichungen:

Brüggemann, P., Mzyk, K., Molter, M., Nellesen, J., Schaper, K., Ganter, C.: Synthesis, Reactivity and Electronic Properties of Quinazolin-2-one-Based N-Heterocyclic Carbenes. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2022, 2, 1-11, **2022**.

Pütz, J.M., Hauer, S.T., Nellesen, J., Deibenbeck, D., Müller, T.J.J., Meisner, J., Ganter, C.: Stable N-Heterocyclic Carbenes with the N,N'-Diarylquinazolin-4-one Backbone: Improved Synthesis, Electronic Properties, and Reactivity. *Organometallics*, 43, 2, 141-163, **2024**.

Betreute Abschlussarbeiten:

Uhr, R.-C.: *Synthese von N-heterocyclischen Carbenen mit anorganischem Rückgrat ausgehend von N-Hydroxyformamidinen*. Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2022**.

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere an Eides Statt, dass die Dissertation von mir selbständig und ohne unzulässige fremde Hilfe unter Beachtung der „Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf“ erstellt worden ist. Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht und ich habe bisher keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Datum: _____

Unterschrift: _____

Danksagung

Diese Arbeit gäbe es nicht ohne die Hilfe, Anregungen und Aufmunterungen durch zahlreiche Menschen, denen ich meinen herzlichen Dank aussprechen möchte.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. *Christian Ganter* für die Aufnahme in den Arbeitskreis, die interessante und herausfordernde Themenstellung und die freundliche Unterstützung bei der Bewältigung auftretender Probleme jeder Art.

PD Dr. *Klaus Schaper* danke ich für die Anfertigung des Zweitgutachtens und die wertvollen fachlichen Hilfestellungen, die mir sehr weitergeholfen haben.

Weiterhin danke ich allen Mitgliedern des Arbeitskreises im Laufe der letzten Jahre für ihre stetige Hilfsbereitschaft: *Linda Kronenberg, Peter Brüggemann, Philipp Schmeinck, Maurice Pütz, Leonard Karl, Meryem Terzi* und *Julia Pestotnik*.

Robin-Chantal Uhr danke ich für das Engagement bei der Anfertigung ihrer Bachelorarbeit. Ebenso danke ich *Julia Pestotnik* und *Tim Gathge* für die fleißige Mitarbeit im Rahmen ihrer Forschungspraktika.

Dem CeMSA@HHU (Center for Molecular and Structural Analytics an der Heinrich Heine Universität) und insbesondere PD Dr. *Klaus Schaper, Mohanad Aian, Tanja Muth, Ralf Bürgel* und Dr. *Peter Tommes* danke ich für die Aufnahme der massenspektrometrischen und NMR-spektroskopischen Daten. *Gaby Zerta* danke ich für die Anfertigung von Elementaranalysen.

Ein großer Dank gebührt meiner Familie, ganz besonders meinem Bruder *Jan*, und den Menschen, die mich in den letzten Jahren durch schwierige Zeiten begleitet haben. Ohne eure Unterstützung gäbe es diese Arbeit nicht.

Schließlich danke ich der gesamten wissenschaftlichen Gemeinschaft, deren frühere Arbeiten die Grundlage für meine Forschung bildeten und all jenen, die in irgendeiner Form zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben und deren Namen ich hier nicht explizit genannt habe.

Vielen Dank!

Eine Hauptursache der Armut in den Wissenschaften ist meist eingebildeter Reichtum. Es ist nicht ihr Ziel, der unendlichen Weisheit eine Tür zu öffnen, sondern eine Grenze zu setzen dem unendlichen Irrtum.

– Galileo in „Leben des Galilei“, Bertolt Brecht

Der Kampf gegen Gipfel vermag ein Menschenherz auszufüllen. Wir müssen uns Sisyphos als einen glücklichen Menschen vorstellen.

– Albert Camus

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	V
1 Einleitung und Zielsetzung	1
2 Allgemeiner Teil	3
2.1 Geschichte der Carbene	3
2.2 Wie lassen sich Carbene stabilisieren?	8
2.3 Quantifizierung der elektronischen und sterischen Eigenschaften <i>N</i> -hetero- cyclischer Carbene	11
2.4 Synthese freier Carbene und ihrer Metallkomplexe	14
3 Stand der Forschung	18
3.1 Sandwichkomplexe in der metallorganischen Chemie	18
3.2 Amidinat- und Hydroxyamidinat-Komplexe	20
3.3 Metallkomplexe der Carbodiimide und ähnlicher Verbindungen	21
3.4 Metalla- <i>N</i> -heterocyclische Carbene	22
3.4.1 Was sind Metalla- <i>N</i> -heterocyclische Carbene?	23
3.4.2 Bereits beschriebene MNHC-Komplexe	23
3.4.3 Ruiz' Forschung zu MNHCs	28
3.4.4 Tonks' viergliedriges Titana-NHC	31
3.4.5 Stickstofffreie Metalla-heterocyclische Carbene	33
3.4.6 Quantenchemische Berechnungen zu MNHCs	35
3.5 Modifizierungsmöglichkeiten organischer NHCs	36
3.5.1 Diaminocarbene	38
3.5.2 Monoaminocarbene	38
3.5.3 Diamidocarbene	39
3.5.4 Monoamidocarbene	40
3.5.5 Mesoionische Carbene	42
3.6 Hydantoine	43
3.6.1 Synthese	44
3.7 Dichtefunktionaltheorie und ihre Anwendung in der Quantenchemie	45

4	Ergebnisse und Diskussion	48
4.1	Beiträge zu Metalla- <i>N</i> -heterocyclischen Carbenen	48
4.1.1	Versuche mit kationischen Molybdocen-Amidinat-Komplexen	48
4.1.2	Quantenchemische Berechnungen zu Molybdocen-Amidinat-Komplexen .	69
4.1.3	Versuche mit Hydroxyamidinat-Komplexen	79
4.1.4	Allgemeine Betrachtungen: Hürden auf dem Weg zu Metalla- <i>N</i> -hetero- cyclischen Carbenen	86
4.2	Neuartige Cyclische (Alkyl)(amido)carbene ausgehend von Hydantoinen	90
5	Ausblick	102
6	Zusammenfassung	104
7	Summary	110
8	Experimenteller Teil	115
8.1	Allgemeine Arbeitstechnik	115
8.2	Verwendete Analytik	115
8.3	Verwendete Chemikalien	116
8.4	Synthesen und analytische Daten	117
8.4.1	Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(<i>N,N'</i> -diphenylformamidinato) molybdän(IV) hexa- fluorophosphat (4.1)	117
8.4.2	Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(<i>N,N'</i> -bis(2,4-dimethylphenyl)formamidinato) mo- lybdän(IV) hexafluorophosphat (4.2)	119
8.4.3	Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(<i>N,N'</i> -bis(2-methoxyphenyl)formamidinato) mo- lybdän(IV) hexafluorophosphat (4.3)	120
8.4.4	Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(<i>N,N'</i> -bis(2,4-difluorphenyl)formamidinato) molyb- dän(IV) hexafluorophosphat (4.4)	121
8.4.5	Sauerstoffaddukt des Molybda-NHCs (4.6)	123
8.4.6	Molybdocen-Diphenylthioharnstoff-Komplex (4.7)	124
8.4.7	IMes-Addukt des Molybdocen-Amidinat-Komplexes (4.8)	125
8.4.8	IPr-Addukt des Molybdocen-Amidinat-Komplexes (4.9)	127
8.4.9	Cobalt-Hydroxyamidinat-Komplex (4.11)	128
8.4.10	Silicium-Hydroxyamidinat-Komplex (4.12)	130

8.4.11	Zinn-Hydroxyamidinat-Komplex (Chlorid) (4.13)	131
8.4.12	Zinn-Hydroxyamidinat-Komplex (Triflat) (4.14)	132
8.4.13	1,5,5-Trimethyl-3-phenylhydantoin (4.16)	133
8.4.14	5-Hydroxy-3,4,4-trimethyl-1-phenylimidazolidin-2-on (4.17)	134
8.4.15	5-Chlor-3,4,4-trimethyl-1-phenylimidazolidin-2-on (4.18)	136
8.4.16	1,1',5,5,5',5'-Hexamethyl-3,3'-diphenyl-1,1',5,5'-tetrahydro[4,4'-biimidazol- ylden]-2,2'(3 <i>H</i> ,3' <i>H</i>)-dion (4.19)	137
8.4.17	3,4,4-Trimethyl-1-phenyl-5-thioxoimidazolidin-2-on (4.20)	138
8.4.18	Chlorido(1,5-cyclooctadien)(1,5,5-trimethyl-2-oxo-3-phenyl-1 <i>H</i> -imidazol- 4-yliden) iridium(I) (4.21)	139
8.4.19	1-Methyl-3,5,5-triphenylhydantoin (4.25)	140
8.5	Kristallstrukturdaten	141
8.5.1	Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(N,N'-diphenylformamidinato) molybdän(IV) hexa- fluorophosphat (4.1)	141
8.5.2	Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(N,N'-bis(2,4-dimethylphenyl)formamidinato) mo- lybdän(IV) hexafluorophosphat (4.2)	142
8.5.3	Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(N,N'-bis(2,4-dimethylphenyl)formamidinato) mo- lybdän(IV) chlorid (4.2CI)	143
8.5.4	Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(N,N'-bis(2-methoxyphenyl)formamidinato) mo- lybdän(IV) hexafluorophosphat (4.3)	144
8.5.5	Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(N,N'-bis(2-methoxyphenyl)formamidinato) mo- lybdän(IV) hexafluorophosphat (Konfigurationsbeweis) (4.3)	145
8.5.6	Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(N,N'-bis(2,4-difluorphenyl)formamidinato) molyb- dän(IV) hexafluorophosphat (4.4)	146
8.5.7	Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(N,N'-bis(2,4-difluorphenyl)formamidinato) molyb- dän(IV) chlorid (4.4CI)	147
8.5.8	Cyclopentadienyladdukt des Molybda-NHCs (4.5)	148
8.5.9	Sauerstoffaddukt des Molybda-NHCs (4.6)	149
8.5.10	Diphenylthioharnstoff-Molybdocen-Komplex (4.7)	150
8.5.11	IPr-Addukt des Molybdocen-Amidinat-Komplexes (4.9)	151
8.5.12	Cobalt-Hydroxyamidinat-Komplex (4.11)	152
8.5.13	Silicium-Hydroxyamidinat-Komplex (4.12)	153

8.5.14 Zinn-Hydroxyamidinat-Komplex (Chlorid) (4.13)	154
8.5.15 Zinn-Hydroxyamidinat-Komplex (Triflat) (4.14)	155
8.5.16 Hydroxyamidinat-BF ₃ -Addukt (4.15)	156
8.5.17 N,N'-Bis(2,4-difluorphenyl)amidin	157
8.5.18 5-Hydroxy-3,4,4-trimethyl-1-phenylimidazolidin-2-on (4.17)	158
8.5.19 1,1',5,5,5',5'-Hexamethyl-3,3'-diphenyl-1,1',5,5'-tetrahydro[4,4'-biimidazol- yliden]-2,2'(3 <i>H</i> ,3' <i>H</i>)-dion (4.19)	159
8.5.20 3,4,4-Trimethyl-1-phenyl-5-thioxoimidazolidin-2-on (4.20)	160
8.5.21 Chlorido(1,5-cyclooctadien)(1,5,5-trimethyl-2-oxo-3-phenyl-1 <i>H</i> -imidazol- 4-yliden) iridium(I) (4.21)	161
8.5.22 Cyclometallierter Iridium(III)-CO-Komplex (4.24)	162
8.6 Quantenchemische Rechnungen	163

Literatur	164
------------------	------------

Abkürzungsverzeichnis

^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
BICAAC	Bicyclisches (Alkyl)(amino)carben
BuLi	Butyllithium
CAAC	Cyclisches (Alkyl)(amino)carben
CAAmC	Cyclisches (Alkyl)(amido)carben
CAArC	Cyclisches (Amino)(aryl)carben
CArAmC	Cyclisches (Aryl)(amido)carben
CoA	Coenzym A
COD	1,5-Cyclooctadien
Cp	Cyclopentadienyl
CSE	Carbene Stabilization Enthalpy
CVD	Chemical Vapour Deposition
DAC	Diamidocarben
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIBAL	Diisobutylaluminiumhydrid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EDDB	Electron density of delocalized bonds
EI	Electron Ionization
ESI	Electrospray Ionization
GAIO	Gauge-independent atomic orbital
HEP	Huynh Electronic Parameter
HMDS	Hexamethyldisilazid
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital (Highest Occupied Molecular Orbital)
IMes	<i>N,N'</i> -Dimesitylimidazolylden
IPr	<i>N,N'</i> -Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolylden
IR	Infrarot
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LUCA	Last Universal Common Ancestor

LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
MAAC	Monoamido-aminocarben
MAC	Monoamidocarben
MALDI-TOF	Matrix Assisted Laser Desorption Ionization - Time of Flight
MEISCP	Minimum-energy intersystem crossing point
MIC	Mesoionisches Carben
MNHC	Metalla- <i>N</i> -heterocyclisches Carben
MS	Massenspektrometrie
NCS	Natural Chemical Shielding
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
PP	Pseudopotential
SOMO	Einfach besetztes Molekülorbital (Singly Occupied Molecular Orbital)
TEP	Tolman Electronic Parameter
TMEDA	Tetramethylethylendiamin
TMS	Trimethylsilyl
TPP	Thiaminpyrophosphat

1 Einleitung und Zielsetzung

Wissenschaftlicher Fortschritt lebt davon, die Grenzen, die bei der Beschreibung der Natur gezogen wurden, wieder einzureißen.

Nachdem *Ernst Otto Fischer* vor gut 50 Jahren den Nobelpreis für Chemie entgegengenommen hatte, konstatierte er: „Ich glaube, die Zeit ist vorbei, in der man als Chemiker noch in den trennenden Begriffen ‚anorganisch‘ und ‚organisch‘ denken durfte. Vielmehr sollte man alle Möglichkeiten im Auge behalten, die einem die Natur anbietet.“^[1]

Fischer selbst war in den vorangegangenen Jahren maßgeblich daran beteiligt, den Blick auf einige dieser Möglichkeiten freizulegen: die Aufklärung der Struktur des Ferrocens 1952^[2] und die Entdeckung des ersten bekannten Übergangsmetall-Carben-Komplexes 1964^[3] prägten die Entwicklung der modernen Metallorganischen Chemie nachhaltig.

Ferrocen war der erste bekannte Vertreter der Klasse der Sandwichkomplexe, in denen sich ein Metallatom wie in einem Sandwich zwischen zwei parallel angeordneten organischen Ring-Liganden befindet, und überraschte bei seiner Entdeckung nicht nur durch die ungewöhnliche Struktur, sondern auch durch die hohe Stabilität, die später durch die elektronische Struktur erklärt werden konnte. Im Ferrocen und in anderen Metallocenen liegen zwei aromatische Cyclopentadienyl-Liganden ($C_5H_5^-$) vor, deren delokalisierte π -Elektronensysteme an einer η^5 -Bindung zum Metall beteiligt sind. In den Jahren nach der Entdeckung des Ferrocens konnte eine große Vielzahl weiterer Komplexe mit diesen oder ähnlichen Liganden hergestellt werden, die unter anderem als Katalysatoren in der organischen Synthese Anwendung fanden.^[4]

Carbene waren lange Zeit nur als hochreaktive und äußerst kurzlebige Zwischenstufen in der organischen Chemie bekannt. Die Synthese eines völlig neuartigen stabilen Metall-Carben-Komplexes war 1964 deshalb ein weiterer bedeutender Brückenschlag zwischen organischer und anorganischer Chemie. In den darauf folgenden Jahren wurde die Chemie der Carben-Komplexe eingehend untersucht und es wurden zahlreiche neue Synthesemethoden und Beispiele gefunden. Carben-Komplexe fanden ebenfalls breite Anwendung als Katalysatoren in der organischen Synthese.^[1,5]

Eine besondere Gruppe innerhalb der Verbindungsklasse der Carbene bilden die *N*-heterocyclischen Carbene (NHCs), von denen 1968 erste Übergangsmetall-Komplexe synthetisiert wurden.^[6,7] NHCs rückten in den Mittelpunkt der Carben-Forschung, nachdem 1991 durch *Arduengo* erstmals ein in freier Form stabiles Beispiel gefunden wurde.^[8] Sie haben sich nicht

nur als vielseitig einsetzbare und leicht in ihren Eigenschaften anpassbare σ -Donorliganden in Metall-Komplexen etabliert, sondern können auch selbst als Organokatalysatoren eingesetzt werden und einige von ihnen können ähnlich wie Übergangsmetall-Komplexe kleine Moleküle wie CO, NO, CO₂, H₂ und NH₃ aktivieren.^[9,10] Für eine solche Aktivierung kleiner Moleküle ist eine ambiphile Reaktivität notwendig, wie sie häufig bei Übergangsmetall-Verbindungen zu finden ist. Während bei den klassischen *Arduengo*-NHCs eine nucleophile Reaktivität dominiert, konnte die Ambiphilie durch eine Modifikation der Struktur in diversen verwandten Carbenen erhöht und so die Aktivierung enthalpisch starker Bindungen durch diese Carbene ermöglicht werden. Strategien zur Erhöhung der Ambiphilie im Vergleich zu klassischen *Arduengo*-NHCs sind dabei die relative energetische Absenkung des unbesetzten p_π -Orbitals und die energetische Anhebung des besetzten σ -Orbitals am Carben-Kohlenstoffatom durch die strukturelle Modifikation. Dies hat auch eine Erhöhung der π -Akzeptor- bzw. σ -Donoreigenschaften der Carbene in Metall-Komplexen zur Folge.^[10]

Diese Arbeit soll einen Beitrag auf dem Forschungsgebiet *N*-heterocyclischer Carbene leisten und insbesondere die Möglichkeit der Anpassung der elektronischen Eigenschaften von NHCs durch ein Metallkomplex-Fragment im Rückgrat ins Auge fassen. Dazu soll ein kationischer Molybdocen-Formamidinat-Komplex als potentieller Vorläufer auf dem Weg zu einem Metalla-*N*-heterocyclischen Carben (MNHC) untersucht werden.

Weiterhin soll ausgehend von einem Hydantoin ein fünfgliedriges Cyclisches (Alkyl)(amido)carben (CAAmC) synthetisiert und untersucht werden, um so das Spektrum der organischen NHCs zu erweitern.

2 Allgemeiner Teil

Carbene sind nach der Definition der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) „[t]he electrically neutral species H_2C : and its derivatives, in which the carbon is covalently bonded to two univalent groups of any kind or a divalent group and bears two nonbonding electrons, which may be spin-paired (singlet state) or spin-non-paired (triplet state).“^[11] Kohlenstoffmonoxid und Isocyanide könnten nach dieser Definition auch als Carbene aufgefasst werden. Üblicherweise sind mit dem Begriff aber Verbindungen gemeint, in denen Kohlenstoff mit zwei *einfach* kovalent gebundenen Substituenten und zwei freien Elektronen auftritt (diese Bedeutung des Wortes „Carben“ wurde von *Doering*, *Winstein* und *Woodward* 1950 bei einer gemeinsamen nächtlichen Taxifahrt in Chicago erdacht^[12]).

2.1 Geschichte der Carbene

Carbene gehörten wahrscheinlich zu den ersten organischen Molekülen, die sich vor über 13 Milliarden Jahren im frühen Universum bildeten. Die wichtigste Quelle von Kohlenstoffkernen ist der Drei-Alpha-Prozess ($3 \times {}^4\text{He} \rightarrow {}^{12}\text{C}$), der erstmals etwa 500 Millionen Jahre nach dem Urknall in den ersten Sternen einsetzen konnte. Nachdem diese ersten recht kurzlebigen Sterne explodierten, verteilten sich größere Mengen Kohlenstoff und andere schwerere Elemente im interstellaren Raum, wo sich kleine Moleküle bilden konnten.^[13]

Die Chemie des interstellaren Raums wird dominiert von Ionen-Molekül-Reaktionen in der Gasphase, bei denen sich in einer kurzen Reaktionssequenz Methylen (CH_2) aus Kohlenstoff und Wasserstoff bilden kann.^[14] Weitere Carbene, die im interstellaren Raum nachgewiesen wurden, sind Cyanomethylen und Cyclopropenyliden (Abbildung 1).^[15] Letzteres wurde nicht nur in interstellaren Molekülwolken in der Milchstraße, sondern auch in anderen Galaxien und kürzlich in der Atmosphäre des Saturnmonds Titan nachgewiesen.^[16, 17]

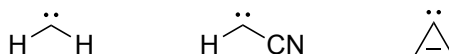
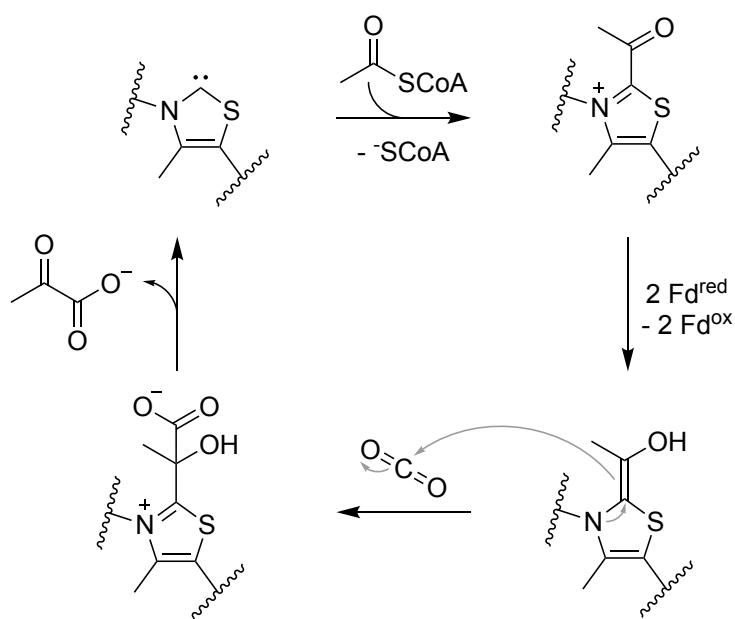


Abbildung 1: Carbene im interstellaren Raum.

Auf der Erde sind Carbene in der Regel wegen ihrer hohen Reaktivität natürlicherweise nur als kurzlebige Zwischenprodukte anzutreffen. Doch als solche spielten *N*-heterocyclische Carbene (NHCs) schon früh eine wichtige Rolle in der Biochemie. Der letzte gemeinsame Vorfahr aller heu-

tigen Lebewesen (*Last Universal Common Ancestor*, LUCA), der vor mindestens 3,5 Milliarden Jahren lebte, nutzte wahrscheinlich bereits das Coenzym Thiaminpyrophosphat (TPP),^[18, 19] das zu einem NHC deprotoniert werden kann und in dieser Form auch in heutigen Lebewesen viele wichtige biochemische Reaktionen katalysiert.^[20, 21] In allen aeroben Eukaryoten und Prokaryoten spielt es unter anderem eine zentrale Rolle in dem Pyruvatdehydrogenase-Komplex, der die im Energiestoffwechsel wichtige oxidative Decarboxylierung von Pyruvat zu Acetyl-Coenzym-A (Edukt u.a. im Citratzyklus) katalysiert. Im Stoffwechsel des LUCA dienten ähnliche Enzyme wahrscheinlich unter anderem zur Kohlenstofffixierung aus CO₂ durch die Katalyse der Rückreaktion von Acetyl-CoA zu Pyruvat, wie es heute bspw. noch in den anaeroben Grünen Schwefelbakterien der Gattung *Chlorobium* im reversen Citratzyklus stattfindet.^[18, 20, 22–24] Dabei dient das Carben – ähnlich wie bei der Organokatalyse mit Thiazolylienen, z.B. der Stetter-Reaktion oder der Benzoin-Addition – zur Umpolung des Carbonyl-Kohlenstoffs in Acetyl-CoA und ermöglicht so die Reaktion mit CO₂ (Schema 1).^[9, 24, 25]

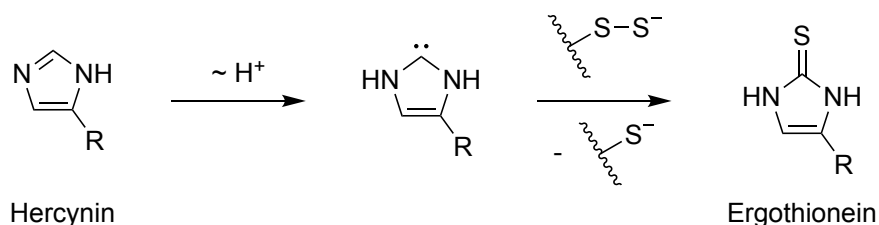
Schema 1: Vereinfachter Mechanismus der CO₂-Fixierung in TPP-abhängigen Pyruvat:Ferredoxin Oxidoreduktasen (Fd = Ferredoxin).^[24, 25]



Nicht nur Thiazolyliene, sondern auch Imidazolyliene tauchen als Zwischenstufe in der Biochemie auf, nämlich ebenfalls in den Grünen Schwefelbakterien bei der Synthese von Ergothionein, einem Thioharnstoff, der vielen Lebewesen als Antioxidans dient und beim anaeroben Syntheseweg über den „Schwefelabfang“ des NHCs gebildet wird (Schema 2).^[26, 27] Das Interesse an der analogen synthetischen Darstellung solcher Imidazolthione, die als

Katalysatoren in der Polymerchemie benötigt wurden, führte 1991 zur Entdeckung stabiler NHCs. [28]

Schema 2: Vereinfachter Mechanismus der Ergothionein-Biosynthese in Grünen Schwefelbakterien. [26,27]



Erste Versuche, ein Carben zu isolieren, führten *Dumas* und *Peligot* 1835 bei ihren Arbeiten zu Methanol (Holzgeist) durch. [29] Nachdem *Faraday* 1825 Buten (C_4H_8) entdeckt hatte, [30] das ähnliche chemische Eigenschaften wie Ethen (C_2H_4) und das gleiche C:H-Verhältnis, jedoch die doppelte Dichte besaß, nahmen *Dumas* und *Peligot* an, dass auch die analoge Verbindung mit der halben Dichte wie Ethen existieren sollte, die sie Methylen nannten und die sich wie Ethen durch Dehydratisierung aus dem entsprechenden Alkohol oder HCl-Eliminierung aus dem Chloralkan gewinnen lassen sollte. Dehydratisierungsversuche von Methanol mit konzentrierter Schwefelsäure führten aber nur zu Dimethylether und auch die Pyrolyse von Chlormethan (das sie aus Methanol und HCl erhielten) lieferte nicht Methylen, sondern ein Gas unbekannter Zusammensetzung. [29]

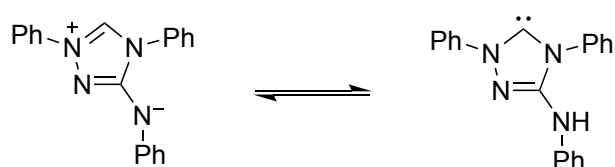
Da ihnen zu diesem Zeitpunkt (wegen des falschen Äquivalentgewichts von Wasserstoff) weder die korrekte Summenformel oder Konstitution des Methylen bekannt war noch die Theorie der Vierbindigkeit des Kohlenstoffs, die erst 1858 von *Kekulé* vorgeschlagen wurde, [31] bestand natürlich kein Grund zur Annahme, dass Methylen instabil sein könnte. [32]

Im weiteren Verlauf des 19. Jahrhunderts wurden verschiedene Reaktionen entdeckt, die später durch die Bildung eines Carbens als Zwischenprodukt erklärt werden konnten. Die Entstehung des Dichlorcarbens bei der Deprotonierung von Chloroform wurde schon 1862 von *Geuther* vorgeschlagen, der bei der Behandlung von Chloroform mit Kaliumhydroxid die Bildung von Kohlenstoffmonoxid beobachtet hatte. [33] Die 1876 entdeckte Reimer-Tiemann-Reaktion nutzt die Reaktivität des intermediär auftretenden Dichlorcarbens zur Bildung von aromatischen Aldehyden und ermöglichte die Synthese von Vanillin aus Guajacol. [34] Im späten 19. und frühen 20. Jahrhundert wurden Carbene immer wieder als kurzlebiges Zwischenprodukt bei der Zersetzung von Diazoverbindungen postuliert. [35–37] *Nef* befasste sich ab den 1890er Jahren

intensiv mit der Chemie von Verbindungen mit zweiwertigem Kohlenstoff, unter anderem mit Isocyaniden und dem Versuch, Methylen oder Derivate davon zu isolieren, was aber auch ihm nicht gelang. Interessanterweise fiel ihm auf, dass Verbindungen mit einem formal zweiwertigen Kohlenstoffatom, an welches Stickstoff gebunden ist (Cyanid, Fulminat und Isocyanide), dadurch offenbar stabilisiert werden und leichter durch Dissoziation eines geeigneten Vorläufers isoliert werden können als solche ohne Stickstoff – eine Beobachtung, die 100 Jahre später mit der Entdeckung der NHCs wiederholt werden sollte.^[37,38]

Wie *Siemeling* et al. 2012 zeigen konnten, liegt das seit 1905 bekannte und als Nitrat-Nachweisreagenz kommerziell erhältliche Triazololderivat Nitron in Lösung teilweise in einer tautomeren NHC-Form vor und weist eine entsprechende Reaktivität auf (Schema 3).^[39]

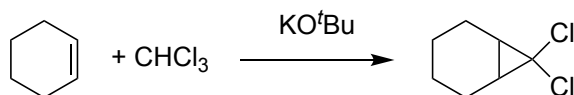
Schema 3: Nitron-Tautomere.^[39]



Ein 1925 von *Tschugajeff* erhaltener Platinkomplex war wahrscheinlich der erste in Reinform isolierte Biscarben-Komplex, was aber erst in den 1970er Jahren gezeigt werden konnte.^[40–42] *Scheibler* berichtete 1926, Diethoxycarben als eine Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 77 °C isoliert zu haben, was er jedoch in späteren Arbeiten revidieren musste.^[43–45]

1954 lieferte *Doering* einen strukturellen Nachweis für die intermediäre Erzeugung des Dichlorcarbens bei Deprotonierung von Chloroform, indem er es mit Cyclohexen abging (Schema 4).^[46]

Schema 4: Struktureller Nachweis der Bildung von Dichlorcarben beim Umsetzen von Chloroform mit Kalium-*tert*-butanolat.^[32,46]



Die Bildung von Methylen bei der Blitzlichtphotolyse von Diazomethan wurde 1958 erstmals spektroskopisch nachgewiesen.^[47]

Das Interesse an der Carbenchemie erlebte in den 1960er und 1970er Jahren einen neuen Aufschwung, als sich verschiedene Chemiker mit der Synthese von neuen Carben-Komplexen und dem Versuch, stabile Carbene zu isolieren, beschäftigten. *Wanzlick* und *Schikora* gingen

1960 von einer gewissen Stabilität eines Dihydroimidazolylidens aus, von dem sie vermuteten, dass es im Gleichgewicht mit dem Dimer vorliege,^[48] was aber später von *Lemal* durch Kreuzexperimente für Dihydroimidazolylidene widerlegt wurde^[49] (vgl. zum Wanzlick-Gleichgewicht auch^[50–54]).

Nachdem *Fischer* 1964 erstmals einen Metall-Carben-Komplex erhalten hatte, synthetisierten *Wanzlick* und *Öfele* 1968 jeweils Übergangsmetallkomplexe *N*-heterocyclischer Carbene.^[3, 6, 7] *Schrock* konnte 1974 erstmals einen Metallkomplex eines sogenannten Schrock-Carbens herstellen (Abbildung 2).^[55, 56]

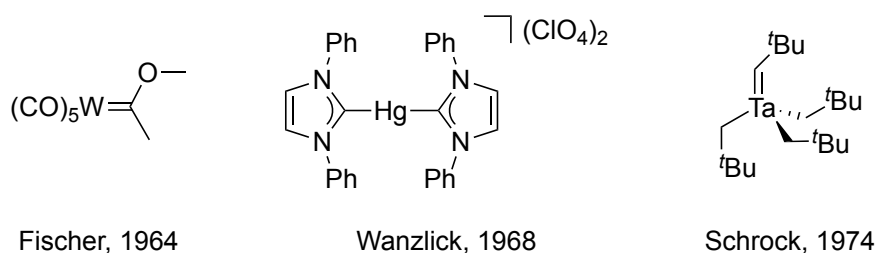
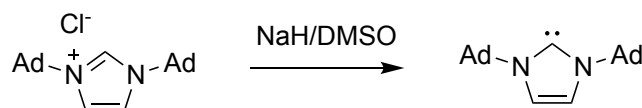


Abbildung 2: Carben-Komplexe.^[3, 6, 55]

Fischer-Carbene enthalten ein an das Carbenkohlenstoffatom gebundenes Heteroatom wie bspw. Sauerstoff, was bei Schrock-Carbenen nicht der Fall ist. Dadurch unterscheiden sich die Carbenklassen deutlich in ihrer Reaktivität.^[32]

Die Synthese eines freien durch Heteroatome stabilisierten Carbens gelang *Bertrand* et al. 1988.^[57] Ein freies kristallines NHC erhielt *Arduengo* erstmals 1991, indem er ein Imidazolumkation mit sterisch anspruchsvollen Adamantyl-Resten an beiden Stickstoffatomen mit einer starken Base deprotonierte (Schema 5).^[8]

Schema 5: Synthese eines freien NHCs (Ad = Adamantyl).^[8]



In der Folge erlebte dieses Forschungsgebiet einen enormen Aufschwung und es wurden seitdem zahlreiche neue stabile Carbene mit verschiedenen Strukturmotiven gefunden. Einige für diese Arbeit relevante Beispiele sind in Abschnitt 3 (Stand der Forschung) aufgeführt.

2.2 Wie lassen sich Carbene stabilisieren?

Für ein Verständnis der im Vergleich zu anderen Carbenen relativ hohen Stabilität *N*-heterocyclischer Carbene müssen in erster Linie die elektronischen Eigenschaften betrachtet werden.

Mit ihren sechs Valenzelektronen können Carbene im Allgemeinen als „Elektronenmangel“-Verbindungen aufgefasst werden, weshalb für sie eine elektrophile Reaktivität erwartet werden kann. Bei vielen Carbenen wird eine solche auch beobachtet, bspw. in Form von Cyclopropanierungsreaktionen. Bei NHCs dominiert aber in der Regel eine nucleophile Reaktivität. [32]

Neben der Reaktivität können sich Carbene auch in ihrer Spinmultiplizität unterscheiden, wobei grundsätzlich ein Triplett- oder ein Singulettzustand vorliegen kann. Welcher der Zustände dabei stabiler ist, hängt von den relativen Energieniveaus der Orbitale am Kohlenstoff und damit von der Struktur des Carbens ab. Liegt das Carben linear vor, so stehen zwei der drei p-Orbitale am Kohlenstoff senkrecht zur Bindungsachse und sind energetisch entartet. Gemäß der *Hund*'schen Regel ist in diesem Fall eine Aufteilung der beiden nichtbindenden Valenzelektronen auf die entarteten Orbitale mit parallelem Spin am günstigsten, sodass sich ein Triplettzustand ausbildet. [32, 58]

Bei einer gewinkelten Struktur wird die Entartung der Orbitale aufgehoben. Während das nichtbindende Orbital in der Molekülebene (das σ -Orbital) energetisch abgesenkt wird, weil sich sein s-Anteil erhöht, bleibt die Energie des p_π -Orbitals senkrecht zur Molekülebene bei Verringerung des Bindungswinkels etwa gleich (Abbildung 3). Bei kleiner Aufspaltung ist wegen der Coulombabstoßung bei Besetzung eines Orbitals mit zwei Elektronen weiterhin der Triplettzustand bevorzugt. Viele Carbene, bspw. Methylen, besitzen einen Triplett-Grundzustand mit gewinkelter Struktur. Wird das σ -Orbital aber weiter stabilisiert, besetzen beide Elektronen dieses Orbital mit gepaartem Spin, sodass ein Singulettzustand vorliegt. [32, 58]

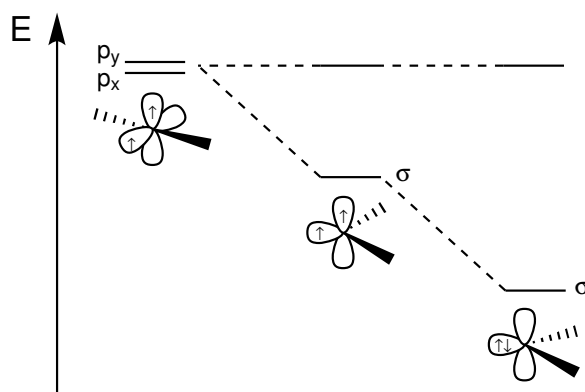


Abbildung 3: Einfluss des Bindungswinkels auf die elektronische Struktur von Carbenen (nach^[58]). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Phasen der Orbitale nicht dargestellt.^[32]

Wenn ein Stickstoffatom an das Carbenkohlenstoffatom gebunden ist, so wird der energetische Abstand zwischen σ - und p_{π} -Orbital erhöht: Das σ -Orbital wird durch die hohe Elektronegativität des Stickstoffs energetisch abgesenkt, da Elektronendichte aus dem nichtbindenden Orbital abgezogen und der s-Anteil erhöht wird. Gleichzeitig wird das p_{π} -Orbital am Kohlenstoff relativ zum σ -Orbital destabilisiert, weil das freie π -symmetrische Elektronenpaar am Stickstoff Elektronendichte darauf übertragen kann. Beide Effekte werden zusammen als „*push-pull*-Effekt“ bezeichnet und tragen zu einer Stabilisierung des Singulettzustands des Carbens bei (Abbildung 4).^[32, 59, 60]

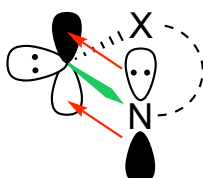


Abbildung 4: Elektronische Stabilisierung des Singulettzustands in NHCs durch *push*- (rot) und *pull*-Effekt (grün).

N-heterocyclische Carbene besitzen deshalb in der Regel einen Singulett-Grundzustand. Prinzipiell ist eine Reaktivität dieser Carbene sowohl als Nucleophil (wegen des besetzten σ -Orbitals) als auch als Elektrophil (wegen des unbesetzten p_{π} -Orbitals) möglich. Typischerweise überwiegen bei NHCs infolge des *push*-Effekts nucleophile Eigenschaften.^[32, 59, 60]

Die beschriebene elektronische Stabilisierung ist der Hauptgrund dafür, dass NHCs im Unterschied zu anderen Carbenen isolierbar sind. Daneben können eine Aromatizität des Heterocyclus oder eine sterische Abschirmung des Carbenkohlenstoffatoms für eine weitere Stabilisierung

sorgen. Das erstmals von *Arduengo* isolierte NHC besaß sowohl sterisch anspruchsvolle Adamantylreste an beiden Stickstoffatomen als auch einen aromatischen Imidazolring.^[8, 32, 58–60] Als Maß für die Stabilität von Carbenen wird häufig der Singulett-Triplett-Abstand ΔE_{S-T} angegeben, der in der Regel negativ mit der Dimerisierungs- und der Hydrierungsenthalpie der Carbene korreliert. Diese Korrelation wird verständlich, wenn bspw. das Dimer aus zwei Fragmenten zusammengesetzt vorgestellt wird, die jeweils ein Elektron im σ - und ein Elektron im p_π -Orbital enthalten und somit energetisch dem Triplett-Zustand entsprechen. Ist die C=C-Bindungssituation bei verschiedenen Carben-Dimeren grundsätzlich ähnlich, so ergibt sich der Unterschied der C=C-Bindungsenergie im Wesentlichen aus dem Energieunterschied zwischen dem Singulett-Carben (σ^2) und dem Fragment mit aufgeteilten Elektronen ($\sigma\pi$), also ΔE_{S-T} (Abbildung 5).^[60]

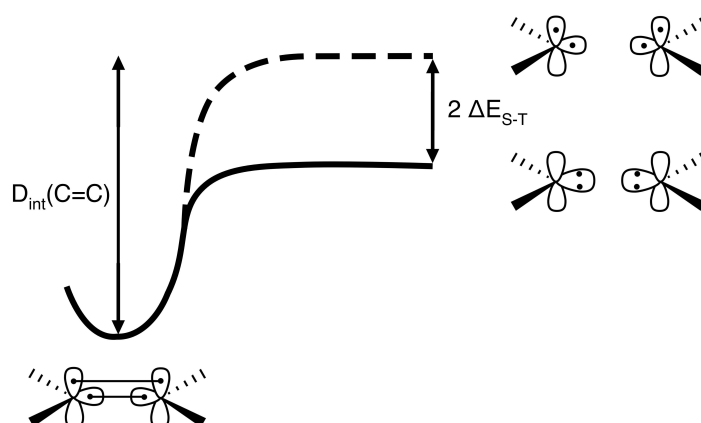


Abbildung 5: Schematische Darstellung zur Verdeutlichung des Zusammenhangs von Dimerisierungsenthalpie und Singulett-Triplett-Abstand von Carbenen unter der Annahme, dass die intrinsische C=C-Bindungsenergie D_{int} für verschiedene Carben-Dimere etwa konstant bleibt (nach^[60]).

Es kann aber Ausnahmen von dieser Korrelation geben, wenn der Triplettzustand durch bestimmte Faktoren in ungewöhnlichem Maße stabilisiert oder destabilisiert wird, worauf bei der Einschätzung der Carben-Stabilität mittels ΔE_{S-T} zu achten ist. Hydrierungs- und Dimerisierungsenthalpien bzw. die „Carbene Stabilization Enthalpy“ (CSE), die die relative Stabilisierung des Carbens im Vergleich zu Methylen bezogen auf die Hydrierungsenthalpie angibt, und der HOMO-LUMO-Abstand als grobes Maß für den Singulett-Triplett-Abstand werden ebenfalls manchmal zur Einordnung der Stabilität von Carbenen angegeben.^[60–63]

Es sei außerdem kurz erwähnt, dass neben den hier beschriebenen Triplett- und $\sigma^2\pi^0$ -Singulett-Carbenen, zu denen die meisten bekannten Carbene gehören, auch Carbene existieren, bei

denen im Grundzustand das σ -Orbital unbesetzt und das p_π -Orbital doppelt besetzt ist ($\sigma^0\pi^2$ -Singulett-Carbene). Dies kann in bestimmten Systemen durch eine besondere Destabilisierung des σ -Orbitals und/oder Stabilisierung des p_π -Orbitals erreicht werden. Solche Carbene besitzen eine elektrophile Reaktivität. [64–67]

2.3 Quantifizierung der elektronischen und sterischen Eigenschaften *N*-heterocyclischer Carbene

Ein besonders wichtiges Anwendungsgebiet für *N*-heterocyclische Carbene ist ihr Einsatz als Liganden in Metallkomplexen, z.B. für die homogene Übergangsmetallkatalyse. Um die Eigenschaften solcher Komplexe gezielt anpassen zu können, ist eine Kenntnis der elektronischen und sterischen Eigenschaften der NHC-Liganden nötig. Grundsätzlich können letztere wegen des besetzten σ - und des unbesetzten p_π -Orbitals als σ -Donoren und π -Akzeptoren fungieren, ähnlich wie beispielsweise Kohlenstoffmonoxid. Das Donor- und Akzeptorvermögen kann durch Veränderung der Struktur variiert und mit verschiedenen spektroskopischen Methoden quantifiziert werden.

Eine weit verbreitete Methode zur Bestimmung der Gesamtdonorstärke von NHCs beruht auf der IR-spektroskopischen Untersuchung von Komplexen, die neben dem NHC-Liganden auch Carbonyl-Liganden enthalten. Als elektronischer Parameter nach Tolman, kurz TEP-Wert, wird die Wellenzahl der Carbonylstreckschwingung des $[\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{NHC})]$ -Komplexes bezeichnet. Die Methode wurde ursprünglich zur Untersuchung von Phosphan-Liganden entwickelt, lässt sich aber auf andere Liganden wie NHCs übertragen. [68] CO-Liganden besitzen ein unbesetztes π^* -Orbital und sind deshalb selbst starke π -Akzeptoren. Wird nun die Elektronendichte am Metall durch einen weiteren Liganden erhöht, so wird die Metall-CO-Rückbindung gestärkt, was zu einer Zunahme der Elektronendichte im *antibindenden* π^* -Orbital des CO-Liganden führt (Abbildung 6).

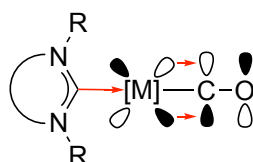


Abbildung 6: Einfluss des NHC-Gesamtdonorvermögens auf die C–O-Bindungsstärke im Carbonyl-Liganden.

Starke Donoren schwächen demnach die C–O-Bindung, was eine Verringerung der Wellenzahl der C–O-Streckschwingung (TEP-Wert) zur Folge hat. Die Donorstärke des Liganden wird bei dieser Methode indirekt über die Veränderung der Elektronendichte am Metall bestimmt. Deshalb haben sowohl die σ -Donor- als auch die π -Akzeptoreigenschaften des NHCs einen Einfluss auf den TEP-Wert. Heute werden aus praktischen Gründen in der Regel Rhodium- oder Iridium-Carbonyl-Komplexe statt der Nickelkomplexe verwendet und der TEP-Wert aus den Wellenzahlen der CO-Streckschwingungen dieser Komplexe über eine Korrelationsgleichung berechnet.^[69–72] Als Maß für die *Gesamtdonorstärke* wird der TEP-Wert mittlerweile standardmäßig für neue NHCs bestimmt und angegeben.^[32, 73]

Ein weiteres Maß für die Gesamtdonorstärke von NHC-Liganden ist der Huynh Electronic Parameter (HEP).^[74] Hierbei wird mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie die chemische Verschiebung des Carbenkohlenstoffatoms eines Benzimidazolylden-Liganden (bimy) in Palladium(II)-Komplexen der Form *trans*-[PdBr₂(^{*i*}Pr₂-bimy)(NHC)] bestimmt. Diese hängt von der Donorstärke des *trans*-ständigen NHC-Liganden ab. Handelt es sich dabei um einen guten Donor, so erhöht sich die Elektronendichte am Palladium und damit die π -Rückbindung zum unbesetzten p_{π} -Orbital am Benzimidazolylden, was durch Beeinflussung des paramagnetischen Abschirmungsterms zu einer Hochfeldverschiebung der Resonanz im ^{13}C -NMR-Spektrum führt. Die σ -Donor- und π -Akzeptoreigenschaften des NHCs haben wiederum beide einen Einfluss auf diesen Parameter. Um sie getrennt voneinander quantifizieren zu können, werden also andere Verfahren benötigt. Als Methode zur Quantifizierung der *reinen* π -Akzeptoreigenschaften von NHCs führten *Ganter et al.* 2013 die Bestimmung der ^{77}Se -NMR-Verschiebung des jeweiligen Selenoharnstoffs bzw. Selen-Carben-Addukts ein.^[75, 76] Diese hängt wesentlich von der Natur der Kohlenstoff-Selen-Bindung ab, insbesondere von der Stärke der π -Rückbindung und damit von den π -Akzeptoreigenschaften des NHCs. Die ^{77}Se -NMR-Verschiebung wird vor allem durch den paramagnetischen Abschirmungsterm bestimmt, der von dem Energieunterschied $\text{Se}(p_y) \rightarrow \text{Se-NHC}(\pi^*)$ abhängt. Dieser Übergang wird durch ein externes Magnetfeld induziert, was in einer Entschirmung des ^{77}Se -Kerns resultiert. Ein kleinerer Energieunterschied zwischen diesen Orbitalen führt zu einer stärkeren Entschirmung und damit zu einer Tieffeldverschiebung im NMR-Spektrum. Die ^{77}Se -NMR-Verschiebung wird deshalb insbesondere von der Stärke der Se-C- π -Wechselwirkung beeinflusst, wobei eine stärkere π -Bindung mit einer Entschirmung und Tieffeldverschiebung zusammenhängt (vgl. Abbildung 7).^[77–79]

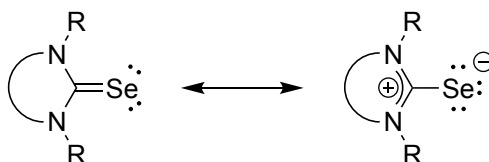


Abbildung 7: Mesomere Grenzstrukturen von Selenoharnstoffen. Eine stärkere Se-C- π -Bindung (links) hängt mit einer Entschirmung des ^{77}Se -Kerns zusammen.

In bestimmten Fällen können Wechselwirkungen mit dem besetzten $\text{Se}(p_y)$ -Orbital die chemische Verschiebung beeinflussen, beispielsweise intramolekulare nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen mit Substituenten, bei denen Wasserstoffatome dem Selenatom nahe kommen, was zu unerwartet hohen ^{77}Se -NMR-Verschiebungen führen kann. [77, 80]

Eine völlig analoge Methode, bei der statt der Selen-Carben-Addukte Phosphiniden-Carben-Addukte mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie untersucht werden, entwickelten *Bertrand* et al. ebenfalls 2013. [81] Die chemische Verschiebung des Phosphors hängt dabei wie bei der Selen-Addukt-Methode mit der Stärke der π -Rückbindung und folglich mit den π -Akzeptoreigenschaften des Carbens zusammen. Die Selen-Addukt-Methode bietet als Vorteile die einfachere Synthese der Selenoharnstoffe und den größeren Einfluss des Carbens auf die chemische Verschiebung in ppm. Sie hat sich in den letzten Jahren zu einer Standardmethode für die Charakterisierung von NHCs entwickelt. [32, 73]

Zur Quantifizierung der σ -Donoreigenschaften stehen die $^1\text{J}_{\text{CSe}}$ -Kopplungskonstanten der Selenoharnstoffe und die $^1\text{J}_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstanten der protonierten Carben-Vorläufer zur Verfügung. Der Betrag der ^1J -Kopplungskonstanten hängt wesentlich von der Fermi-Kontakt-Wechselwirkung zwischen dem Spin der Elektronen in s-Orbitalen und dem Kernspin ab. Eine größere Kopplungskonstante deutet deshalb auf einen größeren s-Orbital-Charakter der Bindung und damit auf eine geringere σ -Donorstärke des Carbens hin. [32, 76, 82]

Die σ -Donorstärke von NHCs korreliert außerdem mit der (ersten) Protonenaffinität des Carbens, da Unterschiede der Bindungsstärke eines Protons an verschiedene NHCs im Wesentlichen von den Energieunterschieden der σ -HOMOs der NHCs abhängen. [83–85]

Neben den elektronischen Eigenschaften beeinflussen auch die sterischen Eigenschaften von NHCs ihre Reaktivität und die der Metallkomplexe, in denen sie als Liganden eingesetzt werden. Die wichtigste Methode zur Quantifizierung der sterischen Eigenschaften von NHCs ist die Bestimmung des verdeckten Volumens $\%V_{\text{bur}}$, die von *Nolan* und *Cavallo* entwickelt wurde. Dabei wird der prozentuale Anteil des Volumens einer Kugel angegeben, der von einem NHC-

Liganden verdeckt wird, wobei sich das Metallatom im Mittelpunkt der Kugel befindet. Sterisch anspruchsvollere Liganden besitzen also ein größeres verdecktes Volumen. Der Abstand d zwischen Carbenkohlenstoffatom und Metallatom wird üblicherweise auf $2,0 \text{ \AA}$ und der Radius der Kugel r auf $3,5 \text{ \AA}$ festgelegt (Abbildung 8).

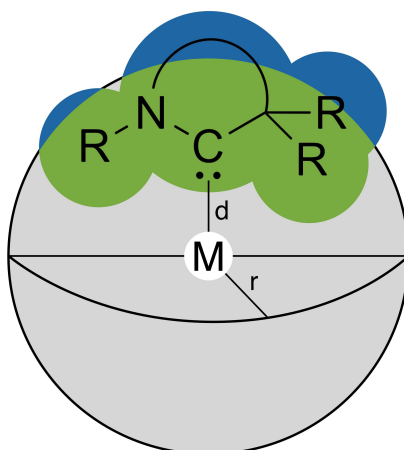


Abbildung 8: Schematische Darstellung des verdeckten Volumens (grün) eines cyclischen (Alkyl)(amino)carben-Liganden (vgl. [86]).

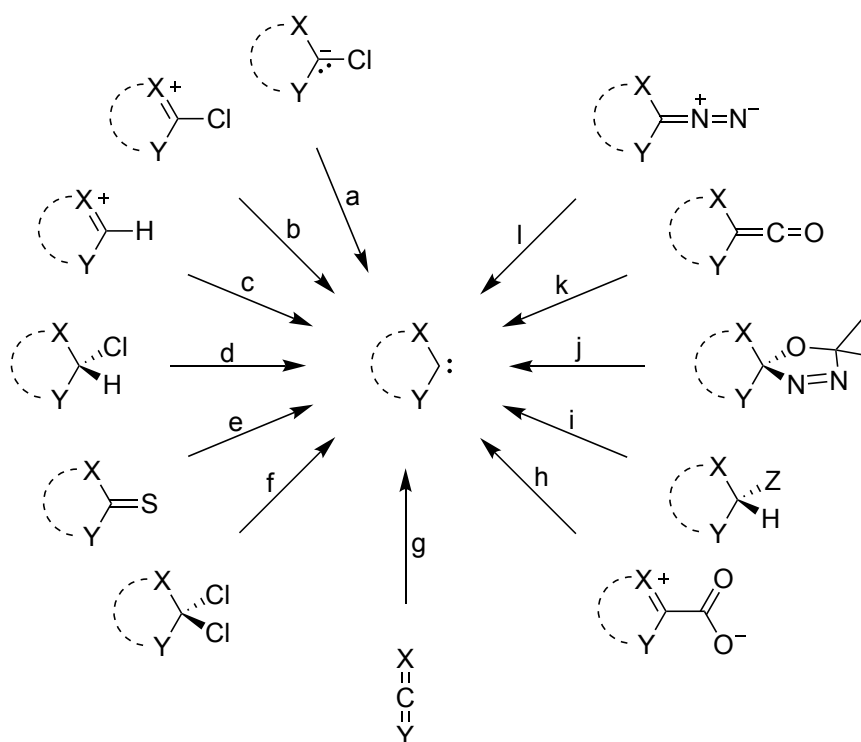
Das verdeckte Volumen wird mithilfe der Atomkoordinaten aus Kristallstrukturanalysen oder quantenchemischen Rechnungen bestimmt, wozu Programme wie SambVca entwickelt wurden. [87–90]

2.4 Synthese freier Carbene und ihrer Metallkomplexe

Zur Synthese von Carbenen und Carben-Komplexen stehen viele verschiedene Methoden zur Verfügung.

Wenn von Verbindungen mit vierbindigem Kohlenstoff ausgegangen wird, müssen zur Erzeugung von *freien* Carbenen offensichtlich zwei Bindungen gespalten werden und dabei zwei vormalige Bindungselektronen als freies Elektronenpaar am Kohlenstoff zurückbleiben bzw. darauf übertragen werden (vgl. Schema 6).

Schema 6: Synthesemethoden von Carbenen.



Dies kann je nach Carbenvorläufer durch Zugabe eines weiteren Edukts erreicht werden, das mit den abgespaltenen Atomen eine stabilere Verbindung bildet (**a-f**) oder durch Thermolyse bzw. Photolyse des Vorläufers, wobei in der Regel kleine stabile Moleküle abgespalten werden (**h-l**) oder schließlich indem ein Molekül, in dem Kohlenstoff mit zwei Doppelbindungen vorliegt, so an ein anderes Molekül addiert, dass dabei beide Doppelbindungen zu Einfachbindungen werden und ein freies Elektronenpaar auf das Kohlenstoffatom übertragen wird (**g**, dieser Fall ist äußerst selten anzutreffen^[91,92]).

Die üblichste Methode zur Synthese von NHCs ist die Deprotonierung der entsprechenden Azoliumsalze (oder analoger Verbindungen) in der Regel mit starken, sterisch anspruchsvollen Basen wie KO^tBu oder NaHMDS (**c**). Wenn der Carben-Vorläufer selbst eine basische Gruppe enthält, kann das Carben in Lösung auch als Tautomer vorliegen.^[39]

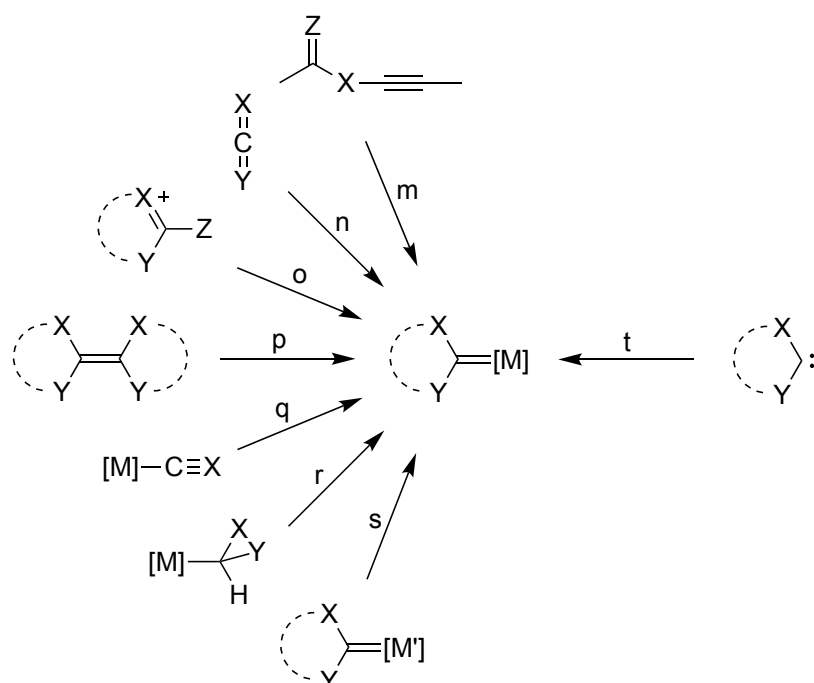
Weitere Beispiele der ersten Methode sind die baseninduzierte α -Eliminierung (**d**), bspw. bei der Deprotonierung von Chloroform zur Erzeugung von Dichlorcarben,^[33] die Reduktion von Thioharnstoffen (**e**) oder geminalen Dichloriden (**f**) mit elementarem Kalium unter Bildung von Kaliumsulfid bzw. Kaliumchlorid,^[93,94] die Abstraktion von „Cl⁺“ aus Chloramidiniumchloriden bspw. mit $\text{Hg}(\text{TMS})_2$ unter Bildung von TMSCl und elementarem Quecksilber (**b**)^[95] und die Abstraktion von Halogeniden bspw. durch Ausfällen als Silberhalogenid zur Erzeugung

elektrophiler Carbene (**a**).^[66,67,96]

Zu den kleinen Molekülen, die durch Thermolyse oder Photolyse aus geeigneten Vorläufern abgespalten werden können, zählen u.a. Stickstoff (**l**),^[36] Kohlenstoffmonoxid (**k**),^[97] Aceton/Stickstoff (**j**),^[98] Chloroform,^[48] Methanol (**i**)^[99] und Kohlenstoffdioxid (**h**).^[100]

Zur Synthese von Carben-Komplexen kann das Carben entweder zunächst frei bzw. *in situ* erzeugt und anschließend komplexiert werden oder die Erzeugung des Carben-Liganden erfolgt in der Koordinationssphäre des Metalls (vgl. Schema 7).

Schema 7: Synthesemethoden von Carben-Komplexen.



Für die erste Methode (**t**) stehen die oben beschriebenen Möglichkeiten zur Synthese freier Carbene zur Verfügung. Wenn diese in Substanz nicht stabil sind, können sie häufig trotzdem in Ein-Topf-Reaktionen *in situ* erzeugt und mit Metallkomplexen abgefangen werden. Dabei kann der zugesetzte Metallkomplex auch selbst die Base zur Deprotonierung des Carbenvorläufers enthalten, sodass keine externe Base zugesetzt werden muss.^[6,7,101,102] Es können außerdem Transmetallierungsreaktionen, bei denen der Carben-Ligand von einem bestehenden Metallkomplex auf einen anderen übertragen wird, eingesetzt werden (**s**). Dazu werden häufig NHC-Silber(I)-Komplexe verwendet.^[102]

Zur Erzeugung des Carben-Liganden in der Koordinationssphäre des Metalls kann bspw. von

Kohlenstoffmonoxid- oder Isocyanid-Komplexen ausgegangen werden, bei denen ein Nucleophil an das koordinierende Kohlenstoffatom angreifen kann (**q**).^[3, 103–106] Auf diesem Wege wurden die ersten Carben-Komplexe durch *Tschugajeff*^[40–42] bzw. *Fischer*^[3] erhalten. Weitere Möglichkeiten zur Erzeugung des Carben-Liganden in der Koordinationssphäre des Metalls sind die α -H-Eliminierung bzw. Deprotonierung/Hydridabstraktion oder die Abstraktion anderer Substituenten von koordinierten Alkylgruppen (**r**),^[55, 56, 107, 108] die Aktivierung der C=C-Doppelbindung in Carben-Dimeren (*Lappert*-Methode, **p**),^[109, 110] die oxidative Addition von Vorläufern mit aktivierbaren C–X-Bindungen (**o**),^[111–114] metallinduzierte ringschließende Reaktionen ausgehend von Ethinyl-Verbindungen zur Synthese von Komplexen mesoionischer Carbene (**m**)^[115–117] und die direkte Aktivierung von Heterocumulenen-Verbindungen (**n**).^[118–122] Zusätzlich können bereits koordinierte Carben-Liganden in der Koordinationssphäre modifiziert werden.^[107, 123]

3 Stand der Forschung

3.1 Sandwichkomplexe in der metallorganischen Chemie

Seit der Entdeckung von Ferrocen in den 1950er Jahren^[2, 124, 125] bilden Sandwichkomplexe ein zentrales Forschungsgebiet innerhalb der metallorganischen Chemie. Es handelt sich dabei um Komplexe, in denen zwei planare, cyclische Liganden in der Regel mit maximaler Haptizität an ein Metallzentrum gebunden sind. Liegt nur ein entsprechender Ligand vor, werden die Komplexe als Halbsandwichkomplexe bezeichnet. Am häufigsten finden dabei η^5 -Cyclopentadienylliganden (Cp) Verwendung. Die Komplexe mit der allgemeinen Formel Cp_2M werden Metallocene genannt, von denen eine Vielzahl von Derivaten bspw. mit weiteren Liganden oder substituierten Cp-Ringen bekannt ist (vgl. Abbildung 9).



Abbildung 9: Ferrocen und Molybdocendibromid als Beispiele eines Metallocens und eines gewinkelten Metallocen-Derivats.

Schon in den ersten Veröffentlichungen zur Struktur des Ferrocens 1952 wurde erkannt, dass bei diesem die 18-Elektronen-Regel erfüllt ist, weshalb es besonders stabil ist.^[2, 125] Es sind aber auch Metallocene bekannt und isolierbar, die diese Regel nicht erfüllen und deren Reaktivität typischerweise durch eine Tendenz, 18-Elektronen-Produkte zu bilden, charakterisiert ist, bspw. durch Aufnahme weiterer Liganden, Austausch oder Modifikation eines Cp-Rings oder Oxidation des Komplexes. Während Chromocen (16 Valenzelektronen) in Substanz isolierbar ist, kann das analoge paramagnetische Molybdocen nur bei tiefen Temperaturen in Matrixisolation untersucht werden.^[126] Typische isolierbare diamagnetische Molybdocen-Derivate der Form Cp_2MoX_n erreichen durch Aufnahme weiterer Liganden X die 18 Gesamtvalenzelektronen.

Die Orbitalstruktur der Metallocene ist gut etabliert und der wichtigste Beitrag zur Metall-Ligand-Bindung stammt aus der Wechselwirkung von d_{xz} - und d_{yz} -Orbitalen des Metalls mit $e'_1 \pi$ -Orbitalen der Cp-Ringe (bzw. e_{1g} bei Punktgruppe D_{5d}). Bei gewinkelten Metallocenen verringert sich die Symmetrie des Moleküls von D_{5h} zu C_{2v} , was eine Aufhebung von Symmetriebeschränkungen einiger Orbitalwechselwirkungen und ein Mischen von Orbitalen gleicher Symmetrie zur Folge hat, sodass vormals entartete Orbitale energetisch aufspalten. Die Grenzorbitale

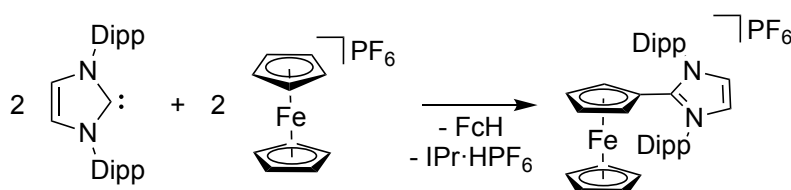
gewinkelter Metallocene, die zur Bindung weiterer Liganden genutzt werden können, sind die im Wesentlichen metallzentrierten $3a_1$ -, $2b_1$ - und $4a_1$ -Orbitale (vgl. Abbildung 40). Im Falle der neutralen Cp_2MoX_2 -Komplexe findet die Wechselwirkung der X-Orbitale typischerweise mit den $2b_1$ - und $4a_1$ -Orbitalen des Cp_2Mo -Fragments statt und es bleibt ein freies Elektronenpaar mit a_1 -Symmetrie am Metall. Bei starken π -Donorliganden kann eine Wechselwirkung mit dem Mo-Cp-antibindenden $3b_2$ -Orbital von Bedeutung sein, d.h. starke π -Donorliganden konkurrieren mit den Cp-Ringen um die Metall-d-Orbitale, was die Cp-Metallbindung schwächt. [127]

Bei Additionsreaktionen an Cyclopentadienylliganden, bei denen der Ligand von einem η^5 -Bindungsmodus zu einem η^4 -Cyclopentadienliganden übergeht, wird die Aromatizität aufgehoben, weshalb diese Reaktionen eher selten und nur in bestimmten Systemen beobachtet werden. Häufig findet in diesen Fällen auch eine spontane Rearomatisierung statt, bspw. durch die formale Übertragung von Hydrid auf das Metall oder ein Edukt. [128–131] Grundsätzlich sind entsprechende Additionsreaktionen aber mit Nucleophilen, Elektrophilen und Radikalen bekannt. [132] Zu den ersten beschriebenen Beispielen gehörten Reaktionen von starken Nucleophilen, insbesondere Hydriden oder Lithiumorganylen, mit kationischen Cp-Komplexen wie bspw. Cobaltocenium- oder Rhodocenium-Salzen und Eisen-Klavierstuhl-Komplexen. [133–135] Dabei verringert sich die Oxidationsstufe des Metalls formal um 2, was insbesondere bei Übergangsmetallen der achten und neunten Gruppe mit einem Übergang von d^6 - zu d^8 -Konfiguration bevorzugt wird (z.B. $\text{Co}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{I}}$ oder $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^0$). [132]

Einige Grignard-Verbindungen greifen Cp_2WCl_2 nucleophil am Cp-Ring an, von dem anschließend Hydrid auf das Metall übertragen wird (Rearomatisierung). [130]

Ein Beispiel für eine nucleophile Addition an einen Cp-Ring, bei dem das Nucleophil kein Metallorganyl oder -hydrid, sondern ein *N*-heterocyclisches Carben ist, beschrieben Lee et al. 2021. Die Umsetzung des Ferrocenium-Kations mit einem NHC oder CAAC lieferte ein substituiertes Ferrocen-Derivat mit einem η^5 -gebundenen ylidischen Fulven-Liganden (Schema 8). [131]

Schema 8: Reaktion eines NHCs mit dem Ferrocenium-Kation. [131]



Als stöchiometrische Nebenprodukte wurden dabei protoniertes NHC und Ferrocen (durch Reduktion des Ferrocenium-Kations) erhalten. Das substituierte Ferrocen-Derivat konnte anschließend reduziert werden.^[131]

3.2 Amidinat- und Hydroxyamidinat-Komplexe

Amidinat-Komplexe sind in großer Vielzahl sowohl von Hauptgruppen- als auch von Nebengruppen-Metallen bekannt und sind oft leicht aus den Metallhalogeniden und Alkalimetallamidinaten zugänglich. Sie finden unter anderem Anwendung als Vorläufer bei der chemischen Gasphasenabscheidung (chemical vapour deposition, CVD) und bei der Synthese von Nanopartikeln.^[136, 137] Meist koordinieren Amidinate als zweizählige Chelatliganden, es sind aber auch Beispiele mit einzähliger Koordination oder verbrückender Koordination in mehrkernigen Komplexen bekannt (Abbildung 10).^[138–140]

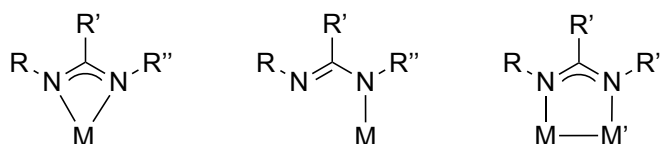


Abbildung 10: Bindungsmodi von Amidinat-Liganden.

