

Organometall-Pincer-Komplexe: Reaktionen mit Protonen und Wasserstoff

Dissertation

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard Karls Universität Tübingen
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von
M. Sc. Nicholas Robin Wiedmaier
aus Herrenberg

Tübingen
2021

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Eberhard Karls
Universität Tübingen.

Tag der mündlichen Qualifikation:

25.06.2021

Dekan:

Prof. Dr. Thilo Stehle

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. Lars Wesemann

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. Doris Kunz

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Mai 2018 bis April 2021 am Institut für Anorganische Chemie der Eberhard Karls Universität Tübingen unter der Leitung von Prof. Dr. rer. nat. Lars Wesemann angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer und Doktorvater Prof. Dr. Lars Wesemann danke ich zumal für die Aufnahme in den Arbeitskreis, die Überlassung der spannenden und hochinteressanten Aufgabenstellungen und den hervorragenden Arbeitsbedingungen. Zudem möchte ich mich für das stetig entgegengebrachte Vertrauen sowie die ausgezeichnete fachliche Unterstützung bei jeglichen Diskussionen und Anliegen herzlich bedanken.

Danksagung

Allen aktuellen und ehemaligen Kolleginnen und Kollegen aus dem Arbeitskreis Wesemann: Dr. Frederik Aicher, Maximilian Auer, Niklas Banczyk, Dr. Rafael Baur, Dr. Fatima Diab, Dr. Klaus Eichele, Samuel Fisser, Sebastian Günther, Felix Henke, Florian Hermann, Kristina Heß, Lisa Karwei, Ralf Kern, Dr. Kilian Krebs, Maximilian Mast, Dr. Jakob-Jonathan Maudrich, Dr. Tilmann Oberle, Dr. Dominik Raiser, Christian Reik, Dr. Hartmut Schubert, Dr. Laura Schwarz, Laura Walter, Dr. Sebastian Weiß, Max Widemann, Christian Wilhelm und Magda Zweigart danke ich sehr für die vergangenen Jahre, die tolle Zeit, die entspannte Arbeitsatmosphäre und die gemeinsamen Erlebnisse in und außerhalb des Labors.

Ein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Hermann A. Mayer, durch dessen fachliche Unterstützung so manche Problemstellung aufgeklärt werden konnte. Unsere unzähligen Diskussionen lieferten mir stets neue Ansichten und Ideen für die weiterführende Experimente.

Dr. Klaus Eichele danke ich für die Unterstützung bei jeglichen NMR-spektroskopischen Herausforderungen und Fragestellungen. Kristina Heß für die Wartung und Instandhaltung der NMR-Geräte sowie die Einführung in das selbständige Messen an den Hochfeldgeräten. Dominik Brzecki, Dr. Norbert Grzegorzek und Priska Kolb danke ich für die Unterstützung und Messung an den Spektrometern der organischen Chemie.

Dr. Hartmut Schubert danke ich für die Unterstützung beim Messen und Lösen der Kristallstrukturen sowie die Einführung in die Techniken und Handhabung der Kristallstrukturanalyse.

Herrn Wolfgang Bock danke ich für die sorgfältige und gewissenhafte Anfertigung der Elementaranalysen. Besonders der hoch Fluor-haltigen Proben, welche stets zu Problemen mit den Gerätschaften geführt hatten.

Sabine Ehrlich danke ich für die stetige Unterstützung bei jeglichen bürokratischen Tätigkeiten. Nadja Wetering danke ich für die Hilfestellung bei IT-Problemen.

Meinen Praktikantinnen und Praktikanten Stefan F. Clewing, Christoph H. M. Heidgreß, Georg Leistikow und Maria Mikova danke ich für die motivierte Mitarbeit und das Interesse an meiner Forschung.

Dem gesamten chemischen Institut der Universität Tübingen danke ich für die exzellenten Arbeitsbedingungen. Den Werkstätten und der Glasbläserei möchte ich für jegliche Hilfen bei technischen Problemstellungen sowie Sonderanfertigungen danken. Lisa Karwei möchte ich für ihr unermüdliches Engagement in den grundlegenden Laboraufgaben danken.

Ein besonderer Dank gilt dem Fonds der chemischen Industrie (VCI), welcher mich zwei Jahre meiner Promotion im Rahmen eines Kekulé-Stipendiums finanziell unterstützt haben. Des Weiteren danke ich der Dr. Arthur Pfungst-Stiftung für die langjährige finanzielle Unterstützung durch ein Stipendium während meines Bachelor- und Masterstudiums.

Für die aufmerksamen und hilfreichen Korrekturen und Diskussionen zu dieser Arbeit möchte ich meinen Kolleginnen und Kollegen Maximilian Auer, Maximilian Mast, Dr. Dominik Raiser, Dr. Laura Schwarz, Dr. Sebastian Weiß und Max Widemann danken. Zudem danke ich Dr. Kilian Krebs, Dr. Jakob-Jonathan Maudrich und Dr. Laura Schwarz für die nette und unterstützende Aufnahme zu Beginn meiner Zeit in diesem Arbeitskreis. Meinen Box-Kolleg(inn)en Maximilian Auer, Maximilian Mast, Dr. Jakob-Jonathan Maudrich und Dr. Laura Schwarz möchte ich zudem für die schöne und lustige gemeinsame Zeit danken.

Meiner Familie möchte ich herzlich für das Vertrauen, die Unterstützung und motivierenden Worte während meines gesamten Studiums sowie darüber hinaus in der Promotion danken.

Ein besonderer Dank gilt meiner Freundin Laura, die mir stets liebevoll den Rücken freigehalten und mich in jeglichen Entscheidungen unterstützt hat. Ich konnte über das gesamte Studium auf ihre uneingeschränkte Unterstützung in fachlicher und sozialer Hinsicht bauen. Ihre motivierenden Worte bestärkten mich auch in schwierigen Zeiten, mein Ziel nicht aus den Augen zu verlieren. Letztlich konnten durch ihre fachliche Kompetenz auch die letzten Rechtschreib- und Zeichensetzungsfehler aus dieser Arbeit eliminiert werden.

Meinen Großeltern

Inhaltsverzeichnis

1 Vorbemerkungen.....	1
2 Einleitung.....	2
2.1 Pincer-Ligand Design	2
2.1.1 Entwicklung & Interesse	2
2.2 Pincer-Komplexe	4
2.2.1 Gruppe 8: Eisen, Ruthenium	5
2.2.2 Gruppe 9: Rhodium, Iridium	8
2.2.3 Gruppe 10: Nickel, Palladium, Platin.....	9
2.3 Metall-Ligand-Kooperation	11
2.4 Vorarbeiten im Arbeitskreis & Zielsetzung.....	12
3 Ergebnisse und Diskussion.....	14
3.1 PCP-Pincer-Komplexe der Gruppe 8.....	14
3.1.1 Kationische Carbonyl-Komplexe: Eisen	14
3.1.2 Carbonyl-freie Komplexe: Eisen	22
3.1.3 Kationische Carbonyl-Komplexe: Ruthenium	24
3.1.4 Carbonyl-freie Komplexe: Ruthenium	35
3.2 PCP-Pincer-Komplexe der Gruppe 9.....	57
3.2.1 Rhodium- und Iridium-Komplexe	57
3.3 PCP-Pincer-Komplexe der Gruppe 10.....	88
3.3.1 Nickel-, Palladium- und Platin-Komplexe	88
3.4 Gruppenübergreifender Vergleich: Gemeinsamkeiten und Unterschiede	105
4 Zusammenfassung.....	109
5 Experimenteller Teil	116
5.1 Geräte- und Materialübersicht	116
5.1.1 Arbeitsmethoden und Chemikalien	116
5.1.2 Kernresonanzspektroskopie (NMR).....	116
5.1.3 Röntgendiffraktometrie (XRD)	117
5.1.4 Infrarotspektroskopie (IR)	117
5.1.5 Elementaranalyse (EA).....	117