Durch Variation der Substituenten an dem Kohlenstoff- und den Stickstoffatomen können die elektronischen und sterischen Eigenschaften der Amidinate angepasst werden, was zur Steuerung des Bindungsmodus und der Reaktivität genutzt werden kann.^[141–145]

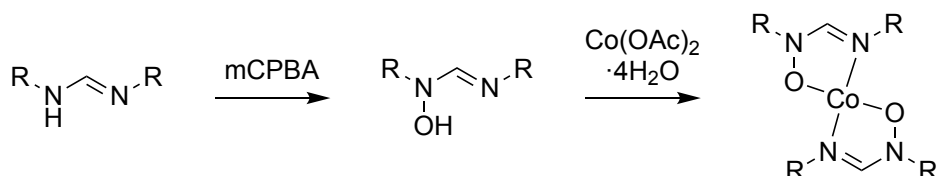
Vereinzelt wurden Reaktionen beschrieben, bei denen ein Amidinat nucleophil an einen bereits koordinierten CO- oder Isocyanid-Liganden angreift^[103, 144–146] oder umgekehrt ein CO- oder Isocyanid-Ligand in eine bestehende Amidinat-Metall-Bindung eingeschoben wird,^[147, 148] wodurch fünfgliedrige Metalla-*N*-Heterocyclen erhalten werden konnten.

Die Synthese von Molybdocen-Amidinat-Komplexen beschrieb *Dias* 1990.^[149]

Die Deprotonierung von Zirconocen-Formamidinat-Komplexen zur Darstellung von Carbenen versuchte *Cornelißen* bereits 2004 im Rahmen seiner Dissertation erfolglos.^[150] Weitere erfolglose Versuche der Deprotonierung von Formamidinat-Komplexen wurden im Rahmen von *Karls* Bachelorarbeit^[151] und im Rahmen meiner Masterarbeit durchgeführt.^[32] Das bisher einzige Beispiel einer erfolgreichen Deprotonierung eines Formamidinat-Komplexes zum MNHC beschrieben *Tonks et al.* 2020 (siehe Abschnitt 3.4.4).^[91]

Eine verwandte Klasse zweizähliger Liganden sind die Hydroxyamidinate, deren Komplexchemie bisher deutlich weniger erforscht ist als die der Amidinate, auch wenn einige Beispiele von Übergangsmetallkomplexen bekannt sind.^[152–157] Eine einfache Synthesemethode von *N*-Hydroxy-*N,N'*-diarylformamidinen ausgehend von Formamidinen beschrieben Hanan et al. 2011.^[158] Sie erhielten außerdem Co^{II}-Komplexe der Hydroxyamidinate (Schema 9).^[155]

Schema 9: Synthese eines Hydroxyformamidinat-Co^{II}-Komplexes (R = 2,6-Xylyl).^[155]



3.3 Metallkomplexe der Carbodiimide und ähnlicher Verbindungen

Zum Verständnis der Chemie Metalla-*N*-heterocyclischer Carbene ist ein kurzer Überblick über Carbodiimid-Liganden in Metallkomplexen hilfreich. Die Tendenz der Carbodiimide, sich in bestehende Metall-Ligand-Bindungen einzuschieben^[118, 159–163] oder in der Koordinationssphäre von Metallen Reaktionen einzugehen, bei denen eine C=N-Bindung gespalten wird^[164–167] oder zwei Carbodiimide reduktiv unter Ausbildung einer C–C-Bindung gekuppelt werden,^[168–170] beschränkt die Synthese stabiler Carbodiimid-Komplexe und damit auch die Synthese viergliedriger MNHCs ausgehend von Carbodiimiden.^[91, 101, 118, 121, 122, 171–173]

Bekannte durch Röntgenkristallstrukturanalyse bestätigte Bindungsmodi in einkernigen Carbodiimidkomplexen sind die η^1 -Koordination über Stickstoff,^[163, 174, 175] die η^2 -Koordination über Kohlenstoff und Stickstoff^[171, 172, 176] sowie die κ^2 -Koordination über beide Stickstoffatome^[91] (Abbildung 11), wobei η^2 -C,N- oder η^1 -N-Koordinationen in den meisten Fällen die thermodynamisch stabilsten Bindungsmodi sind und am häufigsten beobachtet werden.

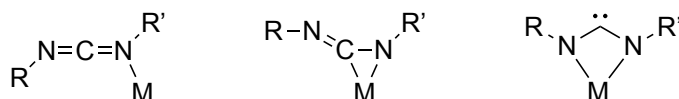


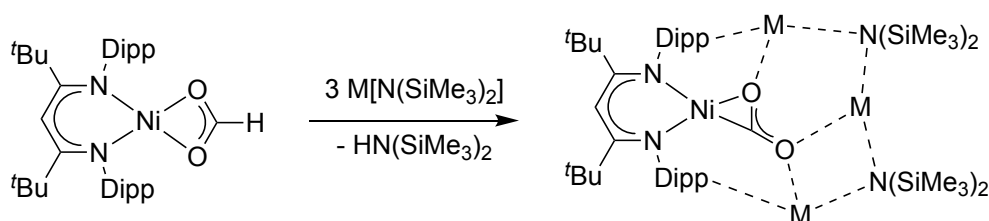
Abbildung 11: Bindungsmodi von Carbodiimid-Liganden in einkernigen Komplexen.

Für die κ^2 -Koordination ist bei einkernigen Komplexen nur ein Beispiel bekannt, bei zweikernigen Komplexen sind aber mehrere Beispiele mit μ_2 - κ^2 , η^1 -verbrückenden Carbodiimid-Liganden bekannt, die als MNHC-Komplexe aufgefasst werden können (siehe Abschnitt 3.4.2).

Andere Heterocumulenumverbindungen wie CO₂ und CS₂ verhalten sich als Liganden grund-

sätzlich ähnlich und es sind vergleichbare Bindungsmodi (in der Regel η^2), Insertions- und Kupplungsreaktionen bekannt. [105, 119, 120, 177–184] Molybdocen-CO₂-Komplexe weisen eine η^2 -C,O-Koordination auf. [177, 178] Eine interessante Reaktion eines Nickel-Formiat-Komplexes beschrieben *Limberg* et al. 2018. Bei Deprotonierung des Formiat-Liganden mit einem Überschuss MHMDS (M = Li, Na, K) wurde eine Umlagerung zu einem reduzierten η^2 -C,O-gebundenen CO₂-Liganden beobachtet. [181, 185]

Schema 10: Deprotonierung eines Formiat-Liganden (M = Li, Na, K). [181, 185]



Wenn die Heterocumulen-Struktur oder ein verkleinerter Ring stabiler ist als die Carben-Struktur und der Übergangszustand energetisch nicht zu hoch liegt, finden auch bei organischen NHCs zuweilen ähnliche Umlagerungsreaktionen statt. [186–189] Dies gilt insbesondere in Fällen, in denen ein stabiles kleines Molekül abgespalten wird, wie bspw. bei der spontanen Umlagerung von Tetrazolyliidenen zu Carbodiimiden und Stickstoff. [101, 187, 188]

3.4 Metalla-*N*-heterocyclische Carbene

Während eine Vielzahl verschiedenartiger organischer NHCs bekannt ist, sind bisher nur wenige Beispiele für NHCs mit einem *anorganischem* Rückgrat beschrieben worden. In den frühen 2000er Jahren erhielten *Grubbs* et al. ein viergliedriges NHC mit Phosphor im Rückgrat [190] und *Roesler* bzw. *Bertrand* et al. beschrieben vier-, fünf- und sechsgliedrige NHCs mit Bor im Rückgrat (Abbildung 12). [191–193]

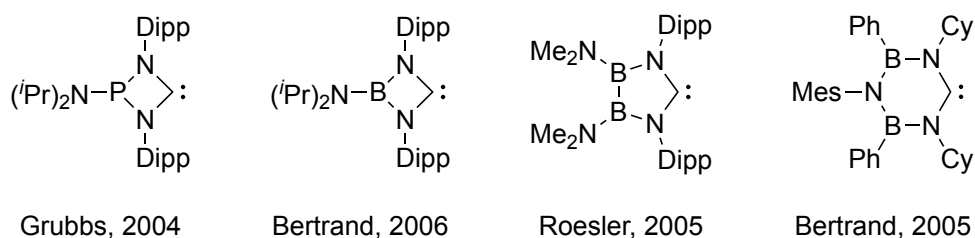


Abbildung 12: NHCs mit anorganischem Rückgrat.

Ein Überblick zum aktuellen Stand der Forschung auf dem Gebiet der Metalla-*N*-heterocyclischen Carbene und ihrer Komplexe soll in den folgenden Abschnitten gegeben werden. Dieser Überblick orientiert sich an dem Allgemeinen Teil meiner Masterarbeit, der um aktuelle Forschungsergebnisse auf diesem Gebiet ergänzt wurde.^[32]

3.4.1 Was sind Metalla-*N*-heterocyclische Carbene?

Wie bereits in Abschnitt 2 beschrieben, sind Carbene Verbindungen, in denen Kohlenstoff mit zwei kovalenten Einfachbindungen und zwei freien Elektronen auftritt.

In *N*-heterocyclischen Carbenen (NHCs) befindet sich das Carbenkohlenstoffatom in einem Heterocyclus und ist an mindestens ein Stickstoffatom innerhalb des Rings gebunden, was zur Stabilisierung dieser Carbene beiträgt (vgl. Abschnitt 2.2).

Metalla-*N*-heterocyclische Carbene (MNHCs) sind NHCs, die zusätzlich mindestens ein Metallatom als Teil des Heterocyclus enthalten. Die Vorsilbe „Metalla“ folgt der üblichen Ersetzungs-nomenklatur für Heterocyclen und kann durch den „a“-Term des jeweiligen Metalls (Molybda, Ruthena, Titana etc.) ersetzt werden. Das Metallatom muss in MNHCs nicht direkt an das Carbenkohlenstoff- oder Stickstoffatom gebunden sein und kann an einer beliebigen Stelle innerhalb des Heterocyclus auftreten.^[32]

3.4.2 Bereits beschriebene MNHC-Komplexe

Häufiger als *freie* MNHCs sind in der Literatur Beispiele von MNHC-Komplexen zu finden, die in den meisten Fällen durch Erzeugung bzw. Modifikation des Carbens in der Koordinationssphäre eines Metalls erhalten wurden (zur Synthese von Carben-Komplexen vgl. Abschnitt 2.4).^[32]

Ausgehend von der Definition in Abschnitt 3.4.1, lässt sich als einfachstes MNHC ein MNC-Dreiring konstruieren, bei dem nach der üblichen Betrachtungsweise ein Isocyanid-Komplex mit einem η^2 -Bindungsmodus vorläge (Abbildung 13). Für einkernige Isocyanid-Komplexe ist dieser Bindungsmodus unbekannt und es liegt in der Regel eine η^1 -Koordination über das Kohlenstoffatom vor (vgl. z.B. ^[194, 195]). Zweikernige Übergangsmetallkomplexe können aber einen $\mu_2\text{-}\eta^1 : \eta^2$ -verbrückenden Isocyanid-Liganden enthalten.^[164, 196] Diese Komplexe können als Metallkomplexe eines dreigliedrigen MNHCs aufgefasst werden, wenn die η^2 -

Bindungsverhältnisse eher dem biradikalischen zweizähligen Grenzfall (**A**) als dem einzähligen σ -Donor/ π -Akzeptor-Grenzfall (**B**) entsprechen (vgl. Dewar-Chatt-Duncanson-Modell).^[32]

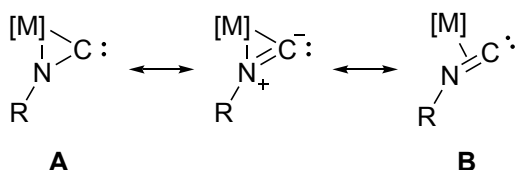
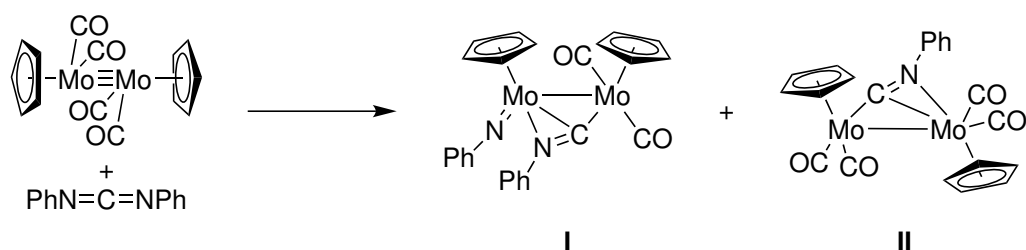


Abbildung 13: Dreigliedriges MNHC.

Wachter et al. untersuchten in den 1980er Jahren die Reaktivität der Mo≡Mo-Dreifachbindung in $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}]_2$ gegenüber Carbodiimiden und erhielten dabei zunächst zwei Komplexe mit einem $\mu_2\text{-}\eta^1 : \eta^2$ -verbrückenden Isocyanid-Liganden (Schema 11).^[106, 164, 197]

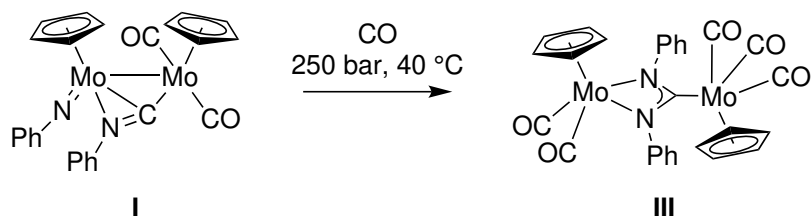
Schema 11: Reaktion von $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mo}]_2$ mit einem Carbodiimid.^[32, 164, 197]



Die C–N-Bindungslänge des verbrückenden Isocyanid-Liganden in **I** liegt in einem typischen Bereich für C=N-Doppelbindungen, was eine Betrachtung des Komplexes als Dreiring-MNHC-Komplex wenig sinnvoll macht.^[32]

Bei einem CO-Druck von 250 bar und einer Temperatur von 40 °C reagierte **I** in einer interessanten Weise unter Aufnahme von drei CO-Molekülen (Schema 12).

Schema 12: Bildung des MNHC-Komplexes **III**.^[32, 106]



Der resultierende Komplex **III** kann als Komplex eines *viergliedrigen* MNHCs aufgefasst werden. Beide Molybdänatome haben darin die Oxidationsstufe +II und es bindet formal ein einfach negativ geladenes Molybda-NHC-Fragment an ein einfach positiv geladenes $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}]^+$ -

Fragment. [32, 106, 197]

Ähnliche Komplexe mit entsprechend $\mu_2\text{-}\kappa^2, \eta^1$ -verbrückendem Carbodiimid-Liganden wurden für Magnesium 2007, [121] für Titan 2010 [170] und für Aluminium mit mehreren Beispielen zwischen 2019 und 2021 [122, 173, 198] beschrieben.

Grundsätzlich lässt sich für diese Komplexe (wie für gewöhnliche NHCs) neben einer Carben-Grenzstruktur auch eine ylidartige Grenzstruktur formulieren (Abbildung 14). [32]

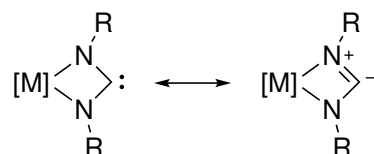
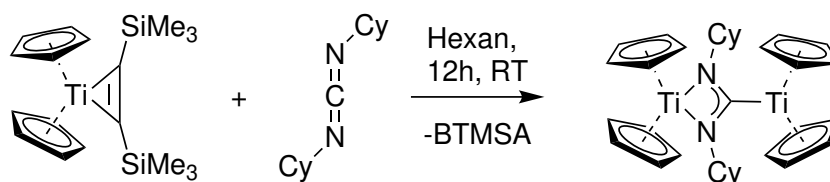


Abbildung 14: Mesomere Grenzstrukturen eines viergliedrigen MNHCs. [32]

Bei NHCs kann die Bedeutung der Carben-Grenzstruktur experimentell durch die Verlängerung der C–N-Bindung und Verkleinerung des N–C–N-Winkels im Vergleich zum protonierten Vorläufer gezeigt werden. [199] Der Molybdänkomplex **III** zeigt im Vergleich zu Molybdän-Amidinatkomplexen [200, 201] tatsächlich etwas längere C–N-Bindungen und einen etwas kleineren N–C–N-Winkel, wobei sich diese strukturellen Veränderungen eventuell auch durch andere Effekte erklären lassen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum zeigen die Resonanzen der N–C–N-Kohlenstoffatome der Magnesium- und Aluminium-Komplexe interessanterweise für Carbene typische Tieffeldverschiebungen. [32, 121, 173, 198]

Die Synthese des Titankomplexes erfolgte durch Umsetzung von Titanocen-bis(trimethylsilyl)-acetylen (Rosenthal-Reagenz) mit Dicyclohexylcarbodiimid (Schema 13). [32, 170]

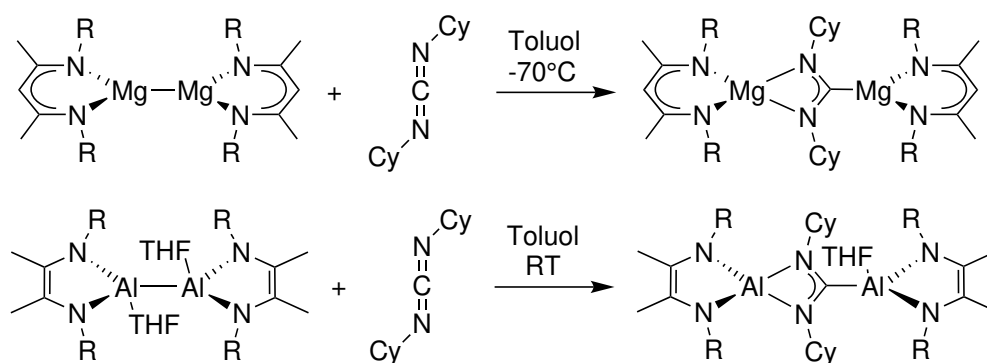
Schema 13: Reaktion eines Carbodiimids mit dem Rosenthal-Reagenz (Cy = Cyclohexyl, BTMSA = Bis(trimethylsilyl)acetylen). [32, 170]



Rosenthal ging von zwei Ti^{III} -Zentren in diesem Komplex aus und beschrieb ihn als „carben-ähnlich“. Wie *Tonks* 2020 zeigen konnte, lässt sich mit anderen Substituenten am Stickstoff ein freies Titana-NHC mit Titan in der Oxidationsstufe +IV erhalten (siehe Abschnitt 3.4.4). [32, 91]

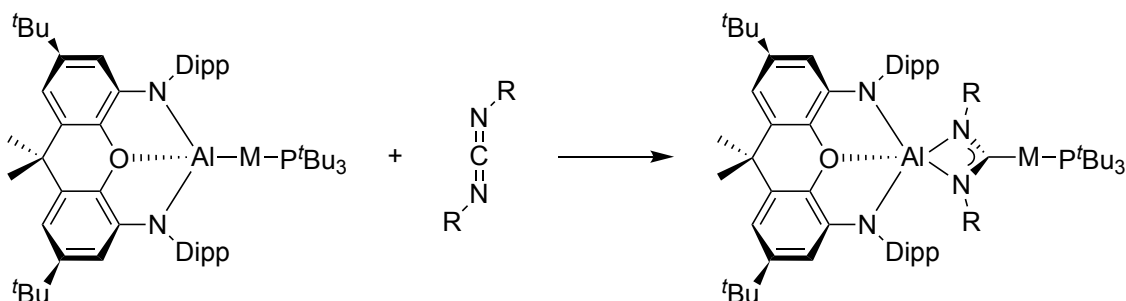
Die Magnesium- und Aluminiumkomplexe wurden auf ähnliche Weise ausgehend von Carbodiimiden und stark reduzierenden Metallkomplexen (bei denen jeweils Metall-Metall-Bindungen und die ungewöhnlichen Oxidationsstufen Mg^{I} bzw. Al^{II} vorlagen) erhalten (Schema 14).^[32, 121, 173]

Schema 14: Reaktion eines Carbodiimids mit stark reduzierenden Magnesium- und Aluminiumkomplexen (Cy = Cyclohexyl, R = 2,6-Diisopropylphenyl).^[32, 121, 173]



Im Fall der „Alumina-NHCs“ konnten so auch Carben-Münzmetall-Komplexe (mit Au^{I} , Ag^{I} und Cu^{I}) erhalten werden.^[122, 198]

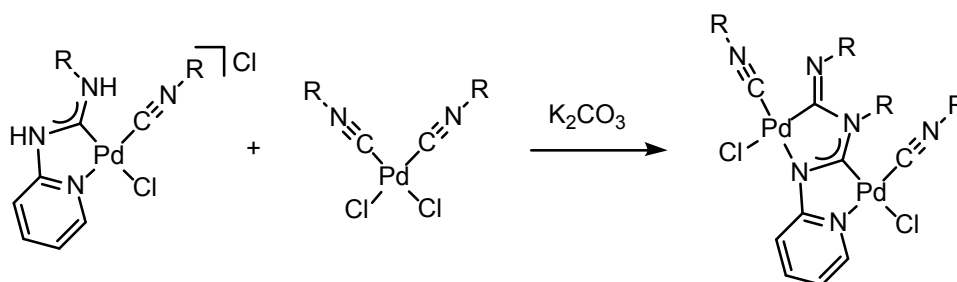
Schema 15: Synthese von Münzmetall-Komplexen von Alumina-NHCs (M = Au, Ag und R = *iso*-Propyl bzw. M = Cu und R = Cyclohexyl).^[122]



Weitere viergliedrige MNHC-Komplexe erhielten Ruiz et al. durch Umsetzung von Eisenkomplexen acyclischer Diaminocarbene mit Rutheniumkomplexen (siehe Abschnitt 3.4.3).^[104, 123]

Auch Komplexe fünfgliedriger MNHCs wurden in den letzten Jahren beschrieben. 2011 erhielten Kukushkin et al. einen Pallada-NHC-Komplex, indem sie einen acyclischen Diaminocarben-Komplex mit einem Palladium-Isocyanid-Komplex umsetzten. Dabei griff ein Stickstoffatom des acyclischen Carben-Komplexes nucleophil an das Kohlenstoffatom eines koordinierten Isocyanid-Liganden an, sodass sich ein Fünfring bildete.^[32, 202] Weitere Beispiele ähnlicher Palladium- und Platinkomplexe beschrieben Luzyanin et al. 2022.^[203]

Schema 16: Synthese eines Pallada-NHC-Komplexes (R = 2,6-Xylyl).^[32, 202]



Ruiz et al. beschrieben 2011 bzw. 2014 fünfgliedrige Mangana- bzw. Ruthena-NHC-Komplexe (siehe Abschnitt 3.4.3).^[123, 204]

Bisher wurden MNHC-Komplexe betrachtet, die innerhalb des Heterocyclus ausschließlich η^1 -Koordination am Metall aufweisen, bei denen also formal das Metall durch Kohlenstoff ersetzt werden kann. Beispiele für Carbene mit 1,1'-Ferrocendiyl-Rückgrat sind als Liganden seit 2008 (Bielawski et al.) und in freier Form seit 2009 (Siemeling et al.) bekannt.^[205, 206] 2022 wurden auch entsprechende Cyclische (Alkyl)(amino)carbene (CAACs) erhalten.^[207] Bei diesen MNHCs liegt eine η^5 -Koordination innerhalb des Heterocyclus vor (Abbildung 15).

Der elektronische Einfluss des Metalls auf das Carbenzentrum in MNHCs unterscheidet sich offensichtlich deutlich bei verschiedenen Bindungsmodi im Carben-Rückgrat, was bei einem Vergleich der Carbenklassen zu beachten ist.^[32]



Abbildung 15: Ein Diaminocarbon und ein CAAC mit 1,1'-Ferrocendiyl-Rückgrat.^[206, 207]

Metalla-N-heterocyclische Carben-Komplexe, bei denen das Metall, an welches das Carbenkohlenstoffatom koordiniert, selbst Teil des Heterocyclus ist, sind sinnvollerweise nicht als MNHC-Komplexe zu betrachten, wenn das Carbenfragment in freier Form nicht der Definition eines MNHCs entsprechen würde (Abbildung 16,^[208] weitere Beispiele^[202, 203, 209, 210]).

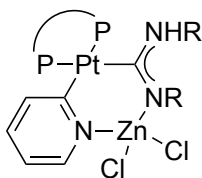


Abbildung 16: Ein Metalla-*N*-heterocyclischer Carben-Komplex, der sinnvollerweise nicht als MNHC-Komplex zu betrachten ist (PP = 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan, R = 4-Methoxyphenyl).^[208]

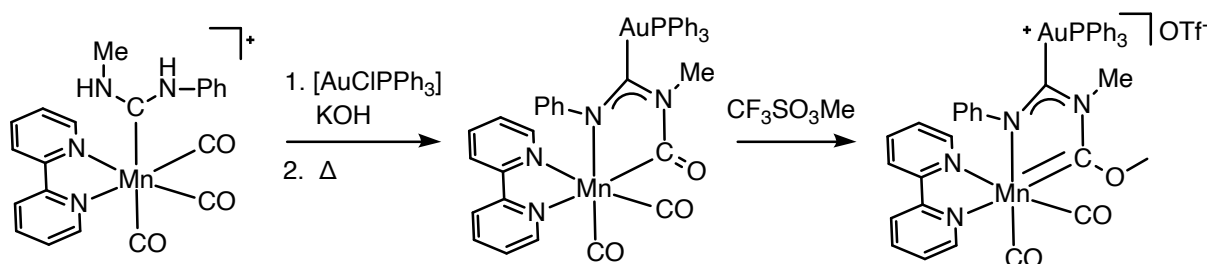
Weiter abzugrenzen sind NHC-Komplexe, bei denen kein Metallatom *innerhalb* des Heterocyclus auftritt, wohl aber als Substituent am Rückgrat oder am Stickstoff.^[210–212] Solche funktionalisierten NHCs sind insofern bei der Beschäftigung mit MNHCs interessant, als hier wegen des reaktiven Metallzentrums potentiell ähnliche Schwierigkeiten bei der Synthese des freien Carbens auftreten können. Zu entsprechenden bimetallischen Carben-Komplexen ist 2020 ein Mini-Review erschienen.^[210]

3.4.3 Ruiz' Forschung zu MNHCs

Interessante Beiträge zur MNHC-Forschung lieferte in den 2010er Jahren *Ruiz'* Arbeitsgruppe an der Universität Oviedo und dort insbesondere *García* im Rahmen ihrer Dissertation.^[213] Sie erhielten eine Reihe von MNHC-Komplexen, jeweils ausgehend von acyclischen Diaminocarben-Komplexen, und konnten so einen Einblick in die elektronischen Eigenschaften dieser Liganden gewinnen.

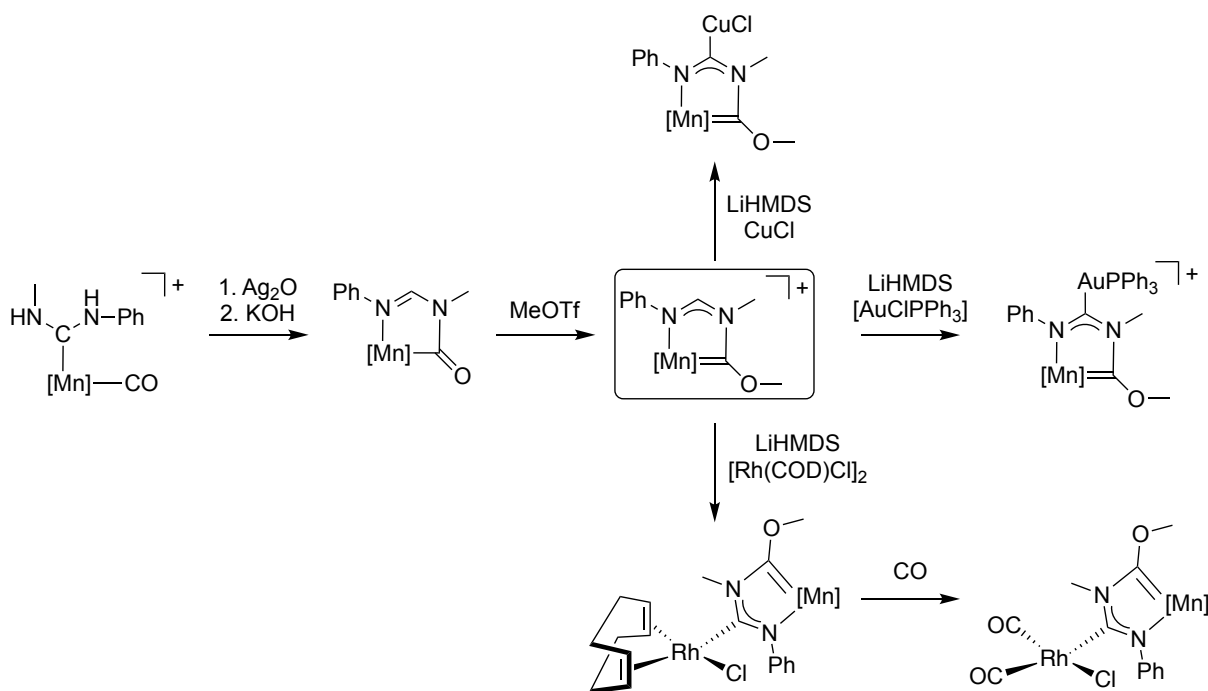
Das erste Beispiel bildete 2011 ein Goldkomplex eines fünfgliedrigen Mangana-NHCs, wobei von einem kationischen acyclischen Mangan-Diaminocarben-Komplex ausgegangen wurde. Zugabe von $[\text{AuClPPh}_3]$ und KOH führte unter Umlagerung des Carben-Liganden zu einem Ringschluss. Die Methylierung des erhaltenen neutralen Komplexes am Sauerstoff führte zu einem kationischem Komplex, in dem das an Gold koordinierende fünfgliedrige MNHC ein Fischer-Carben im Rückgrat enthielt (Schema 17).^[32,204]

Schema 17: Synthese eines fünfgliedrigen Mangana-NHC-Komplexes. [32,204]



Ein entsprechender protonierter MNHC-Vorläufer wurde in einer späteren Arbeit über eine Ag_2O -katalysierte Umlagerungsreaktion erhalten. Deprotonierung mit LiHMDS lieferte anschließend *in situ* das Carben, welches mit diversen Metallkomplexen abgefangen werden konnte (Schema 18). [32, 214]

Schema 18: Erzeugung eines MNHCs durch Deprotonierung des Vorläufers ($[\text{Mn}] = [\text{Mn}(\text{bipy})(\text{CO})_2]$). [214]



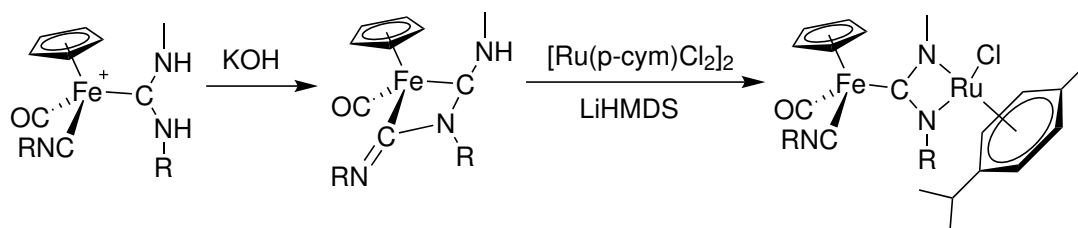
Bei einem unsymmetrisch substituierten acyclischen Carben wurde bei der Umlagerung zunächst ein Isomerengemisch der neutralen Mangankomplexe erhalten. Nach Methylierung am Sauerstoff konnte aber ein Isomer selektiv auskristallisiert und anschließend mit LiHMDS und Metallkomplexen umgesetzt werden. Das *freie* MNHC konnte auch bei tiefen Temperaturen nicht nachgewiesen werden. [32,214]

Größere C–N-Bindungslängen, kleinere N–C–N-Bindungswinkel und die Tieffeldverschiebung im ^{13}C -NMR-Spektrum für das neue Carbenkohlenstoffatom im Vergleich zum protonierten Vorläufer weisen auf einen deutlichen Carben-Charakter des MNHC-Liganden im Goldkomplex hin. [32, 204, 214]

Der TEP-Wert konnte aus dem IR-Spektrum des MNHC-Rhodium-Carbonyl-Komplexes ebenfalls ermittelt werden und ist mit 2039 cm^{-1} sehr klein, was auf starke Donoreigenschaften des MNHC-Liganden schließen lässt. [32, 214]

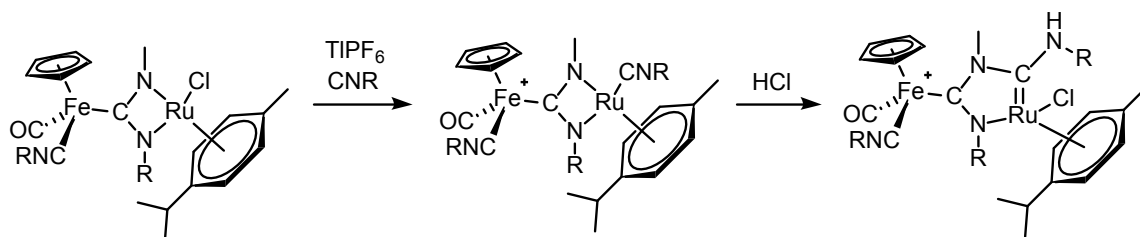
Weitere MNHC-Komplexe erhielten *Ruiz et al.* durch Umsetzung acyclischer Diaminocarben-Eisen-Halbsandwich-Komplexe mit einer Base und $[\text{Ru}(\text{p-cym})\text{Cl}_2]_2$, wobei ohne Umlagerung des Liganden ein direkter Ringschluss zum viergliedrigen Ruthena-NHC-Liganden beobachtet wurde (Schema 19). [32, 104, 123]

Schema 19: Eisenkomplex eines viergliedrigen Ruthena-NHCs ($\text{R} = 2,6\text{-Xylyl}$, $\text{p-cym} = \text{para-Cymol}$). [32, 123]



Ein anschließender Austausch des Chlorido-Liganden durch ein Isocyanid führte zu einem kationischen Komplex, der bei Versetzen mit HCl durch Insertion des Isocyanids in eine Ru-N -Bindung zu einem fünfgliedrigen Ruthena-NHC-Komplex überführt werden konnte (Schema 20).

Schema 20: Eisenkomplex eines fünfgliedrigen Ruthena-NHCs ($\text{R} = 2,6\text{-Xylyl}$, $\text{p-cym} = \text{para-Cymol}$). [32, 123]

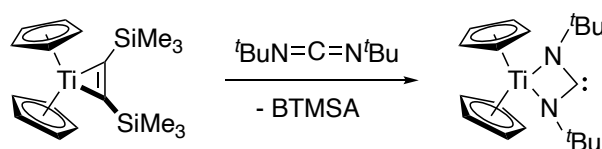


Die Untersuchung der elektronischen Eigenschaften dieser MNHC-Liganden erfolgte durch IR-Spektroskopie und Vergleich der Frequenzen der CO- und CN-Streckschwingungen des Carbonyl- und Isocyanid-Liganden am Eisen mit einem analogen Eisen-Imidazolylden-Komplex. Wie beim TEP-Wert deutet eine kleinere Frequenz dieser Streckschwingungen auf stärkere Donor-Eigenschaften des Liganden hin (vgl. Abschnitt 2.3). Im Vergleich zum Imidazolylden zeigten alle Ruthena-NHC-Liganden einen deutlich stärkeren Donor-Charakter, wobei die Donorstärke der MNHCs in Schema 20 von links nach rechts abnimmt. Dieser Trend ist leicht durch die Akzeptoreigenschaften des Isocyanid-Liganden bzw. des zweiten Carbenkohlenstoffatoms im fünfgliedrigen Metallacyclus zu erklären. [32, 104, 123]

3.4.4 Tonks' viergliedriges Titana-NHC

Das erste Beispiel eines *freien* in Substanz stabilen viergliedrigen MNHCs beschrieben *Tonks et al.* 2020 (Schema 21). Sie gingen bei der Synthese des Titankomplexes ähnlich wie *Rosenthal et al.* 2010 vor (siehe oben) [170] und verwendeten lediglich sterisch anspruchsvollere Substituenten am Stickstoff (*tert*-Butyl statt Cyclohexyl) und eine kürzere Reaktionszeit (10 Minuten statt 12 Stunden). [32, 91]

Schema 21: Synthese eines freien viergliedrigen Titana-NHCs (*t*Bu = *tert*-Butyl, BTMSA = Bis(trimethylsilyl)acetylen). [32, 91]



Ihren DFT-Rechnungen zufolge ist die Beschreibung des Komplexes als Singulett-Carben mit Ti^{IV} -Zentrum am sinnvollsten. Nicht zu vernachlässigen ist dabei eine „gestreckte“ Ti–C-Bindung mit einer Bindungsordnung von 0,19. Ein Ausschnitt aus dem qualitativen MO-Schema ist in Abbildung 17 dargestellt. [91]

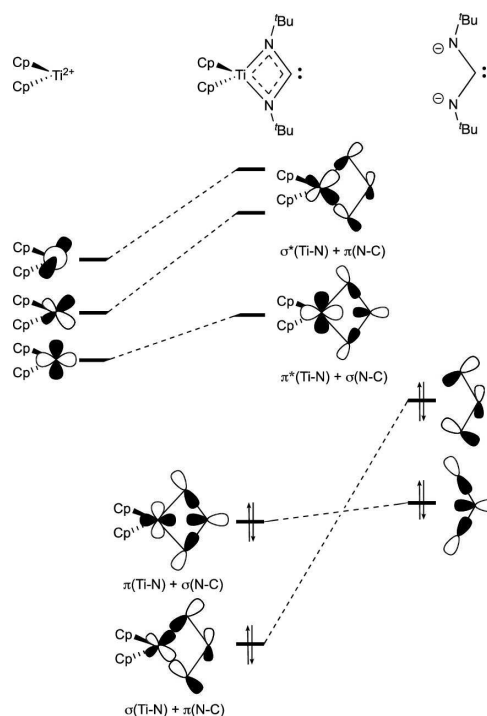


Abbildung 17: Qualitatives MO-Diagramm des Titana-NHCs mit wichtigen *in-plane*-Wechselwirkungen. Die π -Orbitale senkrecht zur Ringebene sind nicht dargestellt (Tonks et al., 2020^[91]).

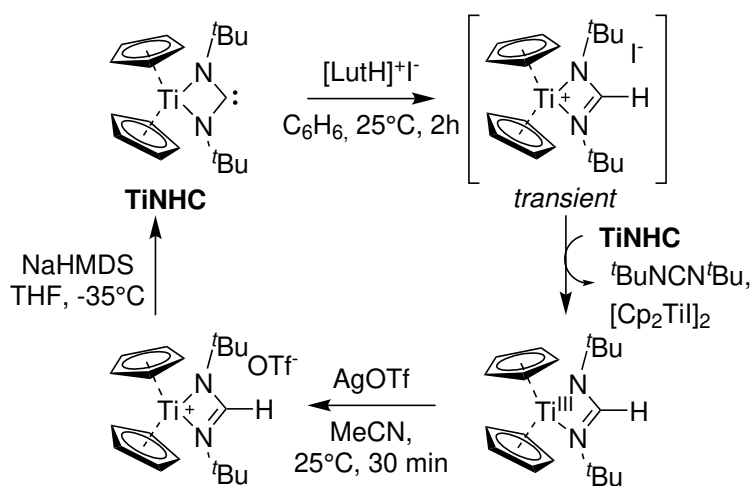
Ein wichtiger Unterschied zu rein organischen NHCs sind die hier verdeutlichten *in-plane*-Wechselwirkungen zwischen d-Orbitalen des Titans und N–C-Bindungsorbitalen. Das HOMO entspricht dem freien Elektronenpaar (σ -Orbital) eines Singulett-Carbens (vgl. Abschnitt 2.2), wobei σ -bindende Wechselwirkungen zwischen Carbenkohlenstoff und Titan und π -bindende Wechselwirkungen zwischen Stickstoff und Titan hinzukommen. Die gleichen Orbitale mit anti-bindenden Wechselwirkungen sind am LUMO beteiligt, sodass dieses ebenfalls σ -Symmetrie am Kohlenstoff besitzt. [32, 91]

Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheint das Signal des Carbenkohlenstoffatoms interessanterweise hochfeldverschoben im Vergleich zum freien Carbodiimid bei 130 ppm, was zunächst überraschend ist, weil Signale von Carbenkohlenstoffatomen typischerweise deutlich tieffeldverschoben sind, so auch bei Ruiz' MNHC-Komplexen. [104, 204] Die Unterschiede sind darauf zurückzuführen, dass der paramagnetische Abschirmungsterm durch die Wechselwirkungen der d-Orbitale des Titans mit dem σ -Gerüst des Liganden beeinflusst wird. [32, 91]

Das MNHC erwies sich bei Untersuchung der Reaktivität als recht instabil. Insbesondere wurde häufig eine Abspaltung des Carbodiimids beobachtet, bspw. bei Zugabe diverser Elektrophile (PhSSPh, PhNNPh, TEMPO, MeI), die jeweils an das Titan-Zentrum addierten. Auch die Umsetzung mit Metallkomplexen blieb erfolglos. Hier zeigte sich entweder keine Reaktion

oder (insbesondere bei den Münzmetallen) eine Reduktion des Metall-Vorläufers unter Freisetzung des Carbodiimids.¹ Als NHC-typische Reaktion wurde lediglich die Umsetzung mit elementarem Schwefel zum Thioharnstoffderivat beobachtet. Mit Lutidiniumiodid konnte das Carben protoniert werden, wurde anschließend allerdings von unreaktiertem MNHC reduziert, sodass ein Ti^{III} -Formamidinatkomplex erhalten wurde. Dieser ließ sich mit Silbertriflat zum Ti^{IV} -Formamidinatkomplex oxidieren, welcher anschließend mit NaHMDS wieder zum freien MNHC deprotoniert werden konnte (Schema 22). Prinzipiell sind solche MNHCs also auch durch Deprotonierung des Formamidinat-Komplexes zugänglich. [32, 91]

Schema 22: Protonierung des Titana-NHCs und Zurückerhalten des Carbens durch Deprotonierung (Lut = 2,6-Lutidin). [32, 91]

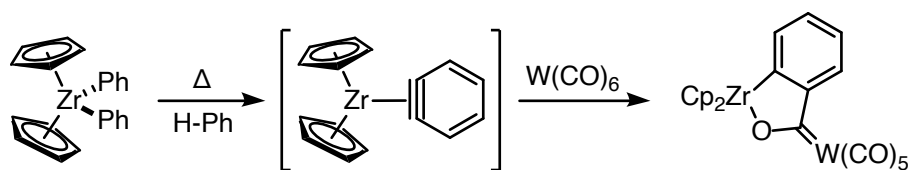


3.4.5 Stickstofffreie Metalla-heterocyclische Carbene

Zusätzlich zu den beschriebenen MNHC-Komplexen sind auch einige Beispiele von heterocyclischen Carbenen bzw. Carben-Komplexen bekannt, die mindestens ein Metallatom, aber kein Stickstoffatom im Heterocyclus enthalten. Ende der 1980er Jahre synthetisierten *Erker* et al. metallacyclische Metalloxycarben-Komplexe durch Reaktion eines CO-Liganden eines Metallcarbonyls mit einem Metallorganyl, analog zur Synthese von Fischer-Carben-Komplexen (Schema 23). [32, 215, 216]

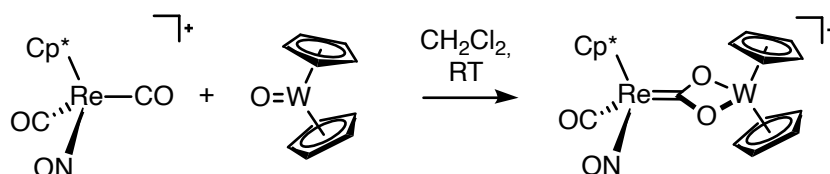
¹Diese Information wurde von Prof. *Tonks* auf Nachfrage per E-Mail gesendet.

Schema 23: Metallacyclischer Metalloxy-carben-Komplex. [32,216]



Komplexe mit $\mu_2\text{-}\kappa^2, \eta^1$ -verbrückenden Heterocumulen-Liganden sind nicht nur mit Carbodiimiden (siehe Abschnitt 3.4.2), sondern auch mit CO_2 und CS_2 bekannt. Diese können durch Ringschluss mit bereits koordiniertem CS_2 [119] bzw. einer Metalloxy-carbonsäure, [120] durch Insertion von CO_2 in eine Metall-Metall-Bindung [122, 198] oder durch Addition einer Metall-Oxo-Bindung an die CO-Bindung in einem Carbonyl-Komplex (Schema 24) [105] erhalten werden.

Schema 24: Beispiel eines Komplexes mit verbrückendem CO_2 ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl}$). [32, 105]



Ruiz et al. beschrieben 2003 ein transientes elektrophiles Metalladiphosphanlycarben. [96] In den darauf folgenden Jahren wurden weitere Beispiele dieser Carbenklasse erhalten, die einen $\sigma^0\pi^2$ -Singulett-Grundzustand besitzen. [65] 2024 wurde schließlich auch ein in Substanz stabiles Beispiel gefunden (Abbildung 18). [67]

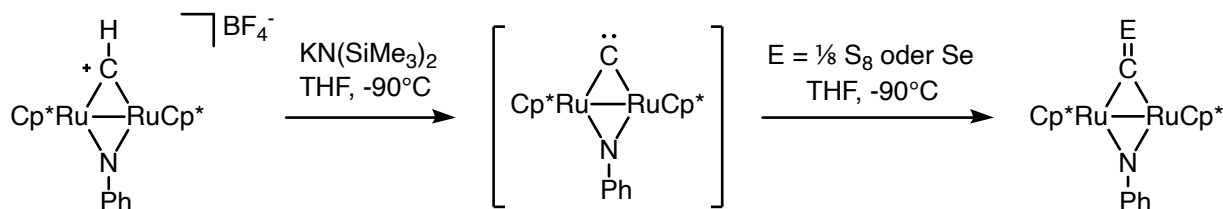


Abbildung 18: Elektrophile Metalladiphosphanlycarbene ($\text{R} = \text{tert-Butyl}$). [67, 96]

Es sind außerdem heterocyclische Carbene bekannt, bei denen das Carbenkohlenstoffatom direkt an zwei Metallatome gebunden ist. 2014 erhielten Takemoto et al. bei tiefer Temperatur einen Diruthena- μ -Carbido-Komplex mit Singulett-Carben-Reaktivität durch Deprotonierung des

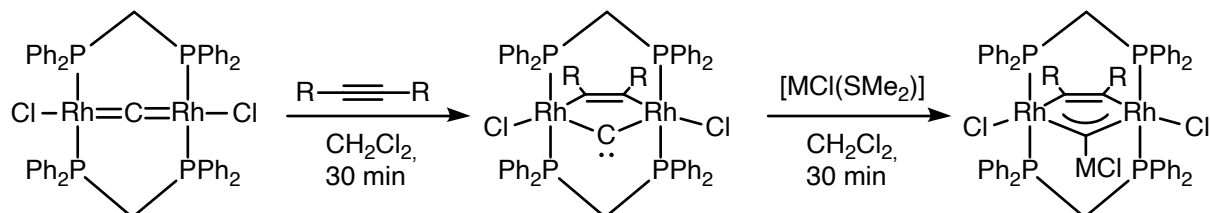
kationischen Vorläufers (Schema 25). Das Carben reagiert NHC-typisch mit Schwefel und Selen. Es wurden außerdem Insertionsreaktionen in OH- und CH-Bindungen sowie die nucleophile Addition an CO₂ und die Bildung verschiedener Metallkomplexe nachgewiesen. [32, 217, 218]

Schema 25: Diruthenium- μ -Carbido-Komplex (Cp* = η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl). [32, 217]



Ein metallaaromatisches fünfgliedriges Dirhoda-heterocyclisches Carben beschrieben *Hill* et al. 2020. Das Carbenzentrum ist darin sehr stark sterisch abgeschirmt und das freie Carben ist unbegrenzt luftstabil. Es konnten außerdem Kupfer- und Gold-Komplexe des Carbens synthetisiert werden (Schema 26). [32, 92]

Schema 26: Dirhoda-heterocyclisches Carben (R = CO₂Me, M = Cu oder Au). [32, 92]



2022 erhielten *Liu* et al. ein in Substanz stabiles acyclisches Carben, bei dem das Carbenkohlenstoffatom an ein Gold- und ein Phosphoratom gebunden ist. [219]

3.4.6 Quantenchemische Berechnungen zu MNHCs

Ruiz et al. und *Tonks* et al. veröffentlichten jeweils Ergebnisse quantenchemischer Berechnungen zu ihren MNHCs, die teilweise oben beschrieben sind. [91, 214] Zusätzlich führte *Phukans* Arbeitsgruppe Rechnungen zu fünf- und sechsgliedrigen MNHCs durch, welche bisher nicht synthetisiert wurden (Abbildung 19). [32, 220, 221]

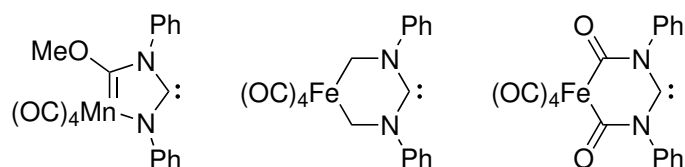


Abbildung 19: Von *Phukan* et al. theoretisch betrachtete MNHCs. [32, 220]

Die von *Ruiz* und *Phukan* veröffentlichten Rechnungen deuten jeweils auf deutlich stärkere σ -Donoreigenschaften der MNHCs im Vergleich zu NHCs ohne Metall im Rückgrat hin. Dies spiegelt sich auch in den höheren Protonenaffinitäten der MNHCs und den pK_A -Werten der korrespondierenden Säuren wider. [214, 220] Angesichts der Erhöhung der Elektronendichte am Stickstoff durch das elektronenreiche Metall ist dieses Ergebnis nicht überraschend. Interessant sind die starken π -Akzeptoreigenschaften des von *Ruiz* beschriebenen Carbens, die auf das Fischer-Carbenzentrum im Rückgrat zurückzuführen sind. *Phukans* Berechnungen zufolge könnten die betrachteten MNHCs ähnlich wie CAACs in der Lage sein, kleine Moleküle wie H_2 oder NH_3 zu aktivieren. [32, 221]

Berechnete Hydrierungsenthalpien deuten auf eine ähnliche Stabilität der MNHCs im Vergleich zu NHCs und CAACs hin. Die Singulett-Triplett-Abstände $\Delta E_{\text{S-T}}$ der MNHCs unterscheiden sich hingegen teils stark. [214, 220, 221] Dabei ist zu beachten, dass die Spindichte im Triplettzustand bei einigen MNHCs in erheblichem Maße auf dem Metall zentriert ist,² was den Vergleich von $\Delta E_{\text{S-T}}$ als Maß für die Stabilität in diesen Fällen wenig sinnvoll macht (vgl. Abschnitt 2.2). [32]

3.5 Modifizierungsmöglichkeiten organischer NHCs

Seit der Entdeckung der ersten *N*-heterocyclischen Carbene ist eine Vielzahl verschiedener Struktur motive gefunden worden, die dieser Carbenklasse zugeordnet werden können. Modifiziert werden können dabei die Ringgröße, die Substituenten am Stickstoff, das Rückgrat durch Einbringen von Substituenten oder Heteroatomen, die Gesamtladung und eines der an das Carbenkohlenstoffatom gebundenen Atome (per definitionem ist mindestens ein Stickstoffatom an das Carbenkohlenstoffatom gebunden; Abbildung 20).

²Diese Information wurde von Prof. *Phukan* auf Nachfrage per E-Mail gesendet.

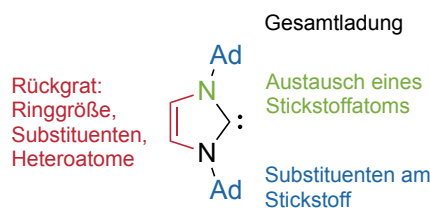


Abbildung 20: Modifizierungsmöglichkeiten von NHCs ausgehend von *Arduengos* erstem Beispiel.

Es sind NHCs mit vier- bis zehngliedrigen Heterocyclen bekannt, wobei fünf- und sechsgliedrige Beispiele am häufigsten beschrieben wurden.^[91, 190, 193, 222–226] Es wurde außerdem ein dreigliedriges Cyclopropenyliden mit Aminosubstituenten und diverse acyclische Carben synthetisiert, die jeweils nicht der Definition eines NHCs entsprechen, aber vergleichbar sind.^[227–230] Eine Vergrößerung des N–C–X-Winkels in NHCs geht allgemein mit einer größeren sterischen Abschirmung des Carbenzentrums und mit einem größeren p-Charakter des σ -Orbitals einher, welches dadurch energetisch angehoben wird (vgl. Abschnitt 2.2). Damit nehmen bei diesen ringerweiterten NHCs auch die σ -Donorstärke und die elektronische Ambiphilie infolge des verringerten Singulett-Triplett-Abstands zu.^[231, 232]

Durch Variation der Substituenten am Stickstoff kann ebenfalls Einfluss auf die sterische Abschirmung und auf die Elektronendichte am Carbenzentrum genommen werden. Während die Veränderung der sterischen Abschirmung mit verschiedenen *N*-Substituenten über das verdeckte Volumen $\%V_{bur}$ quantifiziert werden kann,^[89] kann der Einfluss auf die Donorstärke bspw. über einen Vergleich des TEP-Werts ermittelt werden (vgl. Abschnitt 2.3). Elektronenziehende *N*-Substituenten führen erwartungsgemäß zu höheren TEP-Werten bzw. einer geringeren Donorstärke und umgekehrt.^[233–235]

Ähnliches gilt für das Einführen von elektronenziehenden oder -schiebenden Substituenten im Rückgrat des NHCs. Hierbei können π -ziehende Substituenten einen erheblichen Einfluss auf das π -Akzeptorvermögen des Carbens haben^[236] (vgl. auch Abschnitte 3.5.3 und 3.5.4).

Es können außerdem Heteroatome in das NHC-Rückgrat eingeführt werden^[91, 99, 101, 190, 193] und auch eines der an das Carbenkohlenstoffatom gebundenen Atome kann durch ein anderes Element als Stickstoff ersetzt werden, bspw. durch Kohlenstoff, Sauerstoff oder Schwefel, was durch den veränderten *push-pull*-Effekt (s. Abschnitt 2.2) sowohl die σ -Donor- als auch die π -Akzeptoreigenschaften des Carbens stark beeinflusst^[72] (vgl. auch Abschnitte 3.5.2 und 3.5.4).

3.5.1 Diaminocarbene

Die wahrscheinlich bekanntesten *N*-heterocyclischen Carbene sind die Imidazolylidene, zu denen das erste von *Arduengo* 1991 beschriebene freie NHC gehört.^[8] Daneben ist eine große Vielzahl weiterer Diaminocarbene mit veränderter Ringgröße oder modifiziertem Rückgrat bekannt. Da in Diaminocarbenen *zwei* Stickstoffatome an das Carbenkohlenstoffatom gebunden sind, die bei Abwesenheit von π -ziehenden Substituenten im Rückgrat effektiv Elektronendichte auf das unbesetzte p_{π} -Orbital am Kohlenstoff übertragen können, ist bei ihnen der *push-pull*-Effekt besonders stark ausgeprägt und sie weisen einen relativ großen HOMO-LUMO- bzw. Singulett-Triplett-Abstand auf (vgl. Abschnitt 2.2). Bei Diaminocarbenen dominieren deshalb nucleophile Eigenschaften und als Liganden besitzen sie ein vergleichsweise geringes π -Akzeptorvermögen, wobei sich dieses durch Einführen einer positiven Ladung steigern lässt (Quantifizierung über ^{77}Se -Verschiebung).^[76,237–239]

3.5.2 Monoaminocarbene

Wird eines der an das Carbenkohlenstoffatom gebundenen Stickstoffatome durch Kohlenstoff ersetzt, so ergibt sich einerseits durch die kleinere Elektronegativität von Kohlenstoff eine geringere energetische Stabilisierung des Carben- σ -Orbitals und andererseits durch das fehlende freie Elektronenpaar eine geringere relative Destabilisierung des unbesetzten p_{π} -Orbitals am Carbenkohlenstoff. Insgesamt haben solche Monoaminocarbene deshalb einen kleineren HOMO-LUMO-Abstand bzw. ΔE_{S-T} sowie ein stärkeres σ -Donor- und π -Akzeptorvermögen als Diaminocarbene und weisen eine ambiphile Reaktivität auf.

Stabile Cyclische (Alkyl)(amino)carbene (CAACs), bei denen eine Alkylgruppe an das Carbenkohlenstoffatom gebunden ist, wurden 2005 von *Bertrand* et al. vorgestellt (Abbildung 21), nachdem sie 2004 bereits ein acyclisches (Alkyl)(amino)carben beschrieben hatten.^[229,240]

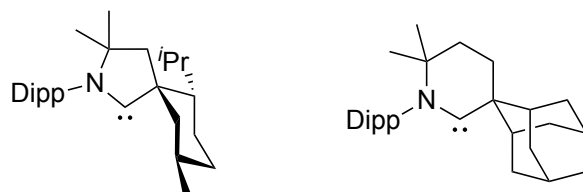


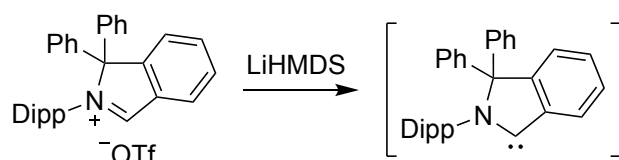
Abbildung 21: Von *Bertrand* et al. 2005 bzw. 2018 beschriebene CAACs.^[232,240]

Wegen ihrer besonderen elektronischen Eigenschaften als gute σ -Donoren *und* π -Akzeptoren sind CAACs in der Lage, hochreaktive Spezies zu stabilisieren, sehr stabile Metallkomplexe zu bilden sowie kleine Moleküle und enthalpisch starke Bindungen zu aktivieren.^[241]

2017 bzw. 2018 beschrieben *Bertrand* et al. mit den Bicyclischen (Alkyl)(amino)carbenen (BICAACs) bzw. den sechsgliedrigen CAACs Spezies mit einem noch stärker ambiphilen Charakter. Durch den größeren N–C_{Carben}–C-Winkel im Vergleich zu den fünfgliedrigen CAACs wird das σ -Orbital energetisch angehoben, was zu einem kleineren HOMO-LUMO-Abstand bzw. ΔE_{S-T} und größerem σ -Donorvermögen führt (siehe oben).^[232,242] *Finze* et al. beschrieben 2023 außerdem anionische CAACs mit starken σ -Donoreigenschaften.^[235]

Cyclische (Amino)(aryl)carbene (CAArCs), bei denen eine Arylgruppe an das Carbenkohlenstoffatom gebunden ist, weisen im Vergleich zu CAACs ein noch weiter energetisch abgesenktes p_{π} -Orbital und einen kleineren Singulett-Triplett-Abstand auf, was sich in einem sehr hohen π -Akzeptorvermögen bemerkbar macht.^[243] Nachdem *Bertrand* et al. seit 2001 schon mehrere acyclische (Amino)(aryl)carbene beschrieben hatten,^[244,245] wurden seit 2007 auch eine Reihe von CAArC-Komplexen erhalten, von denen das 2015 von *Bertrand* et al. veröffentlichte Beispiel wegen der erstmaligen vollständigen elektronischen Charakterisierung besonders erwähnenswert ist (Schema 27).^[243,246–248]

Schema 27: Von *Bertrand* et al. 2015 beschriebenes CAArC.^[243]



3.5.3 Diamidocarbene

Eine weitere Möglichkeit, das π -Akzeptorvermögen von NHCs zu erhöhen, ist neben dem Austausch eines Stickstoffatoms durch Kohlenstoff das Einführen π -ziehender Substituenten im Rückgrat. Carbonylgruppen in direkter Nachbarschaft zum Stickstoff führen zu Diamidocarbenen (DACs, Abbildung 22) bzw. Monoamidocarbenen (MACs).

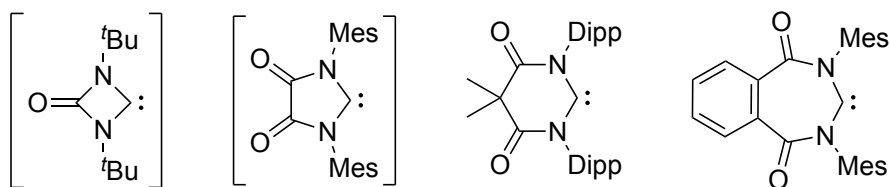


Abbildung 22: Beispiele für Diamidocarbene. [222, 249–251]

2008 erhielten *César* et al. ein anionisches sechsgliedriges NHC mit Carbonylgruppen im Rückgrat. [252] Ein neutrales DAC, das auf der gleichen Struktureinheit basiert, beschrieben *Bielawski* et al. und *César* et al. Ende 2009 nahezu gleichzeitig. [250, 253] Das 6-DAC ist ähnlich wie CAACs in der Lage, diverse kleine Moleküle und enthalpisch starke Bindungen zu aktivieren. [254, 255] 2010 beschrieben *Bielawski* et al. ein siebengliedriges und *Ganter* et al. ein fünfgliedriges DAC, die jeweils aus dem HCl-Addukt durch Deprotonierung erzeugt wurden. [249, 251, 256] 5-DACs lassen sich auch durch Reduktion aus dem geminalen Dichloridvorläufer mit Kalium erhalten. Sie zeigen eine noch elektrophilere Reaktivität als 6-DACs und es wurde damit bspw. auch die Insertion in die C–H-Bindung in 2-Position von Tetrahydrofuran beobachtet. [94]

Allgemein zeichnen sich die Diamidocarbene durch ihre π -Akzeptorstärke aus, die höher ist als bei CAACs und CAACs. Die σ -Donorstärke nimmt bei zunehmender Ringgröße zu. Einführen einer negativen Ladung erhöht die Donor- und senkt die Akzeptoreigenschaften. [76, 257]

2023 beschrieben *Ganter* et al. außerdem die Dimerisierung eines viergliedrigen Beispiels, das natürlich nur eine Carbonylgruppe im Rückgrat enthielt. [222]

3.5.4 Monoamidocarbene

Eine Kombination der oben beschriebenen Strategien zur Erhöhung der π -Akzeptoreigenschaften und zur Verkleinerung des HOMO-LUMO-Abstands führt zu NHCs, bei denen eine Amidofunktionalität und ein Kohlenstoffatom an das Carbenkohlenstoffatom gebunden ist. Diese lassen sich wiederum in Cyclische (Alkyl)(amido)carbene (CAAMCs) und Cyclische (Aryl)(amido)carbene (CArAMCs) einteilen. Zu den Monoamidocarbenen (MACs) zählen außerdem die Monoamidoaminocarbene (MAACs), die eine Amido- und eine Aminofunktionalität in Nachbarschaft zum Carbenkohlenstoff besitzen (Abbildung 23).

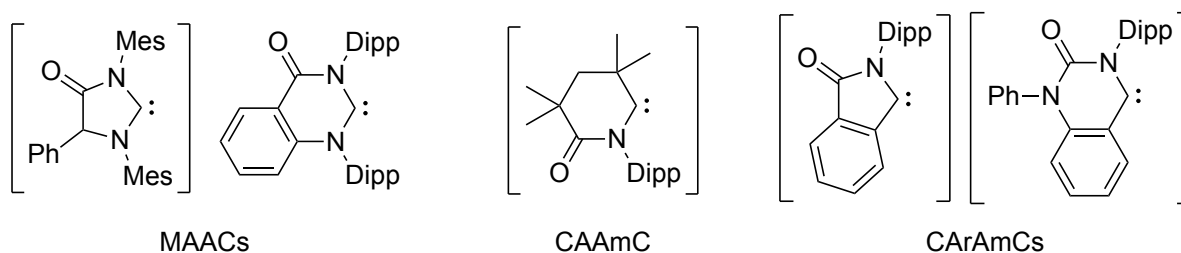
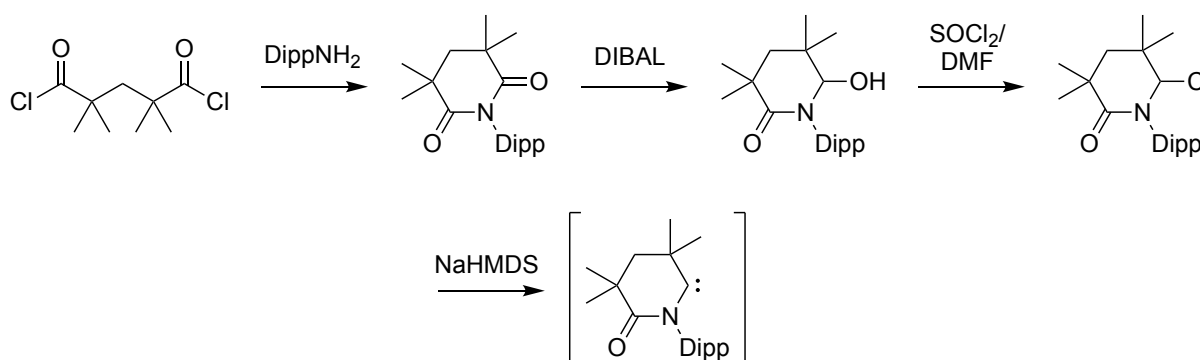


Abbildung 23: Beispiele für Monoamidocarbene. ^[258–262]

Fünfgliedrige MAAC-Komplexe wurden erstmals von *Glorius* et al. und *César* et al. 2009 nahezu zeitgleich publiziert. Die MAACs enthielten jeweils Protonen in α -Position zur Carbonylgruppe, sodass sie sich leicht zur aromatischen Enolat-Form deprotonieren ließen. ^[258,263,264] Ein sechsgliedriges MAAC beschrieben *Bielawski* et al. 2012. Sie verglichen die elektronischen Eigenschaften mit denen des entsprechenden Diaminocarbens und des Diamidocarbens und konnten zeigen, dass die π -Akzeptorstärke mit mehr Amidogruppen erwartungsgemäß schrittweise zunimmt (^{77}Se -Verschiebung), während die Gesamtdonorstärke abnimmt (TEP-Wert steigt). ^[265] Die Reaktivität und Eigenschaften von auf Chinazolin-4-on basierten MAACs wurden ab 2013 von *Ganter* et al. untersucht. ^[259,266]

Das erste Beispiel eines transienten sechsgliedrigen Cyclischen (Alkyl)(amido)carbens (CAAMC) wurde 2016 von *Bielawski* et al. vorgestellt (Schema 28). Das Carben wurde mit verschiedenen Reagenzien abgefangen und zeigt ein äußerst hohes π -Akzeptorvermögen, das sogar das der DACs deutlich übertrifft. Gleichzeitig besitzt es ein sehr hohes σ -Donorvermögen und damit einen stark ambiphilen Charakter. ^[260]

Schema 28: Syntheseroute zu einem sechsgliedrigen CAAMC. ^[260]



Interessanterweise wurden zu dieser Klasse von Carbenen seitdem kaum weitere Beispiele gefunden. 2021 veröffentlichten *Hudnall* et al. ihre Ergebnisse zur Untersuchung eines sechsgliedrigen CAAmC-Vorläufers, dessen Deprotonierung jedoch nicht gelang, was sie auf die große sterische Abschirmung des aciden Protons zurückführten.^[267] Ein Beispiel eines auf Isochinolin basierten sechsgliedrigen CAAmCs fand *Molter* in seiner Masterarbeit 2021.^[268] Arbeiten zur Synthese und eingehenden Untersuchung von viergliedrigen CAAmCs durch *Karl* im Arbeitskreis von *Ganter* sollen in Kürze veröffentlicht werden.