5.2 Synthetisierte Verbindungen – Eisen	118
5.2.1 BCHT-P'Bu ₂ -FeH(CO) ₂ (2)	118
5.2.2 [BCHD-P'Bu ₂ -Fe(CO) ₂][BArF ₂₄] (3)	118
5.2.3 BCHD-P'Bu ₂ -FeH(CO) ₂ (4)	119
5.2.4 [BCH-P'Bu ₂ -Fe(CO) ₂][BArF ₂₄] (5)	120
5.2.5 BCH-P'Bu ₂ -FeH(CO) ₂ (6)	120
5.2.6 [BCH-P'Bu ₂ -CH ₂ FeH(CO) ₂][BArF ₂₄] (7)	121
5.2.7 CHT-P'Bu ₂ -FeH(CO) ₂ (9)	122
5.2.8 BCHT-PR ₂ -FeI ₂ (R = ^t Bu: 10, R = ⁱ Pr: 10')	123
5.3 Synthetisierte Verbindungen – Ruthenium	123
5.3.1 BCHT-P'Bu ₂ -RuH(CO) ₂ (11)	123
5.3.2 [BCHD-P'Bu ₂ -Ru(CO) ₂][BArF ₂₄] (12)	124
5.3.3 [BCHD ^D -P'Bu ₂ -Ru(CO) ₂][BArF ₂₄] (12D, 12D', 12D'')	124
5.3.4 BCHD-P'Bu ₂ -RuH(CO) ₂ (13)	125
5.3.5 [BCH-P'Bu ₂ -Ru(CO) ₂][BArF ₂₄] (14)	126
5.3.6 [BCH ^{D2} -P'Bu ₂ -Ru(CO) ₂][BArF ₂₄] (14D*, 14D***)	127
5.3.7 [BCH ^{D2} -P'Bu ₂ -Ru(CO) ₂][BArF ₂₄] (14D, 14D', 14D'')	127
5.3.8 BCH-P'Bu ₂ -RuH(CO) ₂ (15)	127
5.3.9 CHT-P'Bu ₂ -RuH(CO) ₂ (18)	128
5.3.10 BCHT-P'Bu ₂ -RuCl ₂ (19)	128
5.3.11 BCHT-P'Bu ₂ -RuHCl (20)	129
5.3.12 BCH-P'Bu ₂ -Ru(H) ₂ Cl (21)	129
5.3.13 BCHD-P'Bu ₂ -RuHCl(Et) (22)	130
5.3.14 BCH-P'Bu ₂ -RuH ₂ H (23)	131
5.3.15 BCH-P'Bu ₂ -Ru(H ₂) ₂ H (24)	132
5.3.16 BCH-P'Bu ₂ -RuN ₂ H (25)	132
5.3.17 [BCH-P'Bu ₂ -RuH ₂][BArF ₂₄] (26)	133
5.3.18 BCH-P'Bu ₂ -Ru(CO) ₂ Cl (28)	134
5.3.19 BCHT-P'Bu ₂ -RuCl ₂ (PhCCH) (29)	135
5.3.20 CHT-P'Bu ₂ -RuCl ₂ (30)	135
5.3.21 CHT-P'Bu ₂ -RuHCl (31)	135
5.3.22 Generelle Durchführung zur Dehydrierung von BCH-P'Bu ₂ -Ru(H) ₂ Cl (21)	136
5.3.23 Generelle Durchführung zur (katalytischen) Dehydrierung von Aminboranen	136
5.3.24 Katalytische Transferhydrierung von Aminboranen und Ethen	136
5.4 Synthetisierte Verbindungen – Rhodium	137
5.4.1 BCHT-P'Bu ₂ -RhCl (35a)	137

5.4.2 BCHT-P'Bu ₂ -RhHCl (36a)	137
5.4.3 BCHT-P'Bu ₂ -RhH ₂ (39a).....	138
5.4.4 BCHT-P'Bu ₂ -RhOPh (42a).....	139
5.4.5 BCHT-P'Bu ₂ -RhN ₂ (44a).....	139
5.4.6 BCHT-P'Bu ₂ -Rh(CO)Cl (45a).....	140
5.4.7 BCHT-P'Bu ₂ -RhCl(PhCCH) (46a)	140
5.4.8 [BCHT-P'Bu ₂ -RhHCl][X] ([X] = [BArF ₂₄], [BF ₄]) (47a, 47a')	141
5.4.9 CHT-P'Bu ₂ -RhCl (51a).....	142
5.5 Synthetisierte Verbindungen – Iridium.....	142
5.5.1 BCHT-P'Bu ₂ -IrCl (35b).....	142
5.5.2 BCHT-P'Bu ₂ -IrHCl (36b)	143
5.5.3 BCHD-P'Bu ₂ -IrHCl (37b).....	143
5.5.4 BCH-P'Bu ₂ -IrHCl (38b)	144
5.5.5 BCHT-P'Bu ₂ IrH ₂ (39b _{H2}).....	144
5.5.6 BCHT-P'Bu ₂ IrH ₄ (39b _{H4}).....	145
5.5.7 BCHD-P'Bu ₂ IrH ₂ (40b _{H2})	145
5.5.8 BCHD-P'Bu ₂ IrH ₄ (40b _{H4})	146
5.5.9 BCH-P'Bu ₂ -IrH ₂ (41b _{H2}).....	146
5.5.10 BCH-P'Bu ₂ -IrH ₄ (41b _{H4}).....	147
5.5.11 BCHT-P'Bu ₂ -IrOPh (42b).....	148
5.5.12 BCHT-P'Bu ₂ -IrN ₂ (44b)	148
5.5.13 BCHT-P'Bu ₂ -Ir(CO)Cl (45b).....	149
5.5.14 BCHT-P'Bu ₂ -IrCl(R) (46b-46b''')	149
5.5.15 [BCHT-P'Bu ₂ -IrHCl][X] ([X] = [BArF ₂₄], [BF ₄]) (47b, 47b')	151
5.5.16 [BCHT-P'Bu ₂ -IrH][BArF ₂₄] (48b).....	152
5.5.17 [BCH-P'Bu ₂ -Ir(H ₂)H][BArF ₂₄] (49b)	152
5.5.18 [BCH-P'Bu ₂ -Ir(H ₂) ₂ H][BArF ₂₄] (50b)	153
5.5.19 CHT-P'Bu ₂ -IrCl (51b).....	153
5.5.20 Generelle Durchführung zur katalytischen Dehydrierung von Aminboranen.....	153
5.5.21 Generelle Durchführung zur Dehydrierung von <i>iso</i> -Propanol	153
5.6 Synthetisierte Verbindungen – Nickel, Palladium, Platin.....	154
5.6.1 BCHT-P'Bu ₂ -MX (56a–c)	154
5.6.2 BCHT-P'Bu ₂ -MH (57a–c)	155
5.6.3 [BCHT-P'Bu ₂ -MX][PF ₆] (58a–c)	157
5.6.4 [BCHT-P'Bu ₂ -MZ][BArF ₂₄] (59a–c, 59b', c')	158
5.6.5 [BCHT-P'Bu ₂ -MN ₂][BArF ₂₄] (60a, c).....	161

5.6.6 [BCHT-P'Bu ₂ -M][BArF ₂₄] (61a–c)	162
5.6.7 [BCHT-P'Bu ₂ -MH ₂][BArF ₂₄] (62a–c)	164
5.6.8 [BCHT-P'Bu ₂ -MCO][BArF ₂₄] (63a–c).....	166
5.6.9 asym. [BCHT-P'Bu ₂ -MH][BArF ₂₄] (65a–c).....	168
5.6.10 BCH-P'Bu ₂ -PdCl (67b).....	171
5.6.11 Generelle Durchführung zur katalytischen Dehydrierung von Amminboranen.....	171
6 Anhang	172
6.1 Substanzverzeichnis	172
6.2 Abkürzungsverzeichnis.....	175
6.3 Kristallographische Daten.....	178
7 Literaturverzeichnis.....	191
8 Lebenslauf.....	206

1 Vorbemerkungen

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht, wobei Inhalte und graphische Materialien in ähnlicher Form schon in der Veröffentlichung (Royal Society of Chemistry) verwendet wurden.

„Conformation cotrolled stepwise hydride shuffling from the metal to the ligand backbone“
Nicholas R. Wiedmaier, Hansjörg Speth, Georg Leistikow, Klaus Eichele, Hartmut Schubert, Hermann A. Mayer, Lars Wesemann, *Dalton Trans.*, **2020**, 49, 7218–7227.^[1]

Die vorliegende Arbeit baut auf die Dissertation von *Dr. Hansjörg F. Speth*^[2] und *Dr. Rafael Baur*^[3], der Masterarbeit des Autors^[4] sowie der Zulassungsarbeit von *F. Henke*^[5] im Arbeitskreis Prof. Dr. Lars Wesemann auf.