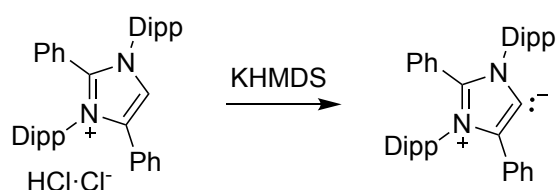
Beispiele für Cyclische (Aryl)(amido)carbene (CArAmCs) wurden von *Lee* et al. 2018, von *Bielawski* et al. 2019 und von *Ganter* et al. 2022 vorgestellt.^[261, 262, 269, 270] Die Kombination aus einer Aryl- und einer Amidogruppe führt zu einer sehr starken energetischen Absenkung des Carben- p_{π} -Orbitals und damit zu äußerst starken elektrophilen Eigenschaften dieser Carbene und einem ungewöhnlich kleinen Singulett-Triplett-Abstand. CArAmCs gehören deshalb zu den NHCs mit dem größten π -Akzeptorvermögen. Enthält das Rückgrat ein π -schiebendes Heteroatom wie Stickstoff, so wird das π -Akzeptorvermögen des Carbens deutlich reduziert.^[261, 262]

3.5.5 Mesoionische Carbene

Eine ungewöhnliche Klasse der *N*-heterocyclischen Carbene bilden die Mesoionischen Carbene (MICs), die auch abnormale oder remote Carbene genannt werden. Es handelt sich dabei um heterocyclische nach außen hin ungeladene Verbindungen, bei denen sich keine mesomere Grenzstruktur ohne positive und negative Ladungen formulieren lässt. Ein klassisches Beispiel wird durch Deprotonierung von Imidazoliumsalzen an der „falschen“ Stelle in C-5- statt C-2-Position erhalten.^[271]

Ein Metallkomplex eines solchen Carbens wurde erstmals von *Crabtree* et al. 2001 beschrieben.^[272] Ein in freier Form stabiles Beispiel erhielten *Bertrand* et al. 2009 (Schema 29).^[271]

Schema 29: Von *Bertrand* et al. 2009 beschriebenes MIC.^[271]



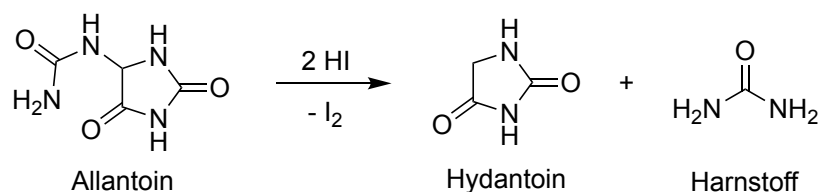
Eine Besonderheit dieser Carbene ist, dass sie nicht dimerisieren, sodass keine große sterische Abschirmung des Carbenzentrums zur Isolierung des freien Carbens nötig ist. Sie weisen im Allgemeinen eine deutlich höhere σ -Donorstärke im Vergleich zu klassischen NHCs auf, was sich auch in sehr hohen Protonenaffinitäten bemerkbar macht (um 290 kcal/mol im Vergleich zu ca. 270 kcal/mol).^[271,273] MIC-Metallkomplexe lassen sich auch durch eine metallinduzierte ringschließende Reaktion aus geeigneten Ethinylvorläufern erhalten.^[116,117]

Eine Deprotonierung von Imidazoliumsalzen in 4- und 5-Position führt zu Anionischen Dicarbenen.^[273] Neben den auf Imidazol basierten Beispielen sind auch MICs mit anderen Strukturmotiven bekannt.^[274,275]

3.6 Hydantoine

Hydantoin (Imidazolidin-2,4-dion) wurde 1861 von *Adolph von Baeyer* bei seinen Untersuchungen der Abbauprodukte der Harnsäure entdeckt. Er erhielt es aus Allantoin (einem natürlich vorkommenden Oxidationsprodukt der Harnsäure) durch Reduktion mit Iodwasserstoffsäure (Schema 30).^[276]

Schema 30: Erste Darstellung von Hydantoin durch *Baeyer* 1861.^[276]

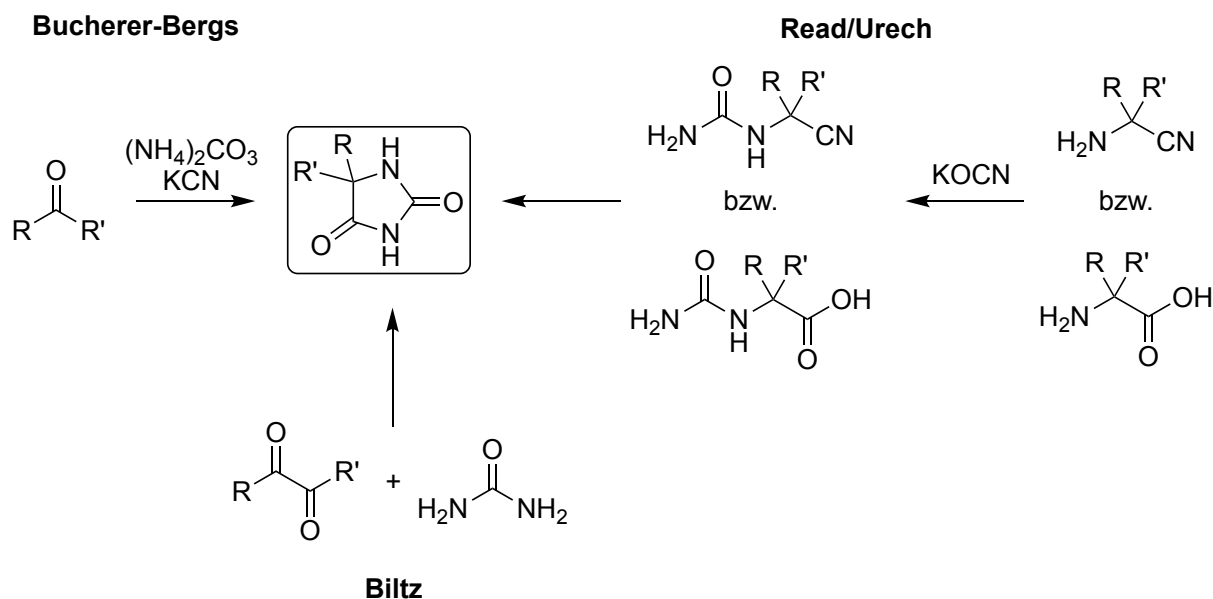


Die Hydantoin-Struktureinheit kommt in verschiedenen Naturstoffen, Pharmazeutika und Pestiziden vor. Beispiele sind das Epilepsie-Medikament *Phenytol*, der Androgenrezeptor-Antagonist *Nilutamide* und das Fungizid und Nematizid *Iprodion*.^[277,278] *N*-halogenierte Derivate wie 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin (DBDMH) werden als Desinfektions- und Bleichmittel und zur Bromierung als günstigere Alternative zu *N*-Bromsuccinimid (NBS) verwendet.^[279,280] Hydantoine spielen außerdem eine wichtige Rolle als Zwischenstufe bei der Synthese von Aminosäuren, beispielsweise zur industriellen Produktion von Methionin. Wegen der Verwandtschaft zu Aminosäuren und anderen Naturstoffen sind Hydantoine zudem ein plausibler Baustein in der präbiotischen Synthese diverser Biomoleküle und könnten eine Rolle bei der Entstehung des Lebens gespielt haben.^[281–283]

3.6.1 Synthese

Zur Darstellung von Hydantoinen stehen verschiedene Routen zur Verfügung, von denen im Folgenden einige wichtige Beispiele zusammengefasst sind (vgl. Schema 31). Naheliegende Edukte sind grundsätzlich α -Aminosäurederivate oder Harnstoffe.

Schema 31: Wichtige Syntheserouten zu C-5-substituierten Hydantoinen (vgl. [277]).



Eine Methode ausgehend von α -Aminosäuren (welche bspw. über die *Strecker*-Synthese zugänglich sind) beschrieb *Urech* 1873. [284] Die Aminosäure wird dabei mit Kaliumcyanat zur Hydantoinensäure umgesetzt, welche anschließend in einer ringschließenden Kondensationsreaktion zum Hydantoin überführt wird. Eine ähnliche Methode, bei der statt der Aminosäure ein Aminoacetonitril (also eine Zwischenstufe bei der *Strecker*-Synthese) verwendet wird, beschrieb *Read* 1922. [285] Wird von organischen Isocyanaten und/oder *N*-substituierten Aminosäurederivaten ausgegangen, so sind mit dieser oder ähnlichen Methoden auch *N*-substituierte Hydantoine zugänglich. [277, 286] Letztere lassen sich außerdem durch Umsetzen von Chloresigsäurederivaten mit *N*-substituierten Harnstoffen erhalten. [277, 286, 287]

Bei einem von *Bergs* 1929 patentierten [288] und von *Bucherer* 1934 optimierten Verfahren [289] wird von einem Keton oder Aldehyd ausgegangen, welches mit Ammoniumcarbonat und Kaliumcyanid direkt zum Hydantoin umgesetzt wird. Damit sind C-5-substituierte Hydantoine leicht zugänglich und nach Hydrolyse können auf diesem Weg auch die entsprechenden α -Aminosäuren erhalten werden, was u.a. zur industriellen Produktion von Methionin genutzt

wird. Zur Darstellung *N*-substituierter Hydantoine ist bei dieser Route aber ein weiterer Syntheseschritt mit einem Alkylierungs- oder Arylierungsreagens nötig.^[277,278,290,291]

Eine Umlagerungsreaktion, bei der Benzil mit Harnstoff unter basischen Bedingungen zu 5,5-Diphenylhydantoin (Phenytoin) umgesetzt wird, beschrieb *Biltz* 1908.^[292] Bei Verwenden von monosubstituierten Harnstoffen lassen sich so auch *N*-3-substituierte Phenytoin-Derivate erhalten.^[293,294]

Hydantoine enthalten zwei Carbonylgruppen, die sich in ihrer Reaktivität unterscheiden. Die Reduktion von Hydantoinen mit Lithiumaluminiumhydrid oder ähnlichen Reduktionsmitteln liefert je nach gewählten Bedingungen und Substituenten am Hydantoin verschiedene Produkte wie 2-Imidazolone, 4-Hydroxy-2-imidazolidinone, 2-Imidazolidinone, Imidazole und Imidazolidine. Grundsätzlich erfolgt die Reduktion der 4-Carbonylgruppe schon unter milderen Bedingungen als die der 2-Carbonylgruppe.^[295–300]

3.7 Dichtefunktionaltheorie und ihre Anwendung in der Quantenchemie

Zur theoretischen Berechnung wesentlicher Eigenschaften von Molekülen und Festkörpern im quantenmechanischen Grundzustand hat sich die Dichtefunktionaltheorie (DFT) als ein Standardverfahren etabliert. Wie der Name andeutet, wird dabei von der Elektronendichte ausgegangen. Während die Wellenfunktion eines Systems mit *N* Elektronen eine Funktion von $3N$ Raumkoordinaten ist, hängt die Elektronendichte stets nur von drei Raumkoordinaten ab.^[301,302] Die Dichtefunktionaltheorie basiert auf den *Hohenberg-Kohn*-Theoremen,^[303] von denen das erste besagt, dass die elektronische Energie des Grundzustands vollständig durch die Elektronendichte bestimmt ist und das zweite, dass ein Variationsprinzip für das exakte Dichtefunktional $E_0[\rho]$ existiert, d.h. für die exakte Dichte ρ und eine variierte Dichte ρ' gilt

$$E[\rho'] \geq E_0[\rho] \quad (1)$$

Das exakte Dichtefunktional $E_0[\rho]$ ist allerdings unbekannt. Eine geeignete Näherung kann durch den *Kohn-Sham*-Formalismus^[304] erhalten werden, bei dem ein fiktives Referenzsystem mit nicht-wechselwirkenden Elektronen eingeführt wird, für welches die Bedingung gilt, dass es die gleiche Elektronendichte aufweist wie das voll wechselwirkende System.

Das Energiefunktional kann in verschiedene jeweils von der Grundzustandsdichte abhängige

Bestandteile aufgeteilt werden. Mit der kinetischen Energie der Elektronen $T[\rho]$, der Coulombwechselwirkung zwischen Kernen und Elektronen $V[\rho]$ bzw. zwischen Elektronen untereinander $J[\rho]$ und dem Austausch-Korrelations-Funktional $E_{XC}[\rho]$ ergibt sich

$$E[\rho] = T[\rho] + V[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (2)$$

Das Austausch-Korrelations-Funktional $E_{XC}[\rho]$ enthält Korrekturterme für die im Referenzsystem nicht exakt bestimmbare kinetische Energie und die Elektron-Elektron-Wechselwirkung und muss näherungsweise berechnet werden. Dazu stehen verschiedene Näherungsmethoden zur Verfügung.^[301, 302]

Kohn und *Sham* gingen basierend auf den *Hohenberg-Kohn*-Theoremen von einem Ansatz aus, das Energiefunktional $E[\rho]$ zu minimieren, wodurch sie einen Ausdruck für ein effektives Potential $V_{eff}(\vec{r})$ erhielten, in dem sich die nicht-wechselwirkenden Elektronen im Grundzustand bewegen und das wiederum von der Elektronendichte abhängt:

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{XC}(\vec{r}) \quad (3)$$

$V_{ext}(\vec{r})$ bzw. $V_{XC}(\vec{r})$ sind hier die Funktionalableitungen von $V[\rho]$ bzw. $E_{XC}[\rho]$ und der zweite Term ist die Funktionalableitung von $J[\rho]$. Um die Grundzustandsdichte und -energie zu erhalten, können damit die Einelektronengleichungen

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right\} \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (4)$$

gelöst werden. Da die Dichte über

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (5)$$

konstruiert wird, hängt $V_{eff}(\vec{r})$ selbst von den Einelektronenfunktionen ψ_i ab, sodass die Gleichungen iterativ gelöst werden müssen, bis Selbstkonsistenz erreicht ist. Die Grundzustandswellenfunktion des Referenzsystems wird durch eine Slaterdeterminante aus den erhaltenen N Einelektronenfunktionen niedrigster Energie, den *Kohn-Sham*-Orbitalen ψ_i , beschrieben.

Ein gängiges empirisch justiertes Hybrid-Funktional (bei dem ein Teil des Austausch-Korrelations-Potentials als *Hartree-Fock*-Austauschenergie berechnet wird) ist als B3LYP bekannt.^[305–307]

In der Praxis werden in der Chemie als Basis für die *Kohn-Sham*-Orbitale in der Regel atom-

zentrierte Gaußfunktionen (Atomorbitale) verwendet, die durch geeignete Linearkombination Molekülorbitale bilden (LCAO-Methode). Es ist eine Vielzahl von Basissätzen bekannt, die sich u.a. in der Anzahl der verwendeten Basisfunktionen pro Valenzorbital, der Anzahl primitiver Gaußfunktionen, aus denen sich eine Basisfunktion zusammensetzt, und dem Hinzufügen sogenannter Polarisationsfunktionen und diffuser Funktionen unterscheiden. Für schwere Atome kann der Einsatz eines Pseudopotentials (PP), mit dem der Einfluss der kernnahen Elektronen auf die Energie angenähert werden kann, sinnvoll sein, wodurch bis zu einem gewissen Grad auch relativistische Effekte berücksichtigt werden.^[308] Eine weit verbreitete Software für quantenchemische Berechnungen ist GAUSSIAN.^[309]

4 Ergebnisse und Diskussion

In den folgenden Abschnitten sollen die Ergebnisse dieser Arbeit vorgestellt und diskutiert werden.

4.1 Beiträge zu Metalla-*N*-heterocyclischen Carbenen

Das Forschungsgebiet der Metalla-*N*-heterocyclischen Carbene (MNHCs) ist noch jung und bisher sind nur wenige Vertreter dieser Carben-Klasse beschrieben worden (siehe Abschnitt 3.4). Wegen der zu erwartenden ungewöhnlichen elektronischen Eigenschaften dieser Carbene wäre die Entwicklung einer verallgemeinerbaren Synthesemethode und die Untersuchung neuartiger Beispiele von großem Interesse. Dabei kann auch die Identifizierung möglicher synthetischer Schwierigkeiten hilfreich sein, um das zielgerichtete Auffinden neuer MNHCs zu erleichtern.

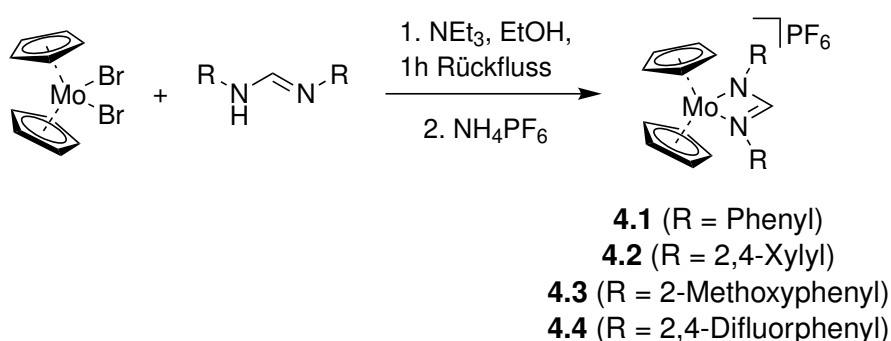
Die am häufigsten verwendete Methode zur Erzeugung *N*-heterocyclischer Carbene ist die Deprotonierung geeigneter Vorläufer mit einer starken Base (vgl. Abschnitt 2.4). Um diesen Ansatz auf Metalla-*N*-heterocyclische Carbene zu übertragen, müssen zunächst geeignete Metall-Komplexe mit CH-aciden Protonen identifiziert werden, die der in Abschnitt 3.4.1 gegebenen Definition entsprechen. Allgemein werden zur Erzeugung von Metalla-Heterocyclen Chelatliganden benötigt. Da das Carbenkohlenstoffatom gemäß der Definition an mindestens ein Stickstoffatom gebunden sein muss, ist sinnvollerweise von Liganden auszugehen, die eine Imin(ium)-Gruppe enthalten, bei der ein Proton an das Kohlenstoffatom gebunden ist. Häufig verwendete Chelatliganden, die eine Imin-Gruppe enthalten, sind die Amidinate. Die erfolgreiche Deprotonierung von Formamidinat-Komplexen am Kohlenstoff sollte zu viergliedrigen MNHCs führen. Nachdem entsprechende Versuche mit kationischen Ruthenium-Formamidinat-Komplexen im Rahmen meiner Masterarbeit erfolglos blieben,^[32] sollte ein System basierend auf Molybdocen untersucht werden.

4.1.1 Versuche mit kationischen Molybdocen-Amidinat-Komplexen

Um die Deprotonierung am Kohlenstoff zu erleichtern, sollte ein Formamidinat-Komplex mit einer positiven Ladung und einem nicht zu elektronenreichen Metallzentrum gewählt werden. Weiterhin sollte das Carbenrückgrat chemisch möglichst inert sein, um unerwünschte Nebenreaktionen zu verhindern. Als potentieller MNHC-Vorläufer wurde deshalb ein Molybdocen-Formamidinat-Komplex gewählt, der als 18-Elektronen-Komplex mit zwei η^5 -Cyclopentadienylliganden (Cp)

eine hohe Stabilität erwarten lässt und als kationischer Komplex mit Molybdän in der Oxidationsstufe +IV ein relativ elektronenarmes Metallzentrum besitzt. Zur Synthese entsprechender Molybdocen-Formamidinat-Komplexe wurde eine in der Literatur^[149] beschriebene Vorschrift leicht abgewandelt. Hierzu wurde Molybdocendibromid mit dem entsprechenden *N,N'*-disubstituierten Formamidin in Ethanol in Anwesenheit von Triethylamin zum Rückfluss erhitzt und anschließend das Anion mit NH_4PF_6 in wässriger Lösung ausgetauscht (Schema 32). Die Synthese des Molybdocendibromids erfolgte ausgehend von MoCl_5 über das Molybdocendihydrid.^[310,311]

Schema 32: Synthese der Molybdocen-Formamidinat-Komplexe.



Der Komplex mit zwei Phenylresten **4.1** wurde auf diese Weise in Ausbeuten von etwa 80 % als oranger Feststoff erhalten.

Geeignete Kristalle für eine Röntgenkristallstrukturanalyse konnten durch langsames Verdampfen einer Lösung von **4.1** in Aceton oder durch Diffusion von Hexan in eine gesättigte Dichlormethan-Lösung des Komplexes erhalten werden. Die Verbindung kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Abbildung 24 zeigt die Molekülstruktur.

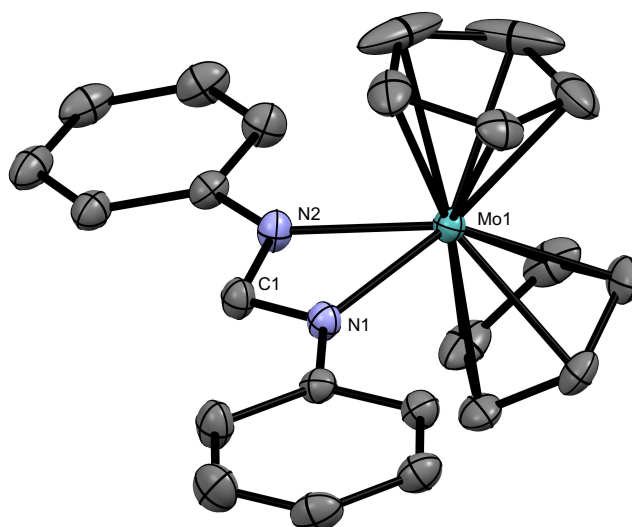


Abbildung 24: Molekülstruktur von **4.1**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome sowie das Gegenion (Hexafluorophosphat) nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% abgebildet.

Der Komplex besitzt eine gewinkelte Metallocen-Struktur, bei der der Formamidinat-Ligand in der Ebene liegt, die den Winkel zwischen den beiden Cyclopentadienylring-Ebenen halbiert. Der Winkel, der von den Schwerpunkten der Cp-Ringe und dem Molybdänatom gebildet wird ($137,3^\circ$) und die Abstände zwischen den Cp-Schwerpunkten und Molybdän (jeweils $1,97 \text{ \AA}$) liegen in einem typischen Bereich für solche gewinkelten Molybdocen-Derivate.^[177, 178, 312] Die Abstände zwischen Molybdän und Stickstoff liegen bei $2,141(3) \text{ \AA}$ (N1) bzw. $2,143(3) \text{ \AA}$ (N2) und der N-Mo-N-Winkel beträgt $60,51(11)^\circ$. Der C1-N-Abstand liegt bei $1,320(4) \text{ \AA}$ (N1) bzw. $1,319(4) \text{ \AA}$ (N2) und der N-C-N-Winkel bei $109,8(3)^\circ$. Diese Abstände und Winkel verdeutlichen die Delokalisation der π -Elektronen über das NCN-Fragment und liegen in einem ähnlichen Bereich wie in vergleichbaren Molybdän-Amidinat-Komplexen.^[200] Die Phenylringe sind nur geringfügig mit Diederwinkeln von $0,5(5)^\circ$ (an N2) bzw. $7,8(8)^\circ$ (an N1) relativ zu der N-Mo-N-Ebene verdreht.

Um die sterische Abschirmung des potentiellen Carbenkohlenstoffatoms zu erhöhen, wurden Versuche zu Formamidinen mit sterisch anspruchsvolleren *N*-Substituenten durchgeführt. Dabei wurde beobachtet, dass die entsprechenden Komplexe mit Mesityl-, 2,6-Diisopropylphenyl-, *tert*-Butyl- und Cyclohexylresten unter den gewählten Bedingungen nicht gebildet und stattdessen die Edukte zurückerhalten wurden. Dies wurde auf eine zu große sterische Abstoßung zu den Cp-Ringen und dem freien Elektronenpaar am Molybdän, das einem d_{x^2} -Orbital ähnelt,

zurückgeführt (vgl. Abschnitt 4.1.2). Der analoge Titankomplex mit *tert*-Butylresten konnte von Tonks et al. auf anderem Wege synthetisiert werden.^[91] Hierbei ist zu beachten, dass Ti^{IV} im Unterschied zu Mo^{IV} kein besetztes nicht-bindendes d-Valenzorbital besitzt, was die sterische Abstoßung in diesem Fall verringert.

Da die Phenylringe in der Kristallstruktur von **4.1** in der N-Mo-N-Ebene liegen und somit die Protonen in *ortho*-Position des Phenylrings auf das Molybdänatom zuweisen, wurde vermutet, dass entsprechende Komplexe mit Arylresten, die nur einen Substituenten in *ortho*-Position besitzen, der in Richtung des potentiellen Carbenkohlenstoffatoms weisen würde, isolierbar sein sollten.

Tatsächlich konnte der Komplex mit zwei 2,4-Dimethylphenylresten **4.2** isoliert und mittels Röntgenkristallstrukturanalyse untersucht werden. Abbildung 25 zeigt die Molekülstruktur des Komplexes.

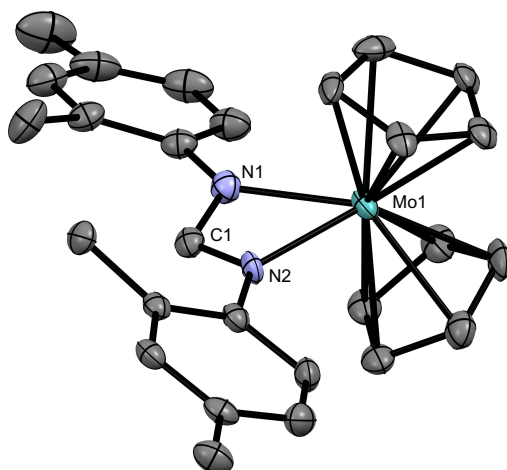


Abbildung 25: Molekülstruktur von **4.2**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, ein Dichlormethan-Molekül sowie das Gegenion (Hexafluorophosphat) nicht dargestellt. Weiterhin ist nur ein Part des fehlgeordneten oberen Cp-Rings dargestellt. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet.

Die Verbindung kristallisierte in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem fehlgeordneten Dichlormethan-Molekül in der asymmetrischen Einheit. Wie erwartet weisen die *ortho*-Methylgruppen in die der Molybdocen-Einheit entgegengesetzte Richtung. Im Vergleich zu **4.1** sind die Mo-N-Abstände mit 2,154(2) Å (N2) bzw. 2,163(3) Å (N1) etwas größer und der N-Mo-N-Winkel mit 60,25(9)° etwas kleiner. Die C-N-Abstände betragen 1,324(4) Å (N2) und 1,310(3) Å (N1) und der N-C-N-Winkel 110,7(3)°.

Die Arylgruppen sind hier relativ zur N-Mo-N-Ebene deutlich verdreht. Die Diederwinkel liegen

bei $30,9(4)^\circ$ (an N2) und $21,7(5)^\circ$ (an N1). Dies könnte zum Teil auf Packungseffekte zurückzuführen sein, da im Kristall offenbar nicht-kovalente CH/ π -Wechselwirkungen zwischen jeweils zwei Komplex-Molekülen auftreten, was in Abbildung 26 dargestellt ist. Die kleinsten Abstände zwischen den Schwerpunkten der Arylringe und den CH-Protonen des benachbarten Moleküls liegen bei $2,55 \text{ \AA}$ (*para*-Methyl-CH) bzw. $2,81 \text{ \AA}$ (Proton an C1).

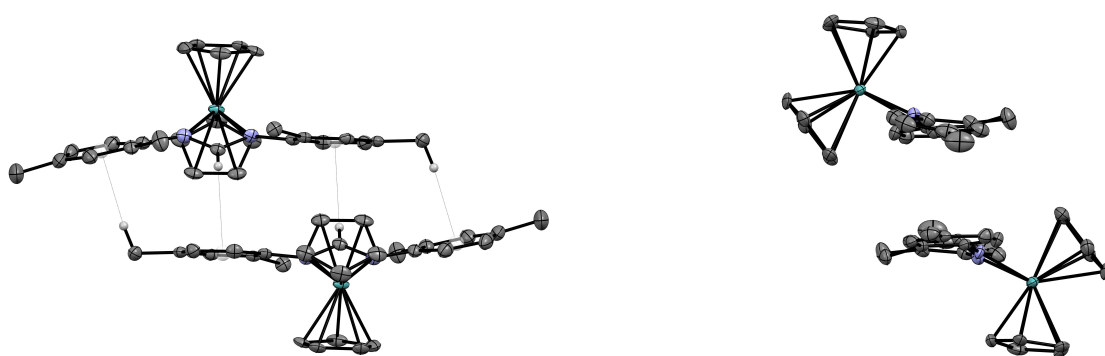


Abbildung 26: Molekülstruktur zweier benachbarter Moleküle von **4.2** zur Verdeutlichung der Wechselwirkungen im Kristall.

In zufällig erhaltenen Kristallen dieses Komplexes mit Chlorid statt Hexafluorophosphat als Gegenion sind die Komplex-Moleküle entlang einer Kette mit kurzen Abständen zwischen Chlorid und dem N(CH)N-Wasserstoffatom eines Moleküls sowie zwei Cp-Wasserstoffatomen des benachbarten Moleküls angeordnet (Abbildung 27).

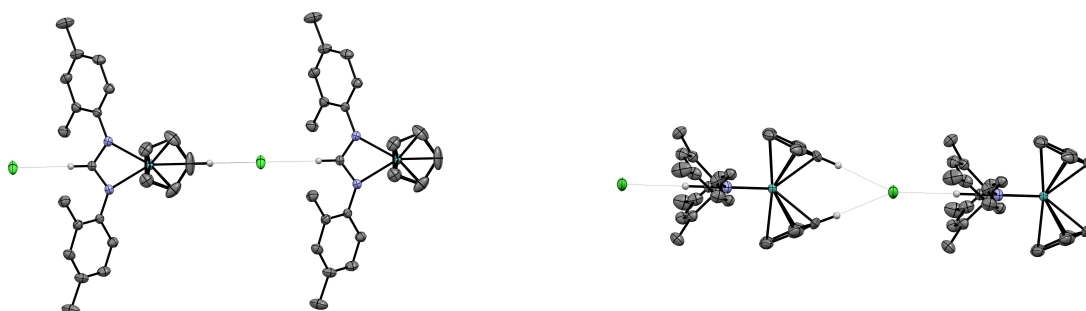


Abbildung 27: Molekülstruktur benachbarter Moleküle von **4.2Cl** mit Chlorid-Gegenionen zur Verdeutlichung der Wechselwirkungen im Kristall. Die eingezeichneten H-Cl-Abstände liegen bei $2,506 \text{ \AA}$ (Cp-H) und $2,600 \text{ \AA}$ (N(CH)N).

Weitere Derivate des Komplexes wurden mit 2-Methoxyphenyl- (**4.3**) und 2,4-Difluorphenylsubstituenten (**4.4**) dargestellt. Letzteres wurde synthetisiert, um einen elektronenärmeren Komplex zu erhalten und damit möglichst die Deprotonierung zu erleichtern. Mit sterisch anspruchsvolleren

2-*tert*-Butylphenylsubstituenten wurde der entsprechende Komplex wiederum nicht gebildet, wahrscheinlich wegen der zu erwartenden großen sterischen Abstoßung der *ortho*-Substituenten zueinander.

Die Kristallisation von **4.3** lieferte zwei verschiedene Polymorphe mit den Raumgruppen $P2_1/c$ und $Pna2_1$. Abbildung 28 zeigt die Molekülstruktur im Kristall mit der Raumgruppe $Pna2_1$.

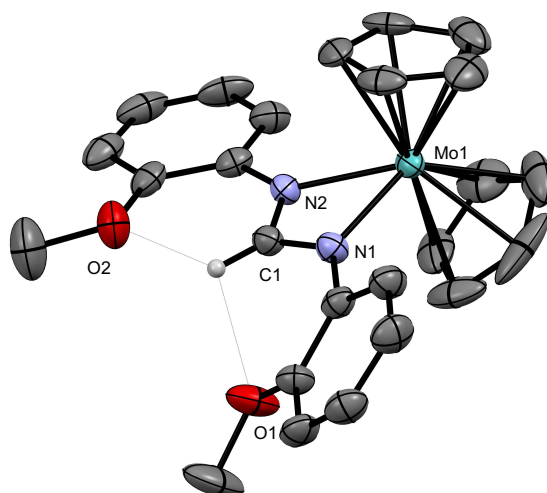


Abbildung 28: Molekülstruktur von **4.3** (Raumgruppe $Pna2_1$). Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist das Gegenion (Hexafluorophosphat) nicht und nur das Wasserstoffatom an C1 dargestellt. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet.

Die Abstände und Winkel im Metalla-Heterocyclus entsprechen innerhalb der Standardabweichung denen im Komplex **4.2**. Die Ausrichtung der Methoxy-Substituenten führt zu kleinen Abständen der Sauerstoffatome zum Wasserstoffatom an C1, die mit 2,182 Å (O2) und 2,295 Å deutlich unter der Summe der *van-der-Waals*-Radien der beteiligten Atome (2,7 Å)^[313] liegen, was auf intramolekulare nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen hinweisen könnte.^[314] Im Kristall mit der Raumgruppe $P2_1/n$ treten ähnlich wie bei Verbindung **4.2** Wechselwirkungen zwischen jeweils zwei benachbarten Komplex-Molekülen auf. Der in Abbildung 29 dargestellte Abstand zwischen dem Formamidinat-CH und dem Methoxy-O liegt allerdings bei 2,68 Å und damit kaum unter der Summe der *van-der-Waals*-Radien der beteiligten Atome.^[313]



Abbildung 29: Molekülstruktur zweier benachbarter Moleküle von **4.3** zur Verdeutlichung der Wechselwirkungen im Kristall (Raumgruppe $P2_1/n$).

Verbindung **4.4** kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Abbildung 30). Die Abstände und Winkel im Metalla-Heterocyclus entsprechen innerhalb der Standardabweichung denen im Komplex **4.2**. Die Diederwinkel der Arylringe relativ zur N-Mo-N-Ebene liegen ähnlich wie bei **4.1** bei jeweils unter 7° .

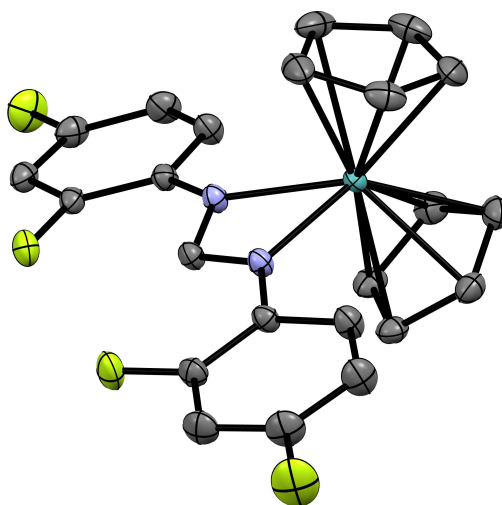


Abbildung 30: Molekülstruktur von **4.4**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome sowie das Gegenion (Hexafluorophosphat) nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet.

Da die $^1J_{CH}$ -Kopplungskonstante des aciden Protons in NHC-Vorläufern als Maß für die σ -Donorstärke des entsprechenden NHCs verwendet werden kann,^[76,82] ist ein Vergleich der 1H -NMR-Spektren der Molybdocen-Formamidinat-Komplexe mit verschiedenen Substituenten an den Stickstoffatomen sinnvoll. In Tabelle 2 sind die chemische Verschiebung des N(CH)N-Protons und die $^1J_{CH}$ -Kopplungskonstante für diese Komplexe aufgeführt.

Tabelle 2: Vergleich der chemischen Verschiebung des N(CH)N-Protons δ und der $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstante (bestimmt aus den ^{13}C -Satelliten im ^1H -NMR-Spektrum) der Molybdocen-Formamidinat-Komplexe jeweils in Aceton- d_6 .

	δ [ppm]	$^1J_{\text{CH}}$ [Hz]
4.1	9,71	182,4
4.2	8,95	182,7
4.3	9,86	193,0
4.4	9,40	189,5

Es fällt zunächst auf, dass alle $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstanten im Vergleich zu anderen NHC-Vorläufern außergewöhnlich klein sind und in einem ähnlichen Bereich wie bei acyclischen Diaminocarbenen und CAACs liegen, die jeweils als starke σ -Donoren bekannt sind.^[82] Für die viergliedrigen MNHCs sind also starke σ -Donoreigenschaften zu erwarten, was angesichts des im Vergleich zu Kohlenstoff elektropositiveren Molybdäns im Rückgrat nicht überraschend ist. Eine Erhöhung der Kopplungskonstante deutet auf einen größeren s-Charakter des σ -Orbitals am Kohlenstoff und damit auf eine geringere σ -Donorstärke des entsprechenden Carbens hin (vgl. Abschnitt 2.3). Elektronenziehende Substituenten wie in **4.4** lassen eine solche Verringerung der σ -Donorstärke erwarten, was sich auch in der größeren $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstante zeigt. Nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen können allerdings ebenfalls eine Erhöhung der $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstante zur Folge haben.^[315] Die oben beschriebenen intramolekularen nichtklassischen Wasserstoffbrückenbindungen in **4.3** könnten die relative Tieffeldverschiebung des N(CH)N-Protons und die Erhöhung der $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstante zumindest teilweise erklären.

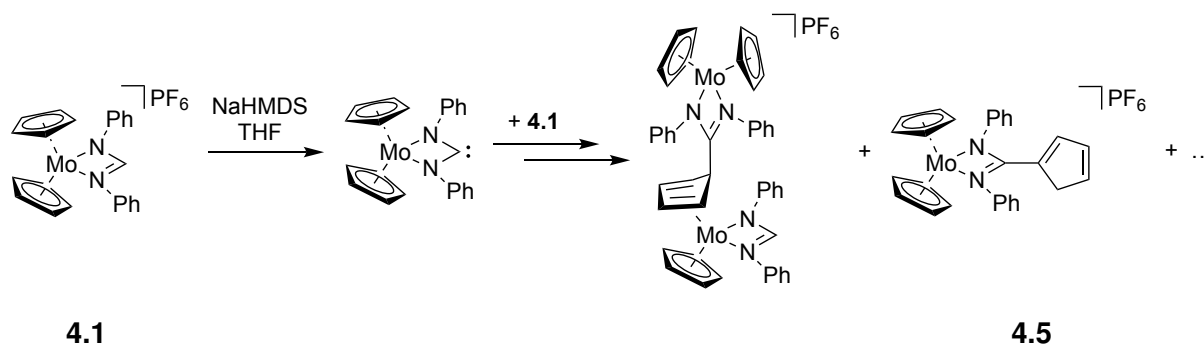
Es wurden Deprotonierungsversuche von **4.1** mit verschiedenen starken Basen in Tetrahydrofuran bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Mit jeweils einem Äquivalent der Basen NaHMDS, Lithiumdiisopropylamid (LDA), Kalium-*tert*-butanolat (KO^tBu), NaH/DMSO, Mesityllithium oder *n*-Butyllithium wurde der Vorläufer unverändert zurückerhalten.

Ein nicht genau identifizierbares Gemisch, das nach den Ergebnissen der Massenspektrometrie offenbar das Produkt des nucleophilen Angriffs der Base an den Vorläufer enthielt, wurde mit *tert*-Butyllithium und mit *n*-Butyllithium in Anwesenheit von Tetramethylethyldiamin (TMEDA) erhalten.

Bei Verwenden eines deutlichen Überschusses MHMDS (3 Äquivalente, M = Li, Na, K) wurde interessanterweise die Bildung eines komplexen Produktgemisches beobachtet, dessen weitere Analyse Hinweise auf die intermediäre Erzeugung des MNHCs lieferte, welches anschließend

offenbar mit noch vorhandenem **4.1** zu einer Reihe verschiedener Produkte reagierte (Schema 33). Es gelang allerdings nicht, das Gemisch aufzutrennen oder ein Hauptprodukt zu isolieren.

Schema 33: Vermutete Reaktion von **4.1** mit einem Überschuss NaHMDS.



Während das ^1H -NMR-Spektrum des Gemisches keine eindeutige Interpretation zuließ, konnten mithilfe der Massenspektrometrie einige mögliche Produkte identifiziert werden. Das Vorhandensein eines oder mehrerer Molybdänatome in einer Spezies, lässt sich im Massenspektrum leicht an dem charakteristischen Isotopenmuster erkennen. Die intensivsten Signale im Massenspektrum des Produktgemisches lassen sich einerseits dem **4.1**-Kation ($m/z = 423$) und andererseits dem Additionsprodukt des MNHCs mit einem zusätzlichen Cyclopentadienring **4.5** ($m/z = 487$) zuordnen. Weiterhin ist eine Spezies mit der Masse des MNHC-Dimers ($m/z = 840$) vorhanden, wobei es sich auch um das Additionsprodukt des MNHCs am Cp-Ring des **4.1**-Kations handeln könnte. Da dieses Additionsprodukt jedoch im Vergleich zum MNHC-Dimer ein zusätzliches Proton enthalten würde, ließe sich das Signal damit nur erklären, wenn es nach der Addition deprotoniert wurde (bspw. am Cyclopentadienring). Im Massenspektrum wäre dann das Monokation nach Oxidation dieses Komplexes zu erkennen.

Weitere Signale lassen sich durch Spezies erklären, die zusätzliche *N,N'*-Diphenylamidin-Einheiten enthalten ($m/z = 617$ und 681) und durch Fragmentierung der MNHC-Additionsprodukte entstanden sein könnten. Es lässt sich außerdem eine Spezies mit der Masse des MNHC-Dimers und einem zusätzlichen Cyclopentadienring ($m/z = 905$) identifizieren. Insgesamt lassen sich die Signale also sinnvoll durch die Additionsreaktion des intermediär entstandenen MNHCs an den Cp-Ring des **4.1**-Kations bzw. die Addition weiterer MNHC-Moleküle an die Additionsprodukte unter Ausbildung mehrkerniger Molybdän-Komplexe erklären. Daraus könnten sich durch Fragmentierung oder Deprotonierung mit überschüssigem NaHMDS weitere Nebenprodukte

gebildet haben.

Durch langsame Diffusion von Hexan in eine Lösung des Produktgemisches in Dichlormethan wurden zwei verschiedenartige Kristalle erhalten, die durch Röntgenkristallstrukturanalyse untersucht werden konnten. Besonders aufschlussreich ist die Struktur eines erhaltenen Molybdocen-Komplexes, in dem ein Cyclopentadienring an das Amidinat-NCN-Kohlenstoffatom gebunden ist (Abbildung 31).

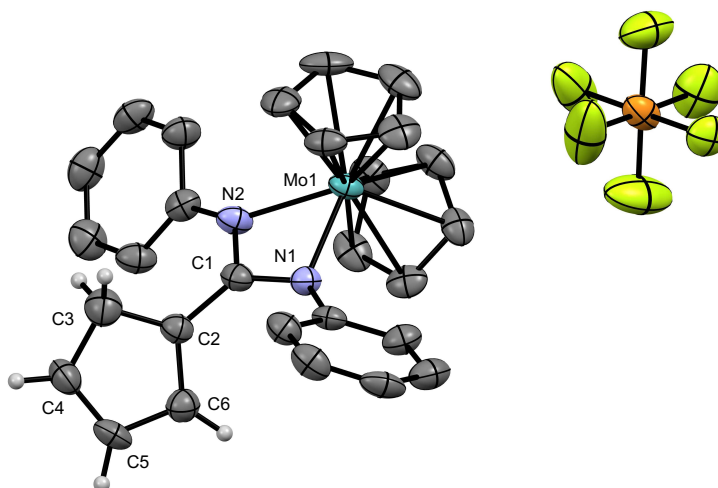


Abbildung 31: Molekülstruktur von **4.5**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nur am Cyclopentadienring dargestellt. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet.

Der Komplex liegt in dem erhaltenen Kristall als Monokation mit Hexafluorophosphat als Gegenion vor. Der am NCN-Kohlenstoffatom gebundene Fünfring ist planar mit Torsionswinkeln innerhalb des Rings von maximal $1,1(6)^\circ$. Anhand der erhaltenen Daten konnte nicht eindeutig festgelegt werden, wie viele Wasserstoffatome an C3 gebunden sind. Wegen der positiven Gesamtladung des Komplexes wurde von zwei Wasserstoffatomen ausgegangen, sodass ein protoniertes Fulven-Derivat als 18-Elektronen-Komplex vorliegt.

Der Cyclopentadienring ist relativ zur N-C-N-Ebene um $46,6(8)^\circ$ verdreht (Torsionswinkel C6-C2-C1-N1). Die C1-C2-Bindung entspricht mit einer Länge von $1,477(7) \text{ \AA}$ einer typischen Einfachbindung, was ebenfalls auf eine Protonierung an C3 hinweist. Im Vergleich zu ähnlichen protonierten Fulven-Derivaten ist diese Bindung recht lang, was auf einen relativ kleinen s-Charakter des an der C-C-Bindung beteiligten Orbitals an C1 und damit des σ -Orbitals des entsprechenden Carbens hinweisen kann.^[316–318] Innerhalb des Fünfrings sind die C4-C5-Bindung mit $1,367(8) \text{ \AA}$ und die C2-C6-Bindung mit $1,399(7) \text{ \AA}$ am kürzesten. Die anderen

Bindungslängen liegen bei 1,444(8) Å (C2-C3), 1,464(8) Å (C3-C4) und 1,444(7) Å (C5-C6). Der C2-C3-C4-Winkel ist mit 105,1(5)° außerdem signifikant kleiner als die anderen Winkel im Ring, die zwischen 107,7(4)° (C2-C6-C5) und 109,3(5)° (C3-C4-C5) liegen. Insgesamt liegen im Ring also alternierende Einfach- und Doppelbindungen vor, wobei die Einfachbindungen etwas kürzer und die Doppelbindungen etwas länger sind als in vergleichbaren Spezies.^[316–318]

Innerhalb des Metalla-Heterocyclus sind die C-N-Bindungen mit 1,332(6) Å (N2) und 1,344(7) Å (N1) etwas länger und die Mo-N-Bindungen mit 2,133(5) Å (N1) und 2,142(5) Å etwas kürzer als im Ausgangskomplex **4.1**. Der N-C-N-Winkel ist außerdem mit 108,3(4)° etwas kleiner und der N-Mo-N-Winkel mit 61,0(2)° etwas größer.

Unter Berücksichtigung der Reaktionsbedingungen unterstützt die erhaltene Struktur von **4.5** die aus den Ergebnissen der Massenspektrometrie gezogene Schlussfolgerung einer intermediären Bildung des MNHCs und anschließender Reaktion mit einem an Molybdän gebundenen Cp-Ring. Der genaue Mechanismus der Additionsreaktion und insbesondere der anschließenden Fragmentierung ist allerdings nicht ganz klar.

Bei dem zweiten Kristall aus dem Kristallisationsansatz des Produktgemisches handelte es sich um das Sauerstoffaddukt des MNHCs, das in der orthorhombischen *Sohncke*-Raumgruppe $P2_12_12_1$ kristallisierte (Abbildung 32). Es ist offenbar durch Kontakt mit Sauerstoff entstanden, welcher trotz sorgfältigen Luftausschlusses in das Reaktions- oder Kristallisationsgefäß eingedrungen ist.

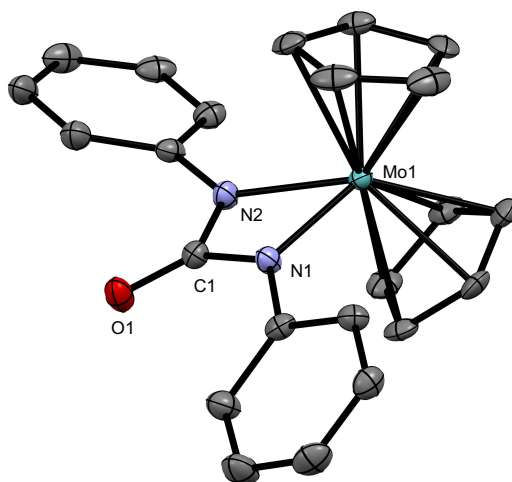


Abbildung 32: Molekülstruktur von **4.6**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet.

Der C-O-Abstand liegt in diesem Komplex bei 1,246(4) Å und ist damit etwas größer als in vergleichbaren Komplexen. Die C-N-Abstände sind mit 1,371(4) Å (N1) bzw. 1,372(4) Å (N2) fast identisch und etwas kleiner als in vergleichbaren Komplexen.^[319,320] Die Mo-N-Abstände sind mit 2,100(3) Å (N2) und 2,112(3) Å (N1) deutlich kleiner als im protonierten Vorläufer **4.1**. Der N-C-N-Winkel liegt bei 103,7(3)° und der N-Mo-N-Winkel bei 61,6(1)°.

Im Kristall zeigen sich Wechselwirkungen zwischen den Komplex-Molekülen, sodass relativ kleine Abstände zwischen dem Sauerstoffatom und den Cp-Wasserstoffatomen des benachbarten Moleküls zu beobachten sind (Abbildung 33). Dies setzt sich in beide Richtungen entlang einer 2₁-Schraubenachse fort.

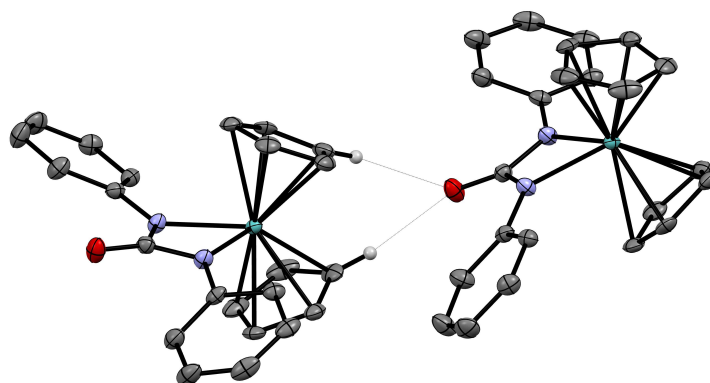


Abbildung 33: Molekülstruktur zweier benachbarter Moleküle von **4.6** zur Verdeutlichung der Wechselwirkungen im Kristall. Die eingezeichneten O-H-Abstände liegen bei 2,396 Å und 2,518 Å.

Um das offenbar bei der Reaktion von **4.1** mit einem Überschuss von NaHMDs intermediär auftretende MNHC abzufangen, wurden Versuche mit verschiedenen Abfangreagenzien wie u.a. Schwefel, Selen (grau und rot), CuCl, [Ir(COD)Cl]₂, [(p-Cymol)RuCl₂]₂, *tert*-Butylisocyanid, Dicyclohexylcarbodiimid, Methyljodid, Styrol und Dicyclohexylphosphin durchgeführt, wobei jedoch stets nur die oben beschriebene Reaktion mit **4.1** zu dem komplexen Produktgemisch beobachtet wurde. Entsprechende Versuche mit **4.2** und **4.4** lieferten ähnliche Ergebnisse, wobei bei letzterem auch schon mit einem Äquivalent der Base ein analoges Produktgemisch erhalten wurde, was auf eine erhöhte Acidität des Komplexes mit Fluor-Substituenten am Phenylring hinweist.

Es wurde außerdem versucht, das Schwefel-Addukt des MNHCs auf anderem Wege zu erhalten,

indem Molybdocendibromid direkt mit *N,N'*-Diphenylthioharnstoff in Anwesenheit von Triethylamin umgesetzt wurde. Der Thioharnstoff-Ligand koordinierte in dem erhaltenen Komplex **4.7** allerdings nicht über die beiden Stickstoffatome an Molybdän, sondern über das Schwefel- und ein Stickstoffatom. Einen sehr ähnlichen Komplex erhielten *Pilato* et al. auf anderem Wege ausgehend von einem Carbodiimid.^[160] Geeignete Kristalle von **4.7** für eine Röntgenkristallstrukturanalyse wurden von dem am Stickstoff (N2) protonierten Komplex mit Bromid als Gegenion erhalten (Abbildung 34).

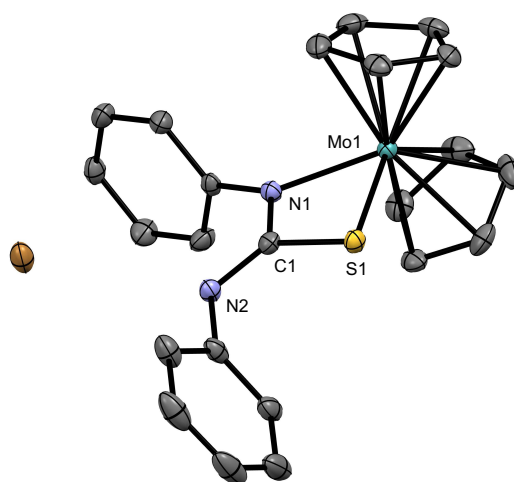


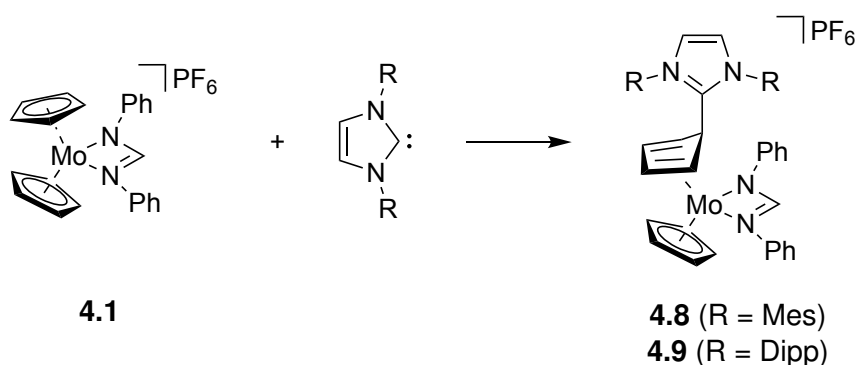
Abbildung 34: Molekülstruktur von **4.7**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet.

Die C-N-Abstände in diesem Komplex liegen mit 1,316(2) Å (N1) und 1,347(2) Å (N2) und der C-S-Abstand mit 1,739(2) Å zwischen den entsprechenden Abständen in dem von *Pilato* beschriebenen neutralen Komplex und freiem *N,N'*-Diphenylthioharnstoff.^[160,321] Der Mo-N-Abstand liegt bei 2,152(2) Å und der Mo-S-Abstand bei 2,4821(6) Å. Ausgewählte Winkel liegen bei 65,33(5)° (S1-Mo1-N1), 110,1(1)° (N1-C1-S1), 125,8(2)° (N1-C1-N2) und 124,1(1)° (S1-C1-N2).

Nachdem die Versuche, das intermediär entstehende MNHC abzufangen, erfolglos blieben, sollte die vermutete Reaktion des kationischen Vorläufers **4.1** mit dem MNHC genauer untersucht werden. Wegen der in der Regel dominierenden nucleophilen Reaktivität von NHCs, die sich bei MNHCs noch verstärken sollte, war die Addition eines NHCs an den formal negativ geladenen Cp-Ring zunächst unerwartet. Die Umsetzung von **4.1** mit einem freien NHC (IMes

oder IPr) lieferte aber tatsächlich das Additionsprodukt des NHCs an einen der Cp-Ringe in nahezu quantitativer Ausbeute (**4.8** mit IMes bzw. **4.9** mit IPr). Bei der Reaktion verringert sich die Oxidationsstufe des Molybdäns formal von Mo^{IV} zu Mo^{II} und im Produkt liegt statt des formal negativ geladenen aromatischen $\eta^5\text{-Cp}$ -Liganden ein η^4 -Cyclopentadien-Ligand mit einem Imidazolium-Substituenten vor, sodass die 18-Elektronen-Regel unverändert erfüllt bleibt (vgl. Schema 34). Bei Verwenden von zwei Äquivalenten des NHCs wurde der gleiche Komplex neben freiem NHC erhalten, d.h. es erfolgte keine Addition an den zweiten Cp-Ring und auch keine Deprotonierung des Cyclopentadien-Liganden durch das überschüssige NHC.

Schema 34: Umsetzung von **4.1** mit einem freien NHC zum Additionsprodukt.



Andere verwendete Nucleophile wie die oben beschriebenen Basen oder Isocyanide zeigten keine vergleichbare Reaktion mit **4.1**. Nur die erhaltenen Produktgemische nach Umsetzung mit *tert*-BuLi und *n*-BuLi/TMEDA zeigten im Massenspektrum Hinweise auf eine Addition der Base an **4.1**.

Vergleichbare nucleophile Additionen an elektronenarme Metallocen-Derivate sind in der Literatur insbesondere mit stark nucleophilen Metallhydriden und -organen beschrieben worden (vgl. Abschnitt 3.1).

Versuche, den Imidazolyl-Cyclopentadien-Liganden durch Umsetzen des Komplexes **4.8** mit einer Base oder mit Triphenylcarbeniumtetrafluoroborat, in einen ylidischen Fulven-Liganden zu überführen, waren nicht erfolgreich.

Von der Verbindung **4.9** konnten geeignete Kristalle für eine Röntgenkristallstrukturanalyse erhalten werden. Abbildung 35 zeigt die Molekülstruktur des erhaltenen Komplexes.

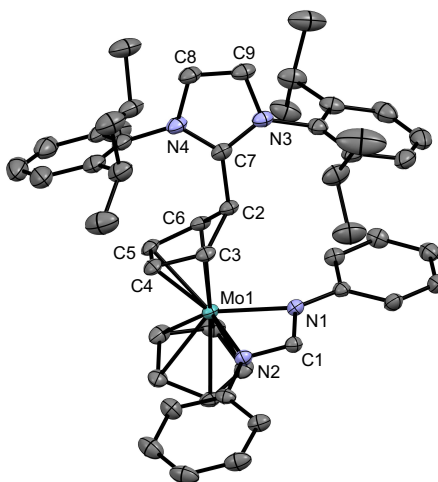


Abbildung 35: Molekülstruktur von **4.9**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und das Gegenion (Hexafluorophosphat) nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet.

Die Verbindung kristallisierte in der trigonalen *Sohncke*-Raumgruppe *R*3. Ausgewählte Bindungsabstände, Bindungswinkel und Torsionswinkel sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3: Ausgewählte Abstände und Winkel in **4.9**. Die Schwerpunkte der an den η^n -Bindungen beteiligten C-Atome sind jeweils mit Sp^n bezeichnet.

Abstand [Å]		Winkel [°]	
Mo1-N1	2,186(1)	N1-Mo1-N2	59,81(6)
Mo1-N2	2,174(2)	N1-C1-N2	110,2(2)
C1-N1	1,324(3)	C3-C2-C6	94,6(2)
C1-N2	1,325(2)	C3-C4-C5	104,7(2)
C2-C3	1,533(3)	C4-C5-C6	108,7(2)
C2-C6	1,529(3)	N3-C7-N4	106,5(2)
C3-C4	1,438(3)	$\text{Sp}^4\text{-Mo1-Sp}^5$	134,7
C5-C6	1,436(3)	C2-C3-C4-C5	22,0(2)
C4-C5	1,423(4)	$\text{Sp}^4\text{-C2-C7-N4}$	-1,0
C2-C7	1,516(3)	C1-Mo1- $\text{Sp}^4\text{-C2}$	46,0
C7-N3	1,353(3)		
C7-N4	1,350(2)		
N3-C9	1,377(3)		
N4-C8	1,392(3)		
C8-C9	1,350(2)		
Mo1- Sp^4	1,905		
Mo1- Sp^5	1,985		

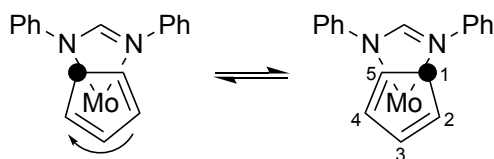
Von besonderem Interesse sind dabei die Abstände und Winkel in dem η^4 -Cyclopentadien-Liganden. Dieser liegt in einer gefalteten Konformation vor, sodass die von C2, C3 und C6 aufgespannte Ebene in einem Winkel von $31,6^\circ$ zur mittleren Ebene des Butadien-Rests liegt. Im Vergleich zu ähnlichen Komplexen mit η^4 -Cyclopentadien-Liganden ist dieser Winkel eher

klein.^[322] Während die C–C-Bindungen zu dem gesättigten Kohlenstoffatom (C2) mit 1,53 Å Einfachbindungen entsprechen, liegen die Bindungslängen der anderen C–C-Bindungen im Cyclopentadien-Ring zwischen denen typischer Einfach- und Doppelbindungen, wobei die C4-C5-Bindung mit 1,423(4) Å am kürzesten ist. Ein solches Muster sich ähnelnder C–C-Bindungslängen mit einer lang-kurz-lang-Sequenz innerhalb der η^4 -Butadien-Einheit wird für vergleichbare Liganden häufig beobachtet.^[322, 323]

Werden das Imidazolyl-Cyclopentadien-Fragment und das (Cp)Mo(Amidinat)-Fragment unabhängig voneinander betrachtet, so liegt bei beiden nahezu C_s -Symmetrie vor. Die Imidazolium-Ebene liegt etwa in der Ebene, die den C3-C2-C6-Winkel senkrecht zum Cyclopentadien-Ring halbiert. Die Spiegelebenen dieser fiktiven Fragmente sind aber deutlich zueinander verdreht (Torsionswinkel C1-Mo1-Sp⁴-C2 46,0°), sodass sich für den Komplex die Punktgruppe C_1 statt C_s ergibt.

Der verfeinerte *Flack*-Parameter der Struktur lag bei $x = -0,006(4)$ (*Hoof*t-Parameter $y = -0,015(2)$), was darauf hinweist, dass der verwendete Kristall nur ein Enantiomer enthielt und das racemische Gemisch offenbar als Konglomerat kristallisierte. Die Chiralität des Komplexes ergibt sich aus der Konformation des η^4 -Cyclopentadien-Liganden relativ zur (Cp)Mo(Amidinat)-Einheit und die Enantiomere sind durch Rotation um die Metall-Cyclopentadien-Bindungsachse ineinander überführbar. Das Molybdän-Atom kann in diesem Komplex als stereogenes Zentrum aufgefasst werden. Die Definitionen für axiale oder planare Chiralität treffen hier nicht zu.^[324] Damit ergibt sich, dass die Protonen am Cyclopentadien-Ring jeweils paarweise diastereotop sind (an C3/C6 und C4/C5 in Abbildung 35). Bei Substitution eines der beiden Protonen würde ein zweites Stereozentrum an C2 entstehen, was in Kombination mit dem Stereozentrum am Molybdän zu Diastereomeren führen würde (auch ohne das Stereozentrum an C2 würde in diesem Fall eine Chiralitätsebene entstehen). Die Protonen haben entsprechend verschiedene chemische Umgebungen und sollten im ¹H-NMR-Spektrum unterscheidbar sein, wenn sie nicht durch eine schnelle Rotation um die Molybdän-Cyclopentadien-Bindungsachse ineinander überführt werden (vgl. Schema 35).

Schema 35: Schematische Darstellung der Rotation um die Molybdän-Cyclopentadien-Bindungsachse und im Folgenden verwendete Nummerierung der Protonen am Cyclopentadien-Ring. Der Imidazolyl-Rest befindet sich an der mit dem ausgefüllten Kreis markierten Position.



Im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **4.8** am 300 MHz NMR-Spektrometer bei Raumtemperatur ließen sich zunächst keine Signale identifizieren, die den diastereotopen Protonen zugeordnet werden konnten. Interessanterweise war in dem Spektrum am 43 MHz NMR-Spektrometer ein zusätzliches Signal mit einer chemischen Verschiebung von 4,43 ppm und einer Intensität von 2H klar identifizierbar (Abbildung 36), weshalb von einem dynamischen Prozess ausgegangen wurde, durch den jeweils zwei Protonen am Cyclopentadien-Ring ineinander überführt werden (das zweite im Hochtemperatur-Grenzfall erwartete Signal überlagert mit anderen Signalen). Die Linienform und -breite der Signale austauschender Kerne hängen nicht nur von der Austauschratenkonstante k und damit von der Temperatur, sondern auch vom Unterschied der Resonanzfrequenzen der jeweiligen Signale in Hertz $\Delta\nu$ (bei langsamem Austausch) ab, welcher wiederum vom externen Magnetfeld abhängt. Insbesondere hängt damit auch die Koaleszenztemperatur vom Magnetfeld ab.^[325, 326] Gemäß der Näherung von *Gutowsky* und *Holm*^[327] gilt beim Erreichen der Koaleszenztemperatur T_c für die Austauschratenkonstante k_c :

$$k_c = \frac{\pi \Delta\nu}{\sqrt{2}} \quad (6)$$

Bei dem kleineren Unterschied $\Delta\nu$ am 43 MHz NMR-Spektrometer wird deshalb bei einer niedrigeren Temperatur die Koaleszenz der Signale beobachtet und bei Raumtemperatur ist die Linienverbreiterung durch den Austausch weniger stark als am 300 MHz NMR-Spektrometer. Bei letzterem liegt die Koaleszenztemperatur offensichtlich nahe der Raumtemperatur, was zu einer sehr starken Linienverbreiterung führt.

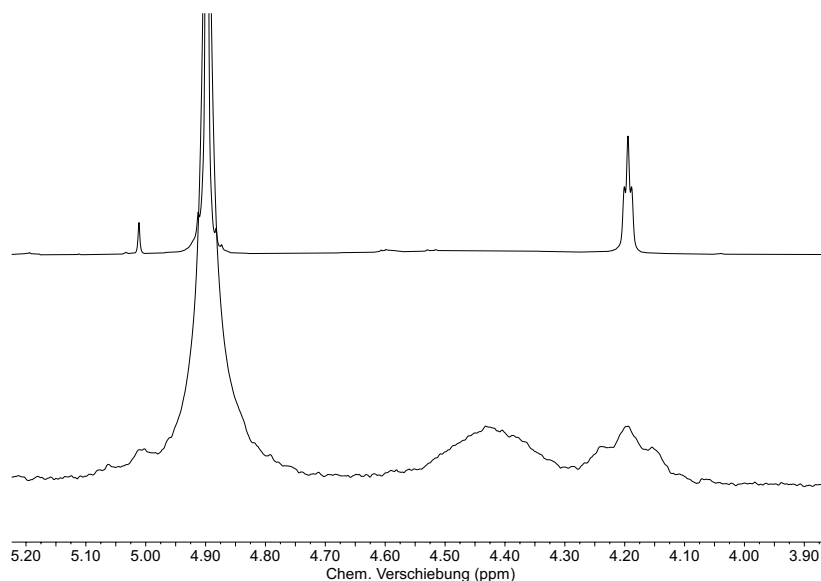


Abbildung 36: Ausschnitt der ^1H -NMR-Spektren von **4.8** in Aceton- d_6 am 300 MHz NMR-Spektrometer (oben) und am 43 MHz NMR-Spektrometer (unten) jeweils bei Raumtemperatur. Das Signal bei 4,90 ppm ist den Protonen des η^5 -Cp-Liganden und das Signal bei 4,20 ppm dem nicht austauschenden Proton am gesättigten C-Atom des η^4 -Cyclopentadien-Liganden (H1) zuzuordnen.

Durch die Auswertung von ^1H -NMR-Spektren der Verbindung bei verschiedenen Temperaturen konnte der dynamische Prozess in Zusammenarbeit mit dem Forschungspraktikanten *Tim Gathge* genauer untersucht werden. Am 600 MHz NMR-Spektrometer wurden ^1H -NMR-Spektren von **4.8** in Aceton- d_6 in einem Temperaturbereich zwischen $-40\text{ }^\circ\text{C}$ und $45\text{ }^\circ\text{C}$ in Abständen von $10\text{ }^\circ\text{C}$ gemessen.

Wie erwartet sind bei tiefer Temperatur vier Signale mit einer Intensität von jeweils 1H zu identifizieren, die den vier diastereotopen Protonen am Cyclopentadien-Ring zugeordnet werden können. Die chemischen Verschiebungen dieser Signale unterscheiden sich deutlich voneinander und liegen bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ bei 5,26 ppm und 3,51 ppm (H3/H4) bzw. 2,78 ppm und 1,83 ppm (H2/H5). Bei $45\text{ }^\circ\text{C}$ sind zwei sehr breite Signale mit doppelter Intensität bei 4,44 ppm und 2,27 ppm zu identifizieren. Wegen des gewählten Lösungsmittels konnte nicht bei höheren Temperaturen gemessen werden.