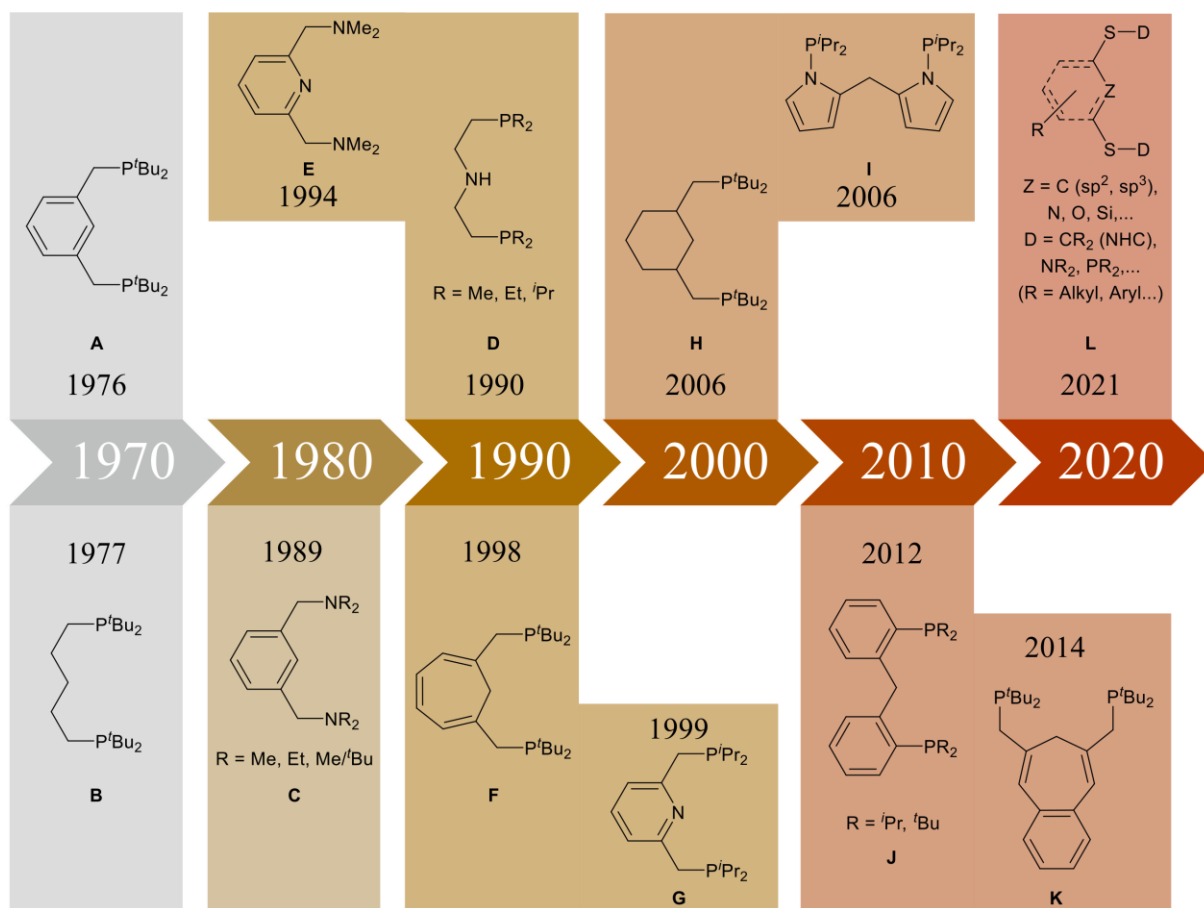
Im Rahmen dieser Promotion wurden die Bachelorarbeiten von *Georg Leistikow* (2018)^[6], *Stefan F. Clewing*^[7] (2019) und *Christoph H. M. Heidgreß*^[8] (2020) unter Betreuung des Autors angefertigt. Im Einklang mit dem Dissertationsbetreuer sind die in den beschriebenen Bachelorarbeiten erhaltenen Ergebnisse und Verbindungen auch Bestandteil dieser Dissertation.

2 Einleitung

2.1 Pincer-Ligand Design

2.1.1 Entwicklung & Interesse

Dreizählige, meist η^3 -meridional koordinierende Liganden werden als Pincer-Liganden bezeichnet und sind bereits seit über 40 Jahren literaturbekannt.^[9] Je nach Wahl der Donoratome kann das Rückgrat neutral, mono- oder dianionisch vorliegen. Das erste Beispiel dieser Art von Liganden lieferten *Shaw* und *Moulton* im Jahr 1976 anhand des Phenyl-basierten PCP-Pincer-Liganden **A** (Schema 1).^[10] Die ursprüngliche und heutzutage gängige Bezeichnung „Pincer“ (deutsch: Zange; franz.: pince = Zange, pincer = kneifen) wurde von *van Koten* erstmals 1989 etabliert.^[11]



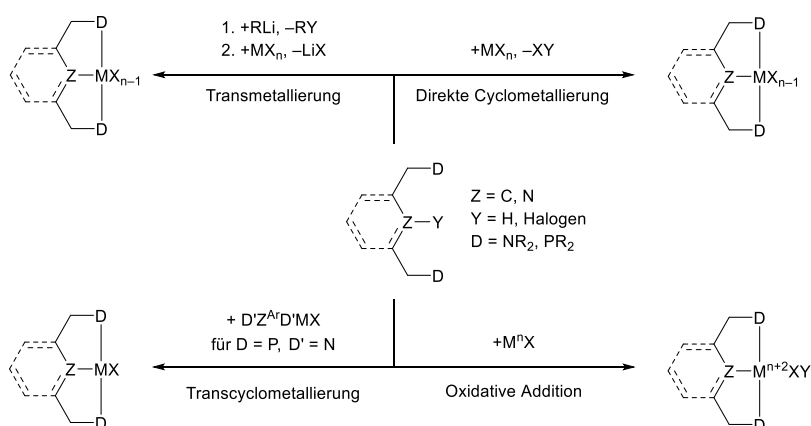
Schema 1: Geschichtliche Entwicklung des Pincer-Ligand Designs.^[10-26]

Die Dreizähligkeit des Liganden bietet eine hohe Rigidität und daraus resultierende Substitutionsstabilität in Koordinationsverbindungen. Durch die Wahl des Zentralatoms sowie der Donoratome an den Seitenketten lassen sich die Donoreigenschaften des Liganden maßgeblich, gemäß

dem HSAB-Konzept („hard and soft acids and bases“), beeinflussen. Neben Ligand **A**, mit aromatischem monoanionischem Zentrum und weichen Phosphor-Donoren ($=PC^{Ar}P$), wurden zu Beginn des Pincer-Zeitalters unter anderem Stickstoff-Atome in Form von Pyridin als neutrale, härtere Koordinationszentren ($=PN^{Ar}P$) gewählt oder zusätzlich die Donoratome zum kleineren Stickstoff Analogon ($=NN^{Ar}N$) variiert (**C**, **E**, **G**).^[11-13] Auch die Wahl der Substituenten an den seitlichen Donoratomen hat einen entscheidenden Einfluss auf das elektronische und sterische Koordinationsvermögen des Liganden. Werden große, sperrige Alkyl-Reste (z.B. t Bu) wie in **A** gewählt, so wird der Elektronenschub auf die Donoratome sowie die sterische Abschirmung erhöht. Hierdurch können die entsprechenden Metallkomplexe als kinetisch inert bezeichnet werden.^[27] Des Weiteren liefern monosubstituierte Donoratome das Potential für eine Deprotonierung zu dianionischen Ligandenvorstufen. Bereits ein Jahr nach der Veröffentlichung des Pincer-Liganden **A** folgte ein Analogon mit alkyl-basiertem Rückgrat **B** ($=PC^{Alkyl}P$).^[14] Durch die sp^3 -Hybridisierung des Zentralatoms und die Flexibilität des Rückgrats wird die Reaktivität des Liganden und der entsprechenden Komplexe sichtlich erhöht.^[28-31] Hier führt die Verwendung von Stickstoff als Zentralatom (**D**), in Kombination mit einer Deprotonierung, ebenfalls zu einem anionischen Liganden ($=PN^{Alkyl}P$).^[15-16] Vergleicht man die Menge an Publikationen hinsichtlich der Art des verwendeten Rückgrats, so stellt man fest, dass das Interesse an alkyl-basierten Systemen aufgrund der schwierigeren Handhabbarkeit gegenüber den aryl-basierten Liganden deutlich geringer ausfällt.^[9, 32-45] Ende der 1990er wurde von *Mayer* und *Kaska* der Cycloheptatrien ($=CHT$)-PCP-Pincer-Ligand (**F**) entwickelt, welcher eine Schnittstelle zwischen den rein alkyl- und phenyl-basierten Pincer-Systemen darstellt.^[17] Erweitert wurde das System im Jahr 2014 durch eine Benzanellierung des CHT-Rückgrats (**K**).^[18] Zum einen ist das Rückgrat ungesättigt (vgl. **A**), zum anderen liegt das Kohlenstoff-Zentralatom sp^3 -hybridisiert vor (vgl. **B**). Hierbei bietet sich die Möglichkeit, den Reaktivitätseinfluss eines sp^3 -hybridisierten Zentralatoms im Pincer-Liganden zu untersuchen, ohne die Flexibilität des Rückgrats berücksichtigen zu müssen. Nennenswert ist zudem die Fähigkeit des (Benzo-)Cycloheptatrien-Rückgrats (**F**, **K**) durch Hydridabstraktion ein stabiles, aromatisches Tropyliumkation zu bilden.^[17-18, 46] Weitere Arbeiten, die alkyl-basierten PCP-Pincer-Liganden handhabbarer zu machen, wurden jeweils unabhängig voneinander von *Gusev*, *Ozerov* und *Piers* in den Jahren 2006 und 2012 vorgestellt. Hierbei wurde die zentrale sp^3 -hybridisierte CH_2 -Einheit durch das Einbinden in ein Cyclohexanrückgrat (**H**) stabilisiert oder, um Nebenreaktionen mit benachbarten CH-Gruppen zu verhindern, durch das Einführen von benachbarten Pyrrol- (**I**) oder Phenyl-Ringen (**J**) isoliert.^[19-21] Bereits zum Beginn des Jahrtausends wurde durch die Wahl geeigneter Spacer ($=S$) sowie chiraler Substituenten an den Donoratomen Chiralität in das Ligand-Design eingebracht, um stereoselektive Katalysereaktionen zu ermöglichen.^[19, 23, 47-51] Extravagantere Ligandensysteme mit eingebauten NHC-Einheiten ($=N$ -heterozyklische Carbene) vervollständigen den geschichtlichen Umriss und untermalen nochmals die nahezu endlose Designfreiheit der Klasse der Pincer-Liganden (**L**).^[22-26]

2.2 Pincer-Komplexe

(Monoanionische) Pincer-Komplexe lassen sich generell über verschiedene Syntheserouten darstellen. Oxidative Addition, direkte Cyclometallierung, Transmetallierung und Transcyclometallierung zählen zu den gängigsten Vorgehensweisen, um Pincer-Komplexe zu synthetisieren (Schema 2).