Quantenchemisch berechnete chemische Verschiebungen für die Protonen am Cyclopentadien-Ring in einem vereinfachten System, bei dem die Mesityl- und Phenyl-Reste von **4.8** durch Methyl-Reste ersetzt wurden (B3LYP/aug-cc-PVDZ(-PP), Vakuum), liegen mit 5,16 ppm (H4), 3,76 ppm (H3), 2,24 ppm (H5) und 2,10 ppm (H2) in einem ähnlichen Bereich wie die experimentell bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ bestimmten chemischen Verschiebungen, was die Interpretation, dass es sich bei dem beobachteten dynamischen Prozess um die oben beschriebene Rotation um die

Molybdän-Cyclopentadien-Bindungsachse handelt, untermauert (vgl. Abschnitt 4.1.2).

Abbildung 37 zeigt einen Ausschnitt der Spektren bei Temperaturen von $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Bereich der Signale der Protonen H3/H4 (vgl. auch Abbildung 36). In diesem Bereich treten zusätzlich Signale unbekannter Verunreinigungen auf. Außerdem sind simulierte Spektren für Signale zweier austauschender Protonen mit angepassten Austauschraten dargestellt. Die Simulationen wurden mit dem Programm TopSpin 4.4 von Bruker erstellt.

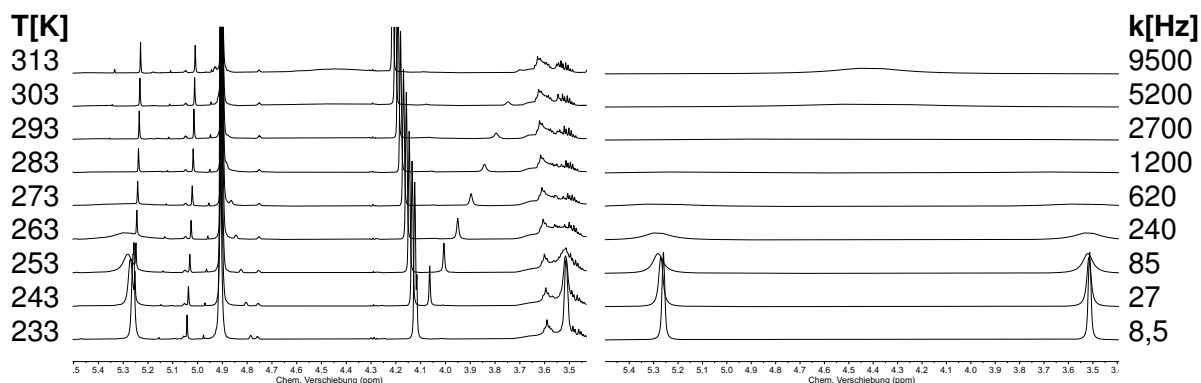


Abbildung 37: Ausschnitt der ^1H -NMR-Spektren von **4.8** bei verschiedenen Temperaturen im Bereich der Signale der Protonen H3/H4 (links, vgl. auch Abbildung 36) und Vergleich mit simulierten Spektren für verschiedene Austauschratenkonstanten k (rechts).

Die Koaleszenztemperatur liegt hier zwischen 283 und 293 K, wobei wegen des großen $\Delta\nu$ auch noch bei deutlich höheren und tieferen Temperaturen eine starke Linienverbreiterung beobachtet wird.

Auch die *ortho*-Methylgruppen der Mesityl-Reste und die arylischen Protonen der Mesityl- und Phenyl-Reste zeigen bei tiefer Temperatur jeweils mehr Signale als bei höherer, was für die asymmetrische Konformation des Komplexes zu erwarten ist. Abbildung 38 zeigt den Bereich der Signale der *ortho*-Methylgruppen der Mesityl-Reste und simulierte Spektren, für die die gleichen Austauschratenkonstanten wie für die Simulationen in Abbildung 37 verwendet wurden.

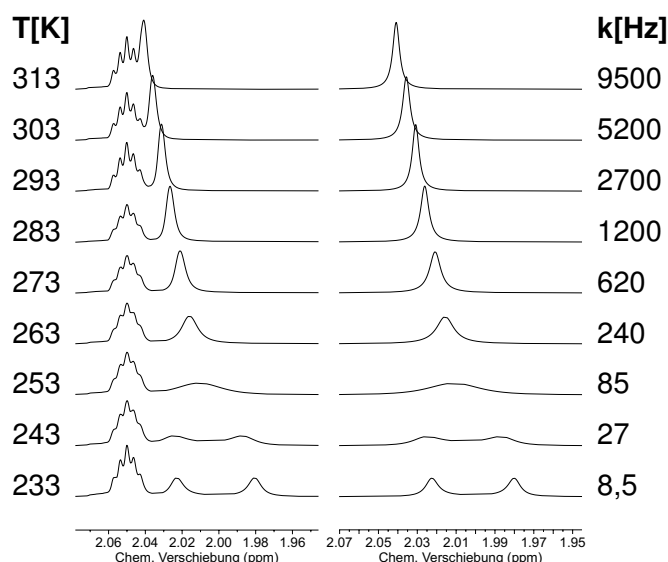


Abbildung 38: Ausschnitt der ^1H -NMR-Spektren von **4.8** bei verschiedenen Temperaturen im Bereich der Signale der *ortho*-Methylgruppen der Mesitylreste (links) und Vergleich mit simulierten Spektren für verschiedene Austauschraten k (rechts). Bei 2,05 ppm ist das Signal von Aceton- d_5 zu erkennen.

Wegen des kleineren Unterschieds der chemischen Verschiebung der Signale der austauschenden Methyl-Protonen im Vergleich zu den austauschenden Cyclopentadien-Protonen ist die Koaleszenztemperatur hier niedriger (zwischen 243 und 253 K). Da bei 233 K zwei Signale mit einer Intensität von jeweils 6H für die vier *ortho*-Methylgruppen zu beobachten sind, während das Signal der *para*-Methylgruppen in dem betrachteten Temperaturbereich unverändert ein Singulett mit einer Intensität von 6H bleibt, ist davon auszugehen, dass der Imidazolium-Substituent am Cyclopentadien-Ring um die C–C-Bindungsachse bei -40 °C schnell rotiert, die Mesityl-Reste um die C–N-Bindungsachsen jedoch nicht.

Mithilfe der durch die Simulationen ermittelten Ratenkonstanten k lässt sich über die *Eyring*-Gleichung die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta^\ddagger G^\ominus$ berechnen, für die sich unter der Annahme einer Reaktion erster Ordnung und eines Transmissionkoeffizienten $\kappa = 1$ ergibt:

$$\Delta^\ddagger G^\ominus = -RT \ln \left(\frac{kh}{k_B T} \right) \quad (7)$$

mit der allgemeinen Gaskonstante R , der Temperatur T , der *Planck*-Konstante h und der *Boltzmann*-Konstante k_B .^[328] Durch Einsetzen von $\Delta^\ddagger G^\ominus = \Delta^\ddagger H^\ominus - T\Delta^\ddagger S^\ominus$ und Umstellen ergibt sich damit:

$$R \ln \left(\frac{kh}{k_B T} \right) = -\frac{\Delta^\ddagger H^\ominus}{T} + \Delta^\ddagger S^\ominus \quad (8)$$

mit der Aktivierungsenthalpie $\Delta^\ddagger H^\ominus$ und der Aktivierungsentropie $\Delta^\ddagger S^\ominus$. Ein Auftragen von $R\ln(kh/k_B T)$ gegen T^{-1} (Eyring-Plot) sollte also eine Gerade ergeben, aus deren Steigung bzw. Ordinatenabschnitt sich $\Delta^\ddagger H^\ominus$ bzw. $\Delta^\ddagger S^\ominus$ ermitteln lassen.

Eine Näherung für $\Delta^\ddagger G^\ominus$ bei der Koaleszenztemperatur lässt sich auch mithilfe der Gleichung (6) bestimmen. Einsetzen von (6) in (7) liefert:

$$\Delta^\ddagger G^\ominus = -RT_c \ln \left(\frac{\pi h \Delta\nu}{\sqrt{2} k_B T_c} \right) \quad (9)$$

Für die Bestimmung von $\Delta^\ddagger G^\ominus$ werden damit nur die Koaleszenztemperatur T_c und der Abstand der Resonanzfrequenzen bei langsamem Austausch $\Delta\nu$ benötigt.

Abbildung 39 zeigt den Eyring-Plot gemäß Gleichung (8). Die Werte von $R\ln(kh/k_B T)$ wurden dazu in Einheiten von kcal/molK berechnet.

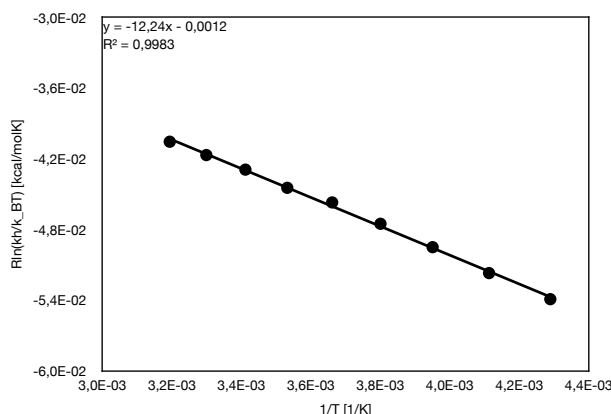


Abbildung 39: Eyring-Plot für die mithilfe der TopSpin-Simulationen bestimmten Austauschratenkonstanten k bei verschiedenen Temperaturen T .

Aus der Regressionsgerade ergeben sich für $\Delta^\ddagger H^\ominus = 12,2$ kcal/mol und für $\Delta^\ddagger S^\ominus = -1,2$ cal/molK. Der damit berechnete Wert für $\Delta^\ddagger G^\ominus$ bei 298,15 K liegt bei 12,6 kcal/mol.

Für die aus den Spektren in Abbildung 37 bestimmte Koaleszenztemperatur von 288 K und den aus dem Spektrum bei -40 °C bestimmten Abstand $\Delta\nu = 1049,92$ Hz ergibt sich gemäß Gleichung (9) als Näherung für $\Delta^\ddagger G^\ominus = 12,4$ kcal/mol.

Die quantenchemisch berechnete freie Aktivierungsenthalpie für die Rotation des Cyclopentadien-Liganden in einem vereinfachten System, in dem die Mesityl- und Phenyl-Reste in **4.8** durch Methyl-Reste ersetzt wurden, liegt bei 11,4 kcal/mol (B3LYP/aug-cc-pVDZ(-PP), 298,15 K, Vakuum), was unter Berücksichtigung der verwendeten Näherungen gut mit dem experimentell bestimmten Wert von 12,6 kcal/mol übereinstimmt (vgl. Abschnitt 4.1.2).

In der Literatur konnten keine Beispiele vergleichbarer Komplexe gefunden werden, bei denen ein ähnliches Verhalten beobachtet wurde. Es wurde aber für einen vergleichbaren unsymmetrisch substituierten η^4 -(1-*endo*-Ethyl)cyclopentadien-Mo^{II}-Komplex die Anwesenheit eines Rotamers zur Erklärung eines zweiten Signalsatzes im ¹H-NMR-Spektrum vorgeschlagen.^[329] Bekannte η^4 -Butadien-Mo^{III}-Komplexe besitzen im Kristall C_5 -Symmetrie.^[330,331]

4.1.2 Quantenchemische Berechnungen zu Molybdocen-Amidinat-Komplexen

Um einen genaueren Einblick in die elektronischen Eigenschaften Metalla-*N*-heterocyclischer Carbene und der im vorigen Kapitel betrachteten Molybdocen-Amidinat-Komplexe zu erhalten, wurden quantenchemische Berechnungen durchgeführt. In der Regel wurden hierzu DFT-Rechnungen mit dem Programm GAUSSIAN 09^[309] und dem Hybrid-Funktional B3LYP^[305–307] durchgeführt. Für die Molybdän-Komplexe wurden die erweiterten korrelationskonsistenten Basissätze aug-cc-pVDZ (aug-cc-pVDZ-PP für Mo) oder aug-cc-pVTZ (aug-cc-pVTZ-PP für Mo) verwendet.^[332–334] Um den Rechenaufwand zu begrenzen, wurden die Systeme teils vereinfacht, indem Phenyl- und Mesityl-Reste durch Methyl-Reste ersetzt wurden.

Allgemein sind bei der Betrachtung der elektronischen Struktur von *N*-heterocyclischen Carbenen die (relativen) Energien des besetzten σ -Orbitals und des unbesetzten p_π -Orbitals am Carbenkohlenstoffatom von besonderem Interesse, da diese Aufschluss über die Reaktivität und die Donor- und Akzeptoreigenschaften des Carbens geben können (vgl. Abschnitt 2.2). Bei der theoretischen Betrachtung von Übergangsmetallkomplexen sind insbesondere Wechselwirkungen der Ligand-Orbitale mit den Metall-d-Orbitalen von großer Bedeutung. Sollen nun die elektronischen Eigenschaften von Metalla-*N*-heterocyclischen Carbenen untersucht werden, stellt sich also die Frage, welchen Einfluss die Metall-d-Orbitale auf das σ - und das p_π -Orbital am Carbenkohlenstoffatom haben und wie dieser Einfluss die Reaktivität und Donorstärke des Carbens im Vergleich zu rein organischen NHCs verändert. Bisher wurden nur wenige theoretische Studien zu MNHCs durchgeführt (vgl. Abschnitt 3.4.6), von denen die Ergebnisse von *Tonks* et al. besonders relevant für das in dieser Arbeit betrachtete System sind (vgl. Abschnitt 3.4.4).^[91]

Zum Verständnis der Orbitalstruktur von Metallocen-basierten viergliedrigen MNHCs ist zunächst ein allgemeiner Überblick über die Orbitalstruktur von (gewinkelten) Metallocenen hilfreich (vgl. Abbildung 40). Diese ist gut etabliert und wird in der Literatur^[127] und kurz in Abschnitt 3.1 beschrieben. Die Grenzorbitale der gewinkelten Metallocen-Einheit, die zur Bindung bspw.

eines Amidinat- oder Carbodiimid-Liganden zur Verfügung stehen, sind die im Wesentlichen metallzentrierten $3a_1$ -, $2b_1$ - und $4a_1$ -Orbitale. Die Metall- d_{yz} - und d_{xy} -Orbitale sind an der Bindung zu den Cp-Ringen beteiligt (bindende $1a_2$ - und $2b_2$ -Orbitale). Es ist aber bekannt, dass starke π -Donoren wie Imido- oder Oxo-Liganden mit den Cp-Ringen durch Wechselwirkung mit dem Metall-Cp-antibindenden $3b_2$ -Orbital erfolgreich um das Metall- d_{yz} -Orbital konkurrieren können.^[127]

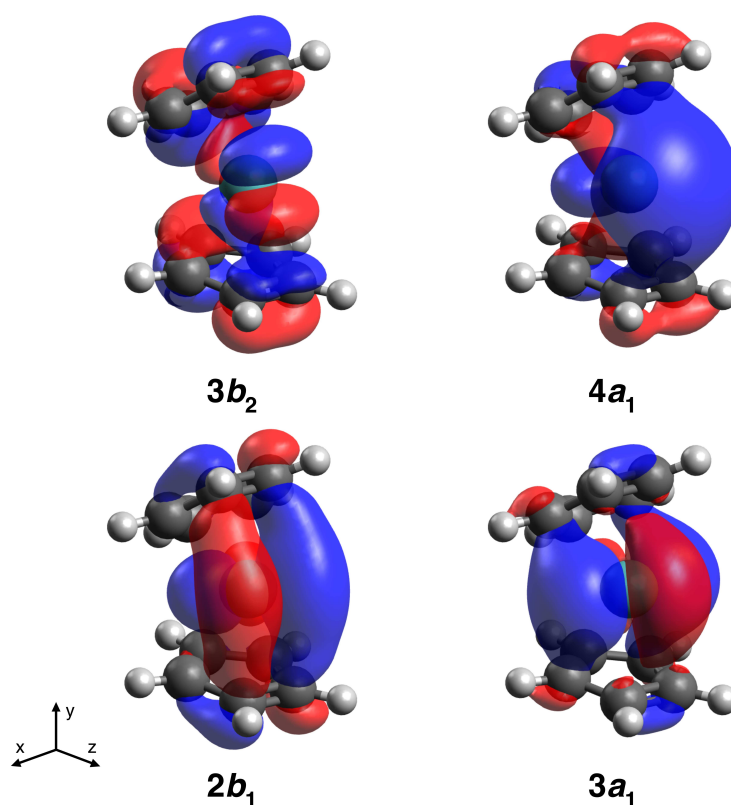


Abbildung 40: Darstellung der Isoflächen ausgewählter Orbitale einer gewinkelten Metallocen-Einheit (Isosurface Value 0,03 a.u.; vgl. auch Green^[127]).

Für die Bindung eines Amidinat- oder Carbodiimid-Liganden zur MoCp_2 -Einheit sind vor allem die Wechselwirkungen in der xz -Ebene von Bedeutung (Abbildung 41). Während das $4a_1$ - und das $2b_1$ -Orbital des MoCp_2 -Fragments an $\sigma(\text{Mo-N})$ -Bindungen beteiligt sind, bildet das $3a_1$ -Orbital im Falle des Amidinat-Komplexes ein weitgehend metallzentriertes freies Elektronenpaar (HOMO), das einem d_{x^2} -Orbital ähnelt. Die Schwierigkeiten bei der Synthese von Amidinat-Komplexen mit sterisch anspruchsvollen N -Substituenten wurden im vorigen Kapitel auf den sterischen Anspruch dieses Elektronenpaares zurückgeführt (siehe Abschnitt 4.1.1).

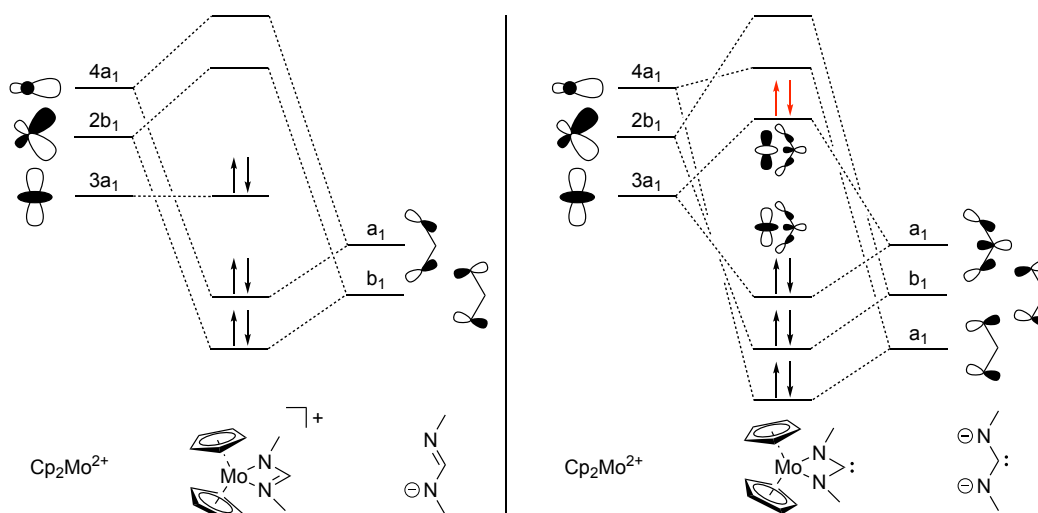


Abbildung 41: Schematisches MO-Diagramm zur Verdeutlichung der Wechselwirkungen innerhalb der xz -Ebene. π -symmetrische Wechselwirkungen senkrecht zur xz -Ebene sind nicht dargestellt. Die rot markierten Elektronen sind beim analogen Titan-Komplex nicht vorhanden.

Nach Deprotonierung des Amidinat-Liganden am Kohlenstoff, zeigen sich interessanterweise zusätzliche Wechselwirkungen zwischen diesem $3a_1$ -Orbital und den Ligand-Orbitalen. Auf entsprechende Wechselwirkungen haben *Tonks* et al. für ein vergleichbares System mit Titan statt Molybdän im Kontext der Erklärung der NMR-Daten bereits hingewiesen. Im Falle des Titan-Komplexes treten im HOMO, welches dem σ -Elektronenpaar am Carbenkohlenstoffatom entspricht, innerhalb der xz -Ebene $\pi(\text{Ti-N})$ - sowie $\sigma(\text{N-C})$ - und $\sigma(\text{Ti-C})$ -bindende Wechselwirkungen auf. Das LUMO entspricht der antibindenden Kombination und besitzt somit ebenfalls σ -Symmetrie am Carbenkohlenstoffatom, was für NHCs ungewöhnlich ist.^[91] Beim Austausch von Titan durch Molybdän treten analoge Orbitale auf, jedoch kommen hier zwei zusätzliche Valenzelektronen hinzu, sodass sowohl die bindende als auch die antibindende Kombination der Metall- und Ligand- a_1 -Orbitale besetzt sind (HOMO-2 und HOMO, vgl. Abbildung 42). Das HOMO, welches wiederum dem σ -Elektronenpaar am Carbenkohlenstoff entspricht, ist folglich wegen der antibindenden statt bindenden Wechselwirkung zum Metall im Vergleich zu *Tonks'* Carben energetisch angehoben. Gleichzeitig erklärt die bindende Wechselwirkung bei *Tonks'* Carben die Stabilisierung der $\kappa^2\text{-N,N}$ -Koordination relativ zur $\eta^2\text{-C,N}$ -Koordination des Carbodiimid-Liganden (siehe unten).

Während das LUMO des protonierten Vorläufers dem p_π -Orbital am Amidinatkohlenstoffatom mit Beiträgen einer $\pi(\text{Mo-N})$ -bindenden Wechselwirkung zum oben beschriebenen $3b_2$ -Orbital

des MoCp₂-Fragments entspricht, ist das analoge Orbital des Molybda-NHCs das LUMO+1. Die $\pi(\text{Mo-N})$ -bindenden Wechselwirkungen führen zu einer relativen energetischen Absenkung dieses Orbitals. Die großen Beiträge der Cp-Orbitale zum LUMO des protonierten Vorläufers sind bei der beobachteten Reaktivität der Komplexe zu beachten. Das LUMO des Molybda-NHCs ist ein weitgehend MoCp₂-zentriertes Orbital mit a_1 -Symmetrie.

Eine EDDB-Analyse^[335,336] (electron density of delocalized bonds) ergab keine signifikante cyclische Delokalisierung der Elektronen im Metalla-Heterocyclus (EDDB = 0,38 |e|). Die Delokalisierung der π -Elektronen beschränkt sich stattdessen im Wesentlichen auf das NCN-Fragment.

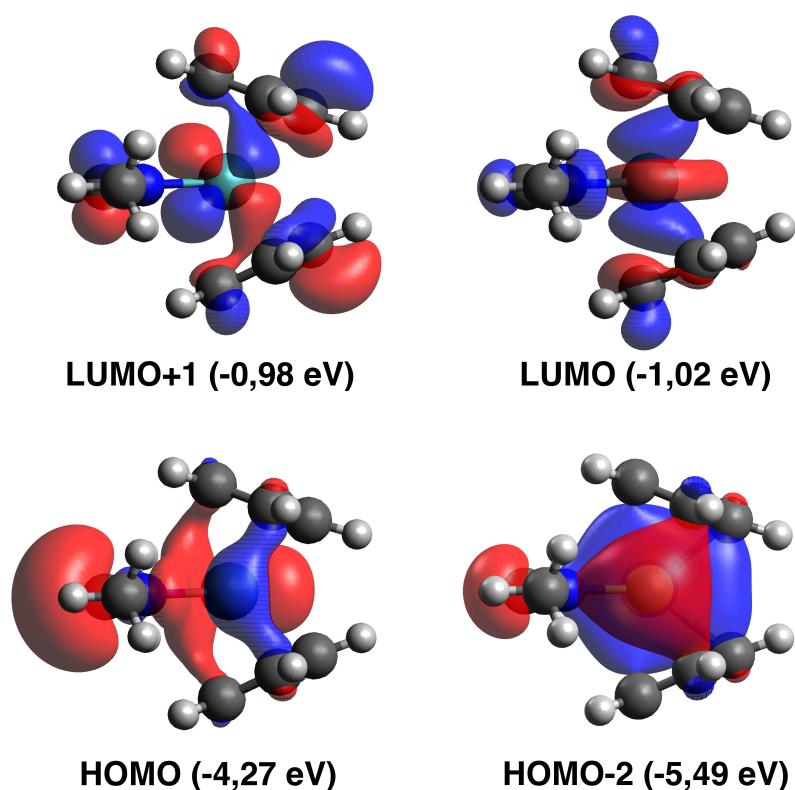


Abbildung 42: Darstellung der Isoflächen ausgewählter Orbitale des Molybda-NHCs (Seitenansicht; Isosurface Value 0,03 a.u.).

Um die elektronischen Eigenschaften der viergliedrigen MNHCs mit denen von rein organischen NHCs zu vergleichen, wurden Rechnungen zu verschiedenen Modellsystemen durchgeführt (B3LYP/aug-cc-pVTZ). Es wurden jeweils viergliedrige Heterocyclen mit Methyl-Resten am Stickstoff gewählt, um die Systeme gut vergleichen zu können. Die Energien der σ -HOMOs und π^* -MOs (LUMO+x) sind in Abbildung 43 dargestellt.

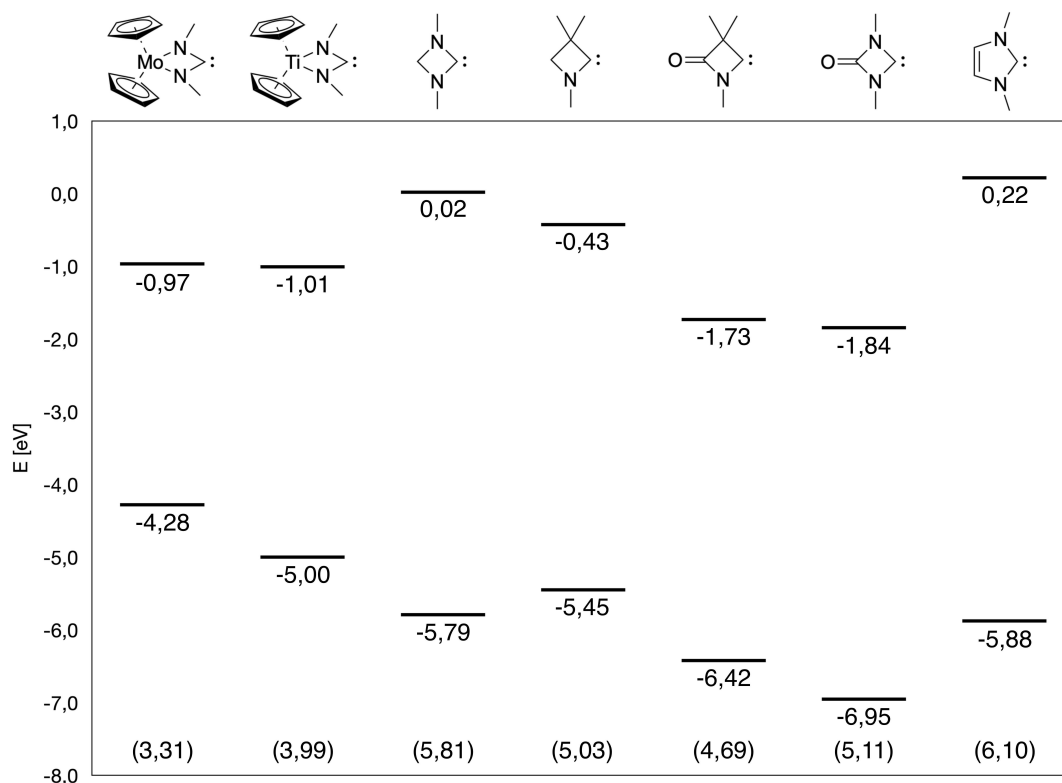


Abbildung 43: Vergleich der Energien der σ -HOMOs und π^* -MOs (LUMO+x) verschiedener viergliedriger NHCs (jeweils B3LYP/aug-cc-pVTZ (aug-cc-pVTZ-PP für Mo)). Der Wert in Klammern ist jeweils der Energieabstand ΔE in eV.

Auffällig ist zunächst, dass beide betrachteten MNHCs im Vergleich zu den rein organischen NHCs hoch liegende HOMOs besitzen, was auf starke σ -Donoreigenschaften dieser Carbene hinweist. Beim Molybda-NHC ist die Anhebung des HOMOs noch deutlich stärker ausgeprägt als beim Titana-NHC, was auf die oben beschriebenen Wechselwirkungen mit den Metall- a_1 -Orbitalen zurückzuführen ist.

Beim Vergleich der organischen NHCs untereinander ergeben sich für die MO-Energien die erwarteten Trends, die in Abschnitt 3.5 beschrieben sind: der Austausch eines Stickstoffatoms durch Kohlenstoff führt zu einer Anhebung des HOMOs und einer Absenkung des π^* -MOs; eine π -ziehende Carbonyl-Gruppe im Rückgrat führt zu einer Absenkung beider Orbitale, besonders aber des π^* -MOs. Die beiden Systeme mit Carbonyl-Gruppen im Rückgrat haben dementsprechend auch die niedrigsten π^* -MO-Energien in der Reihe. Gleichzeitig zeigt sich, dass die π^* -MOs der MNHCs im Vergleich zu den betrachteten klassischen NHCs und dem CAAC energetisch ebenfalls deutlich abgesenkt sind, was auf die oben beschriebenen Wechselwirkungen mit dem Metall- b_2 -Orbital zurückzuführen ist.

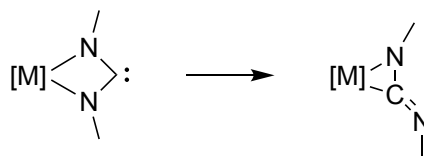
Insgesamt ergibt sich damit für das Molybda-NHC eine deutliche energetische Anhebung

des σ -HOMOs und eine Absenkung des π^* -MOs, sodass es in der untersuchten Reihe den kleinsten energetischen Abstand zwischen diesen Orbitalen (3,31 eV) besitzt, was ambiphile Eigenschaften des Carbens erwarten lässt.

Die energetische Anhebung des σ -MOs spiegelt sich auch in der berechneten Protonenaffinität des Molybda-NHCs wider, die mit 289,5 kcal/mol (B3LYP/aug-cc-pVDZ(-PP)) signifikant höher als bei vielen klassischen NHCs^[83–85] und in einem ähnlichen Bereich wie bei Ruiz' Mangana-NHC^[214, 220] oder mesoionischen Carbenen^[271, 273] liegt. Auch die experimentell gefundenen $^1J_{CH}$ -Kopplungskonstanten der Molybdocen-Amidinat-Komplexe ließen energetisch hoch liegende σ -MOs und starke σ -Donoreigenschaften der entsprechenden Carbene erwarten (siehe Tabelle 2).

Beim Versuch, viergliedrige MNHCs zu synthetisieren, könnte sich allgemein als ein mögliches Problem ergeben, dass die η^2 -C,N-Koordination von Carbodiimid-Liganden im Vergleich zur κ^2 -N,N-Koordination in der Regel thermodynamisch begünstigt ist. Tonks' Carben bildet als d^0 -Komplex wegen der oben beschriebenen besonderen Orbitalstruktur eine Ausnahme, sodass hier die κ^2 -N,N-Koordination relativ zur η^2 -C,N-Koordination stabilisiert ist. Für die meisten Metallkomplexe ist eine direkte Bildung des viergliedrigen MNHCs ausgehend vom Carbodiimid nicht zu erwarten (vgl. Abschnitte 3.3 und 3.4.4). Außerdem ist eine Umlagerung des Liganden denkbar, wenn das MNHC bspw. durch Deprotonierung eines geeigneten Vorläufers erhalten wird und die Aktivierungsbarriere der Umlagerungsreaktion energetisch relativ niedrig liegt (Schema 36).

Schema 36: Für viergliedrige MNHCs denkbare Umlagerung des Liganden.



Eine ähnliche Reaktion wurde 2018 von Limberg et al. beschrieben, die zwar keinen Formamidinat-Liganden, aber einen Formiat-Liganden am Kohlenstoff deprotonierten, worauf dieser zu einem reduzierten η^2 -C,O-gebundenen CO_2 -Liganden umlagerte.^[181, 185] In bekannten Vanadocen-Carbodiimid- und Molybdocen- CO_2 -Komplexen liegt ebenfalls eine η^2 -Koordination des Heterocumulen-Liganden vor.^[172, 177, 178]

Auch für das hier theoretisch betrachtete Molybda-NHC ist das Produkt der Umlagerung

mit einem η^2 -C,N-kordinierten Carbodiimid-Liganden begünstigt ($\Delta G^\circ = -22,1$ kcal/mol, B3LYP/aug-cc-pVDZ(-PP)). Für den Übergangszustand der Umlagerungsreaktion wurde eine Änderung der freien Enthalpie von $\Delta^\ddagger G^\circ = 22,6$ kcal/mol berechnet (Abbildung 44).

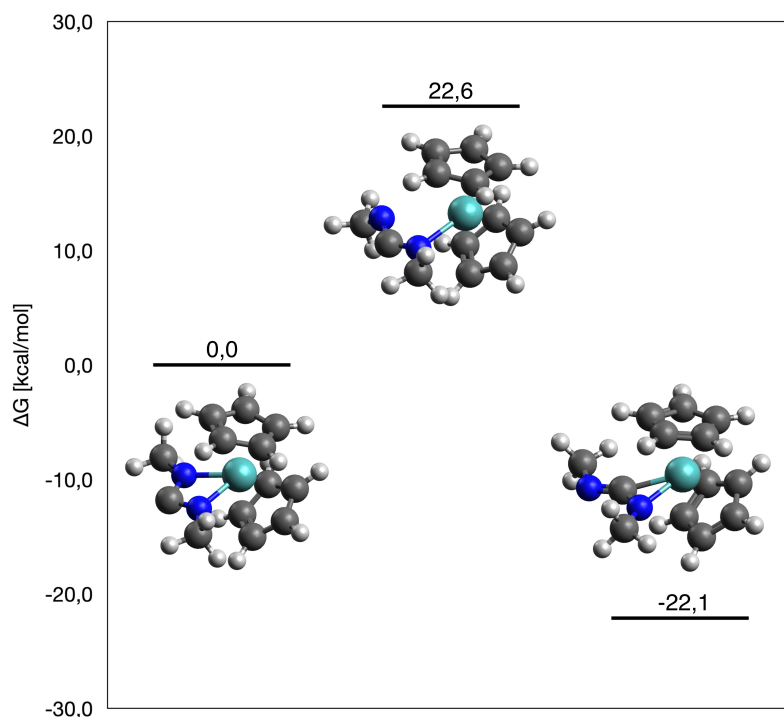


Abbildung 44: Energieprofilendiagramm für die Umlagerung des Carbodiimid-Liganden.

Nach der *Eyring*-Gleichung (7) läge damit die erwartete Halbwertszeit $t_{1/2}$ der Reaktion bei 298 K bei etwa einer Stunde. Grundsätzlich sollte die Möglichkeit einer solchen Umlagerungsreaktion bei viergliedrigen MNHCs also in Betracht gezogen werden, wobei andere Reaktionen der MNHCs unter Umständen schneller ablaufen.

Als Maß für die Stabilität von NHCs werden häufig der Singulett-Triplett-Abstand ΔE_{S-T} und die Hydrierungsenthalpie angegeben. Bei der Geometrieoptimierung des Molybda-NHCs im Triplettzustand ergab sich als Minimum ein biradikalischer η^1 -N-kordinierter Carbodiimid-Komplex, bei dem ein SOMO weitgehend am Carbodiimid-Kohlenstoffatom und das andere am Molybdänatom zentriert ist (Abbildung 45). Die berechneten atomaren Mulliken-Spindichten liegen für das Molybdän-Atom bei 1,15, für das NCN-Kohlenstoffatom bei 0,65 und für das nicht an Molybdän koordinierende Stickstoffatom bei 0,20. Der Singulett-Triplett-Abstand ΔE_{S-T}

liegt bei nur 10,4 kcal/mol (B3LYP/aug-cc-pVDZ(-PP)), ist aber wegen der hohen Spindichte am Molybdän im Triplettzustand offensichtlich nicht mit den Singulett-Triplett-Abständen rein organischer NHCs vergleichbar (vgl. Abschnitte 2.2 und 3.4.6).

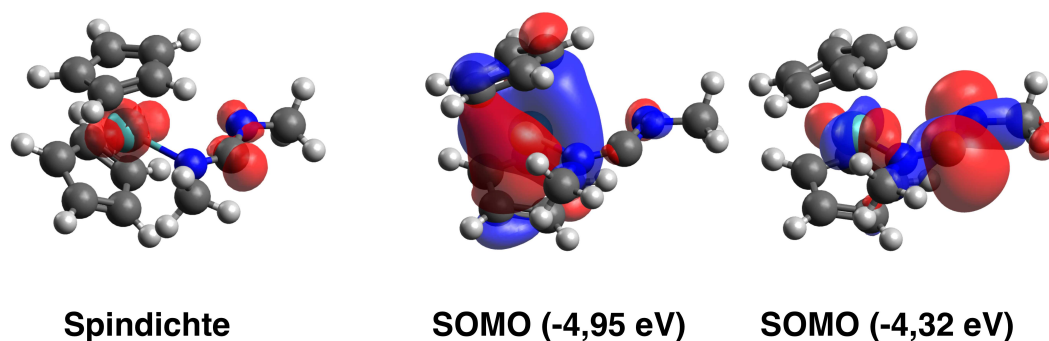


Abbildung 45: Isoflächen der Spindichte (Isosurface Value 0,015 a.u.) und der SOMOs (Isosurface Value 0,03 a.u.) für die optimierte Triplett-Geometrie.

Änderungen des Spinzustands im Laufe von Reaktionen werden in der metallorganischen Chemie häufig beobachtet und können einen Einfluss auf die Kinetik haben, was eventuell auch bei der Reaktivität Metalla-*N*-heterocyclischer Carbene zu beachten ist. Um zu untersuchen, ob ein intermediär auftretender Triplettzustand beispielsweise bei der oben beschriebenen Umlagerungsreaktion eine Rolle spielen könnte, wären weitere Rechnungen, bspw. zu den MEISCPs (minimum-energy intersystem crossing points) notwendig.^[337]

Als Maß für die Stabilität des Molybda-NHCs wurde zusätzlich die Hydrierungsenthalpie berechnet. Dieses Stabilitätsmaß sollte prinzipiell einen besseren Vergleich zwischen verschiedenartigen Carbenen ermöglichen als der Singulett-Triplett-Abstand, weil bei der Hydrierungsreaktion alle Carben-Eigenschaften, die die Singulett- und die Triplett-Energie unabhängig voneinander beeinflussen können, verloren gehen. Allgemein ist die Exothermizität der Hydrierungsreaktion niedriger, wenn das entsprechende Carben thermodynamisch stabiler ist. Die davon abgeleitete „Carbene Stabilization Enthalpy“ (CSE) gibt die Differenz zur Hydrierungsenthalpie von Methylen (CH_2) und damit die relative Stabilisierung von Carbenen durch die Substituenten am Kohlenstoffatom an.^[61] Die für das Molybda-NHC berechneten Werte liegen bei $\Delta H_{\text{hydr.}} = -30,3 \text{ kcal/mol}$ bzw. $\text{CSE} = 90,3 \text{ kcal/mol}$ (B3LYP/aug-cc-pVDZ(-PP)) und damit in einem ähnlichen Bereich wie bei bekannten stabilen NHCs oder CAACs.^[61–63,221]

Insgesamt ergibt sich für das Molybda-NHC also ein ungewöhnlich kleiner energetischer Ab-

stand zwischen σ -HOMO und π^* -MO ($\Delta E = 3,31$ eV) sowie zwischen dem Singulett- und dem Triplettzustand ($\Delta E_{S-T} = 10,4$ kcal/mol), aber eine nur etwas höhere Hydrierungsexothermizität ($\Delta H_{hydr.} = -30,3$ kcal/mol) im Vergleich zu klassischen *Arduengo*-NHCs.

Die beobachtete Additionsreaktion von NHCs an den Cp-Ring des kationischen Molybdocen-Amidinat-Komplexes wurde durch quantenchemische Rechnungen genauer untersucht. Dazu wurde wiederum ein vereinfachtes System betrachtet, bei dem die Mesityl- und Phenyl-Gruppen in **4.8** durch Methyl-Gruppen ausgetauscht wurden (Rechnungen jeweils mit B3LYP/aug-cc-pVDZ(-PP)). Die Geometrieoptimierung für das Addukt ergab als Minimum wie erwartet einen C_1 -symmetrischen Komplex, bei dem der Imidazolyl-Cyclopentadien-Ligand relativ zur (Cp)Mo(Amidinat)-Einheit verdreht ist. Der berechnete Torsionswinkel von $44,5^\circ$ in dem vereinfachten System unterscheidet sich kaum von dem gemessenen Torsionswinkel bei **4.9** im Kristall ($46,0^\circ$).

Durch die Verringerung der Symmetrie von C_s zu C_1 werden Symmetriebeschränkungen bei der Orbitalwechselwirkung aufgehoben: im C_s -Komplex kann das a'' -HOMO des Cyclopentadien-Fragments aufgrund der Symmetrie nur mit dem energetisch hoch liegenden a'' -Grenzorbital des (Cp)Mo(Amidinat)-Fragments wechselwirken (die anderen Grenzorbitale besitzen a' -Symmetrie). Im C_1 -Komplex kommt es zu einer Mischung der Orbitale und insgesamt zu einer energetischen Absenkung.

Ein weiteres Minimum, bei dem der Cyclopentadien-Ligand so verdreht ist, dass der Imidazolyl-Rest auf der dem Amidinat-Liganden gegenüberliegenden Seite liegt (ebenfalls C_1 -symmetrisch), ist gegenüber dem ersten Rotamer energetisch geringfügig angehoben ($\Delta G^\circ = 1,2$ kcal/mol). Damit ergeben sich insgesamt vier mögliche Rotamere (zwei Enantiomerenpaare, siehe Abbildung 46).

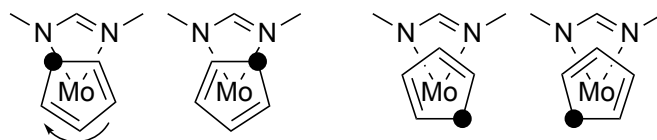


Abbildung 46: Mögliche Rotamere des Komplexes. Der Imidazolyl-Rest befindet sich an der mit dem ausgefüllten Kreis markierten Position.

Der optimierte Übergangszustand für die Rotation des Cyclopentadien-Liganden, bei dem der Imidazolyl-Rest auf der gleichen Seite wie der Amidinat-Ligand liegt, besitzt C_s -Symmetrie (Abbildung 47). Die berechnete Rotationsbarriere liegt bei $\Delta^\ddagger G^\ominus = 11,4$ kcal/mol, was gut mit dem für **4.8** experimentell bestimmten Wert von 12,6 kcal/mol übereinstimmt. Die anderen möglichen Übergangszustände für die Rotation konnten nicht gefunden werden.

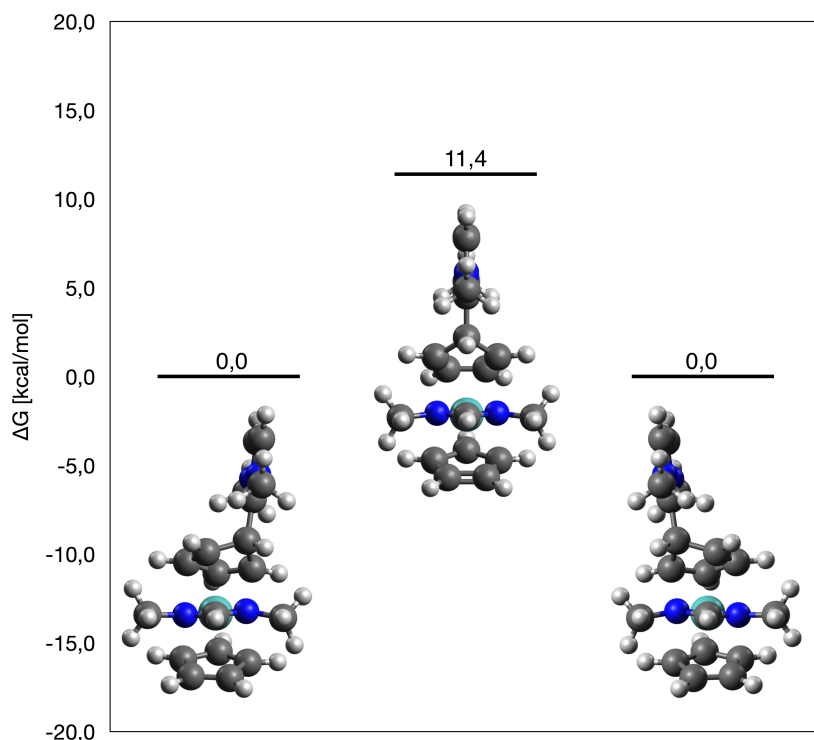


Abbildung 47: Energieprofilendiagramm für die Rotation des Imidazolyl-Cyclopentadien-Liganden.

Zur Auswertung der ^1H -NMR-Spektren wurden magnetische Abschirmungskonstanten σ mithilfe der GIAO-Methode (gauge-independent atomic orbitals) und daraus mit Skalierungsfaktoren aus der Literatur^[338] die chemischen Verschiebungen δ berechnet. Die erhaltenen chemischen Verschiebungen für die Signale der Protonen am Cyclopentadien-Ring sind in Abschnitt 4.1.1 angegeben. Die ungewöhnlich große Abschirmung des Protons H3 im Vergleich zu H4 ist auch bei den berechneten Verschiebungen der entsprechenden Cp-Protonen im Molybda-NHC zu beobachten und wahrscheinlich auf die Kopplung eines hoch liegenden besetzten Orbitals zu einem tief liegenden unbesetzten Cp-Mo-antibindenden Orbital zurückzuführen. Eine NCS-Analyse (Natural Chemical Shielding) wurde hierzu allerdings nicht durchgeführt.

Für die Reaktion des freien NHCs mit dem kationischen Molybdocen-Amidinat-Komplex wurde ein Übergangszustand gefunden, bei dem das Carben auf der dem Amidinat-Liganden gegenüberliegenden Seite des Cp-Rings angreift (Abbildung 48).

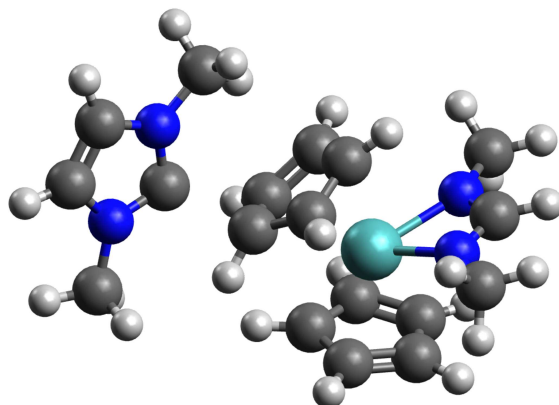


Abbildung 48: Optimierte Geometrie des Übergangszustands für die Reaktion eines freien NHCs mit einem kationischen Molybdocen-Amidinat-Komplex.

Die berechnete Aktivierungsbarriere liegt bei $\Delta^\ddagger G^\ominus = 14,3 \text{ kcal/mol}$ bezogen auf die unabhängig voneinander optimierten Edukte. Die berechnete freie Enthalpie ändert sich bei der Bildung des Addukts aus den beiden Edukten nicht signifikant $\Delta G^\ominus = -0,03 \text{ kcal/mol}$ (bezogen auf das stabilere Rotamer). Die Rechnungen für dieses stark vereinfachte System lassen also ein chemisches Gleichgewicht erwarten, bei dem die Edukte und das Produkt in nahezu gleicher Konzentration vorliegen sollten. In den ^1H -NMR-Spektren von **4.8** und **4.9** zeigten sich keine Hinweise auf ein solches Gleichgewicht; der beobachtete H/D-Austausch der Imidazolium-Protonen in Aceton- d_6 könnte aber auf die Anwesenheit katalytischer Mengen des freien NHCs hinweisen.

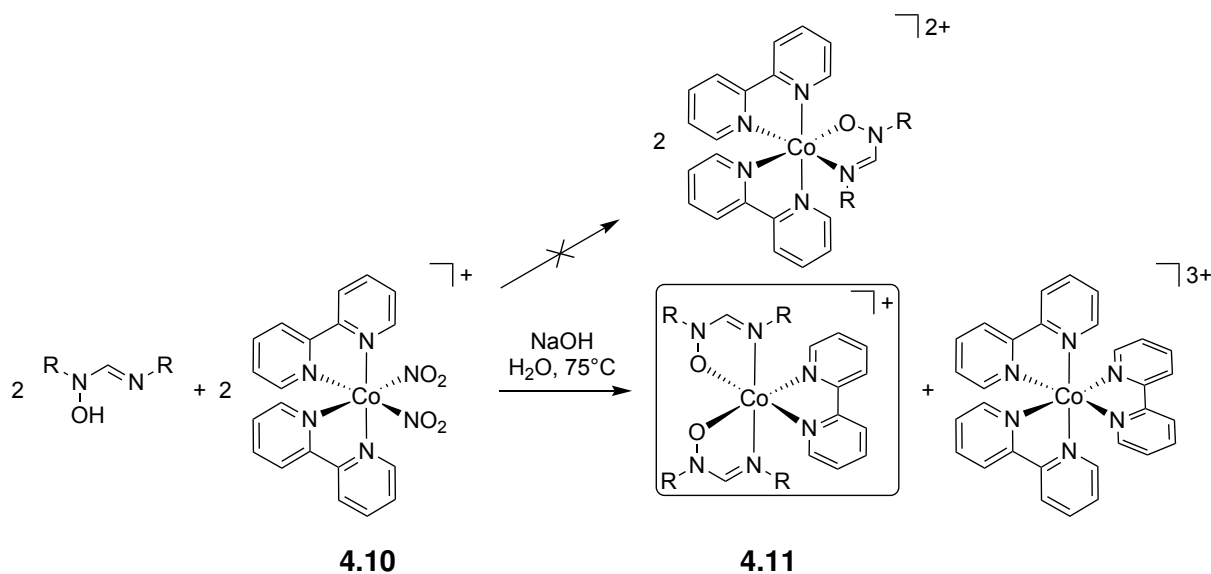
4.1.3 Versuche mit Hydroxyamidinat-Komplexen

Um eine gut verallgemeinerbare Methode zur Synthese von MNHCs zu finden, sollte sich das potentielle Carbenkohlenstoffatom in einem Chelatliganden befinden, der möglichst in freier Form zugänglich sein sollte, sodass er mit verschiedenartigen Metallkomplexen umgesetzt werden kann. Gleichzeitig sollte die Metall-Ligand-Bindung möglichst stark sein, um unerwünschte Reaktionen zu vermeiden (bspw. die Umlagerung des Liganden). Eine Bildung des Liganden innerhalb der Koordinationssphäre eines Metalls ist ebenfalls möglich, beschränkt die Synthese aber auf einige ausgewählte Systeme (vgl. *Ruiz'* MNHCs, Abschnitt 3.4.3). Die Verwendung

von Formamidinat-Liganden, wie sie im vorigen Abschnitt beschrieben wurde, erschien deshalb zunächst naheliegend. Allerdings könnten die sich daraus ergebenden viergliedrigen MNHCs in besonderem Maße destabilisiert sein. Insbesondere ist bei diesen in der Regel eine deutliche energetische Anhebung des σ -HOMOs zu erwarten. Eine Erweiterung der Ringgröße könnte unter bestimmten Voraussetzungen zu stabileren MNHCs führen. Nachdem im Rahmen meiner Masterarbeit bereits Versuche zu Komplexen eines neutralen P,N-Chelatliganden durchgeführt wurden,^[32] sollten in dieser Arbeit Hydroxyamidinat-Komplexe untersucht werden. Durch die große Elektronegativität und das zusätzliche π -Elektronenpaar des Sauerstoffs ist grundsätzlich eine energetische Absenkung des σ -MOs und eine Anhebung des π^* -MOs am Carbenkohlenstoffatom der potentiellen MNHCs zu erwarten.

Die Synthese von *N*-Hydroxy-*N,N'*-diarylformamidinen erfolgte nach einer 2011 publizierten Vorschrift ausgehend von Formamidinen durch N-Oxidation mit *meta*-Chlorperbenzoesäure.^[158] Zur Synthese eines Cobalt-Komplexes wurde das Hydroxyamidin anschließend mit einem Äquivalent des bekannten Co^{III}-Nitrit-Komplexes **4.10**^{[339][340]} in Anwesenheit von NaOH in Wasser umgesetzt. Überraschenderweise bildeten sich dabei zwei verschiedene Cobalt-Komplexe: der bekannte Tris(2,2'-bipyridin)cobalt(III)-Komplex und die Verbindung **4.11** mit zwei Hydroxyamidinat- und einem Bipyridin-Liganden (Schema 37). In beiden Komplexen liegt Cobalt in der Oxidationsstufe +III vor.

Schema 37: Reaktion eines Hydroxyformamidins mit **4.10** (R = 2,6-Xylyl). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Anionen nicht dargestellt. **4.10** wurde als Chlorid eingesetzt.



Bei der Reaktion wurden also nicht nur die Nitrit-Liganden in **4.10** durch das Hydroxyamidinat ausgetauscht, sondern auch ein Bipyridin-Ligand, welcher auf ein weiteres **4.10**-Molekül übertragen wurde. **4.11** fiel aus der wässrigen Reaktionslösung als tiefvioletter Feststoff aus und konnte durch Filtration vom wasserlöslichen tiefgelben Tris(2,2'-bipyridin)cobalt(III)-Komplex getrennt werden. Ein Anionenaustausch wurde nicht durchgeführt. Durch langsames Verdampfen einer Lösung von **4.11** in Chloroform konnten geeignete Kristalle für eine Röntgenkristallstrukturanalyse erhalten werden. In diesen lag Nitrat als Gegenion vor. Die Molekülstruktur des Komplexes ist in Abbildung 49 dargestellt.

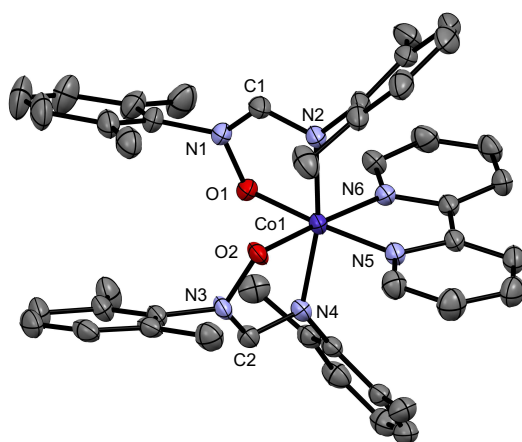


Abbildung 49: Molekülstruktur von Δ -**4.11**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur eines der beiden Komplex-Moleküle (Enantiomere) in der asymmetrischen Einheit dargestellt und die Wasserstoffatome, Gegenionen (Nitrat) und Chloroform-Moleküle (vier in der asymmetrischen Einheit) sind nicht abgebildet. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet.

Cobalt besitzt in dem C_2 -symmetrischen Komplex eine verzerrt oktaedrische Umgebung und die koordinierenden Stickstoffatome der beiden Hydroxyamidinat-Liganden sind *trans*-ständig zueinander. In der asymmetrischen Einheit liegen beide Enantiomere mit jeweils einem Nitrat-Gegenion vor. Die Abbildung zeigt das Δ -Isomer. Im ^1H -NMR-Spektrum von **4.11** ist eines der vier Methyl-Gruppen-Signale ungewöhnlich stark hochfeldverschoben ($\delta = 0,7$ ppm in CDCl_3), was auf den anisotropen Abschirmungseffekt der Pyridinringe zurückgeführt wurde. Der kleinste Abstand eines Methyl-Protons zum Schwerpunkt eines Pyridinrings im Kristall liegt bei 2,57 Å. Das N(CH)₂N-Proton ($\delta = 6,6$ ppm) ist im Vergleich zum freien Liganden ($\delta = 7,4$ ppm) ebenfalls abgeschirmt.

In Tabelle 4 sind ausgewählte Bindungsabstände und -winkel in dem Komplex aufgeführt.

Tabelle 4: Ausgewählte Abstände und Winkel in **4.11**. Bei dem anderen Hydroxyamidinat-Liganden unterscheiden sich die Abstände und Winkel nicht signifikant.

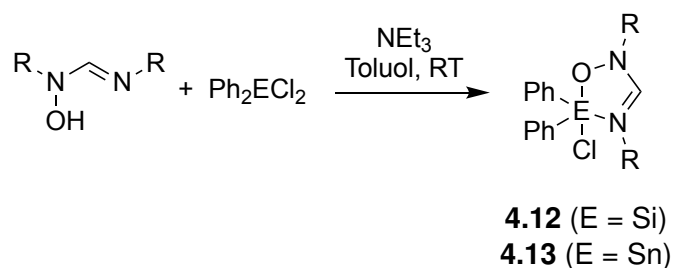
Abstand [Å]		Winkel [°]	
Co1-N2	1,954(3)	O1-Co1-N2	84,0(1)
Co1-O1	1,875(3)	N5-Co1-N6	82,3(1)
Co1-N5	1,936(3)	N1-C1-N2	118,9(3)
Co1-N6	1,942(2)		
O1-N1	1,396(4)	Co1-O1-N1-C1	16,0(3)
C1-N1	1,315(5)	Co1-N2-C1-N1	-9,8(4)
C1-N2	1,313(5)		

Die Abstände und Winkel liegen in einem ähnlichen Bereich wie in vergleichbaren Komplexen. [152, 154, 155, 157] Die nahezu identischen C-N-Abstände weisen auf eine Delokalisierung der π -Elektronen über das NCN-Fragment hin.

Deprotonierungsversuche von **4.11** führten zu einem komplexen Produktgemisch. Die quantenchemisch berechnete Protonenaffinität des entsprechenden MNHCs (mit Methyl- statt Xylyl-Resten am Stickstoff) ist mit 309,4 kcal/mol (B3LYP/6-31G*) außerdem sehr hoch. Es wurde deshalb von einer weiteren Untersuchung dieses Systems abgesehen.

In Zusammenarbeit mit der Bachelorstudentin *Robin-Chantal Uhr*, in deren Bachelorarbeit die folgenden Ergebnisse bereits beschrieben sind, sollten Hydroxyamidinat-Komplexe von Silicium und Zinn untersucht werden. [341] Es wurde das Hydroxyformamidin in Anwesenheit von Triethylamin in Toluol mit Ph_2SiCl_2 bzw. Ph_2SnCl_2 umgesetzt (Schema 38).

Schema 38: Reaktion eines Hydroxyformamidins mit Ph_2ECl_2 (E = Si, Sn; R = 2,6-Xylyl).



Die Silicium-Verbindung **4.12** konnte nur verunreinigt erhalten werden. Durch Diffusion von *n*-Hexan in eine Dichlormethan-Lösung des Produkts konnten aber geeignete Kristalle für eine Röntgenkristallstrukturanalyse erhalten werden. Abbildung 50 zeigt die Molekülstruktur von **4.12**.

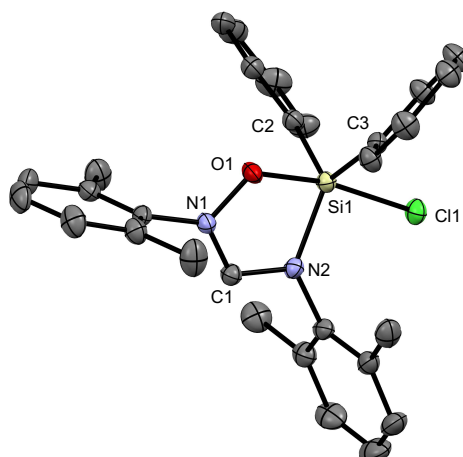


Abbildung 50: Molekülstruktur von **4.12**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur eines der beiden Moleküle in der asymmetrischen Einheit dargestellt und die Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet.

Silicium liegt darin fünfbindig in einer verzerrt trigonal-bipyramidalen Umgebung vor, in der das Sauerstoff- und das Chlor-Atom die axialen Positionen einnehmen. Im Vergleich zu bekannten hypervalenten Silicium-Chelatverbindungen sind die Si-O- und Si-N-Bindungsabstände, die identisch sind, und der Si-Cl-Bindungsabstand in **4.12** relativ klein.^[342] Anders als in **4.11** ist der C1-N1-Abstand signifikant kleiner als der C1-N2-Abstand. Die Delokalisierung der π -Elektronen über das NCN-Fragment ist hier also offenbar weniger stark ausgeprägt. In Tabelle 5 sind ausgewählte Abstände und Winkel für das abgebildete Molekül aufgeführt.

Tabelle 5: Ausgewählte Abstände und Winkel in **4.12**.

Abstand [Å]		Winkel [°]	
Si1-N2	1,843(2)	O1-Si1-N2	82,18(7)
Si1-O1	1,843(2)	C2-Si1-C3	114,8(1)
Si1-Cl1	2,213(1)	N1-C1-N2	116,0(2)
Si1-C2	1,897(2)		
Si1-C3	1,886(2)	Si1-O1-N1-C1	16,7(2)
O1-N1	1,375(2)	N1-C1-N2-Si1	-8,8(2)
C1-N1	1,298(3)		
C1-N2	1,335(3)		

Da Aufreinigungsversuche nicht gelangen, wurden keine weiteren Versuche mit der Verbindung **4.12** durchgeführt.

Der analoge Zinn-Komplex **4.13** konnte elementaranalysenrein erhalten werden. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 51 dargestellt.

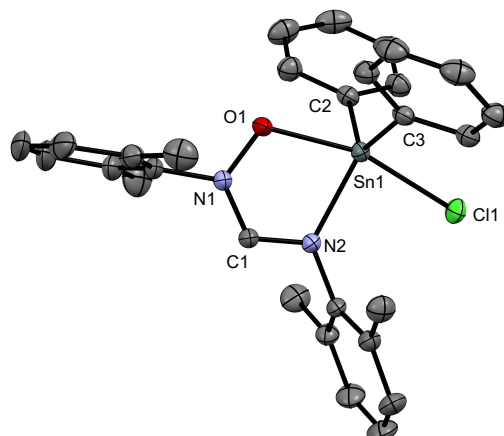


Abbildung 51: Molekülstruktur von **4.13**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet.

Die Molekülstruktur ist völlig analog zur Silicium-Verbindung **4.12**. Auch in diesem Fall sind die Bindungsabstände im Vergleich zu bekannten hypervalenten Zinn-Chelatverbindungen relativ klein.^[343] Anders als in den Komplexen **4.11** und **4.12** weicht der Metalla-Heterocyclus in **4.13** kaum von der Planarität ab. Der N-O-Abstand nimmt in der Reihe **4.11** > **4.12** > **4.13** signifikant ab, während sich die mittleren C-N-Abstände kaum unterscheiden.

Tabelle 6: Ausgewählte Abstände und Winkel in **4.13**.

Abstand [Å]		Winkel [°]	
Sn1-N2	2,133(1)	O1-Sn1-N2	75,07(4)
Sn1-O1	2,165(1)	C2-Sn1-C3	124,27(5)
Sn1-Cl1	2,4505(5)	N1-C1-N2	120,1(1)
Sn1-C2	2,131(2)		
Sn1-C3	2,137(1)	Sn1-O1-N1-C1	3,2(1)
O1-N1	1,363(1)	N1-C1-N2-Sn1	-3,0(2)
C1-N1	1,308(2)		
C1-N2	1,323(2)		

Es wurden anschließend Versuche durchgeführt, Chlorid durch ein schwächer koordinierendes Anion zu ersetzen, um möglichst einen kationischen Zinn-Komplex zu erhalten.

Durch Reaktion mit Silbertriflat konnte der Chlorido-Ligand durch Triflat ausgetauscht werden, welches ebenfalls als Ligand an das Zinn-Atom koordinierte. Die Molekülstruktur des erhaltenen Komplexes **4.14** ist in Abbildung 52 dargestellt.

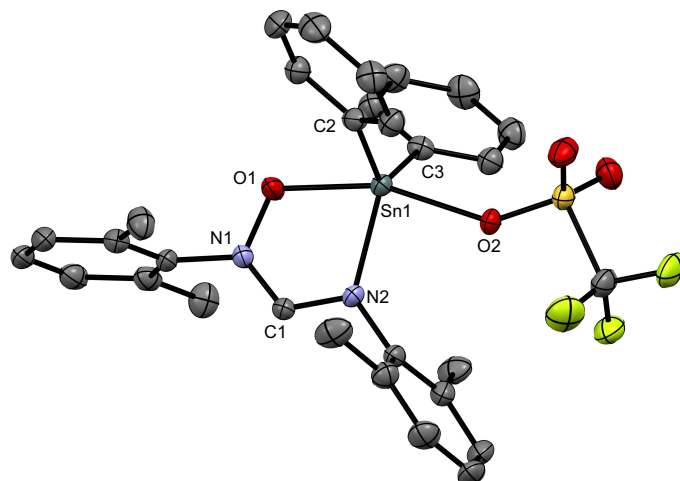


Abbildung 52: Molekülstruktur von **4.14**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet.

Die Bindung vom Zinn zum Triflat-Sauerstoffatom ist schwächer als die zum Hydroxyamidinat-Sauerstoffatom. Die Sn-N- und Sn-O1-Abstände sind etwas kleiner und der N-O-Abstand etwas größer als in **4.13** (Tabelle 7).

Tabelle 7: Ausgewählte Abstände und Winkel in **4.14**.

Abstand [Å]		Winkel [°]	
Sn1-N2	2,111(2)	O1-Sn1-N2	77,06(8)
Sn1-O1	2,118(2)	C2-Sn1-C3	126,6(1)
Sn1-O2	2,235(2)	N1-C1-N2	120,1(2)
Sn1-C2	2,125(3)		
Sn1-C3	2,124(3)	Sn1-O1-N1-C1	-5,1(3)
O1-N1	1,374(3)	N1-C1-N2-Sn1	4,9(3)
C1-N1	1,302(4)		
C1-N2	1,331(3)		

Entsprechende Versuche mit Silbertetrafluoroborat führten zur Zerstörung des Komplexes. Während NMR-Spektren keine eindeutige Identifizierung der Produkte zuließen, enthielten Kristalle, die aus dem Produktgemisch offenbar nach Hydrolyse erhalten wurden, Zinn-Verbindungen mit Fluorid-Liganden und das betainische BF_3 -Addukt des Hydroxyamidins **4.15** (Abbildung 53).

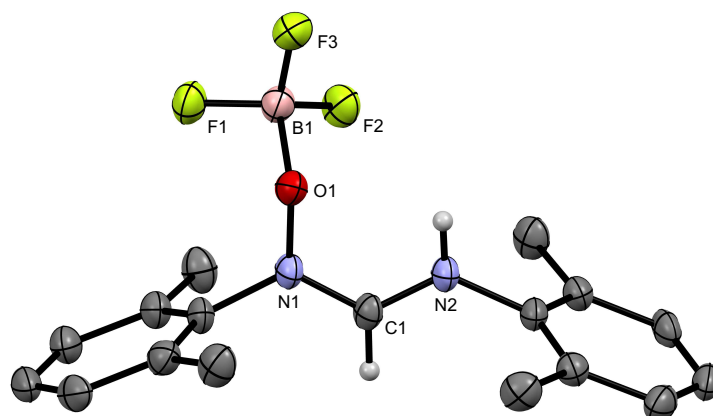


Abbildung 53: Molekülstruktur von **4.15**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome der Xylyl-Reste nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet.

Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel in **4.15** sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 8: Ausgewählte Abstände und Winkel in **4.15**.

	Abstand [Å]		Winkel [°]
O1-N1	1,398(3)	N1-O1-B1	113,7(2)
C1-N1	1,306(3)	N1-C1-N2	122,0(3)
C1-N2	1,310(4)		
B1-O1	1,519(4)	B1-O1-N1-C1	106,2(3)

Die Umsetzung der Verbindungen **4.13** bzw. **4.14** mit NaHMDS in Anwesenheit verschiedener Abfangreagenzien führte ebenfalls zur Zerstörung der Komplexe.