Schema 2: Mögliche Syntheserouten zu (monoanionischen) Pincer-Komplexen.

Für die erstgenannte Methode werden niedervalente Metallprecursor (z.B. Carbonyl- oder Olefin-Komplexe), oftmals mit Metallen in der Oxidationsstufe 0 und +I benötigt, die durch Reaktion mit dem Zentralatom Z-Y des Pincer-Liganden, unter Erhöhung der Oxidationsstufe, Hydrid- (Y = H) oder Halogenid-Komplexe (Y = Hal.) ausbilden.^[17-21, 52-62] Cyclometallierungen benötigen meist harschere Reaktionsbedingungen wie hohe Temperaturen und lange Reaktionszeiten, können jedoch durch Zugabe einer Hilfsbase zur HX-Eliminierung beschleunigt werden.^[63-76] Der Syntheseweg der Transmetalierung bildet eine eigene Nische, da hier hauptsächlich Stickstoff-basierte Pincer-Liganden (Z = N) mit protischen NH-Einheiten verwendet werden können. Durch Lithiierung dieser NH-Funktion können durch anschließende Umsetzung mit diversen Metallsalzen Pincer-Komplexe dargestellt werden.^[77-82] Die letztgenannte Syntheseroute basiert auf dem Austausch eines Pincer-Liganden innerhalb eines Metall-Komplexes durch einen anderen Pincer-Liganden.^[83-84] Die Triebkraft dieser Transcyclometallierung lässt sich durch die verschiedenen Metall-Donor-Bindungsstärken (vgl. HSAB-Konzept) erklären. Da im Rahmen dieser Arbeit lediglich PCP-Pincer-Liganden verwendet werden, wird auf die letzten beiden Routen zur Komplexsynthese nicht weiter eingegangen. Im Folgenden werden primär Synthesen auf Basis der oxidativen Addition bzw. der (direkten) Cyclometallierung verfolgt. Betrachtet man die Publikationszahlen zum Thema Pincer-Komplexe auf Basis der Metalle der Gruppe 8–10 seit Beginn des Jahrtausends, so lässt sich festhalten, dass ein regelrechter „Boom“ in den Jahren 2009–2015 stattgefunden hat (Abbildung 1).