Insgesamt erwies sich keiner der erhaltenen Hydroxyamidinat-Komplexe als hinreichend stabil gegenüber starken Basen. Neben dem nucleophilen Angriff der Base an das Metall-Zentrum sind bei Hydroxyamidinat-Liganden auch Nebenreaktionen denkbar, in deren Verlauf die relativ schwache N–O-Bindung gespalten wird.^[186,188,344]

4.1.4 Allgemeine Betrachtungen: Hürden auf dem Weg zu Metalla-*N*-heterocyclischen Carbenen

Die Entdeckung des ersten stabilen *N*-heterocyclischen Carbens 1991 markierte einen Paradigmenwechsel in der Carbenchemie: sie revidierte nicht nur die Vorstellung, dass freie Carbene ausschließlich als kurzlebige Zwischenstufen vorkommen, sondern ermöglichte insbesondere auch die gezielte Suche nach *neuen* stabilen Carbenen durch die zahlreichen Variationsmöglichkeiten der Struktureinheit und durch die Verallgemeinerbarkeit der Syntheseroute. Nachdem

es über 150 Jahre lang immer wieder vereinzelt erfolglose Versuche gegeben hatte, Carbene zu isolieren, konnte nun von einer bekannten Struktur ausgegangen werden und davon abgeleitete Carbene auf ihre Stabilität und Eigenschaften untersucht werden. Zahlreiche auftretende Hürden auf dem Weg zu neuartigen stabilen Carbenen konnten seitdem durch die zielgerichtete Variation der bekannten Struktureinheiten und Syntheserouten überwunden werden.

Bei der Suche nach einer verallgemeinerbaren Synthesemethode für neue Metalla-*N*-heterocyclische Carbene treten zusätzlich zu den bekannten Herausforderungen bei der Carbensynthese einige Besonderheiten auf, über die hier ein Überblick gegeben werden soll.

Zunächst ist dabei die hohe Reaktivität vieler Metall-Komplexe zu nennen. Soll ein potentieller MNHC-Vorläufer bspw. mit einer Base umgesetzt werden, so kann die Base oder das entstehende Carben nucleophil am Metallzentrum oder an einem der Liganden angreifen. Es sind deshalb Komplexe mit relativ inerten Liganden, die eine stabile Bindung zum Metall eingehen und das Metallzentrum sterisch abschirmen, zu wählen. Hierbei kann der Einsatz von Chelat-Liganden sinnvoll sein. In jedem Fall sollten alle Metall-Ligand-Bindungen möglichst stabil sein und die Liganden selbst keine zu reaktiven funktionellen Gruppen besitzen.

Neben Reaktionen mit Nucleophilen können bei Metall-Komplexen Reduktions- und Oxidationsreaktionen eine besondere Rolle spielen. Beispielsweise können die Base oder das entstehende Carben den Metall-Komplex unter Umständen reduzieren, während zugesetzte elektrophile Abfangreagenzien den Metall-Komplex oxidieren können.

Im Falle des in dieser Arbeit betrachteten Molybda-NHCs kam es zu einer nucleophilen Addition des Carbens an einen Cyclopentadienyl-Liganden bei gleichzeitiger Verringerung der formalen Oxidationsstufe des Metalls von Mo^{IV} zu Mo^{II} (Abschnitt 4.1.1). Für *Tonks'* Carben^[91] wurde eine hohe Reaktivität gegenüber schwachen Oxidationsmitteln beschrieben, die jeweils eine Abspaltung des Carbodiimid-Liganden verursachten (siehe Abschnitt 3.4.4).

Neben der Reaktivität des Metall-Fragments ist der Einfluss eines Metalls im Rückgrat auf die elektronische Stabilisierung von NHCs zu berücksichtigen. Die elektronische Stabilisierung von NHCs ist hauptsächlich auf den sogenannten *push-pull*-Effekt zurückzuführen (siehe Abschnitt 2.2). Die hohe Elektronegativität des Stickstoffs bewirkt eine energetische Absenkung des σ -Orbitals (*pull*), während das p_{π} -Orbital am Carbenkohlenstoffatom durch die Übertragung von Elektronendichte vom freien Elektronenpaar des Stickstoffs energetisch angehoben wird (*push*). Ein Metallatom im Rückgrat wirkt sich besonders stark auf das σ -HOMO aus. Die Einführung eines vergleichsweise elektropositiven Atoms im NHC-Rückgrat verringert zunächst den

pull-Effekt und führt damit zu einer energetischen Anhebung des σ -Orbitals im Vergleich zu klassischen NHCs. Bei Übergangsmetallen sind zusätzlich Wechselwirkungen mit Metall-d-Orbitalen zu berücksichtigen. Für viergliedrige MNHCs wurden diese in Abschnitt 4.1.2 beschrieben. Besitzt das Metall ein freies Elektronenpaar mit entsprechender Symmetrie, so kommt es zu einem zusätzlichen σ -*push*-Effekt, der das σ -Orbital am Carbenkohlenstoffatom destabilisiert (Abbildung 54). Dies kommt grundsätzlich bei d^n -Übergangsmetall-Komplexen mit $n > 0$ infrage.

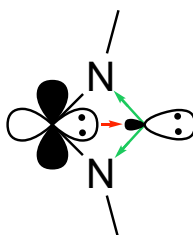


Abbildung 54: Schematische Darstellung des σ -*pull*- (grün) und σ -*push*-Effektes (rot) in viergliedrigen MNHCs mit d^n -Übergangsmetallen im Rückgrat ($n > 0$).

Die Destabilisierung des σ -HOMOs hat eine Erhöhung der Basizität zur Folge, was die Deprotonierung des MNHC-Vorläufers erschweren kann. Gleichzeitig ist für diese Carbene eine erhöhte nucleophile Reaktivität sowie stärkere σ -Donoreigenschaften als bei klassischen NHCs zu erwarten.

Für MNHCs sollte zusätzlich die Möglichkeit von Umlagerungsreaktionen in Betracht gezogen werden. Eine Umlagerung des Liganden, die zu einer Koordination des Kohlenstoffatoms zum Metall führt, wurde in Abschnitt 4.1.2 für viergliedrige MNHCs diskutiert, ist grundsätzlich aber auch bei anderen Ringgrößen denkbar. Wenn die Carben-Struktur nicht wie bei *Tonks'* Carben elektronisch stabilisiert wird, ist vor allem die Höhe der Aktivierungsbarriere für das Auftreten der Umlagerungsreaktion entscheidend, was bei der Betrachtung der thermischen Stabilität von MNHCs zu berücksichtigen ist.

Eine weitere denkbare Nebenreaktion in bestimmten Systemen ist die Abspaltung des Heterocumulens, wie sie bei *Tonks'* Carben nach Zugabe von Oxidationsmitteln beobachtet wurde.

Die Rolle der Spinmultiplizität bei der Reaktivität von MNHCs sollte weiter untersucht werden. Die Rate des Intersystem Crossing kann grundsätzlich bei MNHCs mit schweren Metallatomen erhöht sein.

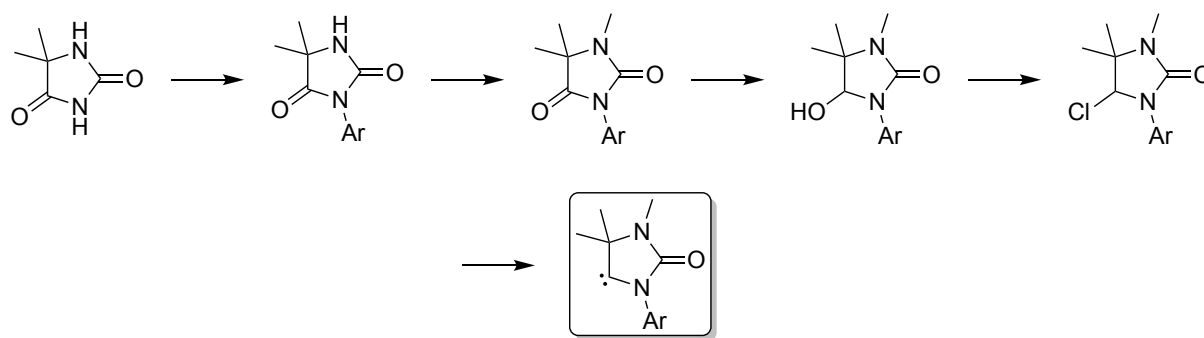
Insgesamt wird der Zugang zu Metalla-*N*-heterocyclischen Carbenen durch einige Hürden erschwert, die aber nicht unüberwindbar sind, was von *Ruiz*^[214] und *Tonks*^[91] durch die Synthese erster Beispiele gezeigt wurde. Die Entwicklung einer verallgemeinerbaren Synthesemethode bleibt ein interessantes Forschungsfeld.

4.2 Neuartige Cyclische (Alkyl)(amido)carbene ausgehend von Hydantoinen

Trotz der überaus interessanten elektronischen Eigenschaften der Cyclischen (Alkyl)(amido)-carbene (CAAmCs), wurde bisher nur ein einziges Beispiel publiziert.^[260] Ähnlich wie bei den weit verbreiteten CAACs führt darin die Ersetzung eines der Stickstoffatome durch Kohlenstoff zu einer energetischen Anhebung des σ -Orbitals und einer gleichzeitigen Absenkung des p_{π} -Orbitals am Carbenkohlenstoffatom im Vergleich zu klassischen Imidazol-basierten NHCs. Die zusätzliche Carbonyl-Gruppe im Rückgrat führt bei CAAmCs zu einer weiteren energetischen Absenkung des p_{π} -Orbitals. CAAmCs besitzen deshalb stark ambiphile Eigenschaften.

Um diese interessante Carben-Klasse um ein fünfgliedriges Beispiel zu erweitern, sollte von Hydantoinen ausgegangen werden (Schema 39).

Schema 39: Geplante Syntheseroute von fünfgliedrigen CAAmCs ausgehend von Hydantoinen (Ar = Aryl).

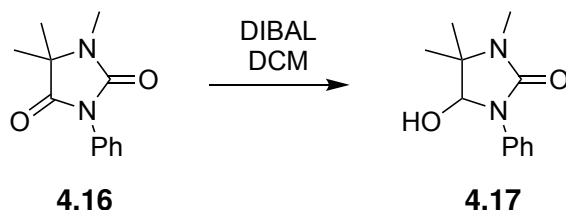


Im ersten Schritt wurde 5,5-Dimethylhydantoin in N-3-Position aryliert. Dazu wurde eine in der Literatur beschriebene Methode verwendet, in der das Hydantoin mit einem Diaryliodoniumsalz in Anwesenheit einer Base und CuI als Katalysator umgesetzt wird.^[290] Anders als in der Literaturvorschrift beschrieben, erwies sich ein Erwärmen der Suspension auf 50 °C als notwendig. Außerdem ließ sich die Reaktion mit sterisch anspruchsvollen *ortho*-substituierten Arylresten auch unter variierten Reaktionsbedingungen nicht reproduzieren. Zu einem ähnlichen Ergebnis kamen Sandtorv et al. für vergleichbare kupferkatalysierte Arylierungsreaktionen.^[278] Es wurde deshalb mit 5,5-Dimethyl-3-phenylhydantoin fortgefahren.

Dieses wurde in N-1-Position durch Umsetzen mit KO^tBu und Methyljodid methyliert, sodass **4.16** (Schema 40) in Ausbeuten über 90 % erhalten wurde.

Im nächsten Schritt sollte die Carbonylgruppe in 4-Position selektiv reduziert werden, um **4.17** zu erhalten. Als geeignetes Reduktionsmittel erwies sich Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL). **4.17** wurde in Ausbeuten zwischen 60 und 70 % erhalten (Schema 40).

Schema 40: Reduktion von **4.16** in 4-Position.



4.17 kristallisierte in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcn*. Abbildung 55 zeigt die Molekülstruktur.

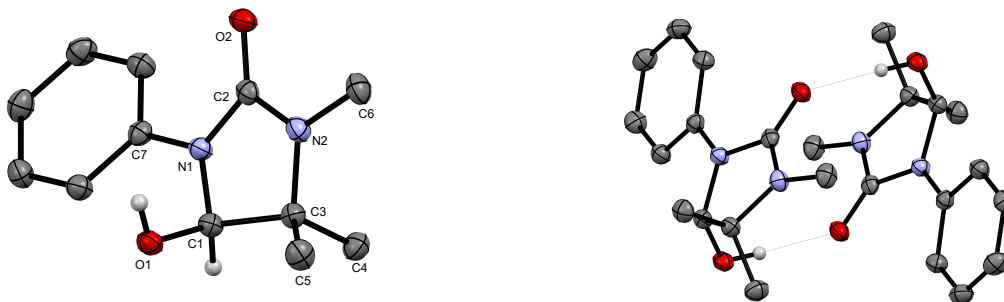
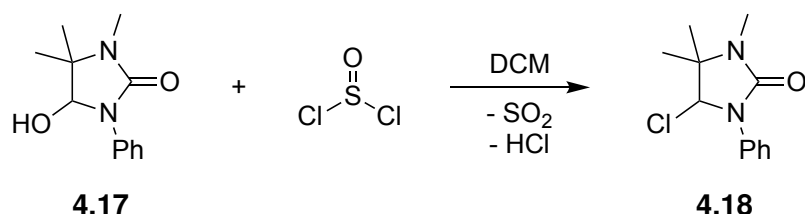


Abbildung 55: Molekülstruktur von **4.17** (links) und zwei benachbarte Moleküle zur Verdeutlichung der Wechselwirkungen im Kristall (rechts). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nicht alle Wasserstoffatome dargestellt. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % abgebildet.

Der Fünfring liegt in einer Halbsessel-Konformation vor, bei der C1 0,288 Å und C3 0,135 Å über bzw. unter der N1-C2-N2-Ebene liegen. Die C3-N2- und C1-N1-Abstände liegen mit 1,469(2) Å bzw. 1,462(2) Å in einem typischen Bereich für C–N-Einfachbindungen und die C2-N1- und C2-N2-Abstände liegen mit 1,391(2) Å bzw. 1,348(2) Å zwischen C–N-Einfach- und Doppelbindungen, was auf die Amidresonanz zurückzuführen ist. Die Bindungslängen der C1-C3-Einfachbindung (1,554(2) Å), der C1-O1-Einfachbindung (1,407(2) Å) und der C2-O2-Doppelbindung (1,232(2) Å) liegen jeweils im erwarteten Bereich. Der C3-C1-N1-Winkel beträgt 101,7(1)° und der N1-C2-N2-Winkel 107,9(1)°. Die Hydroxy- und die Carbonyl-Gruppen zweier benachbarter Moleküle im Kristall sind jeweils über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft (Abbildung 55 rechts, Abstand 1,882 Å).

Durch Umsetzen von **4.17** mit Thionylchlorid oder Oxalylchlorid konnte die Hydroxygruppe durch ein Chlor-Atom ersetzt werden, sodass **4.18** in quantitativer Ausbeute als farbloses Öl erhalten wurde (Schema 41).

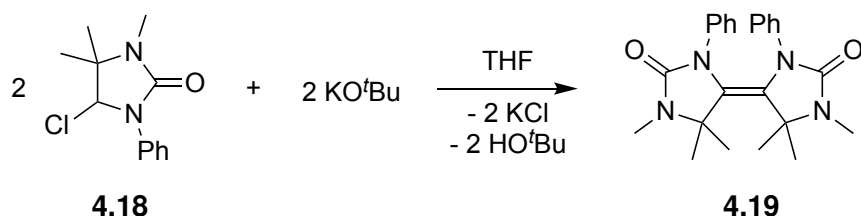
Schema 41: Austausch der Hydroxygruppe in **4.17** durch ein Chlor-Atom.



Im ^1H -NMR-Spektrum von **4.18** wird ein breites Singulett für die beiden an Kohlenstoff gebundenen Methyl-Gruppen beobachtet, was darauf hinweist, dass in Lösung ein Gleichgewicht zwischen neutralem Molekül und Ionenpaar vorliegt.

Die Reaktion von **4.18** mit einer starken Base wie KO^tBu oder NaHMDS führte in Abwesenheit von Abfangreagenzien zur Bildung des Carben-Dimers **4.19** (Schema 42).

Schema 42: Bildung des Carben-Dimers **4.19**.



Bisher sind in der Literatur nur sehr wenige Beispiele von CAAC-CAAC-Dimeren beschrieben worden. [345, 346]

4.19 kristallisierte in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcn*. Die **4.19**-Moleküle sind im Kristall entlang einer C_2 -Achse angeordnet, sodass die asymmetrische Einheit ein halbes Molekül enthält. Abbildung 56 zeigt die Molekülstruktur von **4.19** aus verschiedenen Perspektiven zur Verdeutlichung der Konformation.

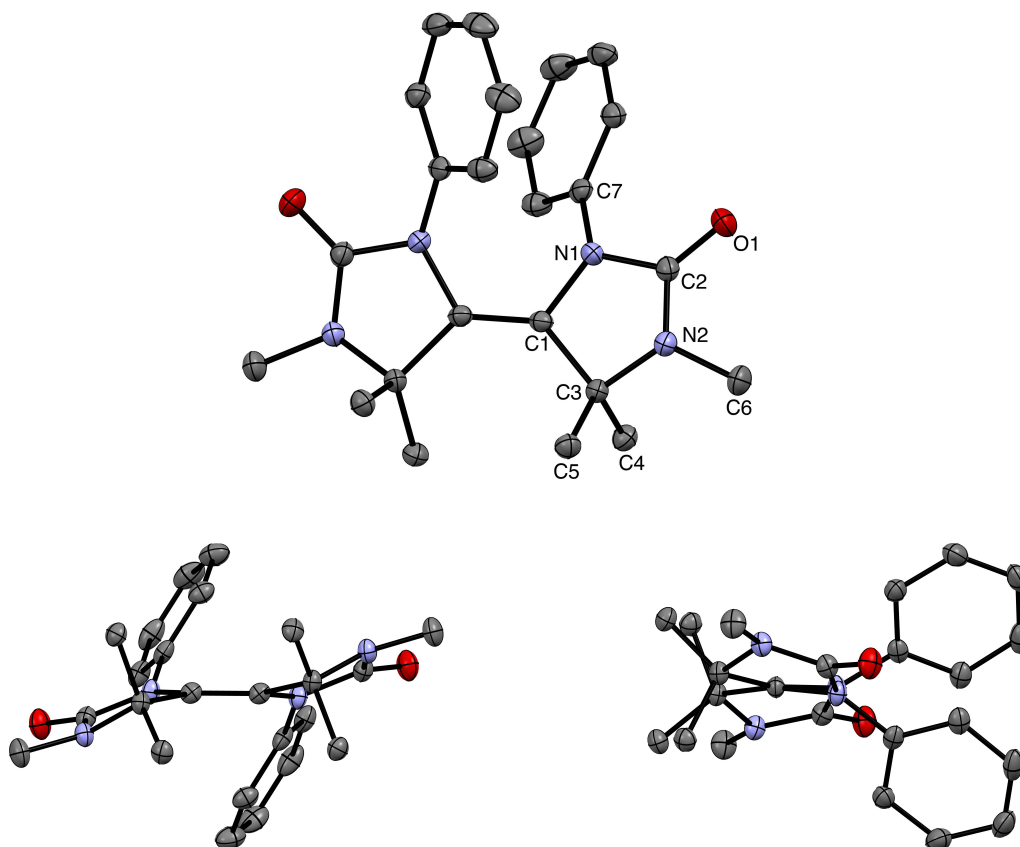


Abbildung 56: Molekülstruktur von **4.19** aus verschiedenen Perspektiven. Die Molekülhälften sind durch Symmetrie äquivalent. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % abgebildet.

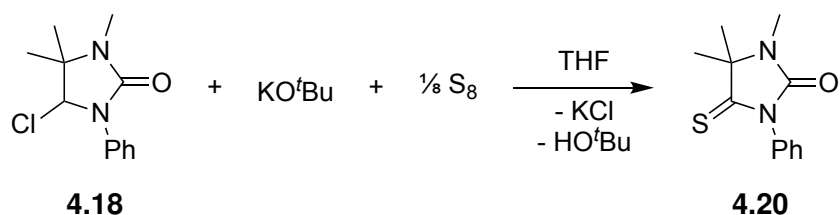
Jeder der beiden Fünfringe besitzt näherungsweise eine Briefumschlag-Konformation, bei der C3 um 0,396 Å aus der mittleren C1-N1-C2-N2-Ebene herausragt. Die Ebenen sind dabei nicht coplanar, sondern bilden einen Winkel von 27,5°.

Die C1-C1'-Doppelbindung hat eine Länge von 1,350(2) Å, was im erwarteten Bereich liegt. Im Vergleich zu **4.17** sind die C1-N1- und C1-C3-Bindungen verkürzt (1,426(2) Å bzw. 1,537(2) Å), was auf den größeren s-Anteil der Bindungorbitale zurückgeführt werden kann. Die anderen Bindungslängen im Fünfring unterscheiden sich in geringerem Maße von denen in **4.17** und liegen bei 1,485(2) Å (C3-N2), 1,402 Å (C2-N1), 1,354(2) Å (C2-N2) und 1,220(2) Å (C2-O1). Der C3-C1-N1-Winkel ist erwartungsgemäß etwas größer als in **4.17** (105,4(1)°) und der N1-C2-N2-Winkel nahezu identisch (107,4(1)°).

Die C_2 -symmetrische Konformation ist auch in Lösung stabil, sodass im ^1H -NMR-Spektrum für die vier an Kohlenstoff gebundenen Methyl-Gruppen zwei Signale beobachtet werden.

Bei Durchführung der Deprotonierung von **4.18** in Anwesenheit von elementarem Schwefel wurde das Schwefeladdukt des Carbens **4.20** erhalten.

Schema 43: Bildung des Schwefeladdukts **4.20**.



Durch Sublimation im Hochvakuum bei 75 °C wurden geeignete Kristalle für eine Röntgenkristallstrukturanalyse erhalten. Abbildung 57 zeigt die Molekülstruktur.

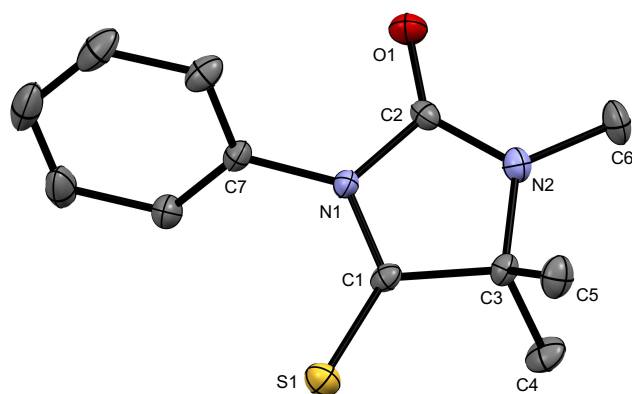


Abbildung 57: Molekülstruktur von **4.20**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % abgebildet.

Der Fünfring ist darin annähernd planar mit Torsionswinkeln innerhalb des Rings von maximal 4,1(4)°. Der C-S-Abstand ist mit 1,638(3) Å etwas kleiner als in Schwefeladdukten von CAACs (1,653(1) Å)^[347] und in Thioharnstoffen (1,68 Å),^[348] was auf stärkere π -Akzeptoreigenschaften des CAAmCs hinweist.

Interessanterweise ist die C1-N1-Bindung im Vergleich zu **4.19** infolge der Thioamidresonanz deutlich verkürzt (1,360(4) Å), während die C2-N1-Bindung verlängert ist (1,435(4) Å). Alle anderen Bindungsabstände im Fünfring sind im Vergleich zu **4.19** mit 1,524(5) Å (C1-C3), 1,466(5) Å (C3-N2), 1,343(4) Å (C2-N2) und 1,214(4) Å (C2-O1) etwas verkürzt. Der C3-C1-N1-Winkel (106,8(3)°) und der N1-C2-N2-Winkel (106,3(3)°) liegen in einem ähnlichen Bereich.

Die ¹³C-NMR-Resonanz, die dem C=S-Kohlenstoffatom zugeordnet wurde, ist mit 209,3 ppm

(CDCl₃) im Vergleich zu Schwefeladdukten von DACs (178,0 ppm) signifikant tieffeldverschoben,^[249] liegt aber in einem ähnlichen Bereich wie bei den Schwefeladdukten von fünfgliedrigen CAACs (213,6 ppm) und vom bekannten sechsgliedrigen CAAmC (219,0 ppm).^[260]

Die Reaktion des *in situ* erzeugten CAAmCs mit [Ir(COD)Cl]₂ (COD = 1,5-Cyclooctadien) führte zum Iridium-Komplex **4.21**, der nach säulenchromatographischer Aufreinigung in einer Ausbeute von 36 % erhalten wurde (Schema 44).

Schema 44: Bildung des Iridium-Komplexes **4.21**.

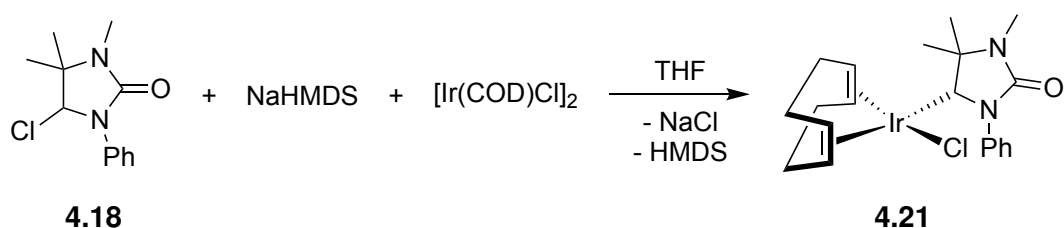


Abbildung 58 zeigt die Molekülstruktur des quadratisch-planaren Komplexes.

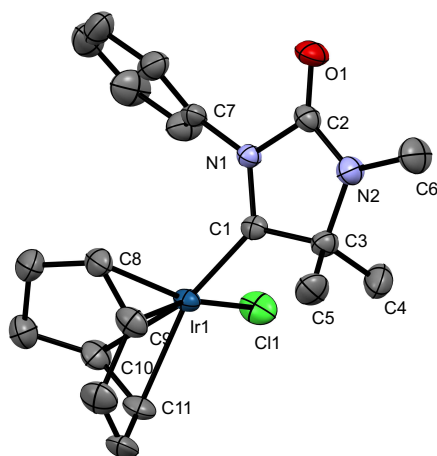


Abbildung 58: Molekülstruktur von **4.21**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 % abgebildet.

Der Fünfring ist darin planar mit Torsionswinkeln innerhalb des Rings von maximal 2,1(5)°. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 9 aufgeführt.

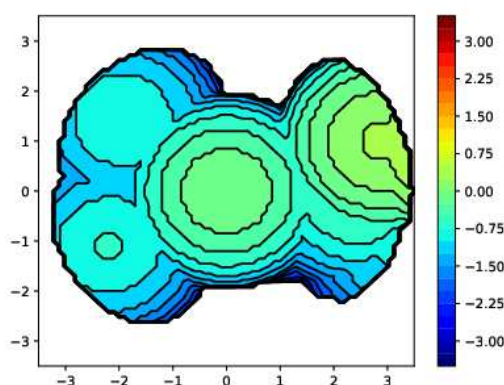
Tabelle 9: Ausgewählte Abstände und Winkel in **4.21**.

	Abstand [Å]		Abstand [Å]		Winkel [°]
C1-N1	1,322(6)	Ir1-C1	1,975(5)	C1-Ir1-Cl1	90,8(1)
C1-C3	1,528(6)	Ir1-Cl1	2,363(1)	N1-C1-C3	105,9(4)
C3-N2	1,467(8)	Ir1-C8	2,118(5)	N1-C2-N2	104,7(5)
C2-N1	1,458(8)	Ir1-C9	2,134(5)		
C2-N2	1,323(7)	Ir1-C10	2,224(7)		
C2-O1	1,200(7)	Ir1-C11	2,217(7)		
C8-C9	1,422(8)				
C10-C11	1,381(8)				

Der Ir1-C1-Abstand (1,975(5) Å) ist kleiner als bei analogen Komplexen klassischer NHCs (ca. 2,05 Å),^[233] aber größer als beim bekannten sechsgliedrigen CAAmC (1,944(5) Å).^[260]

Auffällig ist die im Vergleich zu **4.20** nochmals deutlich verkürzte C1-N1-Bindungslänge (1,322(6) Å). Die Verkleinerung des Abstands weist auf eine erhebliche Übertragung von Elektronendichte vom freien Elektronenpaar des Stickstoffs auf das p_π -Orbital des Carbenkohlenstoffatoms hin. Da die C2-N1-Bindung mit einer Länge von 1,458(8) Å etwa einer C–N-Einfachbindung entspricht, spielt die Amidresonanz für dieses Stickstoffatom offenbar eine untergeordnete Rolle. Die C2-N2-Bindung ist infolge der Amidresonanz hingegen deutlich verkürzt (1,323(7) Å).

Mit dem Web-Tool SambVca 2.1 wurde mithilfe der Molekülstruktur von **4.21** für einen M–C-Abstand von $d = 2,00$ Å ein verdecktes Volumen von $\%V_{bur} = 30,7\%$ bestimmt (vgl. Abschnitt 2.3).^[349–351] Abbildung 59 zeigt die berechnete *steric map*.

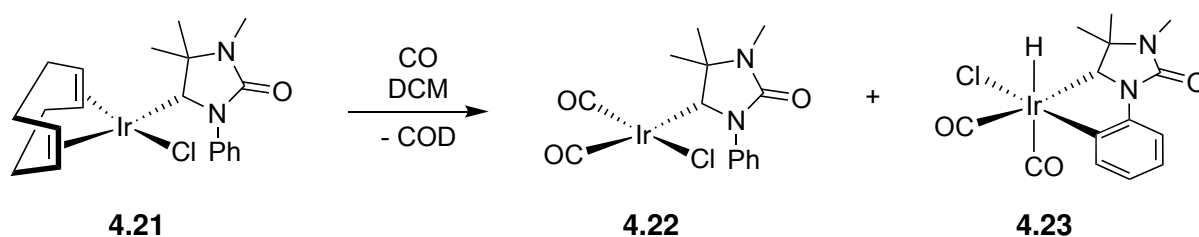
**Abbildung 59:** *Steric map* des CAAmC-Liganden im Komplex **4.21** für einen M–C-Abstand von $d = 2,00$ Å.^[349–351]

Im Vergleich zu vielen bekannten NHCs und CAACs ist der sterische Anspruch des fünf-gliedrigen CAACs damit relativ klein.^[89,207,352] Das Carbenzentrum könnte durch größere Substituenten am benachbarten Stickstoff- und/oder Kohlenstoffatom stärker sterisch abgeschirmt werden.

Die ^{13}C -NMR-Resonanz, die dem Carbenkohlenstoffatom in **4.21** zuzuordnen ist, ist mit 254,8 ppm stark tieffeldverschoben.

Nach Begasen von **4.21** in CD_2Cl_2 mit Kohlenstoffmonoxid wurden im ^1H -NMR-Spektrum neben freiem COD zwei verschiedene Iridium-Spezies identifiziert, die in einem Verhältnis von etwa 4 : 3 vorlagen. Der erste Signalsatz wurde dem erwarteten Komplex **4.22** zugeordnet, bei dem der COD-Ligand in **4.21** durch zwei CO-Liganden ersetzt ist. Der zweite Signalsatz ist ähnlich, allerdings mit einer um 1H verringerten Gesamtintensität der Signale im aromatischen Bereich, einer Aufspaltung des Signals der an Kohlenstoff gebundenen Methylgruppen zu zwei Singulets und einem zusätzlichen Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $-16,00$ ppm (gemessene Intensität ca. 0,8H). Der Signalsatz wurde insbesondere anhand des charakteristischen Hydrid-Signals dem Cyclometallierungsprodukt **4.23** zugeordnet (Schema 45).

Schema 45: Vermutete Reaktion von **4.21** mit CO.



Die Cyclometallierungsreaktion nach Begasen mit CO ist überraschend, weil die CO-Liganden im Vergleich zum COD-Liganden die Elektronendichte am Iridium verringern und somit eine oxidative Addition an das Metallzentrum weniger wahrscheinlich machen sollten. Bei einer erneuten ^1H -NMR-Messung nach einigen Stunden wurde keine Veränderung des Verhältnisses von **4.22** zu **4.23** beobachtet. Interessanterweise zeigte sich im zweiten ^1H -NMR-Spektrum ein teilweiser Umsatz des enthaltenen freien 1,5-Cyclooctadiens zu 1,4-Cyclooctadien,^[353] was auf eine katalytische Aktivität des Iridium-Komplexes bezüglich der Olefinisomerisierung hinweist,

wie sie häufig für Hydrid-Komplexe beobachtet wird.^[354]

Abbildung 60 zeigt den Ausschnitt des Infrarotspektrums der erhaltenen Mischung, in dem die Absorptionsbanden der C=O-Streckschwingungen liegen.

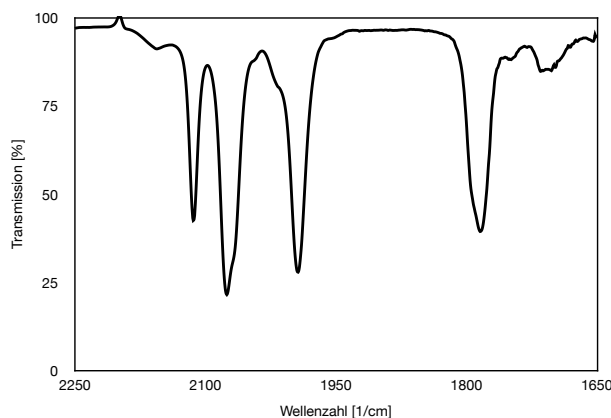


Abbildung 60: Ausschnitt des Infrarotspektrums der erhaltenen Lösung nach Begasen von **4.21** mit Kohlenstoffmonoxid.

Die Banden bei $1993,5\text{ cm}^{-1}$ und $2075,5\text{ cm}^{-1}$ wurden der antisymmetrischen bzw. symmetrischen C=O-Streckschwingung der Carbonyl-Liganden in **4.22** zugeordnet. Damit ergibt sich ein durchschnittlicher Wert von $\tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{av}} = 2034,5\text{ cm}^{-1}$ und gemäß der von *Nolan* et al. ermittelten Korrelationsgleichung^[70] ein TEP-Wert von 2059 cm^{-1} . Der Wert ist etwas höher als bei dem bekannten sechsgliedrigen CAAmC (2053 cm^{-1}),^[260] was auf die verringerte σ -Donorstärke infolge des kleineren NCC-Winkels zurückgeführt werden kann.

Die Bande bei $2114,1\text{ cm}^{-1}$ und die Schulter bei etwa 2065 cm^{-1} liegen im erwarteten Bereich für die C=O-Streckschwingungen in Ir^{III} -Carbonyl-Komplexen (wie **4.23**).^[355] Die Bande der Ir–H-Streckschwingung wird in einem ähnlichen Bereich erwartet, allerdings mit geringerer Intensität.^[356] Die Bande bei $1783,3\text{ cm}^{-1}$ wurde der C=O-Streckschwingung der Carbonylgruppe des CAAmC-Liganden in beiden Komplexen zugeordnet.

Durch Überschichten der CD_2Cl_2 -Lösung mit Hexan wurden einzelne Kristalle der Verbindung **4.24** erhalten, die sich durch Reaktion des cyclometallierten Hydrid-Komplexes mit dem Lösungsmittel gebildet haben könnte. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 61 dargestellt.

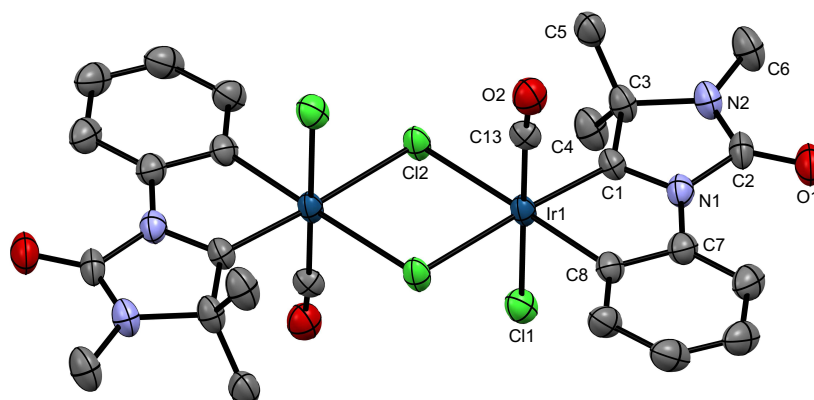


Abbildung 61: Molekülstruktur von **4.24**. Ein Lösungsmittelmolekül konnte nicht modelliert werden und wurde mit der OLEX2 solvent mask Funktion entfernt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 % abgebildet.

Es liegt ein zweikerniger Ir^{III}-Komplex vor, in dem beide Iridium-Atome jeweils eine oktaedrische Umgebung besitzen und über zwei verbrückende Chlorido-Liganden verknüpft sind. Der Fünf- und Sechsring des cyclometallierten CAAmC-Liganden liegen in einer Ebene.

Die beiden Molekülhälften werden durch ein Inversionszentrum ineinander überführt. In Tabelle 10 sind ausgewählte Bindungsabstände und -winkel aufgeführt.

Tabelle 10: Ausgewählte Abstände und Winkel in **4.24**.

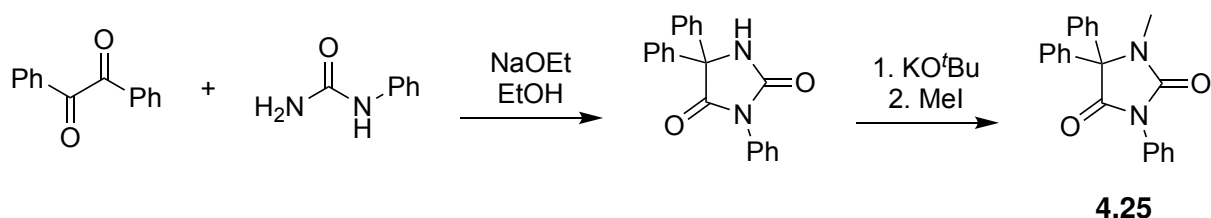
Abstand [Å]		Abstand [Å]		Winkel [°]	
C1-N1	1,329(8)	Ir1-C1	1,968(6)	C1-Ir1-C8	79,6(2)
C1-C3	1,487(8)	Ir1-C8	2,045(6)	Cl2-Ir1-Cl2'	82,74(5)
C3-N2	1,494(8)	Ir1-C13	1,917(6)	N1-C1-C3	109,2(5)
C2-N1	1,446(9)	Ir1-Cl1	2,353(2)	N1-C2-N2	106,2(6)
C2-N2	1,317(9)	Ir1-Cl2	2,514(1)		
C2-O1	1,228(8)				
C13-O2	1,043(9)				

Das Selenaddukt des CAAmCs konnte nicht erhalten werden und es bildete sich stattdessen das Carben-Dimer **4.19**, wenn **4.18** in Anwesenheit von rotem oder grauem Selen mit einer Base umgesetzt wurde. Die π -Akzeptoreigenschaften des Carbens konnten also nicht über die ⁷⁷Se-NMR-Verschiebung des Selenaddukts quantifiziert werden.

Um den sterischen Anspruch des Carbens zu erhöhen und so die Dimerisierung zu verhindern, wurden Versuche mit Hydantoin-Derivaten mit sterisch anspruchsvolleren C-5-Substituenten durchgeführt. Mit dem spiro-Cyclohexyl-Derivat, das nach der allgemeinen Vorschrift von *Bucherer* synthetisiert wurde,^[289] gelang die kupferkatalysierte Arylierung in N-3-Position nicht.

3,5,5-Triphenylhydantoin wurde nach einer abgewandelten Vorschrift von *Lambert* et al. ausgehend von Benzil und Phenylharnstoff hergestellt^[294] und anschließend in N-1-Position methyliert, sodass **4.25** erhalten wurde (Schema 46).

Schema 46: Synthese von **4.25**.^[294]



Dieses konnte nicht selektiv in 4-Position reduziert werden. Während Reduktionsmittel wie DIBAL oder NaBH₄ nicht mit **4.25** reagierten, wurden mit Lithiumaluminiumhydrid beide Carbonylgruppen reduziert.

Durch quantenchemische Rechnungen sollten die elektronischen Eigenschaften des fünf-gliedrigen CAAMCs theoretisch betrachtet und mit anderen Carbenen verglichen werden.

Die Rechnungen wurden jeweils mit dem Funktional B3LYP^[305–307] und dem Basissatz def2-TZVP^[357] durchgeführt. Ein Teil der im Folgenden aufgeführten Ergebnisse wurde bereits veröffentlicht.^[259,262]

Für das fünfgliedrige CAAMC entspricht das HOMO (–5,67 eV) dem σ -Orbital und das LUMO (–1,21 eV) dem weitestgehend am Carbenkohlenstoffatom zentrierten π^* -Orbital.

Abbildung 62 zeigt einen Vergleich der Energien der besetzten σ -MOs und der unbesetzten π^* -MOs sowie der Singulett-Triplett-Abstände ΔE_{S-T} für vier verschiedene Carbene.

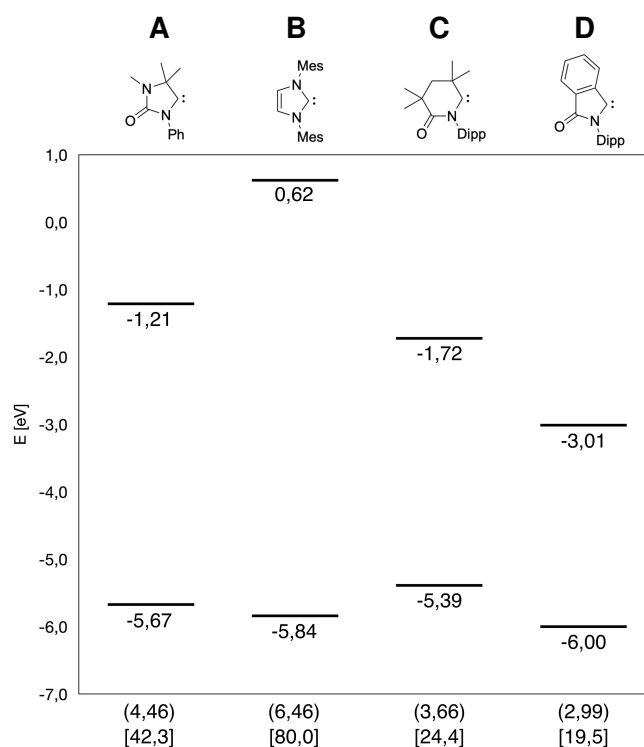


Abbildung 62: Vergleich der Energien der σ -HOMOs und π^* -MOs (LUMO+x) verschiedener NHCs (jeweils B3LYP/def2-TZVP). Der Wert in runden Klammern ist jeweils der Energieabstand ΔE in eV und der Wert in eckigen Klammern der Singulett-Triplett-Abstand ΔE_{S-T} in kcal/mol.

Im Vergleich zu IMes (**B**) ist das π^* -MO des 5-CAAmCs (**A**) erwartungsgemäß energetisch deutlich abgesenkt, jedoch nicht so stark wie bei dem bekannten 6-CAAmC (**C**)^[260] und dem 5-CArAmC (**D**).^[261] Das freie Elektronenpaar des zusätzlichen Stickstoffatoms im Rückgrat von **A** führt zu einer energetischen Anhebung des π^* -MOs im Vergleich zu **C** und **D**. Das σ -MO von **C** ist infolge des größeren NCC-Winkels außerdem energetisch angehoben.

Der Singulett-Triplett-Abstand von **A** ist mit 42,3 kcal/mol deutlich kleiner als beim rein nucleophilen **B**, aber größer als bei den stark ambiphilen Carbenen **C** und **D**.

Insgesamt werden für das fünfgliedrige CAAmC ambiphile Eigenschaften erwartet, die jedoch weniger stark ausgeprägt sind als bei dem schon beschriebenen sechsgliedrigen CAAmC.

5 Ausblick

Das Auffinden einer verallgemeinerbaren Syntheseroute zu Metalla-*N*-heterocyclischen Carbenen bleibt eine interessante Aufgabe für zukünftige Forschungsvorhaben. Neuartige MNHCs lassen einzigartige elektronische Eigenschaften und eine potentiell hoch ambiphile Reaktivität erwarten, die sich aus einer starken energetischen Anhebung des σ -Orbitals bei gleichzeitiger energetischer Absenkung des p_{π} -Orbitals ergibt.

Zur Vermeidung von Nebenreaktionen, wie sie im Rahmen dieser Arbeit beobachtet wurden, ist auf die in Abschnitt 4.1.4 zusammengefassten Herausforderungen und insbesondere auf die Wahl der Liganden am Metall zu achten. Beispielsweise können Liganden gewählt werden, die einen nucleophilen Angriff aus sterischen oder elektronischen Gründen weniger wahrscheinlich machen (wie Cp^*).

Die besonders starke energetische Anhebung des σ -Orbitals in viergliedrigen MNHCs und die damit verbundene hohe Basizität kann aus praktischen Gründen einen Fokus auf Systeme mit größeren Metalla-Heterocyclen sinnvoll machen, was allerdings neue synthetische Herausforderungen mit sich bringt. Grundsätzlich könnten mögliche fünfgliedrige MNHC-Vorläufer ähnlich wie bei den von *Ruiz* und *Kukushkin* beschriebenen Komplexen (Abschnitte 3.4.2 und 3.4.3) durch Insertion von Isocyaniden oder CO in bestehende Metall-Stickstoffbindungen bzw. durch nucleophilen Angriff beispielsweise eines Formamidinats an einen bereits koordinierten Isocyanid- oder Carbonyl-Liganden zugänglich sein. Eine solche Methode könnte die Synthese neuer MNHCs ermöglichen, lässt sich aber nicht leicht auf eine breite Palette verschiedenartiger Metallkomplexe übertragen. Hierzu wäre die Identifizierung neuer Chelat-Liganden, die sich unabhängig vom Metall synthetisieren lassen, ein sinnvoller Ansatz. Durch eine Derivatisierung von Bis-NHC-Komplexen wären unter Umständen sechsgliedrige MNHCs zugänglich.

Liegen im Rückgrat des MNHCs an das Metall koordinierende Carben-Kohlenstoffatome vor, so ist eine starke energetische Absenkung des π^* -MOs und damit eine hohe Ambiphilie des MNHCs zu erwarten.

Hydantoine mit sterisch anspruchsvolleren Substituenten in N-3- und C-5-Position könnten über in dieser Arbeit nicht verwendete Syntheserouten hergestellt und je nach verwendeten Resten und Reaktionsbedingungen selektiv in C-4-Position reduziert werden (vgl. Abschnitt 3.6.1). Durch die sterische Abschirmung des Carben-Kohlenstoffatoms könnte insbesondere die

Dimerisierung verhindert werden.

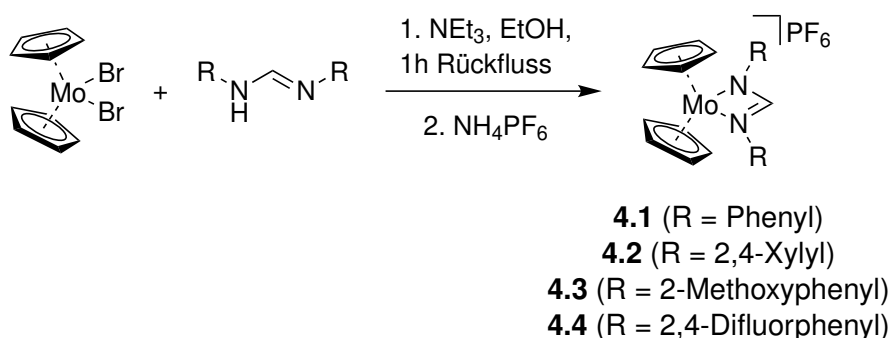
Das in dieser Arbeit betrachtete CAAmC enthält ein Stickstoffatom im Rückgrat, was eine energetische Anhebung des π^* -MOs und damit einen weniger stark ambiphilen Charakter des Carbens im Vergleich zum bekannten sechsgliedrigen CAAmC zur Folge hat. Zur Synthese eines fünfgliedrigen CAAmCs ohne ein π -schiebendes Atom im Rückgrat könnte von Succinimid-Derivaten ausgegangen werden, die analog zu der in dieser Arbeit verwendeten Syntheseroute zu einem Carben-Vorläufer überführt werden könnten.

6 Zusammenfassung

Ziel des ersten Teils dieser Arbeit war die Untersuchung neuer Metalla-*N*-heterocyclischer Carbene (MNHCs) und insbesondere die Identifizierung einer möglichst verallgemeinerbaren Syntheseroute. Dazu sollten geeignete Vorläufer und mögliche zu beachtende Herausforderungen bei der Synthese von MNHCs identifiziert werden.

Der Fokus lag dabei auf Untersuchungen zur Deprotonierung von Übergangsmetall-Formamidinat-Komplexen zur Synthese von viergliedrigen MNHCs, namentlich auf Molybdocen-Formamidinat-Komplexen (Schema 47). Als kationische 18-Elektronen-Komplexe mit einem relativ inerten Molybdocen-Fragment ließen diese eine vergleichsweise hohe Stabilität der daraus erzeugten MNHCs erwarten.

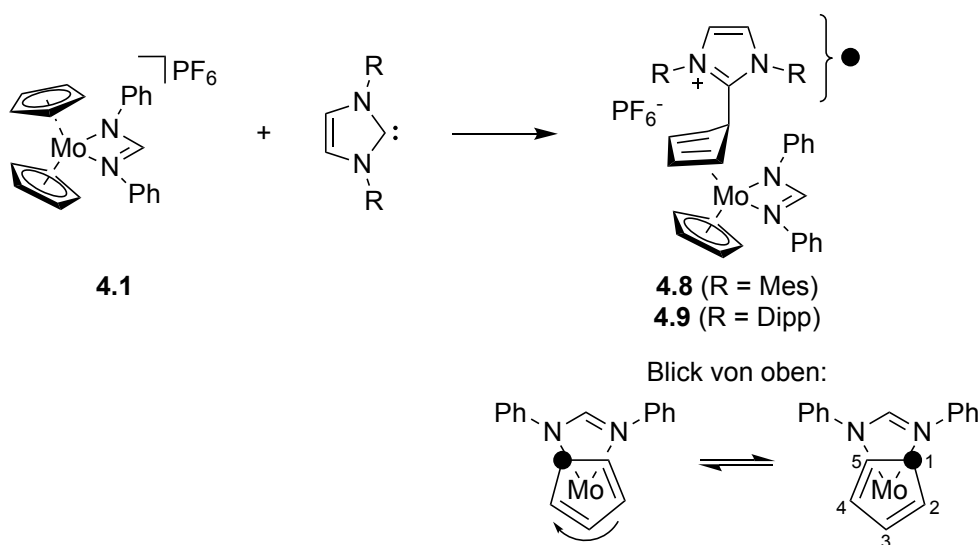
Schema 47: Synthese der Molybdocen-Formamidinat-Komplexe.



Die Umsetzung verschiedener Derivate dieser Komplexe mit diversen starken Basen führte allerdings entweder zu keiner Reaktion oder zu komplexen Produktgemischen, die nicht aufgetrennt werden konnten. Die Analytik der Produktgemische nach Umsetzung mit einem Überschuss MHMDS (M = Li, Na, K) lieferte Hinweise darauf, dass das Molybda-NHC intermediär gebildet wurde und anschließend nucleophil an den Cyclopentadienyl-Liganden des Vorläufers angriff. Da ein solcher nucleophiler Angriff eines NHCs an einen (formal negativ geladenen und aromatischen) Cp-Ring ungewöhnlich und zunächst überraschend ist, sollte die Reaktivität des Molybdocen-Formamidinat-Komplexes gegenüber klassischen *Arduengo*-Carbenen weiter untersucht werden. Entsprechende Reaktionen mit IMes und IPr lieferten isolierbare Addukte mit η^4 -gebundenen Imidazoly-Cyclopentadien-Liganden, in denen Molybdän formal in der Oxidationsstufe +II vorliegt. Die Addukte zeigten im ^1H -NMR-Spektrum Hinweise auf einen interessanten dynamischen Prozess, durch den die Signale der Protonen am Cyclopentadien-

Ring bei Raumtemperatur stark verbreitert sind. Durch temperaturabhängige NMR-Messungen und quantenchemische Rechnungen konnte der Prozess aufgeklärt werden. Die Komplexe liegen am energetischen Minimum in einer unsymmetrischen Konformation vor, bei der das Imidazolyl-Cyclopentadien-Fragment relativ zum (Cp)Mo(Amidinat)-Fragment verdreht ist. Die Protonen am Cyclopentadien-Ring sind in dieser Konformation jeweils paarweise diastereotop (2/5 und 3/4). Durch Rotation des Liganden werden die diastereotopen Protonen ineinander überführt, sodass es zur Koaleszenz der Signale im NMR-Spektrum kommt (Schema 48).

Schema 48: Reaktion des kationischen Molybdocen-Formamidinat-Komplexes mit NHCs.



Die Auswertung der temperaturabhängigen NMR-Messungen ergab für die Rotationsbarriere einen Wert von $\Delta^\ddagger G^\ominus = 12,6 \text{ kcal/mol}$, was gut mit dem quantenchemisch berechneten Wert für ein vereinfachtes System von $11,4 \text{ kcal/mol}$ übereinstimmt.

Es wurden weiterhin quantenchemische Rechnungen zu dem Molybda-NHC durchgeführt, um einen Einblick in die elektronische Struktur von MNHCs zu gewinnen und die potentielle Reaktivität einschätzen zu können. Bei den Rechnungen wurde jeweils von einem vereinfachten System mit Methyl-Resten am Stickstoff ausgegangen.

Bei der Betrachtung der elektronischen Struktur von NHCs im Allgemeinen sind insbesondere die relativen Energien des besetzten σ -MOs und des unbesetzten p_π -MOs am Carbenkohlenstoffatom von Interesse, die maßgeblich die Reaktivität und Donoreigenschaften des NHCs bestimmen. Bei Übergangsmetall-Komplexen sind die Wechselwirkungen der Metall-d-Orbitale mit den Ligand-Orbitalen von besonderer Bedeutung. Für ein Verständnis der elektronischen

Struktur von MNHCs ist deshalb insbesondere der Einfluss der Metall-d-Orbitale auf das σ -MO und das p_{π} -MO am Carbenkohlenstoffatom interessant.

Es zeigte sich, dass das σ -MO durch eine Wechselwirkung mit einem Molybdän-d-Orbital energetisch erheblich angehoben wird (σ -push-Effekt, Abbildung 63). In dem von *Tonks* beschriebenen Titana-NHC führt eine vergleichbare Wechselwirkung mit umgekehrtem Vorzeichen zu einer relativen Stabilisierung des σ -MOs.^[91]

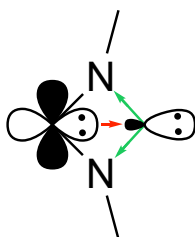


Abbildung 63: Schematische Darstellung des σ -pull- (grün) und σ -push-Effektes (rot) im Molybda-NHC.

Die energetische Anhebung des σ -MOs lässt eine erhöhte σ -Donorstärke des MNHCs im Vergleich zu klassischen NHCs erwarten, was sich auch in der sehr niedrigen gemessenen $^1J_{CH}$ -Kopplungskonstante des N(CH)N-Protons in **4.1** zeigt (182,4 Hz). Gleichzeitig ist das p_{π} -MO im Molybda-NHC durch π -symmetrische Wechselwirkungen zum Molybdän energetisch abgesenkt, sodass insgesamt ambiphile Eigenschaften des MNHCs erwartet werden.

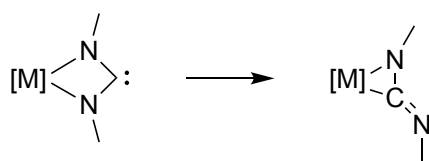
Die berechnete Protonenaffinität ist im Vergleich zu klassischen NHCs sehr hoch (289,5 kcal/mol), was die energetische Anhebung des σ -MOs unterstreicht.

Der häufig als Stabilitätsmaß für Carbene angegebene Singulett-Triplett-Abstand erwies sich als nicht sinnvoll auf das Molybda-NHC übertragbar, weil die Spindichte in der optimierten Triplett-Geometrie in erheblichem Maße am Molybdän zentriert ist.

Ein weiteres Stabilitätsmaß für Carbene ist die Hydrierungsenthalpie. Die Exothermizität der Hydrierungsreaktion ist im Allgemeinen niedriger, wenn das Carben thermodynamisch stabiler ist. Die berechnete Hydrierungsenthalpie für das Molybda-NHC deutet auf eine Destabilisierung im Vergleich zu klassischen NHCs hin, liegt aber in einem ähnlichen Bereich wie bei bekannten stabilen Carbenen wie CAACs ($\Delta H_{hydr.} = -30,3$ kcal/mol).

Es wurde außerdem die Möglichkeit einer Umlagerung des Liganden im MNHC zu einer η^2 -C,N-Koordination theoretisch betrachtet (Schema 49).

Schema 49: Für viergliedrige MNHCs denkbare Umlagerung des Liganden.



Für das Molybda-NHC ergab sich für diese Reaktion eine Änderung der freien Enthalpie von $\Delta G^\circ = -22,1$ kcal/mol und eine Barriere von $\Delta^\ddagger G^\circ = 22,6$ kcal/mol. Die erwartete Halbwertszeit bei Raumtemperatur liegt damit bei etwa einer Stunde. Grundsätzlich sollten solche Umlagerungsreaktionen für viergliedrige MNHCs also in Betracht gezogen werden, wobei andere Reaktionen des MNHCs unter Umständen schneller ablaufen.

Es wurden weiterhin Versuche zu *N*-Hydroxyformamidinat-Komplexen durchgeführt, die zu fünfgliedrigen MNHCs deprotoniert werden sollten. Bisher sind in der Literatur nur wenige Beispiele von Komplexen mit Liganden dieser Art bekannt. Es wurden u.a. Cobalt- und Zinn-Komplexe erhalten (Abbildung 64). Deprotonierungsversuche blieben aufgrund mangelnder Stabilität der Komplexe erfolglos.

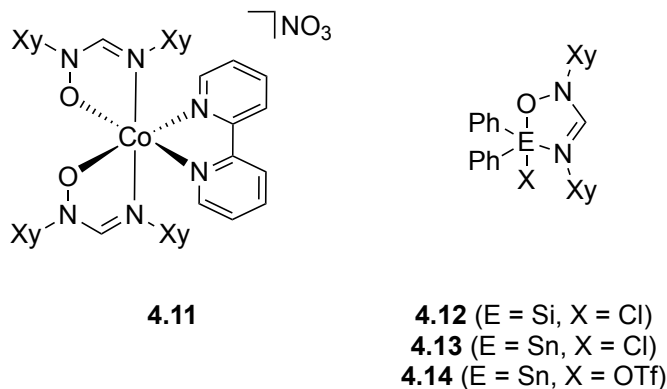


Abbildung 64: *N*-Hydroxyformamidinat-Komplexe.

Ziel des zweiten Teils der Arbeit war es, die Klasse der cyclischen (Alkyl)(amido)carbene (CAAmCs), von denen bisher nur ein einziges Beispiel publiziert wurde,^[260] zu erweitern. Durch den Einfluss der Alkyl- und der Amido-Funktionalität auf das Carbenzentrum sind für diese Carbenklasse interessante elektronische Eigenschaften zu erwarten.

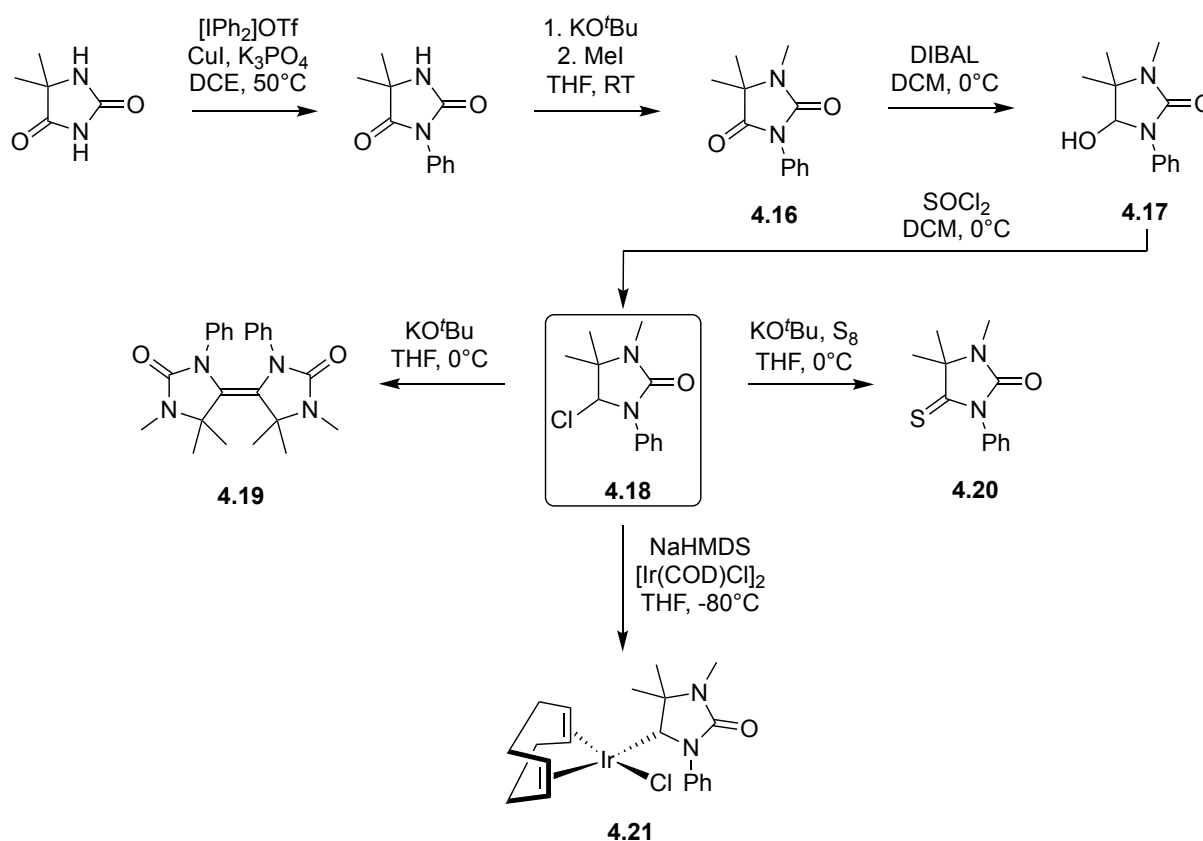
5,5-Dimethylhydantoin wurde zunächst über eine modifizierte literaturbekannte kupferkatalysierte Methode in N-3-Position aryliert. Mit dieser Methode konnten keine sterisch anspruchsvollen *ortho*-substituierten Arylreste eingeführt werden, weshalb mit Phenylresten weitergearbeitet

wurde. Nach Methylierung in N-1-Position mit Methyljodid wurde die Carbonylgruppe in 4-Position selektiv mit DIBAL reduziert. Die Hydroxygruppe wurde schließlich mit Thionylchlorid durch ein Chloratom ersetzt (Schema 50).

Umsetzung des erhaltenen Carben-Vorläufers **4.18** mit starken Basen wie KO^tBu oder NaHMDS führte in Abwesenheit von Abfangreagenzien zum Carben-Dimer **4.19**.

Bei Durchführung der Reaktion in Anwesenheit von elementarem Schwefel wurde das Schwefeladdukt des Carbens **4.20** erhalten. Außerdem konnte ein Iridium-COD-Komplex des Carbens synthetisiert werden (**4.21**).

Schema 50: Synthese eines CAAMCs ausgehend von einem Hydantoin.



Der ermittelte TEP-Wert des CAAMCs liegt bei 2059 cm^{-1} und das verdeckte Volumen bei $\%V_{\text{bur}} = 30,7\%$.

Quantenchemische Rechnungen zu dem CAAMC ergaben einen etwas größeren HOMO-LUMO- und Singulett-Triplett-Abstand als bei dem von Bielawski et al. beschriebenen sechsgliedrigen CAAMC. Dies ist unter Berücksichtigung der energetischen Absenkung des HOMOs infolge des kleineren NCC-Winkels und der Anhebung des LUMOs durch das zusätzliche Stickstoffatom im

Rückgrat (+M-Effekt) verständlich.

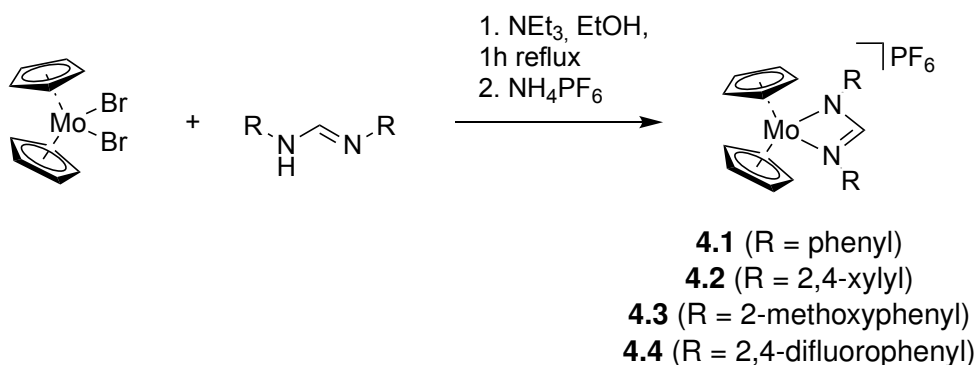
Versuche, den sterischen Anspruch des CAAMCs zu erhöhen, um so die Dimerisierung zu verhindern, blieben erfolglos. Für 5,5-Diphenylhydantoin-Derivate ließen sich keine geeigneten Bedingungen für eine selektive Reduktion der Carbonyl-Gruppe in 4-Position finden.

7 Summary

The aim of the first part of this work was to investigate new metalla-*N*-heterocyclic carbenes (MNHCs) and, in particular, to identify a generalisable synthesis route. To this end, suitable precursors and possible challenges to be considered in the synthesis of MNHCs were to be identified.

The focus was on investigations into the deprotonation of transition metal formamidinate complexes for the synthesis of four-membered MNHCs, namely on molybdocene formamidinate complexes (Scheme 51). The MNHCs generated from these cationic 18-electron complexes with a relatively inert molybdocene fragment were expected to have a comparatively high stability.

Scheme 51: Synthesis of the molybdocene formamidinate complexes.

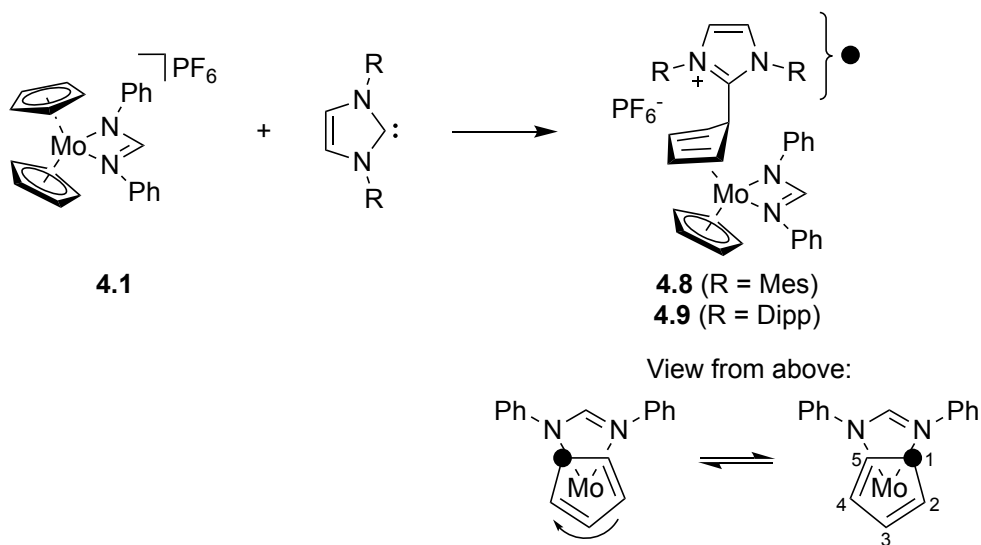


However, the reaction of different derivatives of these complexes with various strong bases either led to no reaction or to complex product mixtures that could not be separated. The analysis of the product mixtures after reaction with an excess of MHMDS (M = Li, Na, K) provided evidence that the molybda-NHC was formed intermediately and subsequently attacked the cyclopentadienyl ligand of the precursor nucleophilically.

Since such a nucleophilic attack of an NHC on a (formally negatively charged and aromatic) Cp ring is unusual and initially surprising, the reactivity of the molybdocene formamidinate complex towards classical *Arduengo* carbenes was further investigated. Reactions with IMes and IPr yielded isolable adducts with η^4 -bound imidazolyl cyclopentadiene ligands and molybdenum in the formal +II oxidation state. In the ¹H-NMR spectrum, the adducts showed indications of an interesting dynamic process by which the signals of the protons on the cyclopentadiene ring are strongly broadened at room temperature. Temperature-dependent NMR measurements and quantum chemical calculations were used to elucidate the process. At the energetic minimum,

the complexes are present in an asymmetric conformation in which the imidazolyl cyclopentadiene fragment is twisted relative to the (Cp)Mo(amidinate) fragment. In this conformation, the protons on the cyclopentadiene ring are diastereotopic in pairs (2/5 and 3/4). Rotation of the ligand causes the diastereotopic protons to be transferred into each other, resulting in coalescence of the signals in the NMR spectrum (Scheme 52).

Scheme 52: Reaction of the cationic molybdocene formamidinate complex with NHCs.



The evaluation of the temperature-dependent NMR measurements gave a value of $\Delta^\ddagger G^\ominus = 12.6$ kcal/mol for the rotational barrier, which agrees well with the quantum-chemically calculated value for a simplified system of 11.4 kcal/mol.

Quantum chemical calculations were also carried out on the molybda-NHC in order to gain an insight into the electronic structure of MNHCs and to be able to assess the potential reactivity. The calculations were carried out on a simplified system with methyl substituents on the nitrogen. When looking at the electronic structure of NHCs in general, the relative energies of the occupied σ -MO and the unoccupied p_π -MO located at the carbene carbon atom are of particular interest, as they significantly determine the reactivity and donor properties of the NHC. In transition metal complexes, the interactions of the metal d-orbitals with the ligand orbitals are of particular importance. Thus, to understand the electronic structure of MNHCs, the influence of the metal d-orbitals on the σ -MO and the p_π -MO on the carbene carbon atom is of particular interest. It was shown that the σ -MO is considerably increased in energy by an interaction with a

molybdenum d-orbital (σ -push effect, Figure 65). In the titana-NHC described by *Tonks*, a comparable interaction with an opposite sign leads to a relative stabilisation of the σ -MO.^[91]

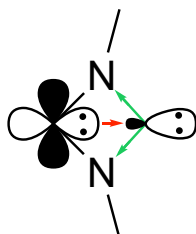


Figure 65: Schematic representation of the σ -pull (green) and σ -push effect (red) in the molybda-NHC.

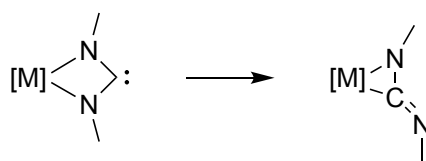
The increase in energy of the σ -MO suggests an increased σ -donor strength of MNHCs compared to classical NHCs, which is also reflected in the very low measured $^1J_{\text{CH}}$ coupling constant of the N(CH)N proton in **4.1** (182.4 Hz). At the same time, the p_π -MO in the molybda-NHC is lowered in energy by π -symmetric interactions with molybdenum, so that overall ambiphilic properties of the MNHC are expected.

The calculated proton affinity is very high compared to classical NHCs (289.5 kcal/mol), which underlines the increase in energy of the σ -MO.

The singlet-triplet gap, which is often given as a stability measure for carbenes, proved not to be meaningfully transferable as a stability measure to the molybda-NHC, because the spin density in the optimised triplet geometry is centred to a considerable extent on the molybdenum atom. Another stability measure for carbenes is the enthalpy of hydrogenation. The exothermicity of the hydrogenation reaction is generally lower if the carbene is thermodynamically more stable. The calculated enthalpy of hydrogenation for the molybda-NHC indicates destabilisation compared to classical NHCs, but is in a similar range to known stable carbenes such as CAACs ($\Delta H_{\text{hydr.}} = -30.3$ kcal/mol).

The possibility of a rearrangement of the ligand in MNHCs to a η^2 -C,N-coordination was also considered theoretically (Scheme 53).

Scheme 53: Possible rearrangement of the ligand in four-membered MNHCs.



For the molybda-NHC, the calculated change in free enthalpy for this reaction was found to be $\Delta G^\circ = -22.1$ kcal/mol with an activation barrier of $\Delta^\ddagger G^\circ = 22.6$ kcal/mol. With this activation barrier, the expected half-life at room temperature is around one hour. In principle, such rearrangement reactions should therefore be considered for four-membered MNHCs, although other reactions of MNHCs may proceed faster.

Experiments were also carried out on *N*-hydroxyformamidinate complexes, which were to be deprotonated to form five-membered MNHCs. To date, only a few examples of complexes with ligands of this type are known in the literature. New cobalt and tin complexes have been obtained (Figure 66). Deprotonation attempts were unsuccessful due to lack of stability of these complexes.

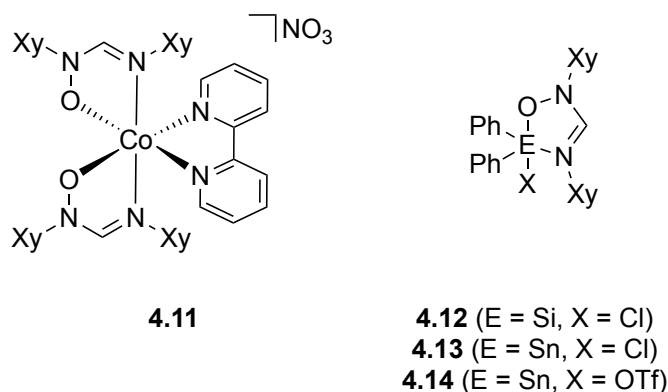


Figure 66: *N*-Hydroxyformamidinate complexes.

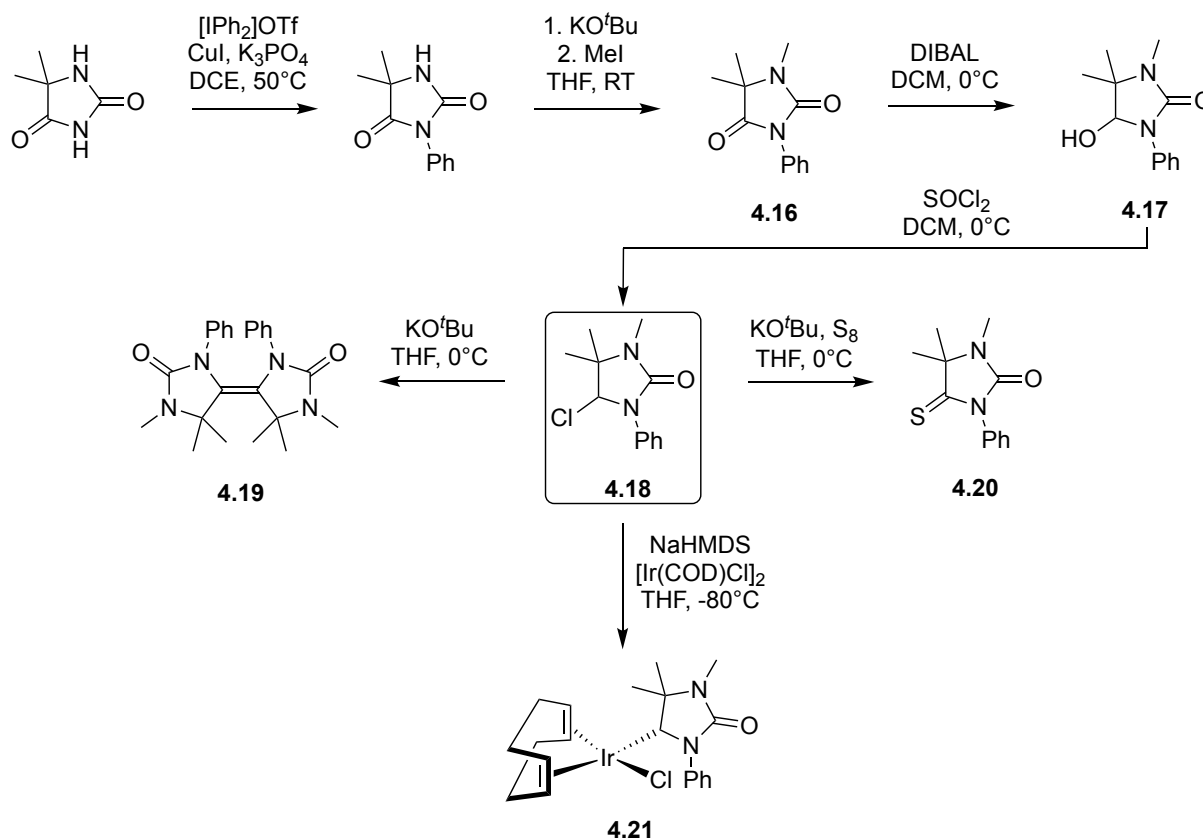
The aim of the second part of this work was to expand the class of cyclic (alkyl)(amido)carbenes (CAAmCs), of which only one example has been published to date.^[260] Due to the influence of the alkyl and amido functionality on the carbene centre, interesting electronic properties can be expected for this carbene class.

5,5-Dimethylhydantoin was initially arylated in the N-3 position using a modified copper-catalysed method known from the literature. With this method, no sterically demanding *ortho*-substituted aryl substituents could be introduced, which is why further work was carried out with phenyl substituents. After methylation in the N-1 position with methyl iodide, the carbonyl group in the 4-position was selectively reduced with DIBAL. The resulting hydroxy group was eventually replaced by a chlorine atom with thionyl chloride (Scheme 54).

Reaction of the resulting carbene precursor **4.18** with strong bases such as KO^{*t*}Bu or NaHMDS led to the carbene dimer **4.19** in the absence of trapping reagents.

When the reaction was carried out in the presence of elemental sulphur, the sulphur adduct of the carbene **4.20** was obtained. In addition, an iridium-COD complex of the carbene could be synthesised (**4.21**).

Scheme 54: Synthesis of a CAAmC starting from a hydantoin.



The determined TEP value of the CAAmC is 2059 cm^{-1} and the percent buried volume is $\%V_{\text{bur}} = 30.7\%$.

Quantum chemical calculations resulted in a slightly larger HOMO-LUMO and singlet-triplet gap for the five-membered CAAmC compared to the six-membered CAAmC described by *Bielawski* et al. This is understandable considering the lowering of the HOMO energy due to the smaller NCC angle and the raising of the LUMO energy due to the additional nitrogen atom in the backbone (+M effect).

Attempts to increase the steric bulk of the CAAmC in order to prevent dimerisation were unsuccessful. For 5,5-diphenylhydantoin derivatives, no suitable conditions for selective reduction of the carbonyl group in the 4-position could be found.

8 Experimenteller Teil

8.1 Allgemeine Arbeitstechnik

Falls nicht anders erwähnt, wurden die Synthesen mit Schlenktechnik in mehrfach sekurierten Gefäßen und mit Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. Die Überführung von Lösungsmitteln und flüssigen Edukten erfolgte mit Kunststoffspritzen und Edelstahlkanülen. Lösungsmittel, die für Synthesen verwendet wurden, wurden vor Gebrauch destilliert, entgast und mit Molekularsieb getrocknet. Filtrationen wurden gegebenenfalls unter Zuhilfenahme von Celite[®] Filter Cell durchgeführt.

Deuterierte Lösungsmittel für die NMR-Spektroskopie wurden entgast und über Molekularsieb unter Schutzgas gelagert.

8.2 Verwendete Analytik

Die NMR-Spektroskopie erfolgte entweder mit einem Avance III - 300 (Bruker), einem Avance III - 600 (Bruker) oder einem Spinsolve 43 MHz (magritek). Die Referenzierung erfolgte in den ¹H-NMR-Spektren auf das Restprotonensignal des Lösungsmittels und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren auf das Lösungsmittelsignal. Die Auswertung ist wie folgt angegeben: chemische Verschiebung δ in ppm (Multiplizität, Kopplungskonstante in Hz, Integral, Zuordnung). Für Multiplizitäten werden die folgenden Abkürzungen verwendet: s (Singulett), d (Dublett), dd (Dublett eines Dubletts), jedes weitere d für weitere Dublett-Aufspaltungen, t (Triplett), q (Quartett), sept (Septett) und m (Multiplett).

Die Massenspektrometrie erfolgte mit einem UHR-QTOF maXis 4G (ESI-MS), einem MALDI-TOF Ultraflex oder einem Single-Quadrupol-Massenspektrometer JMS-Q1600GC (EI-MS).

Röntgenkristallstrukturanalysen wurden mit einem Rigaku XtaLAB Synergy-S oder ein Bruker Apex Duo mit Einkristallen in Öl auf einem Nylonloop durchgeführt. Zur Verfeinerung der Rohdaten wurde das Programm Olex2^[358] und zur Darstellung der Molekülstrukturen das Programm Mercury^[359] verwendet.

IR-spektroskopische Messungen wurden an einem Shimadzu IR-Affinity-1 durchgeführt.

Die Anfertigung der Elementaranalysen erfolgte am Institut für Pharmazeutische und Medizinische Chemie der Heinrich-Heine-Universität mit einem Elementar vario MICRO cube.

8.3 Verwendete Chemikalien

Literaturbekannte Verbindungen, die in dieser Arbeit verwendet wurden, wurden gemäß der hier angegebenen Literaturvorschriften dargestellt:

N,N'-Diphenylformamidin, *N,N'*-Bis(2-*tert*-butylphenyl)formamidin^[360] (andere Arylformamidine wurden auf ähnliche Weise synthetisiert)

Cyclopentadienylnatrium^[361]

Molybdocendihydrid^[310]

Molybdocendibromid (abgewandelt: Zutropfen von Bromoform zu einer Lösung von Molybdocendihydrid in Toluol)^[311]

Die Synthese der Molybdocen-Formamidinat-Komplexe basiert auf einer ähnlichen Vorschrift nach *Dias*.^[149]

1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazoliumchlorid (IMes·HCl)^[362]

1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden (IMes)^[59]

N,N'-Diphenylthioharnstoff^[363]

N,N'-Bis(2,6-dimethylphenyl)-*N*-hydroxyformamidin^[158]

Co(bipy)₂(NO₂)₂Cl^[339]^[340]

5,5-Dimethyl-3-phenylhydantoin (abgewandelt: Reaktionstemperatur 50 °C)^[290]

3,5,5-Triphenylhydantoin (abgewandelt: nur 1 bis 2 Stunden statt 12 Stunden zum Rückfluss erhitzen)^[294]

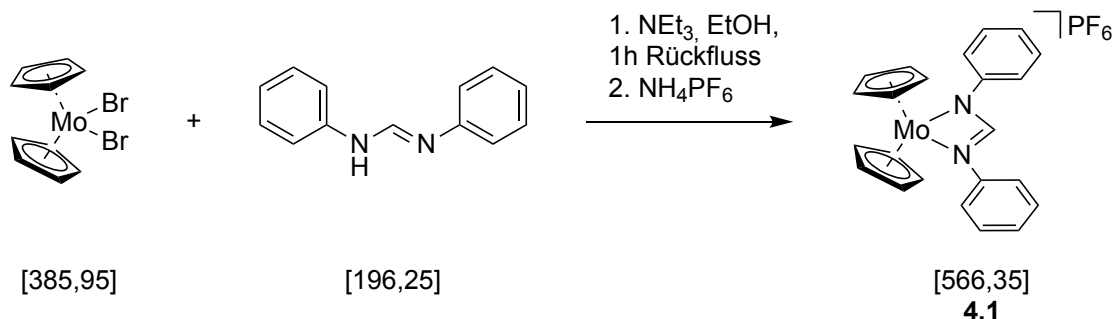
[Ir(COD)Cl]₂ (Chlorido(cycloocta-1,5-dien)iridium(I)-Dimer)^[364]

Die Ergebnisse zu Hydroxyamidinat-Komplexen wurden zum Teil schon in der Bachelorarbeit von *Uhr* niedergeschrieben.^[341]

Alle weiteren Chemikalien waren im Arbeitskreis vorhanden oder wurden kommerziell erworben und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Synthesevorschriften und analytische Daten für in dieser Arbeit erstmals synthetisierte Verbindungen sind in den folgenden Abschnitten angegeben.

8.4 Synthesen und analytische Daten

8.4.1 Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(N,N'-diphenylformamidinato) molybdän(IV) hexafluorophosphat (4.1)



300 mg Molybdocendibromid (0,777 mmol, 1 eq), 229 mg *N,N'*-Diphenylformamidin (1,17 mmol, 1,5 eq) und 1 ml Triethylamin werden in 20 ml Ethanol 1 h zum Rückfluss erhitzt. Dabei bildet sich aus der zunächst grünen Suspension eine orange Lösung. Nach Abkühlen wird ein Überschuss NH_4PF_6 (2,5 eq) zugegeben und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 20 ml Dichlormethan aufgenommen, die orange Lösung in einen Scheidetrichter überführt und mit 2×10 ml verdünnter Natronlauge und 10 ml Wasser extrahiert. Die organische Phase wird mit MgSO_4 getrocknet. Nach Filtration wird die Lösung eingeeengt und durch Zugabe von 40 ml Diethylether wird ein oranger Feststoff ausgefällt. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und der Feststoff im Hochvakuum getrocknet. Geeignete Kristalle für eine Röntgenkristallstrukturanalyse wurden durch langsames Verdampfen einer Aceton-Lösung erhalten.

Ausbeute: 80% (353 mg, 0,622 mmol)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ (ppm) = 9,71 (s, 1 H, *N*(CH)*N*), 7,33 – 7,24 (m, 4 H, *m*-Phenyl), 7,10 – 7,05 (m, 2 H, *p*-Phenyl), 7,05 – 7,01 (m, 4 H, *o*-Phenyl), 6,05 (s, 10 H, Cp).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ (ppm) = 167,6 (s, NCN), 145,3 (*ipso*-Phenyl), 129,9 (s, *m*-Phenyl), 124,6 (s, *p*-Phenyl), 118,8 (s, *o*-Phenyl), 100,2 (s, Cp).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (282 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ (ppm) = -72,5 (d, $^1J_{\text{PF}} = 708$ Hz, Hexafluorophosphat).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ (ppm) = $-144,3$ (hept, $^1J_{\text{PF}} = 708$ Hz, *Hexafluorophosphat*).

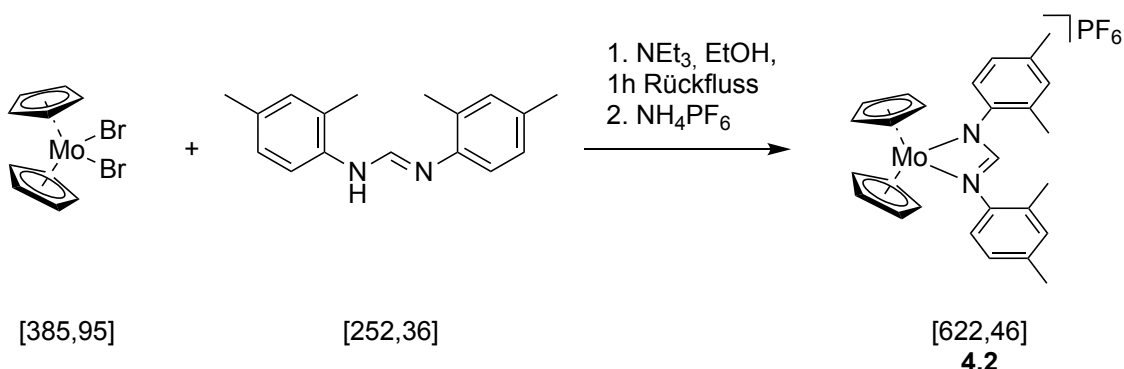
MS (ESI, CH_2Cl_2): m/z 423 $[\text{M}-\text{PF}_6]^{+}$ (charakteristisches Isotopenmuster für Mo).

EA (CHNS): $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{MoN}_2\text{PF}_6$

Berechnet: C 48,78; H 3,74; N 4,95; S 0

Gefunden: C 48,99; H 3,94; N 5,03; S 0

8.4.2 Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(N,N'-bis(2,4-dimethylphenyl)formamidinato) molybdän(IV) hexafluorophosphat (4.2)



200 mg Molybdocendibromid (0,518 mmol, 1 eq), 196 mg *N,N'*-Bis(2,4-dimethylphenyl)formamidin (0,777 mmol, 1,5 eq) und 0,5 ml Triethylamin werden in 20 ml Ethanol 1 h zum Rückfluss erhitzt. Dabei bildet sich aus der zunächst grünen Suspension eine orange Lösung. Nach Abkühlen wird ein Überschuss NH_4PF_6 (2,5 eq) zugegeben und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 20 ml Dichlormethan aufgenommen, die orange Lösung in einen Scheidetrichter überführt und mit 2×10 ml verdünnter Natronlauge und 10 ml Wasser extrahiert. Die organische Phase wird mit MgSO_4 getrocknet. Nach Filtration wird die Lösung eingeeengt und durch Zugabe von 40 ml Diethylether wird ein gelboranger Feststoff ausgefällt. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und der Feststoff im Hochvakuum getrocknet.

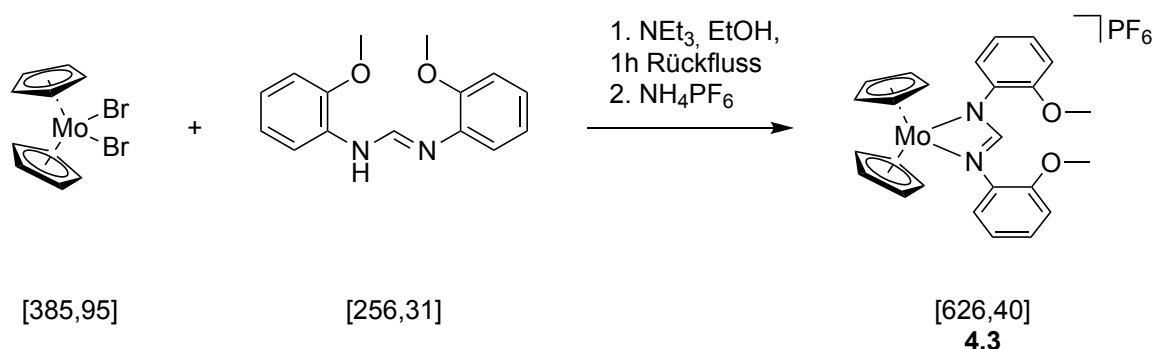
Ausbeute: 63% (203 mg, 0,326 mmol)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ (ppm) = 8,95 (s, 1 H, *N(CH)N*), 7,02 – 6,93 (m, 4 H, *Aryl*), 6,73 – 6,61 (m, 2 H, *Aryl*), 6,04 (s, 10 H, *Cp*), 2,33 (s, 6 H, *Methyl*), 2,26 (s, 6 H, *Methyl*).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ (ppm) = 173,3 (s, *NCN*), 143,4 (*ipso* – *Xylyl*), 134,7 (s, *Xylyl*), 133,2 (s, *Xylyl*), 129,7 (s, *Xylyl*), 128,6 (s, *Xylyl*), 124,7 (s, *Xylyl*), 100,5 (s, *Cp*), 20,6 (s, *Methyl*), 20,4 (s, *Methyl*).

MS (HR ESI, Methanol): m/z 479,1391 (berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{MoN}_2^+$: 479,1379).

8.4.3 Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(N,N'-bis(2-methoxyphenyl)formamidinato) molybdän(IV) hexafluorophosphat (4.3)



50 mg Molybdocendibromid (0,130 mmol, 1 eq), 50 mg *N,N'*-Bis(2-methoxyphenyl)formamidin (0,194 mmol, 1,5 eq) und 125 μ l Triethylamin werden in 12 ml Ethanol 18 h zum Rückfluss erhitzt. Dabei bildet sich aus der zunächst grünen Suspension eine orange Lösung. Nach Abkühlen wird ein Überschuss NH_4PF_6 (2,5 eq) zugegeben und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 10 ml Dichlormethan aufgenommen, die orange Lösung in einen Scheidetrichter überführt und mit 2×5 ml verdünnter Natronlauge und 5 ml Wasser extrahiert. Die organische Phase wird mit MgSO_4 getrocknet. Nach Filtration wird die Lösung eingeeengt und durch Zugabe von 20 ml Diethylether wird ein gelboranger Feststoff ausgefällt. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und der Feststoff im Hochvakuum getrocknet.

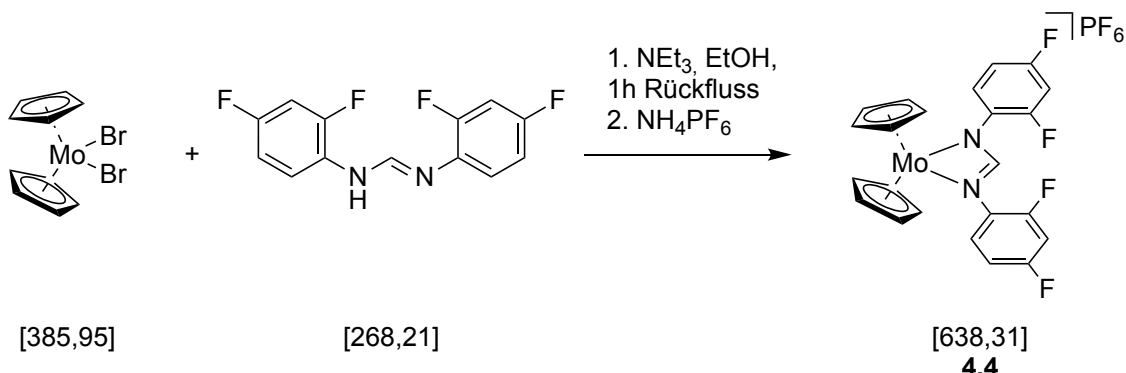
Ausbeute: 79% (64 mg, 0,102 mmol)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ (ppm) = 9,84 (s, 1 H, $N(\text{CH})N$), 7,13 – 6,98 (m, 4 H, *Aryl*), 6,95 – 6,83 (m, 2 H, *Aryl*), 6,63 – 6,53 (m, 2 H, *Aryl*), 6,01 (s, 10 H, *Cp*), 3,92 (s, 6 H, *Methyl*).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ (ppm) = 171,1 (s, NCN), 153,3 (*Aryl*), 134,5 (s, *Aryl*), 125,4 (s, *Aryl*), 125,0 (s, *Aryl*), 122,2 (s, *Aryl*), 112,7 (s, *Aryl*), 100,5 (s, *Cp*), 56,1 (s, *Methyl*).

MS (HR ESI, Methanol): m/z 483,0972 (berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{MoN}_2\text{O}_2^+$: 483,0965).

8.4.4 Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(N,N'-bis(2,4-difluorophenyl)formamidinato) molybdän(IV) hexafluorophosphat (4.4)



300 mg Molybdocendibromid (0,777 mmol, 1 eq), 313 mg N,N'-Bis(2,4-difluorophenyl)formamidin (1,17 mmol, 1,5 eq) und 1 ml Triethylamin werden in 20 ml Ethanol 1 h zum Rückfluss erhitzt. Dabei bildet sich aus der zunächst grünen Suspension eine orange Lösung. Nach Abkühlen wird ein Überschuss NH_4PF_6 (2,5 eq) zugegeben und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Der Feststoff wird mit verdünnter Natronlauge, Wasser und Diethylether gewaschen und mit Aceton extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels bleibt ein oranger Feststoff zurück.

Ausbeute: 54% (270 mg, 0,423 mmol)

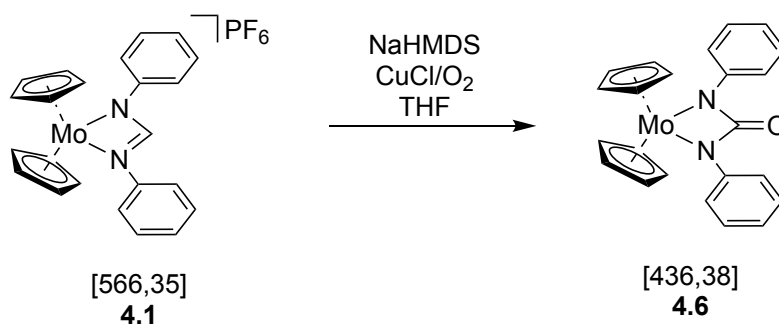
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ (ppm) = 9,40 (s, 1 H, $N(\text{CH})N$), 7,07 (ddd, 2 H, $^3J_{\text{HF}} = 13,0$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 8,7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2,8$ Hz, $\text{FC} - \text{CH} - \text{CF}_{\text{Aryl}}$), 6,94 (dddd, $^3J_{\text{HH}} = 8,9$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 7,8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2,8$ Hz, $^5J_{\text{HF}} = 1,1$ Hz, 2 H, $N - C - \text{CH} - \text{CH}_{\text{Aryl}}$), 6,83 (ddd, 2 H, $^3J_{\text{HF}} = 9,4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 9,2$ Hz, $^4J_{\text{HF}} = 5,9$ Hz, $N - C - \text{CH}_{\text{Aryl}}$), 6,13 (s, 10 H, Cp).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ (ppm) = 174 (NCN , aus HMBC), 161 (Aryl , aus HMBC), 157 (Aryl , aus HMBC), 130,0 (dd, $^3J_{\text{CF}} = 9,4$ Hz, $^4J_{\text{CF}} = 3,5$ Hz, Aryl), 126,2 (dd, $^3J_{\text{CF}} = 9,1$ Hz, $^4J_{\text{CF}} = 3,6$ Hz, Aryl), 112,7 (dd, $^2J_{\text{CF}} = 22,1$ Hz, $^4J_{\text{CF}} = 3,6$ Hz, Aryl), 105,4 (dd, $^2J_{\text{CF}} = 27,1$ Hz, $^2J_{\text{CF}} = 25,2$ Hz, Aryl), 101,0 (s, Cp).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (282 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ (ppm) = -72,5 (d, $^1J_{\text{PF}} = 708$ Hz, Hexafluorophosphat), -117,4 (d, $^5J_{\text{FF}} = 5,3$ Hz, CF_{Aryl}), -119,9 (d, $^5J_{\text{FF}} = 5,3$ Hz, CF_{Aryl}).

MS (MALDI, Aceton): m/z 495,1 $[M-PF_6]^+$.

8.4.5 Sauerstoffaddukt des Molybda-NHCs (4.6)



Das Produkt wurde beim Versuch, einen Kupferkomplex des Carbens zu erhalten, als Nebenprodukt isoliert und entstand wahrscheinlich durch Kontakt mit Luftsauerstoff. Hier seien die analytischen Daten aufgeführt, wobei das Signal des *N(CO)N*-Kohlenstoffatoms im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum nicht identifiziert werden konnte.

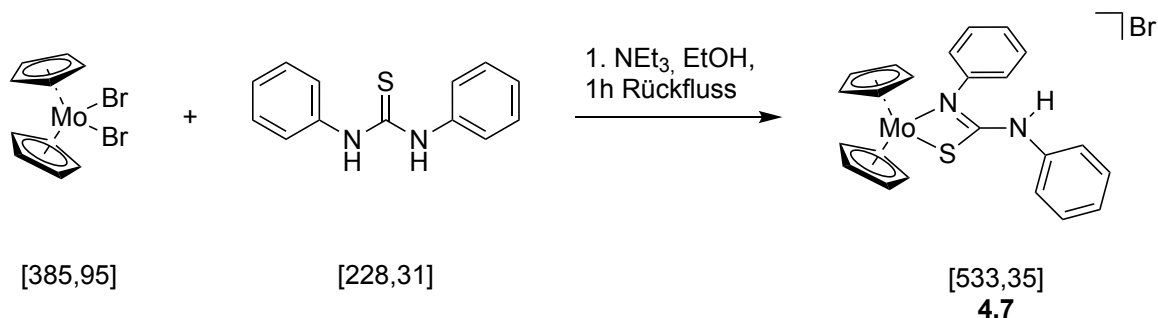
183 mg **4.1** (0,323 mmol, 1 eq) und 35 mg CuCl (0,355 mmol, 1,1 eq) werden in 10 ml Tetrahydrofuran bei –80 °C mit 485 µl einer NaHMDS-Lösung (2 M, 0,969 mmol, 3 eq) versetzt und über 18 h auf Raumtemperatur erwärmen gelassen. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt. Eine säulenchromatographische Aufreinigung über SiO₂ mit Ethylacetat/Hexan (8:2) liefert ca. 30 mg **4.6**.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7,49 – 7,42 (m, 4 H *Phenyl*), 7,23 – 7,13 (m, 4 H *Phenyl*), 6,84 – 6,75 (m, 2 H *Phenyl*), 5,42 (s, 10 H, *Cp*).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 149,4 (s, *Phenyl*), 128,4 (s, *Phenyl*), 121,3 (s, *Phenyl*), 119,3 (s, *Phenyl*), 97,2 (s, *Cp*).

MS (ESI, CHCl₃): m/z 439,18 [M+H]⁺.

8.4.6 Molybdocen-Diphenylthioharnstoff-Komplex (4.7)

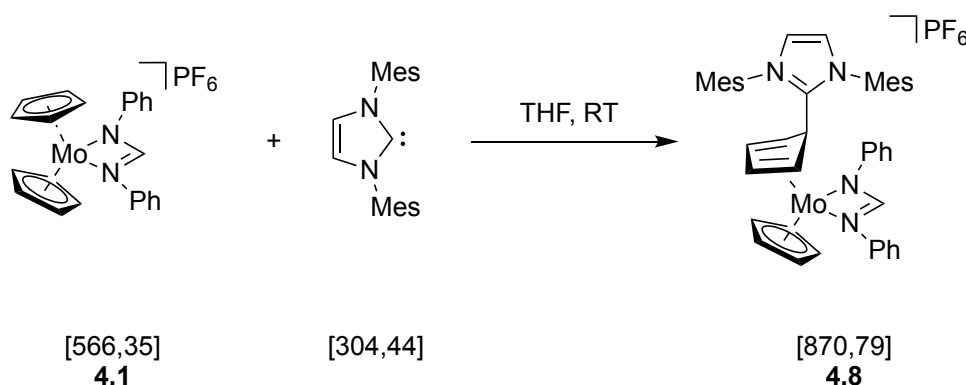


100 mg Molybdocendibromid (0,177 mmol, 1 eq), 48 mg *N,N'*-Diphenylthioharnstoff (0,212 mmol, 1,2 eq) und 0,5 ml Triethylamin werden in 15 ml Ethanol 1 h zum Rückfluss erhitzt. Dabei bildet sich aus der zunächst grünen Suspension eine braunorange Suspension. Nach Abkühlen wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Feststoff wird mit Dichlormethan/verdünnter Natronlauge extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels bleibt ein oranger Feststoff zurück. Geeignete Kristalle für eine Röntgenkristallstrukturanalyse werden durch langsames Verdampfen einer Aceton-Lösung erhalten.

Ausbeute: 100% (94 mg, 0,176 mmol)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ (ppm) = 7,67 – 7,58 (m, 2 H *Phenyl*), 7,21 – 7,03 (m, 4 H *Phenyl*), 6,99 – 6,90 (m, 2 H *Phenyl*), 6,88 – 6,80 (m, 1 H *Phenyl*), 6,77 – 6,69 (m, 1 H *Phenyl*), 5,53 (s, 10 H, *Cp*).

8.4.7 IMes-Addukt des Molybdocen-Amidinat-Komplexes (4.8)



In der Glovebox werden in einem Mikrowellengefäß 30 mg **4.1** (0,0529 mmol, 1 eq) und 17,7 mg 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden (0,0582 mmol, 1,1 eq) eingewogen. Es werden 2 ml Tetrahydrofuran zugegeben und die orange Lösung 0,5 h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

In den NMR-Spektren sind die olefinischen Signale des Cyclopentadien-Liganden bei Raumtemperatur aufgrund eines dynamischen Prozesses nicht zu sehen. Zur Auswertung des Tieftemperaturspektrums vgl. Schema 35. Die Intensität des Signals der Imidazolium-Protonen nahm in Aceton-*d*₆ stetig ab, weshalb hier von einem H/D-Austausch auszugehen ist.

Ausbeute: 97% (44,7 mg, 0,0513 mmol)

¹H-NMR (300 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm) = 9,24 (s, 1 H, *N*(CH)*N*), 7,49 (s, 2 H, *Imidazol*), 7,21 – 7,10 (m, 4 H, *m-Phenyl*), 6,98 (s, 4 H, *Mes*), 6,93 – 6,83 (m, 6 H, *o/p-Phenyl*), 4,82 (s, 5 H, *Cp*), 4,15 (t, ³*J*_{HH} = 1,9 Hz, 1 H, *Cyclopentadien*), 2,33 (s, 6 H, *p-Methyl*), 2,01 (s, 12 H, *o-Methyl*).

¹H-NMR (600 MHz, 233 K, (CD₃)₂CO): δ (ppm) = 9,41 (s, 1 H, *N*(CH)*N*), 7,77 (s, *Imidazol*), 7,25 – 7,19 (m, 2 H, *m-Phenyl*), 7,18 – 7,13 (m, 2 H, *m-Phenyl*), 7,05 (s, 2 H, *Mes*), 7,03 – 6,99 (m, 3 H, *o/p-Phenyl*), 6,95 (s, 2 H, *Mes*), 6,91 – 6,85 (m, 3 H, *o/p-Phenyl*), 5,26 (s, 1 H, *H3/H4*), 4,91 (s, 5 H, *Cp*), 4,12 (t, ³*J*_{HH} = 1,9 Hz, 1 H, *H1*), 3,51 (s, 1 H, *H4/H3*), 2,78 (s, 1 H, *H2/H5*), 2,33 (s, 6 H, *p-Methyl*), 2,02 (s, 6 H, *o-Methyl*), 1,98 (s, 6 H, *o-Methyl*), 1,83 (s, 1 H, *H5/H2*).

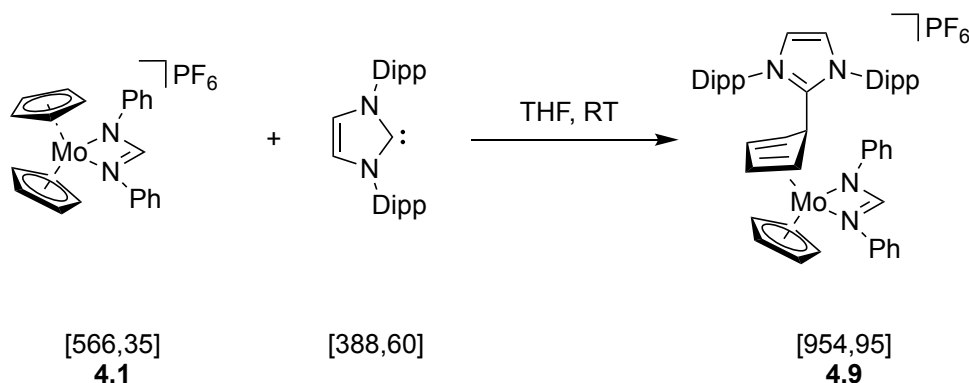
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, THF- d_8): δ (ppm) = 159,5 (s, $N(\text{CH})N$), 149,8 (s, $N - C - N_{\text{Imidazol}}$), 146,7 (s, *ipso* – Phenyl), 141,8 (s, *p* – Mes), 135,6 (s, *o* – Mes), 132,7 (s, *ipso* – Mes), 130,7 (s, *m* – Mes), 129,8 (s, *m* – Phenyl), 124,6 (s, $\text{CH}_{\text{Imidazol}}$), 122,8 (s, *p* – Phenyl), 118,6 (s, *o* – Phenyl), 92,7 (s, Cp), 45,8 (s, Cylopentadien), 21,5 (s, *p* – Methyl), 17,9 (s, *o* – Methyl).

EA (CHNS): $\text{C}_{44}\text{H}_{45}\text{MoN}_4\text{PF}_6$

Berechnet: C 60,69; H 5,21; N 6,43; S 0

Gefunden: C 60,30; H 5,48; N 6,10; S 0

8.4.8 IPr-Addukt des Molybdocen-Amidinat-Komplexes (4.9)



In der Glovebox werden in einem Mikrowellengefäß 50 mg **4.1** (0,0883 mmol, 1 eq) und 41 mg 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden (0,106 mmol, 1,2 eq) eingewogen. Es werden 5 ml Tetrahydrofuran zugegeben und die orange Lösung 0,5 h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Geeignete Kristalle für eine Röntgenkristallstrukturanalyse konnten durch langsames Verdampfen einer Tetrahydrofuran-Lösung erhalten werden.

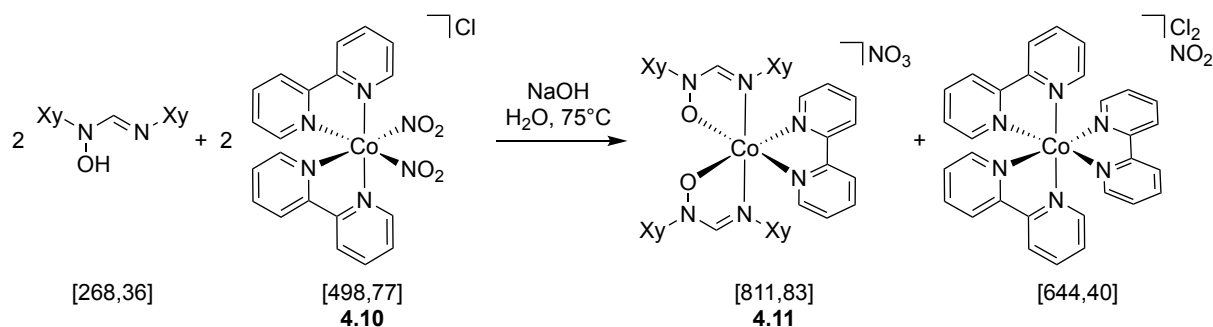
In den NMR-Spektren sind die olefinischen Signale des Cyclopentadien-Liganden bei Raumtemperatur aufgrund eines dynamischen Prozesses nicht zu sehen.

Ausbeute: 95% (80,1 mg, 0,0839 mmol)

¹H-NMR (300 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 9,30 (s, 1 H, *N(CH)N*), 7,72 (s, 2 H, *Imidazol*), 7,54 – 7,42 (m, 2 H, *p – Dipp*), 7,35 – 7,30 (m, 4 H, *m – Dipp*), 7,14 – 7,03 (m, 4 H, *m – Phenyl*), 6,91 – 6,76 (m, 6 H, *o/p – Phenyl*), 4,84 (s, 5 H, *Cp*), 4,30 (t, ³J_{HH} = 1,9 Hz, 1 H, *Cylopentadien*), 2,39 (hept, ³J_{HH} = 6,8 Hz, 4 H, *Isopropyl*), 1,22 (d, ³J_{HH} = 6,8 Hz, 12 H, *Methyl*), 1,13 (d, ³J_{HH} = 6,8 Hz, 12 H, *Methyl*).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm) = 159,7 (s, *N*(CH)*N*), 150,4 (s, *N* – C – *N*_{Imidazol}), 146,6 (s, *ipso* – *Phenyl*), 145,8 (s, *ipso* – *Dipp*), 133,1 (s, *p* – *Dipp*), 132,1 (s, *o* – *Dipp*), 129,9 (s, *m* – *Phenyl*), 125,9 (s, *CH*_{Imidazol}), 125,7 (s, *m* – *Dipp*), 123,0 (s, *p* – *Phenyl*), 118,6 (s, *o* – *Phenyl*), 93,0 (s, *Cp*), 46,3 (s, *Cyclopentadien*), 30,4 (s, *Isopropyl*), 25,8 (s, *Methyl*), 22,6 (s, *Methyl*).

8.4.9 Cobalt-Hydroxyamidinat-Komplex (4.11)



300 mg **4.10** (0,561 mmol, 1 eq) werden in 15 ml Wasser vorgelegt und mit 150,5 mg N,N' -Bis(2,6-dimethylphenyl)- N -hydroxyformamidin (0,561 mmol, 1 eq) und 22,4 mg NaOH (0,561 mmol, 1 eq) versetzt. Anschließend wird 1 h bei 75 °C gerührt. Der ausgefallene tiefviolette Feststoff wird abfiltriert (das Filtrat ist tiefgelb), mit Wasser und Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es wird ein tiefvioletter Feststoff erhalten, der in Aceton und Dichlormethan löslich ist. Geeignete Kristalle für eine Röntgenkristallstrukturanalyse wurden durch langsames Verdampfen einer Chloroform-Lösung erhalten. Das tiefgelbe Filtrat liefert nach Entfernen des Lösungsmittels Tris(2,2'-bipyridine)cobalt(III), das nicht weiter aufgereinigt wurde.

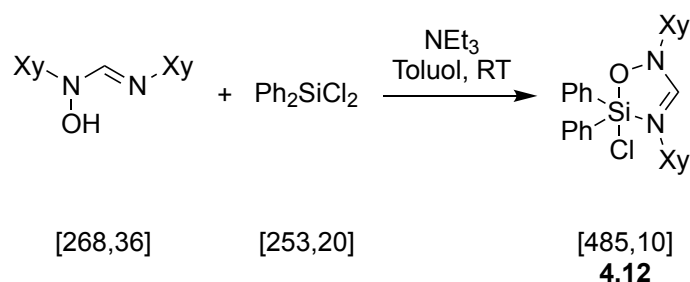
Ausbeute: 60% (136 mg, 0,168 mmol)

¹H-NMR (300 MHz, (CD₃)₂SO): δ (ppm) = 9,20 – 9,11 (m, 2 H, $N-CH_{bipy}$), 8,28 – 8,20 (m, 2 H $N-C-CH_{bipy}$), 8,20 – 8,08 (m, 2 H $N-C-CH-CH_{bipy}$), 7,88 – 7,77 (m, 2 H $N-CH-CH_{bipy}$), 7,39 (s, 2 H, $N(CH)N$), 7,35 – 7,25 (m, 4 H, $m-Phenyl$), 7,11 – 7,02 (m, 2 H, $p-Phenyl$), 6,82 – 6,70 (m, 4 H, $m-Phenyl$), 6,54 – 6,44 (m, 2 H, $p-Phenyl$), 2,72 (s, 6 H, *Methyl*), 2,46 (s, 6 H, *Methyl*), 2,00 (s, 6 H, *Methyl*), 0,69 (s, 6 H, *Methyl*).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, (CD₃)₂SO): δ (ppm) = 155,6 (s, *bipy*), 153,4 (s, $N(CH)N$), 151,0 (s, *bipy*), 142,0 (s, *Phenyl*), 140,6 (s, *bipy*), 137,7 (s, *Phenyl*), 137,2 (s, *Phenyl*), 137,0 (s, *Phenyl*), 136,1 (s, *Phenyl*), 134,8 (s, *Phenyl*), 129,0 (s, *Phenyl*), 128,5 (s, *Phenyl*), 128,5 (s, *Phenyl*), 128,1 (s, *Phenyl*), 127,6 (s, *Phenyl*), 126,6 (s, *bipy*), 125,3 (s, *Phenyl*), 122,3 (s, *bipy*), 18,8 (s, *Methyl*), 18,8 (s, *Methyl*), 17,4 (s, *Methyl*), 15,4 (s, *Methyl*).

MS (MALDI, Aceton): m/z 593,3 [M-bipy]⁺, 482,2 [M-Hydroxyamidinat]⁺.

8.4.10 Silicium-Hydroxyamidinat-Komplex (4.12)

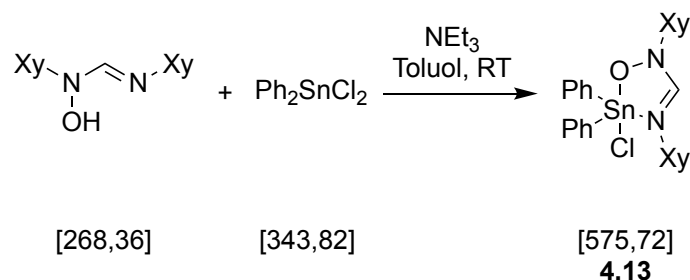


78 µl Diphenyldichlorsilan (0,35 mmol, 1 eq) und 94 µl Triethylamin (0,70 mmol, 2 eq) werden in 5 ml Toluol gelöst. In einem zweiten Schlenkkolben werden 100 mg *N*-Hydroxy-*N,N'*-bis(2,6-dimethylphenyl)formamidin in 10 ml Toluol gelöst und auf 0 °C gekühlt. Diese Lösung wird anschließend zu der Diphenyldichlorsilan-Lösung getropft und es wird 1,5 h bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltene Suspension wird über Celite filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es wird ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 226 mg Rohprodukt

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8,03 – 7,92 (m, 4 H, *Phenyl*), 7,67 (s, 1 H, *N(CH)N*), 7,62 – 7,04 (m, 12 H, *Phenyl/Xylyl*), 2,31 (s, 6 H, *Methyl*), 2,25 (s, 6 H, *Methyl*).

8.4.11 Zinn-Hydroxyamidinat-Komplex (Chlorid) (4.13)



120 µl Diphenyldichlorstannan (0,35 mmol, 1 eq) und 94 µl Triethylamin (0,70 mmol, 2 eq) werden in 5 ml Toluol gelöst. In einem zweiten Schlenkkolben werden 100 mg *N*-Hydroxy-*N,N'*-bis(2,6-dimethylphenyl)formamidin in 10 ml Toluol gelöst und auf 0 °C gekühlt. Diese Lösung wird anschließend zu der Diphenyldichlorstannan-Lösung getropft und es wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltene Suspension wird über Celite filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es wird ein farbloser Feststoff erhalten, der mit insgesamt 30 ml Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 84% (170 mg, 0,295 mmol)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8,34 – 7,98 (m, 4 H, *Phenyl*), 7,57 (s, 1 H, *N(CH)N*), 7,50 – 7,03 (m, 12 H, *Phenyl/Xylyl*), 2,34 (s, 6 H, *Methyl*), 2,13 (s, 6 H, *Methyl*).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 148,3 (s, *N(CH)N*), 143,1 (s, *Aryl*), 141,1 (s, *Aryl*), 138,4 (s, *Aryl*), 136,4 (s, *Aryl*), 135,6 (s, *Aryl*), 130,5 (s, *Aryl*), 130,0 (s, *Aryl*), 128,9 (s, *Aryl*), 128,6 (s, *Aryl*), 128,3 (s, *Aryl*), 127,1 (s, *Aryl*), 19,4 (s, *Methyl*), 17,7 (s, *Methyl*).

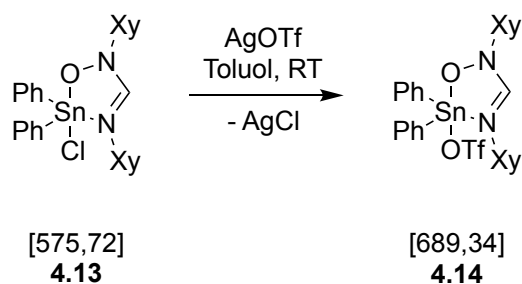
MS (MALDI, CH₂Cl₂): m/z 577,0 [M]⁺.

EA (CHNS): C₂₉H₂₉ClN₂OSn

Berechnet: C 60,50; H 5,08; N 4,87; S 0

Gefunden: C 60,43; H 4,92; N 4,79; S 0

8.4.12 Zinn-Hydroxyamidinat-Komplex (Triflat) (4.14)



170 mg **4.13** (0,290 mmol, 1 eq) und 75 mg AgOTf (0,29 mmol, 1 eq) werden in 10 ml Toluol 1,5 h gerührt. Anschließend wird über Celite filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der farblose Feststoff wird mit Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 64% (128 mg, 0,187 mmol)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8,20 – 7,80 (m, 4 H, *Phenyl*), 7,69 (s, 1 H, *N(CH)N*), 7,60 – 7,07 (m, 12 H, *Phenyl/Xylyl*), 2,37 (s, 6 H, *Methyl*), 2,19 (s, 6 H, *Methyl*).

¹⁹F{¹H}-NMR (282 MHz, (CD₃)₂CO): δ (ppm) = –77,55 (s, *Triflat*).

MS (MALDI, CH₂Cl₂): m/z 689,2 [M]⁺.

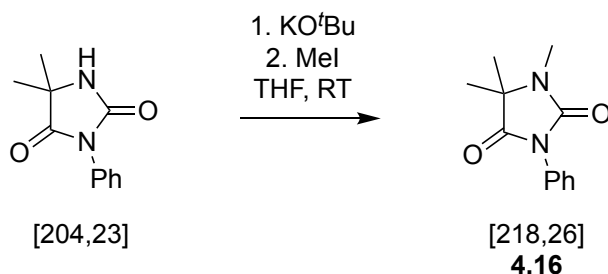
EA (CHNS): C₃₀H₂₉F₃N₂O₄SSn

Berechnet: C 52,27; H 4,24; N 4,06; S 4,65

Gefunden: C 50,97; H 4,33; N 3,99; S 4,91

8.4.13 1,5,5-Trimethyl-3-phenylhydantoin (4.16)

Diese Verbindung wurde bereits mit einer anderen Methode synthetisiert, es fehlen aber analytische Daten. [286]



75 mg 5,5-Dimethyl-3-phenylhydantoin (0,367 mmol, 1 eq) und 43 mg Kalium-*tert*-butanolat (0,386 mmol, 1,05 eq) werden in 10 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 28 μ l Methyljodid (0,440 mmol, 1,2 eq) versetzt. Es werden 0,5 h gerührt und anschließend 30 ml Wasser zugegeben. Es wird mit Ethylacetat extrahiert, die organischen Phasen mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es bleibt zunächst ein farbloses Öl zurück, welches rasch kristallisiert.

Ausbeute: 99% (80 mg, 0,366 mmol)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7,50 – 7,31 (m, 5 H, *Phenyl*), 2,98 (s, 3 H, 1-*Methyl*), 1,50 (s, 6 H, 5-*Methyl*).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 175,7 (s, 4-CO), 154,3 (s, 2-CO), 132,0 (s, *ipso* – *Phenyl*), 129,0 (s, *Phenyl*), 128,0 (s, *Phenyl*), 126,1 (s, *Phenyl*), 61,1 (s, 5-CMe₂), 24,7 (s, 1-*Methyl*), 22,4 (s, 5-*Methyl*).

MS (HR ESI, Methanol): m/z 219,1131 (berechnet für C₁₂H₁₅N₂O₂⁺: 219,1128).

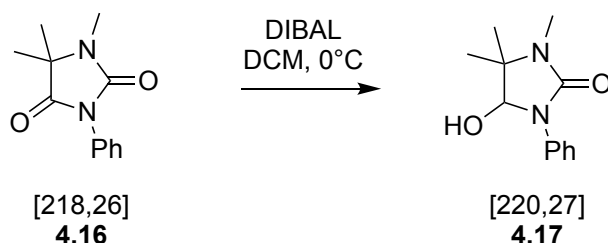
EA (CHNS): C₁₂H₁₄N₂O₂

Berechnet: C 66,04; H 6,47; N 12,84; S 0

Gefunden: C 66,07; H 6,48; N 12,71; S 0

8.4.14 5-Hydroxy-3,4,4-trimethyl-1-phenylimidazolidin-2-on (4.17)

Diese Verbindung wird in einer Veröffentlichung erwähnt, jedoch ohne eindeutige Synthesever-schrift oder analytische Daten.^[365]



1,04 g **4.16** (4,77 mmol, 1 eq) werden in 40 ml Dichlormethan gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 5,17 ml einer Diisobutylaluminiumhydrid-Lösung (1,2 M, 6,21 mmol, 1,3 eq) zugetropft und es wird langsam auf Raumtemperatur erwärmen gelassen. Nach 18 h werden zunächst 20 ml Wasser zugegeben. Anschließend wird mit verdünnter Natronlauge/Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, sodass ein farbloser Feststoff erhalten wird. Eine weitere Aufreinigung kann durch Säulenchromatographie über SiO₂ mit Dichlormethan/Ethylacetat (1:1) erreicht werden ($R_f = 0,5$).

Ausbeute: 87% (913 mg, 4,14 mmol)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7,77 – 7,66 (m, 2 H, *o* – Phenyl), 7,39 – 7,23 (m, 2 H, *m* – Phenyl), 7,10 – 6,98 (m, 1 H, *p* – Phenyl), 4,99 (d, $^3J_{\text{HH}} = 11,1$ Hz 1 H, *CHOH*), 4,51 (d, $^3J_{\text{HH}} = 11,1$ Hz 1 H, *OH*) 2,39 (s, 3 H, *N* – Methyl), 1,24 (s, 3 H, *C* – Methyl), 1,12 (s, 3 H, *C* – Methyl).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 156,0 (s, *CO*), 139,5 (s, *ipso* – Phenyl), 128,8 (s, *m* – Phenyl), 123,1 (s, *p* – Phenyl), 119,1 (s, *o* – Phenyl), 87,2 (s, *CHOH*), 59,6 (s, *CMe*₂), 24,2 (s, *N* – Methyl), 23,6 (s, *C* – Methyl), 19,2 (s, *C* – Methyl).

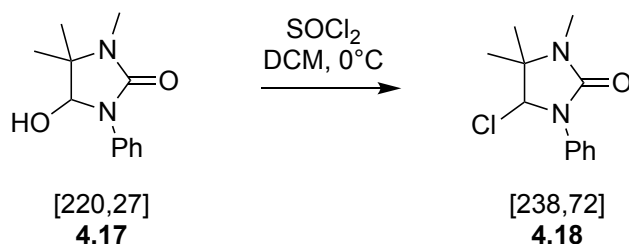
MS (HR ESI, Methanol): m/z 221,1288 (berechnet für C₁₂H₁₇N₂O₂⁺: 221,1285).

EA (CHNS): C₁₂H₁₆N₂O₂

Berechnet: C 65,43; H 7,32; N 12,72; S 0

Gefunden: C 65,19; H 7,35; N 12,87; S 0

8.4.15 5-Chlor-3,4,4-trimethyl-1-phenylimidazolidin-2-on (4.18)



200 mg **4.17** (0,908 mmol, 1 eq) werden in 10 ml Dichlormethan gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 198 µl Thionylchlorid (2,72 mmol, 3 eq) zugetropft. Nach einer halben Stunde wird die Kühlung entfernt und nach weiteren 2 Stunden ist keine Gasentwicklung mehr zu beobachten. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt, sodass ein farbloses Öl erhalten wird.

Alternativ kann auch Oxalylchlorid statt Thionylchlorid verwendet werden.

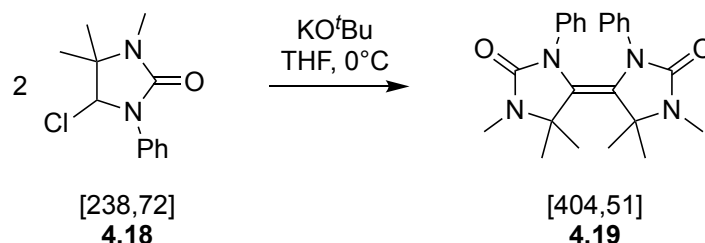
Ausbeute: 98% (213 mg, 0,892 mmol)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7,64 – 7,57 (m, 2 H, *o* – Phenyl), 7,43 – 7,33 (m, 2 H, *m* – Phenyl), 7,22 – 7,13 (m, 1 H, *p* – Phenyl), 5,94 (s, 1 H, CHCl), 2,85 (s, 3 H, *N* – Methyl), 1,42 (brs, 6 H, *C* – Methyl).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 155,2 (s, *CO*), 137,7 (s, *ipso* – Phenyl), 129,1 (s, *m* – Phenyl), 125,1 (s, *p* – Phenyl), 121,5 (s, *o* – Phenyl), 84,5 (s, CHCl), 60,2 (s, CMe_2), 24,9 (s, *N* – Methyl), 23,1 (brs, *C* – Methyl).

MS (HR ESI, CH_3CN): m/z 203,1178 (berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}^+$: 203,1179).

8.4.16 1,1',5,5,5',5'-Hexamethyl-3,3'-diphenyl-1,1',5,5'-tetrahydro[4,4'-biimidazolyliden]-2,2'(3*H*,3'*H*)-dion (4.19)



221 mg **4.18** (0,908 mmol, 1 eq) werden in 10 ml Tetrahydrofuran gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 122 mg Kalium-*tert*-butanolat (1,09 mmol, 1,2 eq) zugegeben und 18 Stunden gerührt. Nachdem das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde, wird der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und über Celite filtriert. Eine weitere Aufreinigung kann durch Säulenchromatographie über SiO₂ mit Ethylacetat/Hexan (3:2) erfolgen (*R_f* = 0,3).

Geeignete Kristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse werden durch langsame Diffusion von Hexan in eine Dichlormethan-Lösung des Produkts erhalten.

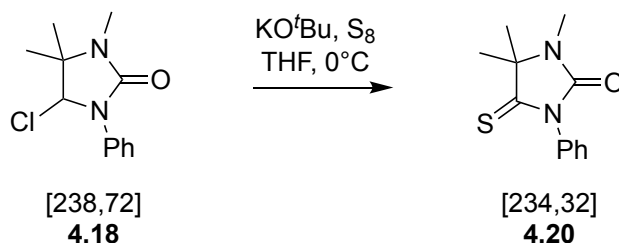
Ausbeute: 36% (134 mg, 0,331 mmol)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7,05 – 6,92 (m, 6 H, *m/p* – Phenyl), 6,69 – 6,60 (m, 4 H, *o* – Phenyl), 2,80 (s, 6 H, *N* – Methyl), 1,80 (s, 6 H, *C* – Methyl), 1,49 (s, 6 H, *C* – Methyl).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 156,5 (s, CO), 136,5 (s, *ipso* – Phenyl), 127,5 (s, *m* – Phenyl), 124,9 (s, *p* – Phenyl), 124,3 (s, C = C), 122,1 (s, *o* – Phenyl), 62,2 (s, CMe₂), 25,5 (s, *C* – Methyl), 24,6 (s, *N* – Methyl), 23,3 (s, *C* – Methyl).

MS (HR ESI, Methanol): *m/z* 405,2292 (berechnet für C₂₄H₂₉N₄O₂⁺: 405,2285).

8.4.17 3,4,4-Trimethyl-1-phenyl-5-thioxoimidazolidin-2-on (4.20)



220 mg **4.18** (0,908 mmol, 1 eq) werden in 10 ml Tetrahydrofuran gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 122 mg Kalium-*tert*-butanolat (1,09 mmol, 1,2 eq) und 87 mg Schwefel (2,72 mmol, 3 eq) zugegeben. Nach fünf Stunden wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen und über Celite filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels erfolgt eine Aufreinigung durch Säulenchromatographie über SiO₂ mit Ethylacetat/Hexan (1:1, *R_f* = 0,5). Geeignete Kristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse werden durch Sublimation im Hochvakuum bei 75 °C erhalten.

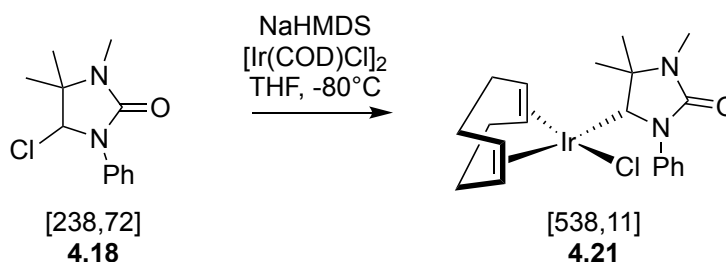
Ausbeute: 45% (95 mg, 0,405 mmol)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7,55 – 7,32 (m, 5 H, *Phenyl*), 3,05 (s, 3 H, *N – Methyl*), 1,60 (s, 6 H, *C – Methyl*).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 209,3 (s, *CS*), 154,5 (s, *CO*), 134,4 (s, *ipso – Phenyl*), 129,3 (s, *m – Phenyl*), 129,2 (s, *p – Phenyl*), 127,7 (s, *o – Phenyl*), 70,2 (s, *CMe₂*), 26,5 (s, *C – Methyl*), 26,4 (s, *N – Methyl*).

MS (ESI, Methanol): *m/z* 235,09 [M+H]⁺.

8.4.18 Chlorido(1,5-cyclooctadien)(1,5,5-trimethyl-2-oxo-3-phenyl-1*H*-imidazol-4-yliden)iridium(I) (4.21)



213 mg **4.18** (0,892 mmol, 1 eq) und 305 mg $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (0,454 mmol, 0,5 eq) werden in 10 ml Tetrahydrofuran gelöst und auf -80°C gekühlt. Anschließend wird 1 ml einer NaHMDS-Lösung (1 M, 1 mmol, 1,1 eq) zugetropft, worauf eine Braunfärbung beobachtet wird. Es wird langsam auf Raumtemperatur erwärmen gelassen und 12 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie über SiO_2 mit Ethylacetat/Hexan (1:3) aufgereinigt ($R_f = 0,3$).

Geeignete Kristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse werden durch langsame Diffusion von Hexan in eine Dichlormethan-Lösung des Komplexes erhalten.

Ausbeute: 36% (173 mg, 0,321 mmol)

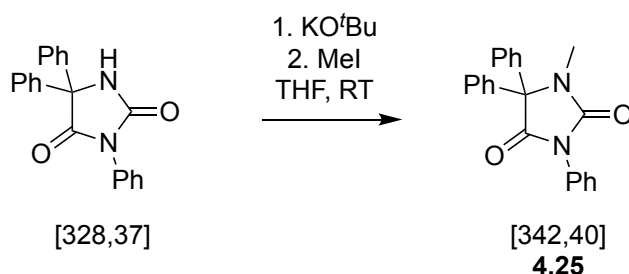
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8,04 – 7,96 (m, 2 H, *o* – Phenyl), 7,52 – 7,44 (m, 3 H, *m/p* – Phenyl), 5,02 – 4,90 (m, 1 H, COD_{olef}), 4,85 – 4,74 (m, 1 H, COD_{olef}), 3,07 – 2,97 (m, 1 H, COD_{olef}), 2,95 (s, 3 H, *N* – Methyl), 2,66 – 2,58 (m, 1 H, COD_{olef}), 2,43 – 1,97 (m, 4 H, $\text{COD}_{\text{aliph}}$), 1,70 – 1,17 (m, 4 H, $\text{COD}_{\text{aliph}}$), 1,75 (s, 3 H, *C* – Methyl), 1,73 (s, 3 H, *C* – Methyl).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 254,8 (s, C_{Carben}), 153,9 (s, CO), 138,8 (s, *ipso* – Phenyl), 128,7 (s, *p* – Phenyl), 128,4 (s, *m* – Phenyl), 127,3 (s, *o* – Phenyl), 94,2 (s, COD_{olef}), 93,0 (s, COD_{olef}), 76,7 (s, CMe_2), 58,4 (s, COD_{olef}), 53,2 (s, COD_{olef}), 34,5 (s, $\text{COD}_{\text{aliph}}$), 31,3 (s, $\text{COD}_{\text{aliph}}$), 30,6 (s, $\text{COD}_{\text{aliph}}$), 26,3 (s, $\text{COD}_{\text{aliph}}$), 26,2 (s, *N* – Methyl), 22,5 (s, *C* – Methyl), 25,0 (s, *C* – Methyl).

MS (HR ESI, Methanol): m/z 503,1670 (berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{IrN}_2\text{O}^+$: 503,1674).

8.4.19 1-Methyl-3,5,5-triphenylhydantoin (4.25)

Diese Verbindung wurde bereits mit einer anderen Methode synthetisiert, es fehlen aber analytische Daten. [287]



2,10 g 3,5,5-Triphenylhydantoin (6,40 mmol, 1 eq) und 753 mg Kalium-*tert*-butanolat (6,71 mmol, 1,05 eq) werden in 40 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 478 µl Methyljodid (7,68 mmol, 1,2 eq) versetzt. Es werden 0,5 h gerührt und anschließend 30 ml Wasser zugegeben. Es wird mit Ethylacetat extrahiert, die organischen Phasen mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Eine Aufreinigung kann durch Säulenchromatographie über SiO₂ mit Ethylacetat/Hexan (1:4) erfolgen.

Ausbeute: 85% (1,86 g, 5,43 mmol)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7,30 – 7,52 (m, 15 H, *Phenyl*), 2,89 (s, 3 H, *N – Methyl*).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 172,7 (s, 4-CO), 155,2 (s, 2-CO), 136,6 (s, *Phenyl*), 132,0 (s, *Phenyl*), 129,2 (s, *Phenyl*), 129,1 (s, *Phenyl*), 129,0 (s, *Phenyl*), 128,4 (s, *Phenyl*), 128,3 (s, *Phenyl*), 126,3 (s, *Phenyl*), 74,4 (s, CMe₂), 27,1 (s, *N – Methyl*).

MS (HR ESI, Methanol): m/z 365,1263 (berechnet für C₂₂H₁₈N₂NaO₂⁺: 365,1260).

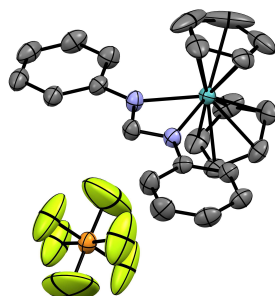
EA (CHNS): C₂₂H₁₈N₂O₂

Berechnet: C 77,17; H 5,30; N 8,18; S 0

Gefunden: C 77,08; H 5,49; N 8,11; S 0

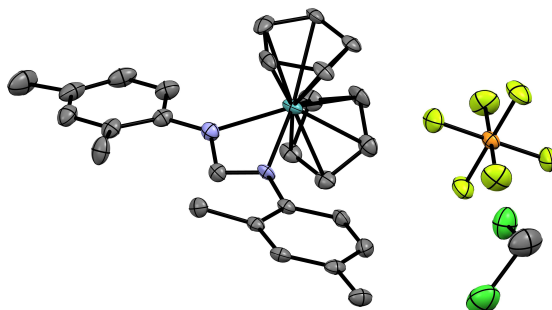
8.5 Kristallstrukturdaten

8.5.1 Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(N,N'-diphenylformamidinato) molybdän(IV) hexafluorophosphat (4.1)



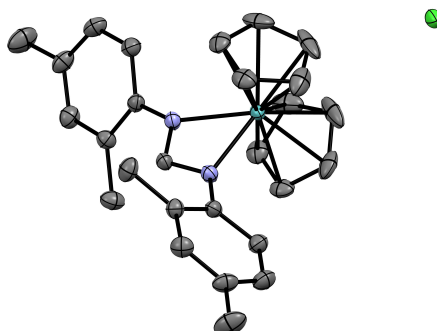
Summenformel	$C_{23}H_{21}F_6MoN_2P$
Molekulargewicht [g/mol]	566,33
Kristallform, -farbe	Nadel, orange
Temperatur [K]	199,99(10)
Röntgenquelle	Cu-K $_{\alpha}$
Kristalldimension [mm]	$0,5 \times 0,4 \times 0,2$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterparameter	$a = 9,829\,45(11)\text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 12,537\,50(13)\text{ \AA}$ $\beta = 103,9176(11)^\circ$ $c = 18,296\,24(20)\text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle [$\text{\AA}^3$]	2188,58(4)
Z	4
Berechnete Dichte [g/ml]	1,719
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	6,195
F (000)	1136,0
Messbereich 2θ [°]	8,634 - 152,662
Indexgrenzen	$-11 \leq h \leq 12$ $-10 \leq k \leq 15$ $-21 \leq l \leq 23$
Gemessene Reflexe	14905
Unabhängige Reflexe	4339
R(int)	0,0274
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0,0421$ $wR_2 = 0,1136$
R-Wert (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0439$ $wR_2 = 0,1151$
Vollständigkeit	0,994
Unabh. Refl/Einschränk./Parameter	4339/0/299
Goodness-of-fit-on F^2	1,052
Größte Diff. Peak, hole [$\text{e\AA}^{-3}$]	1,54/-0,86

8.5.2 Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(N,N'-bis(2,4-dimethylphenyl)formamidinato) molybdän(IV) hexafluorophosphat (4.2)



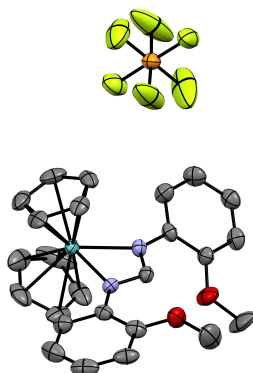
Summenformel	$C_{28}H_{31}Cl_2F_6MoN_2P$	
Molekulargewicht [g/mol]	707,372	
Kristallform, -farbe	Block, orange	
Temperatur [K]	140	
Röntgenquelle	Mo-K $_{\alpha}$	
Kristalldimension [mm]	$0.3 \times 0.3 \times 0.5$	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Gitterparameter	$a = 10,0986(14) \text{ \AA}$ $b = 10,2220(13) \text{ \AA}$ $c = 15,034(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 81,054(7)^{\circ}$ $\beta = 71,979(7)^{\circ}$ $\gamma = 76,038(7)^{\circ}$
Volumen der Elementarzelle [$\text{\AA}^3$]	1426,7(3)	
Z	2	
Berechnete Dichte [g/ml]	1,647	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0,765	
F (000)	713,9	
Messbereich 2θ [$^{\circ}$]	4,12 - 55,76	
Indexgrenzen	$-12 \leq h \leq 13$ $-13 \leq k \leq 13$ $-19 \leq l \leq 19$	
Gemessene Reflexe	28502	
Unabhängige Reflexe	6777	
R(int)	0,0447	
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0,0485$ $wR_2 = 0,1312$	
R-Wert (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0521$ $wR_2 = 0,1377$	
Vollständigkeit	0,995	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	6777/130/416	
Goodness-of-fit-on F^2	1,047	
Größte Diff. Peak, hole [$\text{e\AA}^{-3}$]	2,24/-1,48	

8.5.3 Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(N,N'-bis(2,4-dimethylphenyl)formamidinato) molybdän(IV)chlorid (4.2Cl)



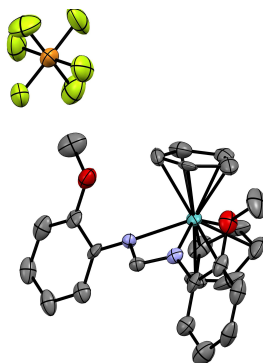
Summenformel	C ₂₇ H ₂₉ ClMoN ₂
Molekulargewicht [g/mol]	512,91
Kristallform, -farbe	Nadel, orange
Temperatur [K]	150,00(10)
Röntgenquelle	Cu-K α
Kristalldimension [mm]	0.4 × 0.2 × 0.1
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbcn</i>
Gitterparameter	$a = 10,8664(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 11,1278(2) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 19,3665(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle [$\text{\AA}^3$]	2341,78(7)
Z	4
Berechnete Dichte [g/ml]	1,455
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	5,745
F (000)	1056,0
Messbereich 2θ [°]	9,132 - 157,174
Indexgrenzen	$-12 \leq h \leq 13$ $-14 \leq k \leq 12$ $-14 \leq l \leq 23$
Gemessene Reflexe	9586
Unabhängige Reflexe	2291
R(int)	0,0197
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0,0259$ $wR_2 = 0,0766$
R-Wert (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0295$ $wR_2 = 0,0791$
Vollständigkeit	0,997
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	2291/0/144
Goodness-of-fit-on F^2	1,092
Größte Diff. Peak, hole [$\text{e\AA}^{-3}$]	0,30/-0,68

**8.5.4 Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(N,N'-bis(2-methoxyphenyl)formamidinato) molybdän(IV)
hexafluorophosphat (4.3)**



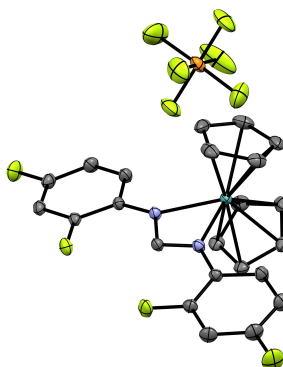
Summenformel	C ₂₅ H ₂₅ F ₆ MoN ₂ O ₂ P	
Molekulargewicht [g/mol]	626,38	
Kristallform, -farbe	Nadel, orange	
Temperatur [K]	149,95(11)	
Röntgenquelle	Cu-K α	
Kristalldimension [mm]	0,3 × 0,1 × 0,1	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 ₁	
Gitterparameter	<i>a</i> = 26,6262(5) Å	$\alpha = 90^\circ$
	<i>b</i> = 7,291 90(10) Å	$\beta = 90^\circ$
	<i>c</i> = 12,9572(2) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2515,71(7)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/ml]	1,654	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	5,515	
F (000)	1264,0	
Messbereich 2 θ [°]	6,64 - 158,206	
Indexgrenzen	$-33 \leq h \leq 31$	
	$-9 \leq k \leq 6$	
	$-16 \leq l \leq 15$	
Gemessene Reflexe	30815	
Unabhängige Reflexe	5066	
R(int)	0,0858	
Endgültiger R-Wert (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	<i>R</i> ₁ = 0,0386	
	<i>wR</i> ₂ = 0,0965	
R-Wert (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0,0478	
	<i>wR</i> ₂ = 0,1016	
Vollständigkeit	1,00	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	5066/1/336	
Goodness-of-fit-on F ²	1,045	
Größte Diff. Peak, hole [eÅ ⁻³]	0,60/-0,68	

8.5.5 Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(N,N'-bis(2-methoxyphenyl)formamidinato) molybdän(IV) hexafluorophosphat (Konfigurationsbeweis) (4.3)



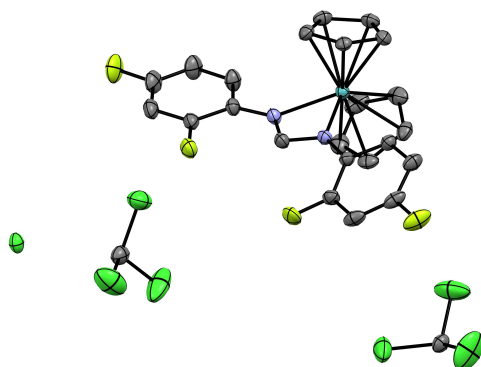
Summenformel	C ₂₅ H ₂₅ F ₆ MoN ₂ O ₂ P	
Molekulargewicht [g/mol]	626,38	
Kristallform, -farbe	Block, orange	
Temperatur [K]	140	
Röntgenquelle	Mo-K α	
Kristalldimension [mm]	0.4 × 0.4 × 0.2	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
Gitterparameter	<i>a</i> = 11,0214(7) Å	$\alpha = 90^\circ$
	<i>b</i> = 17,4368(9) Å	$\beta = 108,219(7)^\circ$
	<i>c</i> = 13,8976(9) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2536,9(3)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/ml]	1,640	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0,651	
F (000)	1264,0	
Messbereich 2 θ [°]	3,87 - 50,5	
Indexgrenzen	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13	
	-20 ≤ <i>k</i> ≤ 20	
	-16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	
Gemessene Reflexe	22748	
Unabhängige Reflexe	22748	
R(int)	?	
Endgültiger R-Wert (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	<i>R</i> ₁ = 0,1115	
	<i>wR</i> ₂ = 0,2896	
R-Wert (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0,1368	
	<i>wR</i> ₂ = 0,3275	
Vollständigkeit	0,957	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	22748/216/337	
Goodness-of-fit-on F ²	1,157	
Größte Diff. Peak, hole [eÅ ⁻³]	1,93/-1,62	

8.5.6 Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(N,N'-bis(2,4-difluorophenyl)formamidinato) molybdän(IV) hexafluorophosphat (4.4)



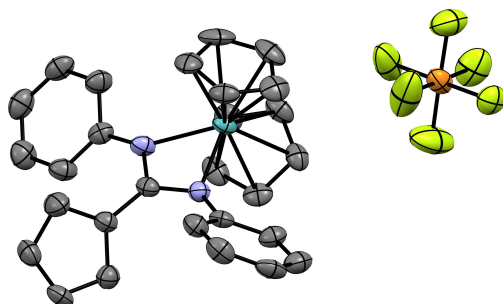
Summenformel	$C_{23}H_{17}F_{10}MoN_2P$
Molekulargewicht [g/mol]	638,29
Kristallform, -farbe	Block, orange
Temperatur [K]	140
Röntgenquelle	Mo-K $_{\alpha}$
Kristalldimension [mm]	$0.5 \times 0.5 \times 0.3$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterparameter	$a = 9,4249(9) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 16,7430(16) \text{ \AA}$ $\beta = 108,546(4)^\circ$ $c = 14,6433(14) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle [$\text{\AA}^3$]	2190,7(4)
Z	4
Berechnete Dichte [g/ml]	1,935
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0,774
F (000)	1264,0
Messbereich 2θ [°]	3,812 - 90,22
Indexgrenzen	$-17 \leq h \leq 18$ $-31 \leq k \leq 33$ $-29 \leq l \leq 28$
Gemessene Reflexe	56215
Unabhängige Reflexe	18022
R(int)	0,0229
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0,0353$ $wR_2 = 0,0906$
R-Wert (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0434$ $wR_2 = 0,0954$
Vollständigkeit	0,998
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	18022/0/334
Goodness-of-fit-on F^2	1,037
Größte Diff. Peak, hole [$\text{e\AA}^{-3}$]	1,56/-1,18

8.5.7 Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(N,N'-bis(2,4-difluorophenyl)formamidinato) molybdän(IV)chlorid (4.4Cl)



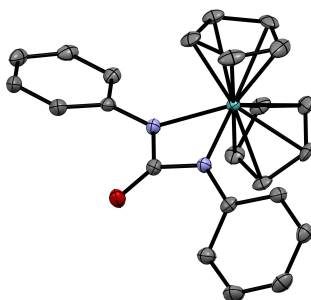
Summenformel	$C_{25}H_{19}Cl_7F_4MoN_2$	
Molekulargewicht [g/mol]	767,51	
Kristallform, -farbe	Block, orange	
Temperatur [K]	140	
Röntgenquelle	Mo- K_{α}	
Kristalldimension [mm]	$0.4 \times 0.4 \times 0.3$	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Gitterparameter	$a = 9,7636(11) \text{ \AA}$	$\alpha = 108,278(5)^{\circ}$
	$b = 10,2250(10) \text{ \AA}$	$\beta = 101,464(6)^{\circ}$
	$c = 15,6791(16) \text{ \AA}$	$\gamma = 93,223(6)^{\circ}$
Volumen der Elementarzelle [$\text{\AA}^3$]	1444,8(3)	
Z	2	
Berechnete Dichte [g/ml]	1,764	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	1,148	
F (000)	760,0	
Messbereich 2θ [$^{\circ}$]	$2,81 - 69$	
Indexgrenzen	$-13 \leq h \leq 15$	
	$-16 \leq k \leq 16$	
	$-24 \leq l \leq 24$	
Gemessene Reflexe	38452	
Unabhängige Reflexe	12108	
R(int)	0,0432	
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0,0467$	
	$wR_2 = 0,1197$	
R-Wert (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0584$	
	$wR_2 = 0,1336$	
Vollständigkeit	0,997	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	12108/0/352	
Goodness-of-fit-on F^2	1,032	
Größte Diff. Peak, hole [$\text{e\AA}^{-3}$]	1,79/-1,42	

8.5.8 Cyclopentadienyladdukt des Molybda-NHCs (4.5)



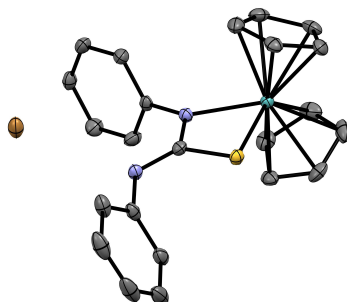
Summenformel	$C_{28}H_{25}F_6MoN_2P$
Molekulargewicht [g/mol]	630,41
Kristallform, -farbe	Block, orange
Temperatur [K]	140
Röntgenquelle	Mo- K_{α}
Kristalldimension [mm]	$0.4 \times 0.3 \times 0.2$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterparameter	$a = 10,6588(8) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 15,4335(12) \text{ \AA}$ $\beta = 90,160(3)^\circ$ $c = 15,4012(12) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle [$\text{\AA}^3$]	2526,9(3)
Z	4
Berechnete Dichte [g/ml]	1,657
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0,648
F (000)	1272,0
Messbereich 2θ [°]	3,74 - 44,902
Indexgrenzen	$-11 \leq h \leq 11$ $-16 \leq k \leq 16$ $-14 \leq l \leq 16$
Gemessene Reflexe	14588
Unabhängige Reflexe	3284
R(int)	0,0513
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0,0433$ $wR_2 = 0,1039$
R-Wert (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0602$ $wR_2 = 0,1169$
Vollständigkeit	0,996
Unabh. Refl/Einschränk./Parameter	3284/0/343
Goodness-of-fit-on F^2	1,050
Größte Diff. Peak, hole [$\text{e\AA}^{-3}$]	1,16/-0,37

8.5.9 Sauerstoffaddukt des Molybda-NHCs (4.6)



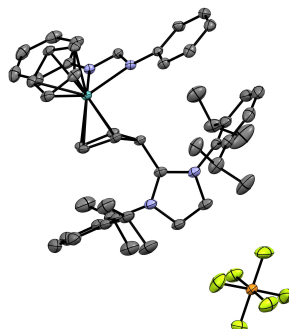
Summenformel	$C_{23}H_{20}MoN_2O$
Molekulargewicht [g/mol]	436,35
Kristallform, -farbe	Block, orange
Temperatur [K]	140
Röntgenquelle	Mo- K_{α}
Kristalldimension [mm]	$0.5 \times 0.5 \times 0.3$
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$
Gitterparameter	$a = 7,5041(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 14,9277(5) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 15,9018(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle [$\text{\AA}^3$]	1781,30(11)
Z	4
Berechnete Dichte [g/ml]	1,627
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0,752
F (000)	888,0
Messbereich 2θ [°]	3,742 - 53,464
Indexgrenzen	$-9 \leq h \leq 9$ $-18 \leq k \leq 18$ $-19 \leq l \leq 20$
Gemessene Reflexe	22953
Unabhängige Reflexe	3716
R(int)	0,0368
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0,0263$ $wR_2 = 0,0602$
R-Wert (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0285$ $wR_2 = 0,0614$
Vollständigkeit	0,999
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	3716/0/244
Goodness-of-fit-on F^2	1,048
Größte Diff. Peak, hole [$\text{e\AA}^{-3}$]	0,92/-0,36
Flack x Parameter	-0,05(4)
Hooft y Parameter	-0,034(14)

8.5.10 Diphenylthioharnstoff-Molybdocen-Komplex (4.7)



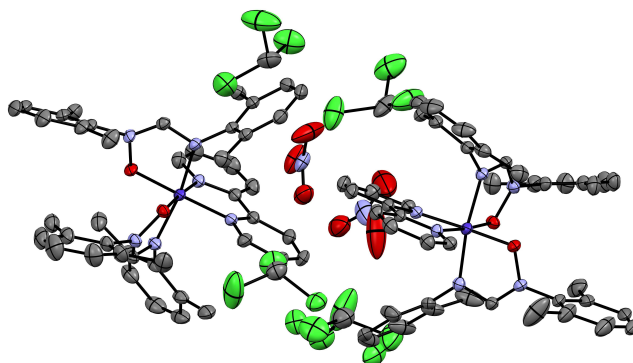
Summenformel	$C_{23}H_{21}BrMoN_2S$
Molekulargewicht [g/mol]	533,33
Kristallform, -farbe	Block, orange
Temperatur [K]	100,15
Röntgenquelle	Cu-K α
Kristalldimension [mm]	$0.4 \times 0.4 \times 0.3$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterparameter	$a = 8,502\,60(10)\text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 19,7668(2)\text{ \AA}$ $\beta = 104,8990(10)^\circ$ $c = 12,405\,30(10)\text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle [$\text{\AA}^3$]	2014,85(4)
Z	4
Berechnete Dichte [g/ml]	1,758
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	8,695
F (000)	1064,0
Messbereich 2θ [°]	8,626 - 157,842
Indexgrenzen	$-10 \leq h \leq 10$ $-23 \leq k \leq 24$ $-14 \leq l \leq 15$
Gemessene Reflexe	25492
Unabhängige Reflexe	3983
R(int)	0,0233
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0,0214$ $wR_2 = 0,0547$
R-Wert (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0218$ $wR_2 = 0,0550$
Vollständigkeit	1,00
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	3983/0/253
Goodness-of-fit-on F^2	1,045
Größte Diff. Peak, hole [$\text{e\AA}^{-3}$]	0,88/-0,65

8.5.11 IPr-Addukt des Molybdocen-Amidinat-Komplexes (4.9)



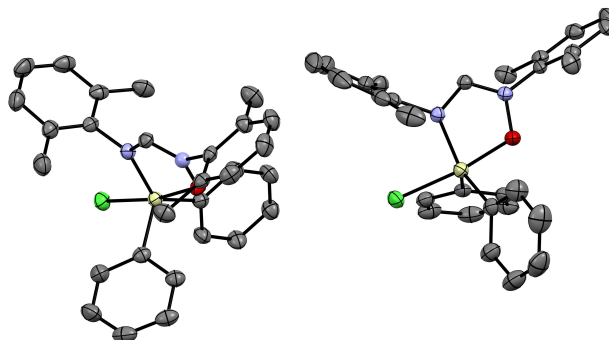
Summenformel	$C_{50}H_{57}F_6MoN_4P$
Molekulargewicht [g/mol]	954,90
Kristallform, -farbe	Nadel, orange
Temperatur [K]	100,00(10)
Röntgenquelle	$Cu-K_{\alpha}$
Kristalldimension [mm]	$0.5 \times 0.2 \times 0.2$
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}$
Gitterparameter	$a = 33,0867(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 33,0867(4) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 11,0978(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 120^\circ$
Volumen der Elementarzelle [$\text{\AA}^3$]	10 521,4(3)
Z	9
Berechnete Dichte [g/ml]	1,356
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	3,138
F (000)	4481,2
Messbereich 2θ [°]	5,34 - 158,18
Indexgrenzen	$-30 \leq h \leq 41$ $-38 \leq k \leq 40$ $-13 \leq l \leq 13$
Gemessene Reflexe	31000
Unabhängige Reflexe	9140
R(int)	0,0244
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0,0206$ $wR_2 = 0,0529$
R-Wert (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0209$ $wR_2 = 0,0531$
Vollständigkeit	0,996
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	9140/1/567
Goodness-of-fit-on F^2	1,036
Größte Diff. Peak, hole [$e\text{\AA}^{-3}$]	0,38/-0,32
Flack x Parameter	-0,006(4)
Hooft y Parameter	-0,015(2)

8.5.12 Cobalt-Hydroxyamidinat-Komplex (4.11)



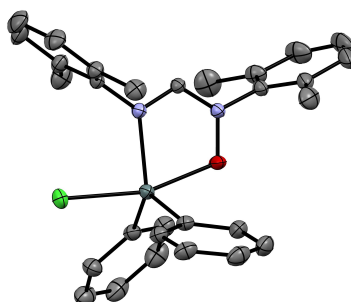
Summenformel	$C_{46}H_{48}Cl_6CoN_7O_5$
Molekulargewicht [g/mol]	1050,54
Kristallform, -farbe	Block, violett
Temperatur [K]	140
Röntgenquelle	Mo- K_{α}
Kristalldimension [mm]	$0.4 \times 0.4 \times 0.3$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterparameter	$a = 14,6378(15) \text{ \AA}$ $\alpha = 92,335(4)^{\circ}$ $b = 16,4971(15) \text{ \AA}$ $\beta = 104,517(4)^{\circ}$ $c = 22,342(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 110,915(4)^{\circ}$
Volumen der Elementarzelle [$\text{\AA}^3$]	4827,8(8)
Z	4
Berechnete Dichte [g/ml]	1,445
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0,740
F (000)	2168,0
Messbereich 2θ [$^{\circ}$]	1,902 - 57,01
Indexgrenzen	$-16 \leq h \leq 19$ $-22 \leq k \leq 19$ $-26 \leq l \leq 22$
Gemessene Reflexe	61016
Unabhängige Reflexe	20097
R(int)	0,0317
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0,0604$ $wR_2 = 0,1540$
R-Wert (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0859$ $wR_2 = 0,1731$
Vollständigkeit	0,982
Unabh. Refl/Einschränk./Parameter	20097/4/1219
Goodness-of-fit-on F^2	1,053
Größte Diff. Peak, hole [$\text{e\AA}^{-3}$]	1,49/-1,35

8.5.13 Silicium-Hydroxyamidinat-Komplex (4.12)



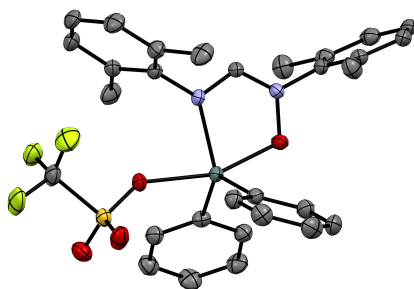
Summenformel	$C_{58}H_{58}Cl_2N_4O_2Si_2$	
Molekulargewicht [g/mol]	970,16	
Kristallform, -farbe	Block, farblos	
Temperatur [K]	140	
Röntgenquelle	Mo-K α	
Kristalldimension [mm]	$0.3 \times 0.3 \times 0.2$	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	
Gitterparameter	$a = 35,7489(19) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 7,8592(4) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 36,6045(18) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle [$\text{\AA}^3$]	10 284,3(9)	
Z	8	
Berechnete Dichte [g/ml]	1,253	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0,220	
F (000)	4096,0	
Messbereich 2θ [°]	2,226 - 54,968	
Indexgrenzen	$-33 \leq h \leq 46$	
	$-10 \leq k \leq 8$	
	$-38 \leq l \leq 47$	
Gemessene Reflexe	58003	
Unabhängige Reflexe	11791	
R(int)	0,0391	
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0,0523$	
	$wR_2 = 0,1233$	
R-Wert (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0657$	
	$wR_2 = 0,1356$	
Vollständigkeit	0,999	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	11791/0/621	
Goodness-of-fit-on F^2	1,149	
Größte Diff. Peak, hole [$\text{e\AA}^{-3}$]	0,41/-0,33	

8.5.14 Zinn-Hydroxyamidinat-Komplex (Chlorid) (4.13)



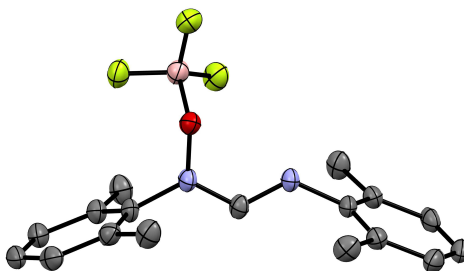
Summenformel	$C_{29}H_{29}ClN_2OSn$
Molekulargewicht [g/mol]	575,68
Kristallform, -farbe	Block, farblos
Temperatur [K]	140
Röntgenquelle	Mo- K_{α}
Kristalldimension [mm]	$0.5 \times 0.4 \times 0.2$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterparameter	$a = 7,9255(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 29,608(3) \text{ \AA}$ $\beta = 105,712(4)^\circ$ $c = 11,3972(10) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle [$\text{\AA}^3$]	2574,5(4)
Z	4
Berechnete Dichte [g/ml]	1,485
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	1,120
F (000)	1168,0
Messbereich 2θ [°]	2,75 - 77,132
Indexgrenzen	$-13 \leq h \leq 13$ $-50 \leq k \leq 50$ $-19 \leq l \leq 19$
Gemessene Reflexe	94279
Unabhängige Reflexe	14476
R(int)	0,0302
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0,0331$ $wR_2 = 0,0733$
R-Wert (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0393$ $wR_2 = 0,0754$
Vollständigkeit	1,000
Unabh. Refl/Einschränk./Parameter	14476/0/311
Goodness-of-fit-on F^2	1,205
Größte Diff. Peak, hole [$e\text{\AA}^{-3}$]	0,81/-0,71

8.5.15 Zinn-Hydroxyamidinat-Komplex (Triflat) (4.14)



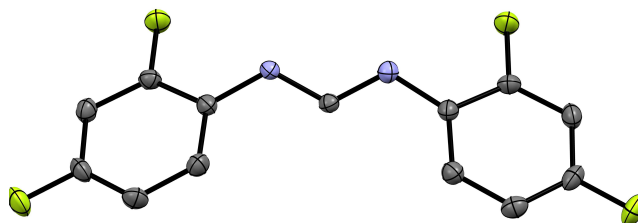
Summenformel	$C_{30}H_{29}F_3N_2O_4SSn$
Molekulargewicht [g/mol]	689,30
Kristallform, -farbe	Block, farblos
Temperatur [K]	293(2)
Röntgenquelle	Cu-K α
Kristalldimension [mm]	$0.5 \times 0.5 \times 0.2$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterparameter	$a = 12,888\,20(10)\text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 15,3991(2)\text{ \AA}$ $\beta = 94,5830(10)^\circ$ $c = 14,836\,20(10)\text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle [$\text{\AA}^3$]	2935,08(5)
Z	4
Berechnete Dichte [g/ml]	1,560
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	8,087
F (000)	1392,0
Messbereich 2θ [°]	8,29 - 134,984
Indexgrenzen	$-15 \leq h \leq 15$ $-18 \leq k \leq 18$ $-17 \leq l \leq 17$
Gemessene Reflexe	37552
Unabhängige Reflexe	5292
R(int)	0,0470
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0,0289$ $wR_2 = 0,0786$
R-Wert (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0319$ $wR_2 = 0,0803$
Vollständigkeit	1,000
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	5292/0/374
Goodness-of-fit-on F^2	1,053
Größte Diff. Peak, hole [$\text{e\AA}^{-3}$]	1,38/-0,64

8.5.16 Hydroxyamidinat-BF₃-Addukt (4.15)



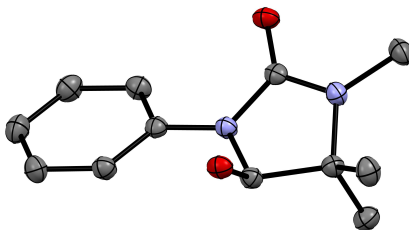
Summenformel	C ₁₇ H ₂₀ BF ₃ N ₂ O
Molekulargewicht [g/mol]	336,16
Kristallform, -farbe	Block, farblos
Temperatur [K]	99,99(10)
Röntgenquelle	Cu-K _α
Kristalldimension [mm]	0,4 × 0,4 × 0,3
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Gitterparameter	<i>a</i> = 12,5733(2) Å <i>α</i> = 90° <i>b</i> = 9,838 51(17) Å <i>β</i> = 110,510(2)° <i>c</i> = 14,3004(3) Å <i>γ</i> = 90°
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1656,86(6)
Z	4
Berechnete Dichte [g/ml]	1,348
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0,900
F (000)	704,0
Messbereich 2θ [°]	8,076 - 155,948
Indexgrenzen	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Gemessene Reflexe	21980
Unabhängige Reflexe	3321
R(int)	0,0613
Endgültiger R-Wert (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	<i>R</i> ₁ = 0,0612 <i>wR</i> ₂ = 0,1369
R-Wert (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0,0692 <i>wR</i> ₂ = 0,1396
Vollständigkeit	0,998
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	3321/0/222
Goodness-of-fit-on F ²	1,146
Größte Diff. Peak, hole [eÅ ⁻³]	0,39/-0,29

8.5.17 N,N'-Bis(2,4-difluorphenyl)amidin



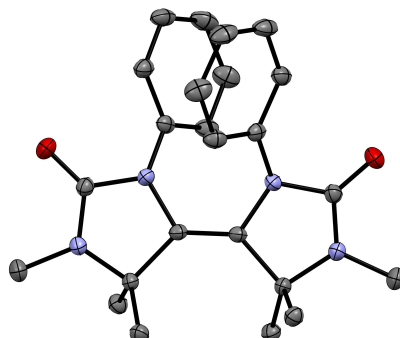
Summenformel	$C_{13}H_8F_4N_2$
Molekulargewicht [g/mol]	268,21
Kristallform, -farbe	Block, farblos
Temperatur [K]	140
Röntgenquelle	Mo- K_{α}
Kristalldimension [mm]	$0.6 \times 0.5 \times 0.2$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
Gitterparameter	$a = 11,5667(11) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 27,798(3) \text{ \AA}$ $\beta = 103,741(6)^\circ$ $c = 7,1127(8) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle [$\text{\AA}^3$]	2221,5(4)
Z	8
Berechnete Dichte [g/ml]	1,604
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0,144
F (000)	1088,0
Messbereich 2θ [°]	2,93 - 57,992
Indexgrenzen	$-15 \leq h \leq 15$ $-36 \leq k \leq 37$ $-9 \leq l \leq 9$
Gemessene Reflexe	17178
Unabhängige Reflexe	2898
R(int)	0,0383
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0,0441$ $wR_2 = 0,1131$
R-Wert (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0684$ $wR_2 = 0,1271$
Vollständigkeit	0,988
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	2898/36/200
Goodness-of-fit-on F^2	1,035
Größte Diff. Peak, hole [$e\text{\AA}^{-3}$]	0,34/-0,24

8.5.18 5-Hydroxy-3,4,4-trimethyl-1-phenylimidazolidin-2-on (4.17)



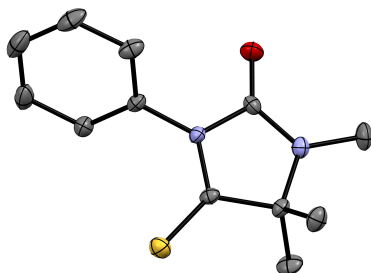
Summenformel	$C_{12}H_{16}N_2O_2$
Molekulargewicht [g/mol]	220,27
Kristallform, -farbe	Block, farblos
Temperatur [K]	100,0(7)
Röntgenquelle	Cu- K_{α}
Kristalldimension [mm]	$0,3 \times 0,3 \times 0,4$
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
Gitterparameter	$a = 10,9064(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 11,4487(3) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 18,0661(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle [$\text{\AA}^3$]	2255,81(8)
Z	8
Berechnete Dichte [g/ml]	1,297
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0,725
F (000)	944,0
Messbereich 2θ [°]	9,792 - 155,196
Indexgrenzen	$-13 \leq h \leq 13$ $-13 \leq k \leq 13$ $-19 \leq l \leq 22$
Gemessene Reflexe	8787
Unabhängige Reflexe	2154
R(int)	0,0302
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0,0382$ $wR_2 = 0,0992$
R-Wert (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0418$ $wR_2 = 0,1024$
Vollständigkeit	0,998
Unabh. Refl/Einschränk./Parameter	2154/0/150
Goodness-of-fit-on F^2	1,052
Größte Diff. Peak, hole [$\text{e\AA}^{-3}$]	0,29/-0,20

8.5.19 1,1',5,5,5',5'-Hexamethyl-3,3'-diphenyl-1,1',5,5'-tetrahydro[4,4'-biimidazolyliden]-2,2'(3*H*,3'*H*)-dion (4.19)



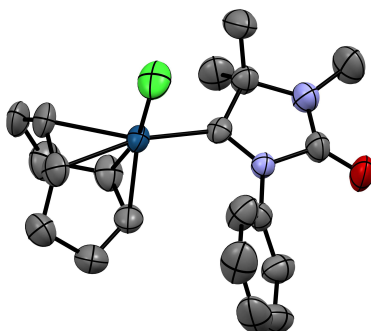
Summenformel	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O
Molekulargewicht [g/mol]	202,25
Kristallform, -farbe	Block, farblos
Temperatur [K]	104,9(5)
Röntgenquelle	Cu-K _α
Kristalldimension [mm]	0,1 × 0,2 × 0,2
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbcn</i>
Gitterparameter	$a = 15,5325(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 10,3107(3) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 13,3577(4) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	3631,8(9)
Z	8
Berechnete Dichte [g/ml]	1,256
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0,650
F (000)	864,0
Messbereich 2θ [°]	10,298 - 155,386
Indexgrenzen	$-19 \leq h \leq 7$ $-13 \leq k \leq 11$ $-16 \leq l \leq 16$
Gemessene Reflexe	8124
Unabhängige Reflexe	2078
R(int)	0,0407
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0,0546$ $wR_2 = 0,1405$
R-Wert (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0594$ $wR_2 = 0,1451$
Vollständigkeit	0,996
Unabh. Refl/Einschränk./Parameter	2078/0/140
Goodness-of-fit-on F ²	1,040
Größte Diff. Peak, hole [eÅ ⁻³]	1,30/-0,19

8.5.20 3,4,4-Trimethyl-1-phenyl-5-thioxoimidazolidin-2-on (4.20)



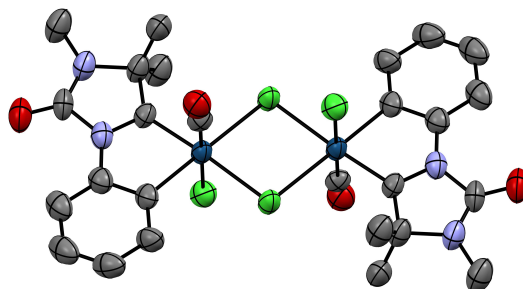
Summenformel	$C_{12}H_{14}N_2OS$	
Molekulargewicht [g/mol]	234,31	
Kristallform, -farbe	Block, farblos	
Temperatur [K]	133,15(10)	
Röntgenquelle	Mo- K_{α}	
Kristalldimension [mm]	$0.2 \times 0.3 \times 0.3$	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1$	
Gitterparameter	$a = 5,8830(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 15,3986(11) \text{ \AA}$	$\beta = 95,550(6)^\circ$
	$c = 6,5378(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle [$\text{\AA}^3$]	589,48(7)	
Z	2	
Berechnete Dichte [g/ml]	1,320	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0,255	
F (000)	248,0	
Messbereich 2θ [°]	5,29 - 66,422	
Indexgrenzen	$-7 \leq h \leq 8$	
	$-21 \leq k \leq 22$	
	$-9 \leq l \leq 9$	
Gemessene Reflexe	6364	
Unabhängige Reflexe	3364	
R(int)	0,0980	
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0,0646$	
	$wR_2 = 0,1770$	
R-Wert (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0674$	
	$wR_2 = 0,1797$	
Vollständigkeit	0,983	
Unabh. Refl./Einschränk./Parameter	3364/1/148	
Goodness-of-fit-on F^2	1,061	
Größte Diff. Peak, hole [$\text{e\AA}^{-3}$]	0,92/-0,39	
Flack x Parameter	0,07(16)	
Hooft y Parameter	0,21(3)	

8.5.21 Chlorido(1,5-cyclooctadien)(1,5,5-trimethyl-2-oxo-3-phenyl-1*H*-imidazol-4-yliden)iridium(I) (4.21)



Summenformel	$C_{40}H_{52}Cl_2Ir_2N_4O_2$	
Molekulargewicht [g/mol]	1076,15	
Kristallform, -farbe	Nadel, gelb	
Temperatur [K]	286(20)	
Röntgenquelle	Cu-K $_{\alpha}$	
Kristalldimension [mm]	$0.1 \times 0.1 \times 0.2$	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Gitterparameter	$a = 6,7460(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 80,919(5)^{\circ}$
	$b = 10,2370(6) \text{ \AA}$	$\beta = 80,339(5)^{\circ}$
	$c = 15,0065(9) \text{ \AA}$	$\gamma = 79,884(5)^{\circ}$
Volumen der Elementarzelle [$\text{\AA}^3$]	996,92(11)	
Z	1	
Berechnete Dichte [g/ml]	1,793	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	14,265	
F (000)	524,0	
Messbereich 2θ [$^{\circ}$]	6,028 - 154,5	
Indexgrenzen	$-8 \leq h \leq 7$	
	$-12 \leq k \leq 11$	
	$-18 \leq l \leq 17$	
Gemessene Reflexe	12351	
Unabhängige Reflexe	3923	
R(int)	0,0461	
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0,0286$	
	$wR_2 = 0,0674$	
R-Wert (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0315$	
	$wR_2 = 0,0685$	
Vollständigkeit	0,994	
Unabh. Refl/Einschränk./Parameter	3923/0/229	
Goodness-of-fit-on F^2	1,050	
Größte Diff. Peak, hole [$e\text{\AA}^{-3}$]	0,65/-0,71	

8.5.22 Cyclometallierter Iridium(III)-CO-Komplex (4.24)



Summenformel	$C_{13}H_{13}Cl_2Ir_2N_2O_2$
Molekulargewicht [g/mol]	492,35
Kristallform, -farbe	Platte, farblos
Temperatur [K]	200,00(10)
Röntgenquelle	Cu- K_{α}
Kristalldimension [mm]	$0.1 \times 0.2 \times 0.2$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterparameter	$a = 10,4058(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 12,1644(2) \text{ \AA}$ $\beta = 95,893(2)^\circ$ $c = 13,1061(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle [$\text{\AA}^3$]	1650,21(5)
Z	4
Berechnete Dichte [g/ml]	1,982
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	18,667
F (000)	928,0
Messbereich 2θ [°]	9,946 - 145,938
Indexgrenzen	$-12 \leq h \leq 12$ $-14 \leq k \leq 9$ $-15 \leq l \leq 16$
Gemessene Reflexe	9299
Unabhängige Reflexe	3106
R(int)	0,0261
Endgültiger R-Wert ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0,0365$ $wR_2 = 0,0983$
R-Wert (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0410$ $wR_2 = 0,1019$
Vollständigkeit	0,996
Unabh. Refl/Einschränk./Parameter	3106/0/184
Goodness-of-fit-on F^2	1,041
Größte Diff. Peak, hole [$\text{e\AA}^{-3}$]	2,07/-1,08

8.6 Quantenchemische Rechnungen

Quantenchemische Rechnungen wurden mit dem Programm GAUSSIAN 09^[309] und dem jeweils angegebenen Funktional und Basissatz durchgeführt und die Darstellung der Ergebnisse erfolgte mit dem Programm Avogadro.^[366] Für alle Strukturen wurde eine Geometrieoptimierung (Gasphase, 298,15 K) durchgeführt und mit einer anschließenden Frequenzrechnung überprüft, ob ein Minimum (0 imaginäre Frequenzen) bzw. ein Sattelpunkt für Übergangszustände (1 imaginäre Frequenz) vorliegt.

Singulett-Triplett-Abstände ΔE_{S-T} geben die Differenz der „Sum of electronic and zero-point Energies“ der optimierten Triplett- und Singulett-Geometrien an.

Für die Berechnung der Protonenaffinitäten wurde von der Gleichung $M + H^+ \longrightarrow [MH]^+$ mit der Reaktionsenthalpie ΔH ausgegangen, sodass für die Protonenaffinität $PA = -\Delta H$ gilt. PA ergibt sich damit aus der Differenz der „Sum of electronic and thermal Enthalpies“ von M und $[MH]^+$, ergänzt um die Standardenthalpie des freien Protons in der Gasphase (für ein ideales Gas $\frac{5}{2}RT = 1,5 \text{ kcal/mol}$).

Die Hydrierungsenthalpie wurde aus der Differenz der „Sum of electronic and thermal Enthalpies“ von Produkten und Edukten der Hydrierungsreaktion berechnet.

Für die Berechnung der freien Reaktionsenthalpien und Aktivierungsenergien wurde jeweils von der „Sum of electronic and thermal Free Energies“ für die Edukte, Übergangszustände und Produkte ausgegangen.

Literatur

- [1] Fischer, E. O.: Auf dem Weg zu Carben- und Carbin-Komplexen (Nobel-Vortrag). *Angewandte Chemie*, 86, 18, 651–663, **1974**.
- [2] Fischer, E., Pfab, W.: Cyclopentadien-Metallkomplexe, ein neuer Typ metallorganischer Verbindungen. *Zeitschrift für Naturforschung*, 7b, 377–379, **1952**.
- [3] Fischer, E. O., Maasböl, A.: On the Existence of a Tungsten Carbonyl Carbene Complex. *Angewandte Chemie International Edition*, 3, 580–581, **1964**.
- [4] Colacot, T. J., Hosmane, N. S.: Organometallic sandwich compounds in homogeneous catalysis: An overview. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 631, 13-14, 2659–2668, **2005**.
- [5] Gessler, S., Randl, S., Blechert, S.: Synthesis and metathesis reactions of a phosphine-free dihydroimidazole carbene ruthenium complex. *Tetrahedron Letters*, 41, 51, 9973–9976, **2000**.
- [6] Wanzlick, H.-W., Schönherr, H.-J.: Direkt-Synthese eines Quecksilbersalz-Carben-Komplexes. *Angewandte Chemie*, 80, 4, 154, **1968**.
- [7] Öfele, K.: 1,3-Dimethyl-4-imidazolinylden-(2)-pentacarbonylchrom. Ein neuer Übergangsmetall-Carben-Komplex. *Journal of Organometallic Chemistry*, 12, 3, P42–P43, **1968**.
- [8] Arduengo, A. J., Harlow, R. L., Kline, M.: A Stable Crystalline Carbene. *Journal of the American Chemical Society*, 113, 1, 361–363, **1991**.
- [9] Enders, D., Balensiefer, T.: Nucleophilic carbenes in asymmetric organocatalysis. *Accounts of Chemical Research*, 37, 8, 534–541, **2004**.
- [10] Song, H., Kim, Y., Park, J., Kim, K., Lee, E.: Activation of Small Molecules at N-Heterocyclic Carbene Centers. *Synlett*, 27, 4, 477–485, **2016**.
- [11] Glossary of class names of organic compounds and reactive intermediates based on structure. *Pure and Applied Chemistry*, 67, 1307–1375, **1995**.
- [12] von Doering, W. E., Knox, L. H.: The reaction of carbalkoxycarbene with saturated hydrocarbons. *Journal of the American Chemical Society*, 78, 19, 4947–4950, **1956**.

- [13] Ehrenfreund, P., Spaans, M., Holm, N. G.: The evolution of organic matter in space. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 369, 1936, 538–554, **2011**.
- [14] Michael, E., Lewen, F., Winnewisser, G., Ozeki, H., Habara, H., Herbst, E.: Laboratory spectrum of the 1₋₍₁₁₎-2₋₍₀₂₎ rotational transition of CH₂. *The Astrophysical Journal*, 596, 1356–1362, **2003**.
- [15] McGuire, B. A.: 2018 Census of Interstellar, Circumstellar, Extragalactic, Protoplanetary Disk, and Exoplanetary Molecules. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 239, 2, 17, **2018**.
- [16] Seaquist, E.R., Bell, M.B.: Detection of the Hydrocarbon Ring Molecule C₃H₂ in the Radio Galaxy Centaurus A (= NGC 5128). *Astrophysical Journal Letters*, 303, L67, **1986**.
- [17] Nixon, C. A., Thelen, A. E., Cordiner, M. A., Kisiel, Z., Charnley, S. B., Molter, E. M., Serigano, J., Irwin, P. G. J., Teanby, N. A., Kuan, Y.-J.: Detection of Cyclopropenylidene on Titan with ALMA. *The Astronomical Journal*, 160, 5, 205, **2020**.
- [18] Weiss, M. C., Sousa, F. L., Mrnjavac, N., Neukirchen, S., Roettger, M., Nelson-Sathi, S., Martin, W. F.: The physiology and habitat of the last universal common ancestor. *Nature Microbiology*, 1, 9, **2016**.
- [19] Kirschning, A.: Coenzymes and Their Role in the Evolution of Life. *Angewandte Chemie International Edition*, 59, 2–30, **2020**.
- [20] Voet, D., Voet, J. G.: *Biochemistry*. Wiley, **2011**.
- [21] Lai, R., Cui, Q.: How to Stabilize Carbenes in Enzyme Active Sites without Metal Ions. *Journal of the American Chemical Society*, 144, 45, 20739–20751, **2022**.
- [22] Harrison, S. A., Palmeira, R. N., Halpern, A., Lane, N.: A biophysical basis for the emergence of the genetic code in protocells. *Biochimica et Biophysica Acta - Bioenergetics*, 1863, 8, 148597, **2022**.
- [23] Buchanan, B. B., Arnon, D. I.: A reverse KREBS cycle in photosynthesis: consensus at last. *Photosynthesis Research*, 24, 1, 47–53, **1990**.

- [24] Bierbaumer, S., Nattermann, M., Schulz, L., Zschoche, R., Erb, T. J., Winkler, C. K., Tinzl, M., Glueck, S. M.: Enzymatic Conversion of CO₂: From Natural to Artificial Utilization. *Chemical Reviews*, 123, 9, 5702–5754, **2023**.
- [25] Menon, S., Ragsdale, S.: Mechanism of the *Clostridium thermoaceticum* Pyruvate:Ferredoxin Oxidoreductase: Evidence for the Common Catalytic Intermediacy of the Hydroxyethylthiamine Pyropyrrophosphate Radical. *Biochemistry*, 36, 28, 8484–8494, **1997**.
- [26] Burn, R., Misson, L., Meury, M., Seebeck, F. P.: Anaerobic Origin of Ergothioneine. *Angewandte Chemie*, 129, 41, 12682–12685, **2017**.
- [27] Cheng, R., Lai, R., Peng, C., Lopez, J., Li, Z., Naowarajna, N., Li, K., Wong, C., Lee, N., Whelan, S. A., et al.: Implications for an Imidazole-2-yl Carbene Intermediate in the Rhodanase-Catalyzed C–S Bond Formation Reaction of Anaerobic Ergothioneine Biosynthesis. *ACS Catalysis*, 11, 6, 3319–3334, **2021**.
- [28] Arduengo, A. J., Krafczyk, R.: Auf der Suche nach stabilen Carbenen. *Chemie in unserer Zeit*, 1, 6–14, **1998**.
- [29] Dumas, J., Peligot, E.: Ueber den Holzgeist und die verschiedenen ätherartigen Verbindungen, welche er bildet. *Annalen der Pharmacie*, 15, 1, 1–60, **1835**.
- [30] Faraday, M.: On new compounds of carbon and hydrogen and on certain other products obtained during the decomposition of oil by heat. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 440–466, **1825**.
- [31] Kekulé, A.: Ueber die Constitution und die Metamorphosen der chemischen Verbindungen und über die chemische Natur des Kohlenstoffs. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 106, 2, 129–159, **1858**.
- [32] Nellesen, J.: *Metalla-N-heterocyclische Carbene*. Masterarbeit, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2020**.
- [33] Geuther, A.: Ueber die Zersetzung des Chloroforms durch alkoholische Kalilösung. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 123, 1, 121–122, **1862**.
- [34] Reimer, K.: Ueber eine neue Bildungsweise aromatischer Aldehyde. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 9, 1, 423–424, **1876**.

- [35] Buchner, E., Feldmann, L.: Diazoessigester und Toluol. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 36, 3, 3509–3517, **1903**.
- [36] Staudinger, H., Kupfer, O.: Über Reaktionen des Methylen. III.) Diazomethan. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 45, 501–509, **1912**.
- [37] Nef, J. U.: Ueber das zweiwerthige Kohlenstoffatom. [Vierte Abhandlung.]. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 298, 202–374, **1896**.
- [38] Nef, J. U.: Ueber das zweiwerthige Kohlenstoffatom. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 270, 267–335, **1892**.
- [39] Färber, C., Leibold, M., Bruhn, C., Maurer, M., Siemeling, U.: Nitron: A stable N-heterocyclic carbene that has been commercially available for more than a century. *Chemical Communications*, 48, 2, 227–229, **2012**.
- [40] Tschugajeff, L., Skanawy-Grigorjewa, M., Posnjak, A., Skanawy-Grigorjewa, M.: Über die Hydrazin-Carbylamin-Komplexe des Platins. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 148, 1, 37–42, **1925**.
- [41] Rouschias, G., Shaw, B.L.: A revised structure for Chugaev's salt $[\text{PtC}_8\text{H}_{15}\text{N}_6]\text{xClx}$. *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications*, 3, 183, **1970**.
- [42] Butler, W.M., Enemark, J.H., Parks, J., Balch, A.L.: Chelative addition of hydrazines to coordinated isocyanides. Structure of Chugaev's red salt. *Inorganic Chemistry*, 12, 2, 451–457, **1973**.
- [43] Scheibler, H.: Zur Kenntnis der Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs, I.: Über Kohlenoxyd-diäthylacetal, seine Darstellung aus Diäthoxy-essigsäure-äthylester, sowie aus Ameisensäure-äthylester. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 59, 5, 1022–1032, **1926**.
- [44] Scheibler, H., Beiser, W., Krabbe, W.: Zur Kenntnis der Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs. V.: Über die bei der Einwirkung von Alkoholaten auf Diäthoxy-essigsäure-äthylester entstehenden Umwandlungsprodukte des Kohlenoxyd-diäthylacetals. *Journal für Praktische Chemie*, 133, 5, 131–153, **1932**.

- [45] Scheibler, H., Schmidt, A.: Zur Kenntnis der Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs, VI. Mitteil.: Über Tri-[kohlenoxyd-diäthylacetal]-äthylalkoholat (Heptaäthoxy-propan und über den Reaktions-Verlauf der "Kohlenoxyd-acetal-Spaltung" des Diäthoxy-essigesters. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 66, 4, 501–506, **1933**.
- [46] Doering, W. v. E., Hoffmann, A. K.: The Addition of Dichlorocarbene to Olefins. *Journal of the American Chemical Society*, 76, 23, 6162–6165, **1954**.
- [47] Herzberg, G., Shoosmith, J.: Spectrum and Structure of the Free Methylene Radical. *Nature*, 183, 1801–1802, **1959**.
- [48] Wanzlick, H.-W., Schikora, E.: Ein neuer Zugang zur Carben-Chemie. *Angewandte Chemie*, 72, 14, 494–494, **1960**.
- [49] Lemal, D. M., Lovald, R. A., Kawano, K. I.: Tetraaminoethylenes. The Question of Dissociation. *Journal of the American Chemical Society*, 86, 12, 2518–2519, **1964**.
- [50] Denk, M. K., Hatano, K., Ma, M.: Nucleophilic Carbenes and the Wanzlick Equilibrium: A Reinvestigation. *Tetrahedron Letters*, 40, 11, 2057–2060, **1999**.
- [51] Liu, Y., Lemal, D. M.: Concerning the 'Wanzlick equilibrium'. *Tetrahedron Letters*, 41, 5, 599–602, **2000**.
- [52] Hahn, F. E., Wittenbacher, L., Le Van, D., Fröhlich, R.: Evidence for an Equilibrium between an N-heterocyclic Carbene and Its Dimer in Solution. *Angewandte Chemie International Edition*, 39, 3, 541–544, **2000**.
- [53] Alder, R. W., Blake, M. E., Chaker, L., Harvey, J. N., Paolini, F., Schütz, J.: When and how do diaminocarbenes dimerize? *Angewandte Chemie International Edition*, 43, 44, 5896–5911, **2004**.
- [54] Messelberger, J., Kumar, M., Goodner, S. J., Munz, D.: Wanzlick's equilibrium in tri- and tetraaminoolefins. *Organic Chemistry Frontiers*, 8, 23, 6663–6669, **2021**.
- [55] Schrock, R.R.: Alkylcarbene complex of tantalum by intramolecular alpha-hydrogen abstraction. *Journal of the American Chemical Society*, 96, 6796–6797, **1974**.

- [56] Schrock, R. R.: The First Isolable Transition Metal Methylene Complex and Analogs. Characterization, Mode of Decomposition, and Some Simple Reactions. *Journal of the American Chemical Society*, 97, 6577–6578, **1975**.
- [57] Igau, A., Grutzmacher, H., Baceiredo, A., Bertrand, G.: Analogous α, α' -bis-carbenoid, triply bonded species: synthesis of a stable λ^3 -phosphino carbene- λ^5 -phosphaacetylene. *Journal of the American Chemical Society*, 110, 6463–6466, **1988**.
- [58] Kirmse, W.: *Carbene Chemistry*. Academic Press Inc., **1971**.
- [59] Arduengo, A. J., Dias, H. V., Harlow, R. L., Kline, M.: Electronic Stabilization of Nucleophilic Carbenes. *Journal of the American Chemical Society*, 114, 14, 5530–5534, **1992**.
- [60] Carter, E., Goddard, W. A. I.: Relation between Singlet-Triplet Gaps and Bond Energies. *Journal of Physical Chemistry*, 90, 6, 998–1001, **1986**.
- [61] Gronert, S., Keeffe, J. R., More O’Ferrall, R. A.: Stabilities of Carbenes: Independent Measures for Singlets and Triplets. *Journal of the American Chemical Society*, 133, 10, 3381–3389, **2011**.
- [62] Vasiliu, M., Peterson, K. A., Arduengo, A. J., Dixon, D. A.: Characterization of Carbenes via Hydrogenation Energies, Stability, and Reactivity: What’s in a Name? *Chemistry – A European Journal*, 23, 69, 17556–17565, **2017**.
- [63] Tukov, A. A., Normand, A. T., Nechaev, M. S.: N-heterocyclic carbenes bearing two, one and no nitrogen atoms at the ylidene carbon: insight from theoretical calculations. *Dalton Transactions*, 7015–7028, **2009**.
- [64] Wagner, J. P.: 2H-Imidazol-2-one O-Oxide: A Criegee Intermediate from a $\sigma^0\pi^2$ Singlet Ground-State Carbene. *Journal of the American Chemical Society*, 144, 13, 5937–5944, **2022**.
- [65] Vignolle, J., Gornitzka, H., Maron, L., Schoeller, W., Bourissou, D., Bertrand, G.: Transient Palladadiphosphanycarbenes: Singlet Carbenes with an “Inverse” Electronic Configuration (p_π^2 instead of σ^2) and Unusual Transannular Metal-Carbene Interactions ($\pi_{C \rightarrow Pd}$ Donation and $\sigma_{Pd \rightarrow C}$ Back-donation). *Journal of the American Chemical Society*, 129, 4, 978–985, **2007**.

- [66] Shibutani, Y., Kusumoto, S., Nozaki, K.: Synthesis, Characterization, and Trapping of a Cyclic Diborylcarbene, an Electrophilic Carbene. *Journal of the American Chemical Society*, 145, 29, 16186–16192, **2023**.
- [67] Hu, C., Wang, X.-F., Li, J., Chang, X.-Y., Liu, L. L.: A stable rhodium-coordinated carbene with a $\sigma^0\pi^2$ electronic configuration. *Science*, 383, 6678, 81–85, **2024**.
- [68] Tolman, C.: Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis. *Chemical Reviews*, 77, 3, 313–348, **1977**.
- [69] Chianese, A. R., Li, X., Janzen, M., Faller, J., Crabtree, R. H.: Rhodium and Iridium Complexes of N-Heterocyclic Carbenes via Transmetalation: Structure and Dynamics. *Organometallics*, 22, 8, 1663–1667, **2003**.
- [70] Kelly, R. I., Clavier, H., Giudice, S., Scott, N., Stevens, E., Bordner, J., Samardijev, I., Hoff, C., Cavallo, L., Nolan, S.: Determination of N-Heterocyclic Carbene (NHC) Steric and Electronic Parameters using the [(NHC)Ir(CO)2Cl] System. *Organometallics*, 27, 2, 202–210, **2008**.
- [71] Wolf, S., Plenio, H.: Synthesis of (NHC)Rh(cod)Cl and (NHC)RhCl(CO)₂ complexes – Translation of the Rh- into the Ir-scale for the electronic properties of NHC ligands. *Journal of Organometallic Chemistry*, 694, 9-10, 1487–1492, **2009**.
- [72] Nelson, D. J., Nolan, S. P.: Quantifying and understanding the electronic properties of N-heterocyclic carbenes. *Chemical Society Reviews*, 42, 16, 6723, **2013**.
- [73] Huynh, H. V.: Electronic Properties of N-Heterocyclic Carbenes and Their Experimental Determination. *Chemical Reviews*, 118, 19, 9457–9492, **2018**.
- [74] Huynh, H. V., Han, Y., Jothibasu, R., Yang, J. A.: ¹³C NMR Spectroscopic Determination of Ligand Donor Strengths Using N-Heterocyclic Carbene Complexes of Palladium(II). *Organometallics*, 28, 18, 5395–5404, **2009**.
- [75] Liske, A., Verlinden, K., Buhl, H., Schaper, K., Ganter, C.: Determining the π -Acceptor Properties of N-Heterocyclic Carbenes by Measuring the ⁷⁷Se NMR Chemical Shifts of Their Selenium Adducts. *Organometallics*, 32, 19, 5269–5272, **2013**.

- [76] Verlinden, K., Buhl, H., Frank, W., Ganter, C.: Determining the Ligand Properties of N-Heterocyclic Carbenes from ^{77}Se NMR Parameters. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2015, 14, 2416–2425, **2015**.
- [77] Vummaleti, S. V. C., Nelson, D. J., Poater, A., Gómez-Suárez, A., Cordes, D. B., Slawin, A. M. Z., Nolan, S. P., Cavallo, L.: What can NMR spectroscopy of selenoureas and phosphinidenes teach us about the π -accepting abilities of N-heterocyclic carbenes? *Chemical Science*, 6, 3, 1895–1904, **2015**.
- [78] Schreckenbach, G., Ziegler, T.: Calculation of NMR Shielding Tensors Using Gauge-Including Atomic Orbitals and Modern Density Functional Theory. *Journal of Physical Chemistry*, 99, 2, 606–611, **1995**.
- [79] Wilberg, K.B., Hammer, J.D., Zilm, K.W., Cheeseman, J.R., Keith, T.A.: NMR Chemical Shifts. 1. The Role of Relative Atomic Orbital Phase in Determining the Sign of the Paramagnetic Terms: ClF , CH_3F , CH_3NH_3^+ , FNH_3^+ , and HCCF . *Journal of Physical Chemistry A*, 102, 45, 8766–8773, **1998**.
- [80] Junor, G. P., Lorkowski, J., Weinstein, C. M., Jazzar, R., Pietraszuk, C., Bertrand, G.: The Influence of $\text{C}(\text{sp}^3)\text{H}$ –Selenium Interactions on the ^{77}Se NMR Quantification of the π -Accepting Properties of Carbenes. *Angewandte Chemie International Edition*, 59, 49, 22028–22033, **2020**.
- [81] Back, O., Henry-Ellinger, M., Martin, C. D., Martin, D., Bertrand, G.: ^{31}P NMR chemical shifts of carbene-phosphinidene adducts as an indicator of the π -accepting properties of carbenes. *Angewandte Chemie International Edition*, 52, 10, 2939–2943, **2013**.
- [82] Meng, G., Kakalis, L., Nolan, S. P., Szostak, M.: A simple ^1H NMR method for determining the σ -donor properties of N-heterocyclic carbenes. *Tetrahedron Letters*, 60, 4, 378–381, **2019**.
- [83] Tonner, R., Heydenrych, G., Frenking, G.: First and Second Proton Affinities of Carbon Bases. *ChemPhysChem*, 9, 10, 1474–1481, **2008**.
- [84] Bernhammer, J. C., Frison, G., Huynh, H. V.: Electronic Structure Trends in N-Heterocyclic Carbenes (NHCs) with Varying Number of Nitrogen Atoms and NHC-Transition-Metal Bond Properties. *Chemistry – A European Journal*, 19, 38, 12892–12905, **2013**.

- [85] Chen, M., Moerdyk, J. P., Blake, G. A., Bielawski, C. W., Lee, J. K.: Assessing the Proton Affinities of N,N'-Diamidocarbenes. *The Journal of Organic Chemistry*, **78**, 20, 10452–10458, **2013**.
- [86] Volk, J.: *Synthese und Reaktivität eines cyclischen (Alkyl)(amino)carbens mit 1,1'-Ferrocenylen-Rückgrat*. Dissertation, Universität Kassel, Kassel, **2023**.
- [87] Hillier, A. C., Sommer, William J., Yong, B. S., Petersen, Jeffrey L., Cavallo, Luigi, Nolan, S. P.: A Combined Experimental and Theoretical Study Examining the Binding of N-Heterocyclic Carbenes (NHC) to the Cp*RuCl (Cp* = η^5 -C₅Me₅) Moiety: Insight into Stereoelectronic Differences between Unsaturated and Saturated NHC Ligands. *Organometallics*, **22**, 21, 4322–4326, **2003**.
- [88] Poater, A., Cosenza, B., Correa, A., Giudice, S., Ragone, F., Scarano, V., Cavallo, L.: SambVca: A Web Application for the Calculation of the Buried Volume of N-Heterocyclic Carbene Ligands. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2009**, 13, 1759–1766, **2009**.
- [89] Clavier, H., Nolan, S. P.: Percent buried volume for phosphine and N-heterocyclic carbene ligands: steric properties in organometallic chemistry. *Chemical Communications*, **46**, 6, 841, **2010**.
- [90] Falivene, L., Credendino, R., Poater, A., Petta, A., Serra, L., Oliva, R., Scarano, V., Cavallo, L.: SambVca 2. A Web Tool for Analyzing Catalytic Pockets with Topographic Steric Maps. *Organometallics*, **35**, 13, 2286–2293, **2016**.
- [91] Beaumier, E. P., Gordon, C. P., Harkins, R. P., McGreal, M. E., Wen, X., Copéret, C., Goodpaster, J. D., Tonks, I. A.: Cp₂Ti(κ^2 -tBuNCNtBu): a Complex With an Unusual κ^2 Coordination Mode of a Heterocumulene Featuring a Free Carbene. *Journal of the American Chemical Society*, **142**, 17, 8006–8018, **2020**.
- [92] Barnett, H. J., Hill, A. F.: A Dirhoda-Heterocyclic Carbene. *Angewandte Chemie International Edition*, **59**, 11, 4274–4277, **2020**.
- [93] Kuhn, N., Kratz, T.: Synthesis of Imidazol-2-ylidenes by Reduction of Imidazole-2(3H)-thiones. *Synthesis*, 561–562, **1993**.
- [94] Moerdyk, J. P., Bielawski, C. W.: Reductive generation of stable, five-membered N,N'-diamidocarbenes. *Chemical Communications*, **50**, 35, 4551, **2014**.

- [95] Otto, M., Conejero, S., Canac, Y., Romanenko, V., Rudzevitch, V., Bertrand, G.: Mono- and Diaminocarbenes from Chloroiminium and -amidinium Salts: Synthesis of Metal-Free Bis(dimethylamino)carbene. *Journal of the American Chemical Society*, 126, 4, 1016–1017, **2004**.
- [96] Ruiz, J., Mosquera, M. E. G., García, G., Patrón, E., Riera, V., García-Granda, S., Van der Maelen, F.: Trapping Highly Electrophilic Metalladiposphanylcarbenes. *Angewandte Chemie*, 115, 39, 4915–4919, **2003**.
- [97] Butler, J. N., Kistiakowsky, G. B.: Reactions of methylene. IV. Propylene and cyclopropane. *Journal of the American Chemical Society*, 82, 4, 759–765, **1960**.
- [98] Warkentin, J.: 2,5-Dihydro-1,3,4-oxadiazoles and Bis(heteroatom-substituted)carbenes. *Accounts of Chemical Research*, 41, 1, 205–212, **2009**.
- [99] Enders, D., Breuer, K., Raabe, G., Runsink, J., Teles, J. H., Melder, J.-P., Ebel, K., Brode, S.: Preparation, Structure, and Reactivity of 1,3,4-Triphenyl-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ylidene, a New Stable Carbene. *Angewandte Chemie International Edition*, 34, 9, 1021–1023, **1995**.
- [100] Voutchkova, A., Appelhans, L., Chianese, A., Crabtree, R.: Disubstituted Imidazolium-2-Carboxylates as Efficient Precursors to N-Heterocyclic Carbene Complexes of Rh, Ru, Ir, and Pd. *Journal of the American Chemical Society*, 127, 50, 17624–17625, **2005**.
- [101] Öfele, K., Kreiter, C. G.: (1,4-Dimethyl-tetrazolium)-carbonylferrate, Ausgangsprodukte für (1,4-Dimethyl-tetrazolinylden)- und Bis(methylamino)carben-Komplexe. *Chemische Berichte*, 105, 2, 529–540, **1972**.
- [102] Lin, I. J., Vasam, C. S.: Preparation and application of N-heterocyclic carbene complexes of Ag(I). *Coordination Chemistry Reviews*, 251, 5-6, 642–670, **2007**.
- [103] Balch, A. L., Parks, J. E.: Platinum and Palladium Complexes Formed by Chelative Addition of Amines to Isocyanides. *Journal of the American Chemical Society*, 96, 13, 4114–4121, **1974**.
- [104] Ruiz, J., García, L., Vivanco, M., Sol, D., García-Granda, S.: Half-sandwich iron(II) complexes with protic acyclic diaminocarbene ligands: Synthesis, deprotonation and metalation reactions. *Dalton Transactions*, 46, 31, 10387–10398, **2017**.

- [105] Pilato, R. S., Geoffroy, G. L., Rheingold, A. L.: Net [2 + 2] Cycloaddition of the Metal-Oxo Bonds of $\text{Cp}_2\text{M}=\text{O}$ ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$; $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) across the Carbon-Oxygen Bond of Carbonyl Ligands to form $\mu^2, \eta^3\text{-CO}_2$ Complexes. *Chemical Communications*, 1287–1288, **1989**.
- [106] Brunner, H., Meier, W., Wachter, J., Bernal, I., Raabe, E.: CO-induced , reversible insertion of a terminal imido ligand into an $\eta^1 : \eta^2$ -isocyanide bridge in the dimolybdenum complex $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}(\mu\text{-CNPh})\text{Mo}(\text{NPh})\text{Cp}$ ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$). *Journal of Organometallic Chemistry*, 362, 95–103, **1989**.
- [107] Dötz, K. H.: Carbene Complexes in Organic Synthesis [New Synthetic Methods (47)]. *Angewandte Chemie International Edition*, 23, 8, 587–608, **1984**.
- [108] Ung, G., Bertrand, G.: α - und β -Hydridabstraktion in Gold(I)-alkylkomplexen. *Angewandte Chemie*, 125, 43, 11599–11602, **2013**.
- [109] Cardin, D., Cetinkaya, B., Lappert, M., Manojilović-Muir, L., Muir, K.: An electron-rich olefin as a source of co-ordinated carbene; synthesis of $\text{trans-PtCl}_2[\text{C}(\text{NPhCH}_2)_2]\text{PEt}_3$. *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications*, 400–401, **1971**.
- [110] Joost, M., Nieger, M., Lutz, M., Ehlers, A. W., Slootweg, J. C., Lammertsma, K.: Synthesis, Structures, and Electronic Properties of O- And S-Heterocyclic Carbene Complexes of Iridium, Copper, Silver, and Gold. *Organometallics*, 39, 10, 1762–1771, **2020**.
- [111] McGuinness, D. S., Cavell, K. J., Yates, B. F., Skelton, B. W., White, A. H.: Oxidative Addition of the Imidazolium Cation to Zerovalent Ni, Pd, and Pt: A Combined Density Functional and Experimental Study. *Journal of the American Chemical Society*, 123, 34, 8317–8328, **2001**.
- [112] Fürstner, A., Seidel, G., Kremzow, D., Lehmann, C. W.: Preparation of Metal-Imidazolidin-2-ylidene Complexes by Oxidative Addition. *Organometallics*, 22, 5, 907–909, **2003**.
- [113] Prades, A., Poyatos, M., Mata, J. A., Peris, E.: Double C-H Bond Activation of $\text{C}(\text{sp}^3)\text{H}_2$ Groups for the Preparation of Complexes with Back-to-Back Bisimidazolinyliidenes. *Angewandte Chemie*, 123, 33, 7808–7811, **2011**.

- [114] Vanicek, S., Podewitz, M., Hassenrück, C., Pittracher, M., Kopacka, H., Wurst, K., Müller, T., Liedl, K. R., Winter, R. F., Bildstein, B.: Cobaltocenylidene: A Mesoionic Metallocene Carbene, Stabilized in a Gold(III) Complex. *Chemistry – A European Journal*, **24**, 13, 3165–3169, **2018**.
- [115] Ung, G., Mendoza-Espinosa, D., Bouffard, J., Bertrand, G.: A Stable Acyclic Ligand Equivalent of an Unstable 1,3-Dithiol-5-ylidene. *Angewandte Chemie International Edition*, **50**, 18, 4215–4218, **2011**.
- [116] Ung, G., Mendoza-Espinosa, D., Bertrand, G.: Ynamides: stable ligand equivalents of unstable oxazol-4-ylidenes (novel mesoionic carbenes). *Chemical Communications*, **48**, 56, 7088–7090, **2012**.
- [117] Merschel, A., Vishnevskiy, Y. V., Neumann, B., Stammer, H., Ghadwal, R. S.: Ring-Opening of 1,3-Imidazole Based Mesoionic Carbenes (iMICs) and Ring-Closing Clicks: Facile Access to iMIC-Compounds. *Chemistry – A European Journal*, **30**, 3, **2023**.
- [118] Fehlhammer, W. P., Mayr, A., Ritter, M.: Carbodiimides as Source of Isocyanide and Carbonyl Ligands. *Angewandte Chemie*, **89**, 679, 641–641, **1977**.
- [119] Fehlhammer, W. P., Mayr, A., Stolzenberg, H.: CS₂- and CS₃-Bridged Transition Metal Complexes—Directed Synthesis of Metallodithiocarboxylato-Metal Complexes. *Angewandte Chemie International Edition*, **18**, 8, 626–627, **1979**.
- [120] Tso, C. T., Cutler, A. R.: Heterobimetallic $\mu(\eta^1\text{-C:}\eta^2\text{-O,O'})$ Carbon Dioxide and $\mu(\eta^1\text{-C,O})$ Formaldehyde Complexes Cp(NO)(CO)Re-C(O)O-Zr(Cl)Cp₂ and Cp(NO)(CO)Re-CH₂O-Zr(Cl)Cp₂. *Journal of the American Chemical Society*, **108**, 6069–6071, **1986**.
- [121] Green, S. P., Jones, C., Stasch, A.: Stable Magnesium(I) Compounds with Mg-Mg Bonds. *Science*, **318**, 5857, 1754–1757, **2007**.
- [122] McManus, C., Hicks, J., Cui, X., Zhao, L., Frenking, G., Goicoechea, J. M., Aldridge, S.: Coinage metal aluminyl complexes: probing regiochemistry and mechanism in the insertion and reduction of carbon dioxide. *Chemical Science*, **12**, 40, 13458–13468, **2021**.
- [123] Ruiz, J., García, L., Mejuto, C., Vivanco, M., Díaz, M. R., García-Granda, S.: Strong electron-donating metalla-N-heterocyclic carbenes. *Chemical Communications*, **50**, 17, 2129–2132, **2014**.

- [124] Kealy, T.J., Pauson, P.L.: A New Type of Organo-Iron Compound. *Nature*, **168**, 1039–1040, **1951**.
- [125] Wilkinson, G., Rosenblum, M., Whiting, M.C., Woodward, R.B.: The structure of Iron Bis-cyclopentadienyl. *Journal of the American Chemical Society*, **74**, 8, 2125–2126, **1952**.
- [126] Grebenik, P., Grinter, R., Perutz, R. N.: Metallocenes as Reaction Intermediates. *Chemical Society Reviews*, **17**, 453–490, **1988**.
- [127] Green, J. C.: Bent metallocenes revisited. *Chemical Society Reviews*, **27**, 4, 263–271, **1998**.
- [128] Basato, M., Biffis, A., Tubaro, C., Graiff, C., Tiripicchio, A.: Nucleophilic substitution on a Ru-coordinated Cp ring by a carborane anion. *Dalton Transactions*, 4092–4093, **2004**.
- [129] Kündig, E. P., Jeger, P., Bernardinelli, G.: Additions of Carbanions to a Cationic Cyclopentadienyl(naphthalene)iron Complex. *Angewandte Chemie International Edition in English*, **34**, 19, 2161–2163, **1995**.
- [130] Forschner, T., Cooper, N.J.: Magnesium Dihalide Promoted Addition of Grignard Reagents to the Cyclopentadienyl Rings of Tungstenocene Dichloride. *Journal of the American Chemical Society*, **111**, 7420–7424, **1989**.
- [131] Song, H., Kwon, G., Citek, C., Jeon, S., Kang, K., Lee, E.: Pyrrolinium-Substituted Persistent Zwitterionic Ferrocenate Derivative Enabling the Application of Ferrocene Anolyte. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **13**, 39, 46558–46565, **2021**.
- [132] VanderWeide, A., Prokopchuk, D. E.: Cyclopentadienyl ring activation in organometallic chemistry and catalysis. *Nature Reviews Chemistry*, **7**, 8, 561–572, **2023**.
- [133] Green, M.L.H., Pratt, L., Wilkinson, G.: 760. A new type of transition metal-cyclopentadiene compound. *Journal of the Chemical Society*, 3753–3767, **1959**.
- [134] Fischer, E. O., Herberich, G. E.: Über Aromatenkomplexe von Metallen, XLIV. Über die Reaktivität des Di-cyclopentadienyl-kobalt(III)-Kations. *Chemische Berichte*, **94**, 6, 1517–1523, **1961**.
- [135] Davison, A., Green, M.L.H., Wilkinson, G.: π -Cyclopentadienyl-and cyclopentadiene-iron carbonyl complexes. *Journal of the Chemical Society*, 3172–3177, **1961**.

- [136] Gebhard, M., Hellwig, M., Kroll, A., Rogalla, D., Winter, M., Mallick, B., Ludwig, A., Wiesing, M., Wieck, A. D., Grundmeier, G., et al.: New amidinate complexes of indium(iii): promising CVD precursors for transparent and conductive In_2O_3 thin films. *Dalton Transactions*, 46, 31, 10220–10231, **2017**.
- [137] Schütte, K., Meyer, H., Gemel, C., Barthel, J., Fischer, R. A., Janiak, C.: Synthesis of Cu, Zn and Cu/Zn brass alloy nanoparticles from metal amidinate precursors in ionic liquids or propylene carbonate with relevance to methanol synthesis. *Nanoscale*, 6, 6, 3116, **2014**.
- [138] Barker, J., Kilner, M.: The coordination chemistry of the amidine ligand. *Coordination Chemistry Reviews*, 133, C, 219–300, **1994**.
- [139] Kissounko, D. A., Zabalov, M. V., Brusova, G. P., Lemenovskii, D. A.: Principal trends in the chemistry of amidinate complexes of main-group and transition elements. *Russian Chemical Reviews*, 75, 5, 351–374, **2006**.
- [140] Edelmann, F. T.: Chapter 3 Advances in the Coordination Chemistry of Amidinate and Guanidinate Ligands. In *Advances in Organometallic Chemistry*, Band 57, 183–352. Elsevier Masson SAS, **2008**.
- [141] Nijhuis, C. A., Jellema, E., Sciarone, T. J., Meetsma, A., Budzelaar, P. H., Hessen, B.: First-row transition metal bis(amidinate) complexes; planar four-Coordination of FeII enforced by sterically demanding aryl substituents. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2089–2099, **2005**.
- [142] Jiang, X., Bollinger, J. C., Baik, M. H., Lee, D.: Copper clusters built on bulky amidinate ligands: Spin delocalization via superexchange rather than direct metal-metal bonding. *Chemical Communications*, 1, 8, 1043–1045, **2005**.
- [143] Schmidt, J. A., Arnold, J.: First-row transition metal complexes of sterically-hindered amidinates. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 3454–3461, **2002**.
- [144] Abel, E. W., Skittrall, S. J.: Formamidino and Carbamoyl-Formamidino Complexes of Manganese and Rhenium Carbonyls. *Journal of Organometallic Chemistry*, 185, 391–401, **1980**.

- [145] Ruiz, J., Sol, D., Garcíá, L., Mateo, M. A., Vivanco, M., Van Der Maelen, J. F.: Generation and Tunable Cyclization of Formamidinate Ligands in Carbonyl Complexes of Mn(I): An Experimental and Theoretical Study. *Organometallics*, 38, 4, 916–925, **2019**.
- [146] Hagadorn, J. R., Arnold, J.: Synthesis, reactivity, and crystal structures of ferrocene-substituted amidinate derivatives. *Journal of Organometallic Chemistry*, 637-639, 521–530, **2001**.
- [147] Usón, R., Fornies, J., Espinet, P., Lalinde, E.: Synthesis and reactivity of palladium complexes with N,N'-di-p-tolyl-formamidine, -triazene or -formamidinato ligands. Insertion of $\text{CNC}_6\text{H}_4\text{Me-p}$, CS_2 or CO_2 into a Pd-N bond. *Journal of Organometallic Chemistry*, 334, 3, 399–408, **1987**.
- [148] Jellema, E., Sciarone, T. J. J., Navarrete, N. M., Hettinga, M. J., Meetsma, A., Hessen, B.: Reactivity of Paramagnetic FeII–Bis(amidinate) Complexes. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2011, 1, 91–100, **2010**.
- [149] Dias, A. R., Queirós, M. A.: Amidinato complexes of dicyclopentadienylmolybdenum. Synthesis and redox properties. *Journal of Organometallic Chemistry*, 390, 2, 193–201, **1990**.
- [150] Cornelißen, C.: *Heterobimetallische Komplexe mit Zirconocenliganden*. Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität, Münster, **2004**.
- [151] Karl, L.: *Eignen sich Übergangsmetall-Amidinatkomplexe als Vorläufer N-heterocyclischer Carbene?* Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2020**.
- [152] Wieghardt, K., Holzbach, W., Hofer, E., Weiss, J.: Synthesen mit (Hydroxylamido(1–)-O,N)molybdän(VI)-Komplexen und Alkylcyaniden. Die Strukturen von Bis(N-hydroxy-Nmethylacetamidinato(1–)-O,N')(N-methylhydroxylamido(1–)-O,N)oxomolybdän(VI)-perchlorat und von μ -Oxo-bis[N-hydroxy-N-methylacetamidinato(1–)-O,N'→Mo¹;O→Mo²]-cis-dioxo]dimolybdän(VI). *Chemische Berichte*, 114, 8, 2700–2712, **1981**.
- [153] Mcdonell, A. C., Vasudevan, S. G., Connor, M. J. O., Wedd, A. G.: Dialkylhydroxylamido(1–)-O,N Complexes of Tungsten(VI) with Terminal Oxo and Thio Ligands. *Australian Journal of Chemistry*, 38, 7, 1017–1024, **1985**.

- [154] Krajete, A., Steiner, G., Kopacka, H., Ongania, K. H., Wurst, K., Kristen, M. O., Preishuber-Pflügl, P., Bildstein, B.: Iminohydroxamato early and late transition metal halide complexes - New precatalysts for aluminoxane-cocatalyzed olefin insertion polymerization. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 1740–1752, **2004**.
- [155] Cibian, M., Derossi, S., Hanan, G. S.: Synthesis and crystal structure of a rare square-planar Co(II) complex of a hydroxyamidinate ligand. *Dalton Transactions*, 40, 5, 1038–1040, **2011**.
- [156] Munzeiwa, W. A., Omondi, B., Nyamori, V. O.: Synthesis and polymerization kinetics of ϵ -caprolactone and L-lactide to low molecular weight polyesters catalyzed by Zn(II) and Cu(II) N-hydroxy-N,N'-diarylformamidine complexes. *Polyhedron*, 138, li, 295–305, **2017**.
- [157] Cibian, M., Langis-Barsetti, S., Ferreira, J. G., Hanan, G. S.: The Relationship between Structure and Properties in ZnII Complexes of Bulky N,N'-Diarylformamidinate N-Oxides. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2016, 1, 177–185, **2015**.
- [158] Cibian, M., Langis-Barsetti, S., Hanan, G. S.: Facile synthesis of hydroxyformamidines by the N-oxidation of their corresponding formamidines. *Synlett*, 405–409, **2011**.
- [159] Robinson, S. D., Sahajpal, Arvind: N,N'-Diarylformamidinato complexes of the platinum group metals. *Journal of Organometallic Chemistry*, 117, C111–C112, **1976**.
- [160] Pilato, R. S., Eriksen, K. A., Stiefel, E. I., Rheingold, A. L.: Generation of “Cp₂Mo=S” and Cycloaddition of the Molybdenum Sulfido Bond with Di-p-tolylcarbodiimide. *Inorganic Chemistry*, 32, 18, 3799–3800, **1993**.
- [161] Zhang, J., Cai, R., Weng, L., Zhou, X.: Insertion of carbodiimide into the Ln-N σ -bond of organolanthanide complexes. Synthesis and characterization of organolanthanide guanidates (C₅H₅)₂Ln[ⁱPrN-C(NⁱPr₂)-NⁱPr] (Ln = Yb, Dy, Gd). *Journal of Organometallic Chemistry*, 672, 1-2, 94–99, **2003**.
- [162] Zuckerman, R. L., Bergman, Robert G.: Structural Factors that Influence the Course of Overall [2 + 2] Cycloaddition Reactions between Imidozirconocene Complexes and Heterocumulenes. *Organometallics*, 19, 23, 4795–4809, **2000**.

- [163] Pi, C., Li, X., Zhang, L., Liu, R., Weng, L., Zhou, X.: A New Strategy for Ring Modification of Metallocenes: Carbodiimide Insertion into the η^5 -Y-C₅H₅ Bond and Subsequent Isomerization. *Inorganic Chemistry*, 49, 17, 7632–7634, **2010**.
- [164] Bernal, I., Draux, M., Brunner, H., Hoffmann, B., Wachter, J.: Reaction of (C₅H₅)₂Mo₂(CO)₄ with Carbodiimides: Structural Characterization of C₅H₅(CO)₂Mo(CNPh)Mo(NPh)C₅H₅, a Novel Complex Containing a Terminal Phenylimido and a Bridging Phenyl Isocyanide Ligand, and Its Reaction with P(OMe)₃. *Organometallics*, 5, 2, 100229–100273, **1986**.
- [165] Bremer, N. J., Cutcliffe, A. B., Farona, M. F., Kofron, W. G.: Synthesis and Studies of Dehydro-NN'N"-trialkylguanidino-hexacarbonyl-di-iron(0). *Journal of the Chemical Society*, 3264–3266, **1971**.
- [166] Duggan, M.: Cumulene-Derived Metallocyclic Complexes. 1. A Mechanism for Carbodiimide Rearrangements. *Inorganic Chemistry*, 18, 3, 903–904, **1979**.
- [167] Beaumier, E. P., McGreal, M. E., Pancoast, A. R., Wilson, R. H., Moore, J. T., Graziano, B. J., Goodpaster, J. D., Tonks, I. A.: Carbodiimide Synthesis via Ti-Catalyzed Nitrene Transfer from Diazenes to Isocyanides. *ACS Catalysis*, 9, 12, 11753–11762, **2019**.
- [168] Pasquali, M., Floriani, C., Chiesi-Villa, A., Guastini, C.: Reductive coupling of carbonyl or imino functional groups by dicarbonylbis (cyclopentadienyl) titanium (II): model reactions for carbon dioxide dimerization and a novel metallacycle formation. *Journal of the American Chemical Society*, 101, 16, 4740–4742, **1979**.
- [169] Zheng, B., Zhang, X., Tang, G., Zhang, L., Pan, C., Xu, J., Sheng, S.: Neodymium complex obtained from reductive-coupling of carbodiimide: Synthesis and structure of [(Cp⁺)₂Nd(NR)₂C-C(NR)₂Nd(Cp⁺)₂]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 31, 5, 704–707, **2015**.
- [170] Theilmann, O., Ruhmann, M., Villinger, A., Schulz, A., Seidel, W. W., Kaleta, K., Beweries, T., Arndt, P., Rosenthal, U.: [Cp₂Ti^{III}(NCy)₂C-Ti^{III}Cp₂]: A Transient Titanocene Carbene Complex? *Angewandte Chemie International Edition*, 49, 48, 9282–9285, **2010**.
- [171] Hoberg, H., Korff, J.: Isocyanat- und Carbodiimid-Nickel-Komplexe. *Journal of Organometallic Chemistry*, 150, 1, 150–152, **1978**.

- [172] Pasquali, M., Gambarotta, S., Floriani, C., Chiesi-Villa, A., Guastini, C.: Activation of CO₂-like Molecules: Synthetic and Structural Studies on a η^2 -C,N Metal-Bonded Carbodiimide and Its Conversion into a η^2 -C,N Metal-Bonded Amidinyl Ligand. *Inorganic Chemistry*, **20**, 1, 165–171, **1981**.
- [173] Xiao, L., Chen, W., Shen, L., Liu, L., Xue, Y., Zhao, Y., Yang, X. J.: Reduction of carbodiimides by a dialumane through insertion and cycloaddition. *Chemical Communications*, **56**, 47, 6352–6355, **2020**.
- [174] Anderson, R. A., Einstein, F. W. B.: Dichlorobis(di-tert-butylcarbodiimide)palladium(II). *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, **34**, 1, 271–272, **1978**.
- [175] Ferraro, V., Bortoluzzi, M.: Influence of Copper(I) Halides on the Reactivity of Aliphatic Carbodiimides. *Chemistry Proceedings*, **3**, 1, 20, **2020**.
- [176] Hessel, E. T., Jones, W. D.: Synthesis and Structure of Rhodium Complexes Containing a Photolabile η^2 -Carbodiimide Ligand . 1,3-Dipolar Cycloaddition of Phenyl Azide to Tp'Rh(CNR)₂ (Tp'=Hydrotris(3, 5-dimethylpyrazolyl)borate). *Organometallics*, **11**, 4, 1496–1505, **1992**.
- [177] Gambarotta, S., Floriani, C., Chiesi-Villa, A., Guastini, C.: Carbon Dioxide and Formaldehyde Coordination on Molybdenocene to Metal and Hydrogen Bonds of the C₁ Molecule in the Solid State. *Journal of the American Chemical Society*, **107**, 2985–2986, **1985**.
- [178] Belmore, K. A., Vanderpool, R. A., Tsai, J.-C., Khan, M. A., Nicholas, K. M.: Transition-Metal Mediated Photochemical Disproportionation of Carbon Dioxide. *Journal of the American Chemical Society*, **110**, 6, 2004–2005, **1988**.
- [179] Peng-Fei, F., Khan, M. A., Nicholas, K. M.: Carbon Dioxide Complexes via Aerobic Oxidation of Transition Metal Carbonyls. *Journal of the American Chemical Society*, **114**, 16, 6579–6580, **1992**.
- [180] Calabrese, J., Herskovitz, T., Kinney, J.: Carbon Dioxide Coordination Chemistry. 5. The Preparation and Structure of Rh(η^1 -CO₂)(Cl)(diars)₂. *Journal of the American Chemical Society*, **105**, 5914–5915, **1983**.

- [181] Zimmermann, P., Hoof, S., Braun-Cula, B., Herwig, C., Limberg, C.: A Biomimetic Nickel Complex with a Reduced CO₂ Ligand Generated by Formate Deprotonation and Its Behaviour towards CO₂. *Angewandte Chemie International Edition*, 57, 24, 7230–7233, **2018**.
- [182] Paparo, A., Silvia, J. S., Kefalidis, C. E., Spaniol, T. P., Maron, L., Okuda, J., Cummins, C. C.: A Dimetalloxy carbene Bonding Mode and Reductive Coupling Mechanism for Oxalate Formation from CO₂. *Angewandte Chemie International Edition*, 54, 31, 9115–9119, **2015**.
- [183] Bertleff, W., Werner, H.: Ein- und zweikernige Palladiumkomplexe mit CS₂ und PR₃CS₂ als Liganden. *Zeitschrift für Naturforschung - Section B Journal of Chemical Sciences*, 37, 10, 1294–1300, **1982**.
- [184] Rao, C. E., Barik, S. K., Yuvaraj, K., Bakthavachalam, K., Roisnel, T., Dorcet, V., Halet, J. F., Ghosh, S.: Reactivity of CS₂– Syntheses and Structures of Transition-Metal Species with Dithioformate and Methanedithiolate Ligands. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2016, 30, 4913–4920, **2016**.
- [185] Zimmermann, P., Ar, D., Rößler, M., Holze, P., Cula, B., Herwig, C., Limberg, C.: Selective Transformation of Nickel-Bound Formate to CO or C-C Coupling Products Triggered by Deprotonation and Steered by Alkali-Metal Ions. *Angewandte Chemie International Edition*, 60, 5, 2312–2321, **2020**.
- [186] Woodward, R.B., Woodman, D.J.: N-t-Butylketoketenimines. *Journal of the American Chemical Society*, 88, 3169–3170, **1966**.
- [187] Zimmerman, D. M., Olofson, R. A.: A clean synthesis of some unstable bifunctional carbodiimides N-methyl-N'-vinylcarbodiimide: A new vinyl allene analogue. *Tetrahedron Letters*, 11, 39, 3453–3456, **1970**.
- [188] Olofson, R. A., Lotts, K. D.: Base-induced fragmentations of 1,2,4-Oxadiazolin-5-ones and their N-alkyl salts. *Tetrahedron Letters*, 3131–3134, **1979**.
- [189] DeHope, A., Lavallo, V., Donnadiou, B., Schoeller, W., Bertrand, G.: Recently Reported Crystalline Isothiazole Carbenes: Myth or Reality. *Angewandte Chemie International Edition*, 46, 36, 6922–6925, **2007**.

- [190] Despagne-Ayoub, E., Grubbs, R. H.: A stable four-membered N-heterocyclic carbene. *Journal of the American Chemical Society*, 126, 33, 10198–10199, **2004**.
- [191] Krahulic, K. E., Enright, G. D., Parvez, M., Roesler, R.: A stable N-heterocyclic carbene with a diboron backbone. *Journal of the American Chemical Society*, 127, 12, 4142–4143, **2005**.
- [192] Präsaang, G., Donnadieu, B., Bertrand, G.: Stable planar six- π -electron six-membered N-heterocyclic carbenes with tunable electronic properties. *Journal of the American Chemical Society*, 127, 29, 10182–10183, **2005**.
- [193] Ishida, Y., Donnadieu, B., Bertrand, G.: Stable Four-Pi-Electron, Four-Membered Heterocyclic Cations and Carbenes. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 103, 37, 10–13, **2006**.
- [194] Rosenthal, U.: Reactions of Group 4 Metallocene Bis(trimethylsilyl)acetylene Complexes with Nitriles and Isonitriles. *Angewandte Chemie - International Edition*, 57, 45, 14718–14735, **2018**.
- [195] Martins, A. M., Calhorda, M., Romão, C., Völkl, C., Kiprof, P., Filippou, A.: Synthesis and reactivity of molybdenocene isocyanide complexes; crystal structure of $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoCN}^t\text{Bu}$. *Journal of Organometallic Chemistry*, 423, 3, 367–390, **1992**.
- [196] Benner, L. S., Olmstead, M. M., Balch, A. L.: Structural Characterization of a Four-Electron Donating, Doubly-Bridging Isocyanide in $(p\text{-}p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NC})\text{Mn}(\text{Ph}, \text{PCH}_2\text{Ph})_2(\text{CO})_4$. *Journal of Organometallic Chemistry*, 159, 289–298, **1978**.
- [197] Brunner, H., Hoffmann, B., Wachter, J.: Reaktivität der M-M-Mehrfachbindung in Metallcarbonyl-Derivaten VII*. Aktivierung von Carbodiimiden durch $[\eta\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mo}]_2$ als $\mu(\eta^1:\eta^2)$ -Ligand unter Erhalt der Mo-Mo-Dreifachbindung. *Journal of Organometallic Chemistry*, 252, 35–38, **1983**.
- [198] Hicks, J., Mansikkamäki, A., Vasko, P., Goicoechea, J. M., Aldridge, S.: A nucleophilic gold complex. *Nature Chemistry*, 11, 3, 237–241, **2019**.
- [199] Dröge, T., Glorius, F.: The measure of all rings - N-Heterocyclic carbenes. *Angewandte Chemie International Edition*, 49, 39, 6940–6952, **2010**.

- [200] Gaylani, B., Kilner, M., French, C. I., Pick, A. J., Wallwork, S. C.: Structure of dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)(N,N'-diphenylacetamidinato)molybdenum(II), $[\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_2)(\text{CO})_2]$. *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*, 47, 2, 257–259, **1991**.
- [201] Yamaguchi, Y., Ogata, K., Kobayashi, K., Ito, T.: Synthesis of Novel Amidinato(amidine) Complexes of Molybdenum via Bis(amidine) Complexes. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 77, 2, 303–309, **2004**.
- [202] Tskhovrebov, A. G., Luzyanin, K. V., Dolgushin, F. M., Guedes Da Silva, M. F. C., Pombeiro, A. J., Kukushkin, V. Y.: Novel reactivity mode of metal diaminocarbenes: Palladium(II)-mediated coupling between acyclic diaminocarbenes and isonitriles leading to dinuclear species. *Organometallics*, 30, 12, 3362–3370, **2011**.
- [203] Kashina, M. V., Luzyanin, K. V., Katlenok, E. A., Novikov, A. S., Kinzhalov, M. A.: Experimental and computational tuning of metalla-N-heterocyclic carbenes at palladium(II) and platinum(II) centers. *Dalton Transactions*, 51, 17, 6718–6734, **2022**.
- [204] Ruiz, J., García, L., Perandones, B. F., Vivanco, M.: A fischer carbene within an Arduengo carbene. *Angewandte Chemie International Edition*, 50, 13, 3010–3012, **2011**.
- [205] Khramov, D. M., Rosen, E. L., Lynch, V. M., Bielawski, C. W.: Diaminocarbene[3]ferrocenophanes and their transition-metal complexes. *Angewandte Chemie International Edition*, 47, 12, 2267–2270, **2008**.
- [206] Siemeling, U., Färber, C., Bruhn, C.: A stable crystalline N-heterocyclic carbene with a 1,1'-ferrocenediyl backbone. *Chemical Communications*, 98–100, **2009**.
- [207] Volk, J., Heinz, M., Leibold, M., Bruhn, C., Bens, T., Sarkar, B., Holthausen, M. C., Siemeling, U.: A crystalline cyclic (alkyl)(amino)carbene with a 1,1'-ferrocenylene backbone. *Chemical Communications*, 58, 74, 10396–10399, **2022**.
- [208] Crociani, B., Di Bianca, F., Fontana, A., Forsellini, E., Bombieri, G.: Nucleophilic attack at co-ordinated isocyanides promoted by the 2-pyridyl ligand. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 407–414, **1994**.

- [209] Bartolomé, C., Carrasco-Rando, M., Coco, S., Cordovilla, C., Espinet, P., Martín-Avarez, J.M.: Structural Switching in Luminescent Polynuclear Gold Imidoyl Complexes by Intramolecular Hydrogen Bonding. *Organometallics*, **25**, 10, 2700–2703, **2006**.
- [210] Evans, K. J., Mansell, S. M.: Functionalised N-Heterocyclic Carbene Ligands in Bimetallic Architectures. *Chemistry – A European Journal*, **26**, 27, 5927–5941, **2020**.
- [211] Hildebrandt, B., Frank, W., Ganter, C.: A Cationic N-Heterocyclic Carbene with an Organometallic Backbone: Synthesis and Reactivity. *Organometallics*, **30**, 13, 3483–3486, **2011**.
- [212] Hildebrandt, B., Raub, S., Frank, W., Ganter, C.: Expanding the Chemistry of Cationic N-Heterocyclic Carbenes: Alternative Synthesis, Reactivity, and Coordination Chemistry. *Chemistry – A European Journal*, **18**, 21, 6670–6678, **2012**.
- [213] García Rodríguez, L.: *Carbenos Metala-N- Heterocíclicos: Aportaciones a Un Nuevo Concepto en Química Organometálica*. Dissertation, Universidad de Oviedo, Oviedo, **2015**.
- [214] Ruiz, J., García, L., Vivanco, M., Berros, Á., Van Der Maelen, J. F.: Generating and trapping metalla-N-heterocyclic carbenes. *Angewandte Chemie International Edition*, **54**, 14, 4212–4216, **2015**.
- [215] Erker, G., Lecht, R., Petersen, J. L., Bonnemann, H.: Cobalt Carbene Complexes from (Butadiene)zirconocene and (Cyclopentadienyl)cobalt Carbonyls: An Example of a Nonnucleophilic Synthesis of Fischer-Type Carbene Complexes. *Organometallics*, **6**, 9, 1962–1967, **1987**.
- [216] Erker, G., Lecht, R., Ashby, M. T., Aulbach, M., Dorf, U., Schlund, R., Krüger, C., Mylott, R.: Metallacyclic metaloxycarbene complexes from 1,2-didehydrobenzene group 4 metallocenes and metal carbonyls. *Organometallics*, **8**, 8, 2037–2044, **1989**.
- [217] Takemoto, S., Ohata, J., Umetani, K., Yamaguchi, M., Matsuzaka, H.: A diruthenium μ -carbido complex that shows singlet-carbene-like reactivity. *Journal of the American Chemical Society*, **136**, 45, 15889–15892, **2014**.

- [218] Takemoto, S., Tsujita, M., Matsuzaka, H.: Diruthenium Carbido Complexes as N-Heterocyclic Carbene Like C-Donor Ligands to Group 11 Metals. *Organometallics*, **36**, 19, 3686–3691, **2017**.
- [219] Hu, C., Wang, X. F., Wei, R., Hu, C., Ruiz, D. A., Chang, X. Y., Liu, L. L.: Crystalline monometal-substituted free carbenes. *Chem*, **8**, 8, 2278–2289, **2022**.
- [220] Rohman, S. S., Ghosh, B., Phukan, A. K.: In search of stable singlet metalla-N-heterocyclic carbenes (MNHCS): A contribution from theory. *Dalton Transactions*, **48**, 31, 11772–11780, **2019**.
- [221] Ghosh, B., Phukan, A. K.: Probing the Potential of Metalla-N-Heterocyclic Carbenes Towards Activation of Enthalpically Strong Bonds. *Dalton Transactions*, 9505–9515, **2020**.
- [222] Karl, L., Meisner, J., Ganter, C.: Investigations on Novel 1,3-Diazetidene Based Four-Membered N-Heterocyclic Carbenes. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **26**, 13, **2023**.
- [223] Benhamou, L., Chardon, E., Lavigne, G., Bellemin-Lapont, S., César, V.: Synthetic Routes to N-Heterocyclic Carbene Precursors. *Chemical Reviews*, **111**, 4, 2705–2733, **2011**.
- [224] Iglesias, M., Beetsma, D. J., Stasch, A., Horton, P. N., Hursthouse, M. B., Coles, S. J., Cavell, K. J., Dervisi, A., Fallis, I. A.: First Examples of Diazepanylidene Carbenes and Their Late-Transition-Metal Complexes. *Organometallics*, **26**, 19, 4800–4809, **2007**.
- [225] Lu, W. Y., Cavell, K. J., Wixey, J. S., Kariuki, B.: First Examples of Structurally Imposing Eight-Membered-Ring (Diazocanylidene) N-Heterocyclic Carbenes: Salts, Free Carbenes, and Metal Complexes. *Organometallics*, **30**, 21, 5649–5655, **2011**.
- [226] Cervantes-Reyes, A., Rominger, F., Rudolph, M., Hashmi, A. S. K.: Gold(I) Complexes Stabilized by Nine- and Ten-Membered N-Heterocyclic Carbene Ligands. *Chemistry – A European Journal*, **25**, 50, 11745–11757, **2019**.
- [227] Lavallo, V., Canac, Y., Donnadieu, B., Schoeller, W. W., Bertrand, G.: Cyclopropenylidenes: From Interstellar Space to an Isolated Derivative in the Laboratory. *Science*, **312**, 5774, 722–724, **2006**.

- [228] Alder, R. W., Allen, P. R., Murray, M., Orpen, A. G.: Bis(diisopropylamino)carbene. *Angewandte Chemie International Edition*, 5, 10, 1121–1123, **1996**.
- [229] Lavallo, V., Mafhouz, J., Canac, Y., Donnadieu, B., Schoeller, W. W., Bertrand, G.: Synthesis, Reactivity, and Ligand Properties of a Stable Alkyl Carbene. *Journal of the American Chemical Society*, 126, 28, 8670–8671, **2004**.
- [230] Nakano, R., Jazzar, R., Bertrand, G.: A crystalline monosubstituted carbene. *Nature Chemistry*, 10, 12, 1196–1200, **2018**.
- [231] Vermersch, F., Wang, V. T., Abdellaoui, M., Jazzar, R., Bertrand, G.: Ambiphilicity of ring-expanded N-heterocyclic carbenes. *Chemical Science*, 15, 10, 3707–3710, **2024**.
- [232] Weinstein, C. M., Junor, G. P., Tolentino, D. R., Jazzar, R., Melaimi, M., Bertrand, G.: Highly Ambiphilic Room Temperature Stable Six-Membered Cyclic (Alkyl)(amino)carbenes. *Journal of the American Chemical Society*, 140, 29, 9255–9260, **2018**.
- [233] Leuthäuser, S., Schwarz, D., Plenio, H.: Tuning the Electronic Properties of N-Heterocyclic Carbenes. *Chemistry – A European Journal*, 13, 25, 7195–7203, **2007**.
- [234] Hobbs, M. G., Knapp, C. J., Welsh, P. T., Borau-Garcia, J., Ziegler, T., Roesler, R.: Anionic N-Heterocyclic Carbenes with N,N'-Bis(fluoroaryl) and N,N'-Bis(perfluoroaryl) Substituents. *Chemistry – A European Journal*, 16, 48, 14520–14533, **2010**.
- [235] Zapf, L., Peters, S., Radius, U., Finze, M.: Boranes Paving the Way to Anionic Cyclic (Alkyl)(amino)carbenes (Ani-cAACs). *Angewandte Chemie International Edition*, 62, 17, **2023**.
- [236] Khramov, D. M., Lynch, V. M., Bielawski, C. W.: N-Heterocyclic Carbene-Transition Metal Complexes: Spectroscopic and Crystallographic Analyses of π -Back-bonding Interactions. *Organometallics*, 26, 24, 6042–6049, **2007**.
- [237] Hölzel, T., Otto, M., Buhl, H., Ganter, C.: An Extremely Electron Poor Cationic Triazoliumylidene N-Heterocyclic Carbene: Experimental and Computational Studies. *Organometallics*, 36, 22, 4443–4450, **2017**.
- [238] Appel, S., Brüggemann, P., Ganter, C.: A tropylium annulated N-heterocyclic carbene. *Chemical Communications*, 56, 63, 9020–9023, **2020**.

- [239] Brüggemann, P., Wahl, M., Schwengers, S., Buhl, H., Ganter, C.: Access to a Cationic, Electron-Poor N-Heterocyclic Carbene with a Quinazolinium Core by Postsynthetic Modification of Related Neutral Derivatives. *Organometallics*, **37**, 22, 4276–4286, **2018**.
- [240] Lavallo, V., Canac, Y., Präsang, C., Donnadiou, B., Bertrand, G.: Stable Cyclic (Alkyl)(Amino)Carbenes as Rigid or Flexible, Bulky, Electron-Rich Ligands for Transition-Metal Catalysts: A Quaternary Carbon Atom Makes the Difference. *Angewandte Chemie International Edition*, **44**, 35, 5705–5709, **2005**.
- [241] Melaimi, M., Jazzar, R., Soleilhavoup, M., Bertrand, G.: Cyclische Alkylaminocarbene (CAACs): Neues von guten Bekannten. *Angewandte Chemie*, **129**, 34, 10180–10203, **2017**.
- [242] Tomás-Mendivil, E., Hansmann, M. M., Weinstein, C. M., Jazzar, R., Melaimi, M., Bertrand, G.: Bicyclic (Alkyl)(amino)carbenes (BICAACs): Stable Carbenes More Ambiphilic than CAACs. *Journal of the American Chemical Society*, **139**, 23, 7753–7756, **2017**.
- [243] Rao, B., Tang, H., Zeng, X., Liu, L. L., Melaimi, M., Bertrand, G.: Cyclic (Amino)(aryl)carbenes (CAArCs) as Strong σ -Donating and π -Accepting Ligands for Transition Metals. *Angewandte Chemie*, **127**, 49, 15128–15132, **2015**.
- [244] Solé, S., Gornitzka, H., Schoeller, W. W., Bourissou, D., Bertrand, G.: (Amino)(Aryl)Carbenes: Stable Singlet Carbenes Featuring a Spectator Substituent. *Science*, **292**, 5523, 1901–1903, **2001**.
- [245] Cattoën, X., Gornitzka, H., Bourissou, D., Bertrand, G.: Amino-Aryl-Carbenes: Alternative Ligands for Transition Metals? *Journal of the American Chemical Society*, **126**, 5, 1342–1343, **2004**.
- [246] Gómez-Bujedo, S., Alcarazo, M., Pichon, C., Álvarez, E., Fernández, R., Lassaletta, J. M.: Isoquinolin-1-ylidenes as electronically tuneable ligands. *Chem. Commun.*, 1180–1182, **2007**.
- [247] Gribble, M. W., Ellman, J. A., Bergman, R. G.: Synthesis of a Benzodiazepine-Derived Rhodium NHC Complex by C-H Bond Activation. *Organometallics*, **27**, 10, 2152–2155, **2008**.

- [248] Magriz, A., Gómez-Bujedo, S., Álvarez, E., Fernández, R., Lassaletta, J. M.: Phthalazin-2-ylidenes As Cyclic Amino Aryl Carbene Ligands in Rhodium(I) and Iridium(I) Complexes. *Organometallics*, 29, 22, 5941–5945, **2010**.
- [249] Braun, M., Frank, W., Reiss, G. J., Ganter, C.: An N-Heterocyclic Carbene Ligand with an Oxalamide Backbone. *Organometallics*, 29, 20, 4418–4420, **2010**.
- [250] Hudnall, T. W., Bielawski, C. W.: An N,N'-Diamidocarbene: Studies in C-H Insertion, Reversible Carbonylation, and Transition-Metal Coordination Chemistry. *Journal of the American Chemical Society*, 131, 44, 16039–16041, **2009**.
- [251] Hudnall, T. W., Tennyson, A. G., Bielawski, C. W.: A Seven-Membered N,N'-Diamidocarbene. *Organometallics*, 29, 20, 4569–4578, **2010**.
- [252] César, V., Lugan, N., Lavigne, G.: A Stable Anionic N-Heterocyclic Carbene and Its Zwitterionic Complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 130, 34, 11286–11287, **2008**.
- [253] César, V., Lugan, N., Lavigne, G.: Reprogramming of a Malonic N-Heterocyclic Carbene: A Simple Backbone Modification with Dramatic Consequences on the Ligand's Donor Properties. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, 3, 361–365, **2010**.
- [254] Moerdyk, J. P., Bielawski, C. W.: N,N'-Diamidocarbenes Facilitate Selective C-H Insertions and Transfer Hydrogenations. *Chemistry – A European Journal*, 19, 44, 14773–14776, **2013**.
- [255] Moerdyk, J. P., Schilter, D., Bielawski, C. W.: N,N'-Diamidocarbenes: Isolable Divalent Carbons with Bona Fide Carbene Reactivity. *Accounts of Chemical Research*, 49, 8, 1458–1468, **2016**.
- [256] Braun, M., Frank, W., Ganter, C.: Reactivity of an Oxalamide-Based N-Heterocyclic Carbene. *Organometallics*, 31, 5, 1927–1934, **2012**.
- [257] Ruamps, M., Lugan, N., César, V.: Experimental Assessment of the π -Acidity of Anionic and Neutral Malonate-Derived N-Heterocyclic Carbenes. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2017, 36, 4167–4173, **2017**.

- [258] Biju, A., Hirano, K., Fröhlich, R., Glorius, F.: Switching the Electron-Donor Properties of N-Heterocyclic Carbenes by a Facile Deprotonation Strategy. *Chemistry – An Asian Journal*, 4, 12, 1786–1789, **2009**.
- [259] Pütz, J. M., Hauer, S. T., Nellesen, J., Deißbeck, D., Müller, T. J., Meisner, J., Ganter, C.: Stable N-Heterocyclic Carbenes with the N,N'-Diarylquinazolin-4-one Backbone: Improved Synthesis, Electronic Properties, and Reactivity. *Organometallics*, 43, 2, 141–163, **2024**.
- [260] McCarty, Z. R., Lastovickova, D. N., Bielawski, C. W.: A cyclic (alkyl)(amido)carbene: Synthesis, study and utility as a desulfurization reagent. *Chemical Communications*, 52, 31, 5447–5450, **2016**.
- [261] Sultane, P. R., Ahumada, G., Janssen-Müller, D., Bielawski, C. W.: Cyclic (Aryl)(Amido)Carbenes: NHCs with Triplet-like Reactivity. *Angewandte Chemie*, 131, 45, 16466–16471, **2019**.
- [262] Brüggemann, P., Mzyk, K., Molter, M., Nellesen, J., Schaper, K., Ganter, C.: Synthesis, Reactivity and Electronic Properties of Quinazolin-2-one-Based N-Heterocyclic Carbenes. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2022, 2, 1–11, **2022**.
- [263] Benhamou, L., César, V., Gornitzka, H., Lugan, N., Lavigne, G.: Imidazol-2-ylidene-4-olate: an anionic N-heterocyclic carbene pre-programmed for further derivatization. *Chemical Communications*, 4720–4722, **2009**.
- [264] Benhamou, L., Vujkovic, N., César, V., Gornitzka, H., Lugan, N., Lavigne, G.: Facile Derivatization of a “Chemo-active” NHC Incorporating an Enolate Backbone and Relevant Tuning of Its Electronic Properties. *Organometallics*, 29, 11, 2616–2630, **2010**.
- [265] Blake, G. A., Moerdyk, J. P., Bielawski, C. W.: Tuning the Electronic Properties of Carbenes: A Systematic Comparison of Neighboring Amino versus Amido Groups. *Organometallics*, 31, 8, 3373–3378, **2012**.
- [266] Makhouloufi, A., Wahl, M., Frank, W., Ganter, C.: A New Mixed Amino–Amido N-Heterocyclic Carbene Based on Anthranilic Acid. *Organometallics*, 32, 3, 854–861, **2013**.

- [267] Hudnall, T. W., Reinheimer, E. W., Dorsey, C. L.: Synthesis, crystal structure determination, and spectroscopic analyses of 1-chloro-2-(2,6-diisopropylphenyl)-4,4-dimethyl-2-azaspiro[5.5]undecane-3,5-dione: an unyielding precursor to a cyclic (alkyl)(amido)carbene. *Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry*, 77, 7, 411–419, **2021**.
- [268] Molter, M. T.: *Eignet sich Isochinolin-1,3-dion zur Darstellung neuartiger Amidofunktionalisierter Carbene?* Masterarbeit, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2021**.
- [269] Song, H., Kim, H., Lee, E.: Coumaraz-2-on-4-ylidene: Ambiphilic N-Heterocyclic Carbenes with a Tunable Electronic Structure. *Angewandte Chemie*, 130, 28, 8739–8743, **2018**.
- [270] Gildner, M. B., Hudnall, T. W.: Cyclic (aryl)(amido)carbenes: pushing the π -acidity of amidocarbenes through benzannulation. *Chemical Communications*, 55, 82, 12300–12303, **2019**.
- [271] Aldeco-Perez, E., Rosenthal, A. J., Donnadiou, B., Parameswaran, P., Bertrand, G.: Isolation of a C5-Deprotonated Imidazolium, a Crystalline “Abnormal” N-Heterocyclic Carbene. *Science*, 326, 5952, 556–559, **2009**.
- [272] Gründemann, S., Kovacevic, A., Albrecht, M., Faller Robert, J. W., Crabtree, H.: Abnormal binding in a carbene complex formed from an imidazolium salt and a metal hydride complex. *Chemical Communications*, 2274–2275, **2001**.
- [273] Ghadwal, R. S.: 1,3-Imidazole-Based Mesoionic Carbenes and Anionic Dicarbenes: Pushing the Limit of Classical N-Heterocyclic Carbenes. *Angewandte Chemie International Edition*, 62, 36, **2023**.
- [274] Guisado-Barrios, G., Bouffard, J., Donnadiou, B., Bertrand, G.: Crystalline 1H-1,2,3-Triazol-5-ylidenes: New Stable Mesoionic Carbenes (MICs). *Angewandte Chemie International Edition*, 49, 28, 4759–4762, **2010**.
- [275] Guisado-Barrios, G., Soleilhavoup, M., Bertrand, G.: 1H-1,2,3-Triazol-5-ylidenes: Readily Available Mesoionic Carbenes. *Accounts of Chemical Research*, 51, 12, 3236–3244, **2018**.
- [276] Baeyer, A.: Vorläufige Notiz über das Hydantoïn. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 117, 2, 178–180, **1861**.

- [277] Konnert, L., Lamaty, F., Martinez, J., Colacino, E.: Recent Advances in the Synthesis of Hydantoins: The State of the Art of a Valuable Scaffold. *Chemical Reviews*, 117, 23, 13757–13809, **2017**.
- [278] Neerbye Berntsen, L., Nova, A., Wragg, D. S., Sandtorv, A. H.: Cu-catalyzed N-3-Arylation of Hydantoins Using Diaryliodonium Salts. *Organic Letters*, 22, 7, 2687–2691, **2020**.
- [279] Alam, A.: 1,3-Dibromo-5,5-dimethylhydantoin. *Synlett*, 15, 2403–2404, **2005**.
- [280] Chen, Z., Du, M., Xia, W., Hu, J.: One-pot synthesis of α,β -dehydroamino derivatives from β,β -dicyanostyrene with 1,3-dibromo-5,5-dimethylhydantoin promoted by mild base. *Chemical Research in Chinese Universities*, 32, 1, 68–75, **2016**.
- [281] Pulletikurti, S., Yadav, M., Springsteen, G., Krishnamurthy, R.: Prebiotic synthesis of α -amino acids and orotate from α -ketoacids potentiates transition to extant metabolic pathways. *Nature Chemistry*, 14, 10, 1142–1150, **2022**.
- [282] Clay, A. P., Cooke, R. E., Kumar, R., Yadav, M., Krishnamurthy, R., Springsteen, G.: A Plausible Prebiotic One-Pot Synthesis of Orotate and Pyruvate Suggestive of Common Protometabolic Pathways. *Angewandte Chemie International Edition*, 61, 11, **2022**.
- [283] Menor-Salván, C., Marín-Yaseli, M. R.: A New Route for the Prebiotic Synthesis of Nucleobases and Hydantoins in Water/Ice Solutions Involving the Photochemistry of Acetylene. *Chemistry – A European Journal*, 19, 20, 6488–6497, **2013**.
- [284] Urech, F.: XXI. Ueber Lacturaminsäure und Lactylharnstoff. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 165, 1, 99–103, **1873**.
- [285] Read, W. T.: Researches on Hydantoins. Synthesis of the soporific, 4,4-phenylethylhydantoin (Nirvanol). *Journal of the American Chemical Society*, 44, 8, 1746–1755, **1922**.
- [286] Biltz, H., Slotta, K.: Über die Herstellung von Hydantoinen. *Chemisches Zentralblatt*, 97, 2, 1946–1948, **1926**.
- [287] Aspelund, H., Andersson, A.: Einwirkung von Diphenylchloroessigsäure und Phenylchloroessigsäure auf Harnstoffe. *Chemisches Zentralblatt*, 137, 7, 2157, **1966**.
- [288] Bergs, H.: Verfahren zur Darstellung von Hydantoinen. *Patent DE566094*, **1932**.

- [289] Bucherer, H. T., Lieb, V. A.: Über die Bildung substituierter Hydantoine aus Aldehyden und Ketonen. Synthese von Hydantoinen. *Journal für Praktische Chemie*, 141, 1-2, 5–43, **1934**.
- [290] Abha Saikia, R., Barman, D., Dutta, A., Jyoti Thakur, A.: N1- and N3-Arylations of Hydantoins Employing Diaryliodonium Salts via Copper(I) Catalysis at Room Temperature. *European Journal of Organic Chemistry*, 2021, 3, 400–410, **2021**.
- [291] Shintani, Y., Kato, K., Kawami, M., Takano, M., Kumamoto, T.: Direct N1-selective alkylation of hydantoins using potassium bases. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 69, 4, 407–410, **2021**.
- [292] Biltz, H.: Über die Konstitution der Einwirkungsprodukte von substituierten Harnstoffen auf Benzil und über einige neue Methoden zur Darstellung der 5.5-Diphenyl-hydantoine. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 41, 1, 1379–1393, **1908**.
- [293] Muccioli, G. G., Poupaert, J. H., Wouters, J., Norberg, B., Poppitz, W., Scriba, G. K., Lambert, D. M.: A rapid and efficient microwave-assisted synthesis of hydantoins and thiohydantoins. *Tetrahedron*, 59, 8, 1301–1307, **2003**.
- [294] Muccioli, G. G., Wouters, J., Scriba, G. K., Poppitz, W., Poupaert, J. H., Lambert, D. M.: 1-Benzhydryl-3-phenylurea and 1-Benzhydryl-3-phenylthiourea Derivatives: New Templates among the CB₁ Cannabinoid Receptor Inverse Agonists. *Journal of Medicinal Chemistry*, 48, 7486–7490, **2005**.
- [295] Wilk, I., Close, W.: The Action of Lithium Aluminium Hydride on 3-Methyl-5-Phenylhydantoin and 5-Phenylhydantoin. *Journal of Organic Chemistry*, 15, 5, 1020–1022, **1950**.
- [296] Marshall, F. J.: Lithium Aluminum Hydride Reduction of Some Hydantoins, Barbiturates and Thiouracils. *Journal of the American Chemical Society*, 78, 15, 3696–3697, **1956**.
- [297] Cortes, S., Kohn, H.: Selective Reductions of 3-Substituted Hydantoins to 4-Hydroxy-2-imidazolidinones and Vicinal Diamines. *Journal of Organic Chemistry*, 48, 2246–2254, **1983**.

- [298] Salazar, L., Rubido, J., Espada, M., Pedregal, C., Trigo, G., Elguero, J.: Chemical reactions of cycloalkanespirohydantoins. Part 2. Synthesis of new 4-hydroxyimidazolidinone N₃-substituted from cycloalkanespirohydantoins. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 23, 2, 481–485, **1986**.
- [299] Yamaguchi, J.-I., Shibuta, E., Oishi, Y.: Simple Reduction of Hydantoins with Sodium Borohydride. *International Journal of Organic Chemistry*, 04, 05, 286–291, **2014**.
- [300] Moolenaar, M. J., Speckamp, W. N., Hiemstra, H., Poetsch, E., Casutt, M.: Synthesis of D-(+)-Biotin through Selective Ring Closure of N-Acyliminium Silyl Enol Ethers. *Angewandte Chemie International Edition*, 34, 21, 2391–2393, **1995**.
- [301] Levine, I.: *Quantum Chemistry*. Prentice Hall, Englewood Cliffs (N.J.), **1991**.
- [302] Reinhold, J.: *Quantentheorie der Moleküle*. Vieweg+Teubner Verlag, **2015**.
- [303] Hohenberg, P., Kohn, W.: Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136, 3B, B864–B871, **1964**.
- [304] Kohn, W., Sham, L.J.: Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140, 4A, A1133–A1138, **1965**.
- [305] Lee, C., Yang, W., Parr, Robert G.: Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37, 2, 785–789, **1988**.
- [306] Becke, A.D.: Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 38, 6, 3098–3100, **1988**.
- [307] Becke, A. D.: Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98, 7, 5648–5652, **1993**.
- [308] Jensen, F.: Atomic orbital basis sets. *WIREs Computational Molecular Science*, 3, 3, 273–295, **2012**.
- [309] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., et al.: Gaussian 09 Revision A.02. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.

- [310] Silavwe, N. D., Castellani, M. P., Tyler, D. R., Beck, M. A., Lichtenhan, J. D., Doherty, N. M.: Bis(η^5 -cyclopentadienyl)molybdenum(IV) complexes. In *Inorganic Syntheses*, Band 29, 204–211, **1992**.
- [311] Cooper, R. L., Green, M. L.: Some Bis-pi-cyclopentadienyl halides of Molybdenum, Tungsten and Rhenium. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, 1155–1160, **1967**.
- [312] Green, J. C., Green, M. L. H., James, J. T., Konidaris, P. C., Maunder, G. H., Mountford, P.: Bis(η -cyclopentadienyl)-molybdenum and -tungsten imido complexes: X-ray structures of [Mo(η -C₅H₅)₂(NBut)] and [Mo(η -C₅H₄Me)₂(NBut)Me]. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, , 18, 1361–1365, **1992**.
- [313] Bondi, A.: van der Waals Volumes and Radii. *Journal of Physical Chemistry*, 68, 3, 441–451, **1964**.
- [314] Johnston, R. C., Cheong, P. H.-Y.: C-H...O non-classical hydrogen bonding in the stereo-mechanics of organic transformations: theory and recognition. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 11, 31, 5057, **2013**.
- [315] Tupikina, E. Y., Denisov, G. S., Antonov, A. S., Tolstoy, P. M.: Unusual behaviour of the spin–spin coupling constant $^1J_{CH}$ upon formation of CH...X hydrogen bond. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22, 4, 1994–2000, **2020**.
- [316] Kunz, D., Johnsen, E., Monsler, B., Rominger, F.: Highly Ylidic Imidazoline-Based Fulvenes as Suitable Precursors for the Synthesis of Imidazolium-Substituted Metallocenes. *Chemistry - A European Journal*, 14, 35, 10909–10914, **2008**.
- [317] Schmid, D., Seyboldt, A., Kunz, D.: A Direct Synthesis of a Strongly Zwitterionic 6,6'-Diaminofulvalene. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 69, 5, 580–588, **2014**.
- [318] Kunz, D., Mazzotta, F.: Ylidic Cp-Ligands: Properties and New Developments. *Advances in Organometallic Chemistry*, 70, 181–231, **2018**.
- [319] Hogarth, G., Richards, I.: Regioselective and reversible carbon–nitrogen bond formation: Synthesis, structure and reactivity of ureato-bridged complexes [Mo₂(NAr)₂(μ -X){ μ -ArNC(O)NAr}(S₂CNR₂)₂] (Ar = Ph, p-tol; X = S, NAr; R = Me, Et, Pr). *Dalton Transactions*, , 4, 760–773, **2005**.

- [320] Tatebe, C. J., Zeller, M., Bart, S. C.: $[2\pi+2\pi]$ Cycloaddition of Isocyanates to Uranium(IV) Imido Complexes for the Synthesis of U(IV) κ^2 -Ureato Compounds. *Inorganic Chemistry*, 56, 4, 1956–1965, **2017**.
- [321] Ramnathan, A., Sivakumar, K., Subramanian, K., Janarthanan, N., Ramadas, K., Fun, H. K.: Symmetrically Substituted Thiourea Derivatives. *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*, 51, 11, 2446–2450, **1995**.
- [322] Jernakoff, P., Fox, J., Cooper, N.J.: Electrophilic addition of CCl_4 to a cyclopentadienyl ligand in the tungstenocene carbonyl $[\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})]$ to give $[\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5\text{-exo-CCl}_3)(\text{CO})\text{Cl}]$. *Journal of Organometallic Chemistry*, 512, 1-2, 175–181, **1996**.
- [323] Churchill, M.R., Mason, R.: The Crystal and Molecular Structure of π -Cyclopentadienyl 1-Phenylcyclopentadiene Cobalt. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 279, 1377, 191–209, **1964**.
- [324] Moss, G.P.: Basic terminology of stereochemistry (IUPAC Recommendations 1996). *Pure and Applied Chemistry*, 68, 2193–2222, **1996**.
- [325] Gutowsky, H. S., Saika, A.: Dissociation, Chemical Exchange, and the Proton Magnetic Resonance in Some Aqueous Electrolytes. *The Journal of Chemical Physics*, 21, 10, 1688–1694, **1953**.
- [326] Gasparro, F.P., Kolodny, N.H.: NMR determination of the rotational barrier in N,N-dimethylacetamide. A physical chemistry experiment. *Journal of Chemical Education*, 54, 4, 258–261, **1977**.
- [327] Gutowsky, H. S., Holm, C. H.: Rate Processes and Nuclear Magnetic Resonance Spectra. II. Hindered Internal Rotation of Amides. *The Journal of Chemical Physics*, 25, 6, 1228–1234, **1956**.
- [328] Atkins, P., de Paula, J., Keeler, J.: *Atkins' Physical Chemistry, 11th Edition*. Oxford University Press, **2018**.
- [329] Benfield, F.W.S., Green, M.L.H.: Alkyl, alkynyl, and olefin complexes of bis(π -cyclopentadienyl)-molybdenum or -tungsten : a reversible metal-to-ring transfer of an ethyl group. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1324–1331, **1974**.

- [330] Davidson, J. L., Davidson, K., Lindsell, W. E., Murrall, N., Welch, A. J.: Preparation and studies of paramagnetic diene complexes of molybdenum(III); molecular and electronic structures of $[\text{MoCl}_2(\eta\text{-C}_4\text{H}_6)(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)]$ and $[\text{Mo}_3(\mu\text{-Cl})(\mu^3\text{-O})\{\mu^3\text{-}\sigma,\sigma:\eta^2:\eta^2\text{-C}_4(\text{CF}_3)_4\}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_3]$. *Dalton Transactions*, 1677–1688, **1986**.
- [331] Le Grogne, E., Poli, R., Richard, P.: Dialkyl(butadiene)cyclopentadienylmolybdenum(III) Complexes. Synthesis, Characterization, and Reactivity. *Organometallics*, 19, 3842–3853, **2000**.
- [332] Dunning, T. H.: Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *The Journal of Chemical Physics*, 90, 2, 1007–1023, **1989**.
- [333] Kendall, R. A., Dunning, T. H., Harrison, R. J.: Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions. *The Journal of Chemical Physics*, 96, 9, 6796–6806, **1992**.
- [334] Peterson, K. A., Figgen, D., Dolg, M., Stoll, H.: Energy-consistent relativistic pseudopotentials and correlation consistent basis sets for the 4d elements Y–Pd. *The Journal of Chemical Physics*, 126, 12, **2007**.
- [335] Szczepanik, D. W., Andrzejak, M., Dominikowska, J., Pawełek, B., Krygowski, T. M., Szatyłowicz, H., Solà, M.: The electron density of delocalized bonds (EDDB) applied for quantifying aromaticity. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19, 42, 28970–28981, **2017**.
- [336] Szczepanik, D. W., Solà, M.: Electron Delocalization in Planar Metallacycles: Hückel or Möbius Aromatic? *ChemistryOpen*, 8, 2, 219–227, **2019**.
- [337] Watanabe, K.-J., Nakatani, N., Nakayama, A., Higashi, M., Hasegawa, J.-Y.: Spin-Blocking Effect in CO and H₂ Binding Reactions to Molybdenocene and Tungstenocene: A Theoretical Study on the Reaction Mechanism via the Minimum Energy Intersystem Crossing Point. *Inorganic Chemistry*, 55, 16, 8082–8090, **2016**.
- [338] Lodewyk, M. W., Siebert, M. R., Tantillo, D. J.: Computational Prediction of ¹H and ¹³C Chemical Shifts: A Useful Tool for Natural Product, Mechanistic, and Synthetic Organic Chemistry. *Chemical Reviews*, 112, 3, 1839–1862, **2011**.

- [339] Gaschghaie, N.: *Heteroleptische Cobalt(III)-Chelatkomplexe mit Bioliganden*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2010**.
- [340] Vlček, A. A.: Preparation Of $\text{Co(dipy)}_2\text{X}_2^+$ Complexes (X = Chloride, Bromide, Iodide, Nitrite) By Controlled Oxidative Processes. *Inorganic Chemistry*, 6, 7, 1425–1427, **1967**.
- [341] Uhr, R.-C.: *Synthese von N-heterocyclischen Carbenen mit anorganischem Rückgrat ausgehend von N-Hydroxyformamidinen*. Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2022**.
- [342] Kost, D., Kalikhman, I.: Hypervalent Silicon Compounds. In *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Band 2, **1998**.
- [343] Baukov, Y. I., Tandura, S. N.: Hypervalent Compounds of Organic Germanium, Tin and Lead Derivatives. In *The Chemistry of Organic Germanium, Tin and Lead Compounds*, Band 2, **2003**.
- [344] Todorović, U., Martin Romero, R., Anthore-Dalion, L.: Activation of N-O σ Bonds with Transition Metals: A Versatile Platform for Organic Synthesis and C-N Bonds Formation. *European Journal of Organic Chemistry*, 26, 31, e202300391, **2023**.
- [345] Nayak, M. K., Suhr, S., Chrysochos, N., Rawat, H., Schulzke, C., Chandrasekhar, V., Sarkar, B., Jana, A.: Tethered CAAC-CAAC dimers: oxidation to persistent radical cations and bridging-unit dependent reactivity/stability of the dications. *Chemical Communications*, 57, 10, 1210–1213, **2021**.
- [346] Puerta Lombardi, B. M., Pezoulas, E. R., Suvinen, R. A., Harrison, A., Dubrawski, Z. S., Gelfand, B. S., Tuononen, H. M., Roesler, R.: Bis[cyclic (alkyl)(amino)carbene] isomers: Stable trans-bis(CAAC) versus facile olefin formation for cis-bis(CAAC). *Chemical Communications*, 58, 45, 6482–6485, **2022**.
- [347] Das, A., Elvers, B. J., Nayak, M. K., Chrysochos, N., Anga, S., Kumar, A., Rao, D. K., Narayanan, T. N., Schulzke, C., Yildiz, C. B., et al.: Realizing 1,1-Dehydration of Secondary Alcohols to Carbenes: Pyrrolidin-2-ols as a Source of Cyclic (Alkyl)(Amino)Carbenes. *Angewandte Chemie - International Edition*, 61, 28, 1–8, **2022**.

- [348] Allen, F. H., Kennard, O., Watson, D. G., Brammer, L., Orpen, A. G., Taylor, R.: Tables of bond lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions*, 2, 12, S1–S19, **1987**.
- [349] Falivene, L., Cao, Z., Petta, A., Serra, L., Poater, A., Oliva, R., Scarano, V., Cavallo, L.: Towards the online computer-aided design of catalytic pockets. *Nature Chemistry*, 11, 10, 872–879, **2019**.
- [350] Poater, A., Ragone, F., Giudice, S., Costabile, C., Dorta, R., Nolan, S. P., Cavallo, L.: Thermodynamics of N-heterocyclic carbene dimerization: The balance of sterics and electronics. *Organometallics*, 27, 12, 2679–2681, **2008**.
- [351] Poater, A., Ragone, F., Mariz, R., Dorta, R., Cavallo, L.: Comparing the enantioselective power of steric and electrostatic effects in transition-metal-catalyzed asymmetric synthesis. *Chemistry - A European Journal*, 16, 48, 14348–14353, **2010**.
- [352] Vermersch, F., Oliveira, L., Hunter, J., Soleilhavoup, M., Jazzar, R., Bertrand, G.: Cyclic (Alkyl)(amino)carbenes: Synthesis of Iminium Precursors and Structural Properties. *The Journal of Organic Chemistry*, 87, 5, 3511–3518, **2022**.
- [353] Moon, S., Ganz, C. R.: Facile synthesis of 1,4-cyclooctadiene. *The Journal of Organic Chemistry*, 34, 2, 465–466, **1969**.
- [354] Larionov, E., Li, H., Mazet, C.: Well-defined transition metal hydrides in catalytic isomerizations. *Chemical Communications*, 50, 69, 9816–9826, **2014**.
- [355] Elliott, P. I., Haak, S., Meijer, A. J., Sunley, G. J., Haynes, A.: Reactivity of Ir(III) carbonyl complexes with water: Alternative by-product formation pathways in catalytic methanol carbonylation. *Dalton Transactions*, 42, 47, 16538–16546, **2013**.
- [356] Morris, R. H.: Estimating the Wavenumber of Terminal Metal-Hydride Stretching Vibrations of Octahedral d^6 Transition Metal Complexes. *Inorganic Chemistry*, 57, 21, 13809–13821, **2018**.
- [357] Weigend, F., Ahlrichs, R.: Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7, 18, 3297–3305, **2005**.

- [358] Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A. K., Puschmann, H.: OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *Journal of Applied Crystallography*, 42, 2, 339–341, **2009**.
- [359] Macrae, C. F., Sovago, I., Cottrell, S. J., Galek, P. T. A., McCabe, P., Pidcock, E., Platings, M., Shields, G. P., Stevens, J. S., Towler, M., et al.: Mercury 4.0: from visualization to analysis, design and prediction. *Journal of Applied Crystallography*, 53, 1, 226–235, **2020**.
- [360] Kuhn, K. M., Grubbs, R. H.: A facile preparation of imidazolinium chlorides. *Organic Letters*, 10, 10, 2075–2077, **2008**.
- [361] Panda, T. K., Gamer, M. T., Roesky, P. W.: An improved synthesis of sodium and potassium cyclopentadienide. *Organometallics*, 22, 4, 877–878, **2003**.
- [362] Hintermann, L.: Expedient syntheses of the N-heterocyclic carbene precursor imidazolium salts IPr·HCl, IMes·HCl and IXy·HCl. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 3, 2–6, **2007**.
- [363] Fry, H.S.: New Methods of Preparing Thiocarbanilides. *Journal of the American Chemical Society*, 35, 1539–1546, **1913**.
- [364] Choudhury, J., Podder, S., Roy, S.: Cooperative Friedel-Crafts catalysis in heterobimetallic regime: Alkylation of aromatics by π -activated alcohols. *Journal of the American Chemical Society*, 127, 17, 6162–6163, **2005**.
- [365] Orlova, T. I., Éphstein, S. P., Bogel'fer, L., Tashchi, V. P., Putsykin, Y. G.: Reaction of Carbamoyl Derivatives of 4- and 5-Hydroxyl-aminothiazolidine-2-thiones and 4-Hydroxylaminoimidazolidin-2-one with Methyl Chloroformate. Properties of Substituted 1,2,4-Oxadiazolidine-3,5-diones. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 26, 823–827, **1990**.
- [366] Hanwell, M.D., Curtis, D.E., Lonie, D.C., Vandermeersch, T., Zurek, E., Hutchison, G.R.: Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *Journal of Cheminformatics*, 4, 17, 1–17, **2012**.