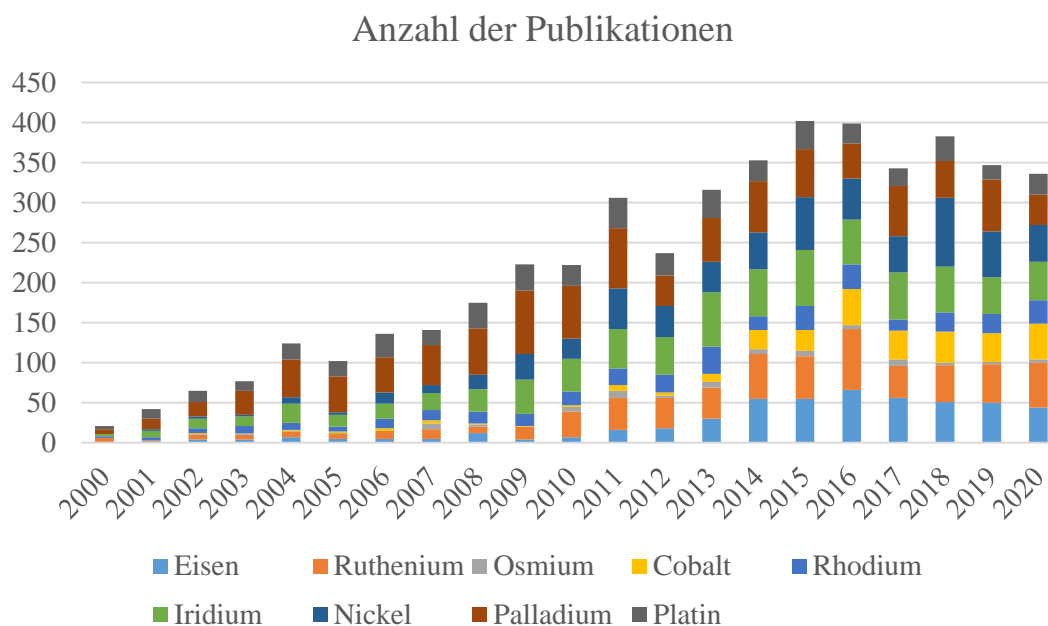
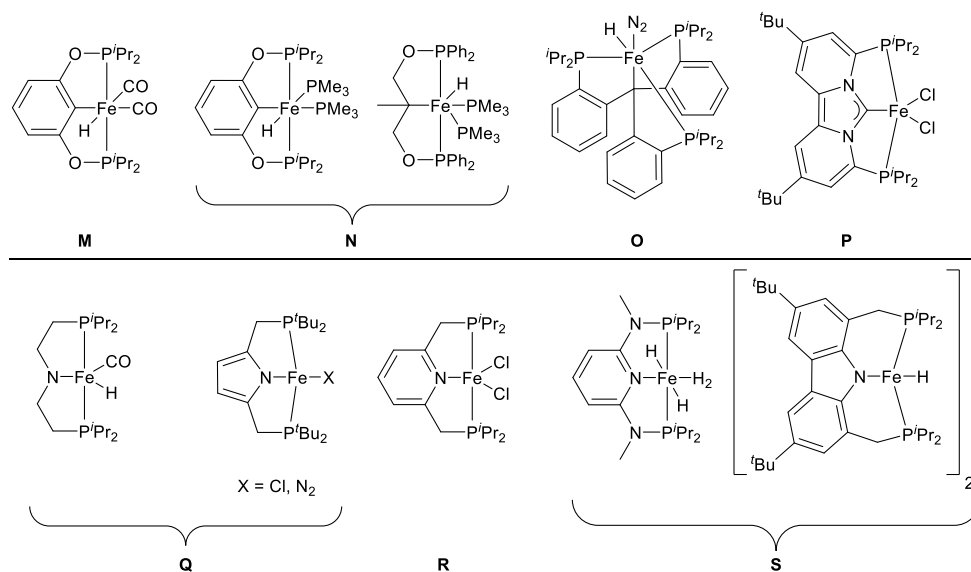


Abbildung 1: Anzahl an Publikationen pro Jahr und Metall.^[85]

Der deutlichste Anstieg der Publikationszahlen ist an denen der mittleren bis späten 3d-Übergangsmetalle Eisen, Cobalt und Nickel zu beobachten. Währenddessen haben die Übergangsmetalle der Platingruppe Ruthenium, Rhodium, Iridium, Palladium und Platin durchweg einen moderaten Anstieg in den Publikationszahlen erfahren. Dieser signifikante Unterschied lässt sich durch mehrere Faktoren erklären. Einerseits ist das Vorkommen der leichten Übergangsmetalle der 3d-Reihe im Vergleich zu ihren größeren Homologen deutlich höher, andererseits sind ihre Toxizität und Anschaffungskosten jedoch sichtlich geringer, wodurch sie für Anwendungen in der Katalyse attraktiver werden.^[62, 75, 86-88]

2.2.1 Gruppe 8: Eisen, Ruthenium

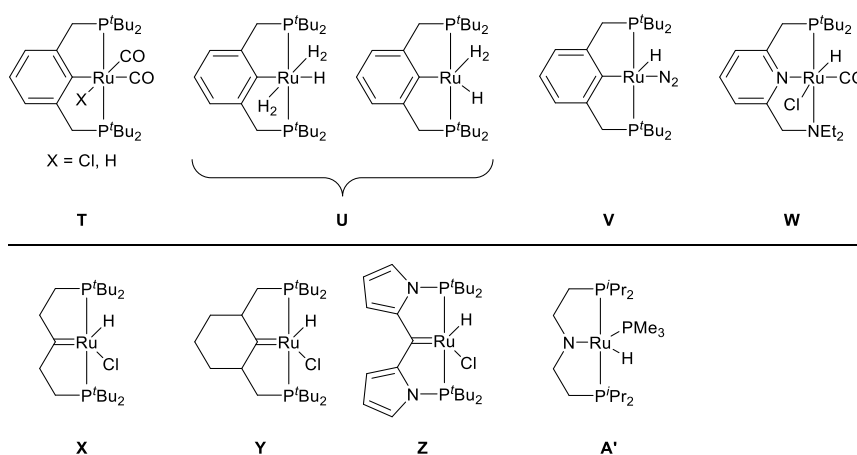
Seit 2013 erlangen Pincer-Komplexe auf Basis von Eisen mehr und mehr Beachtung in der Literatur (vgl. Publikationszahlen Abbildung 1). Ein Grund für die zögerliche Einführung des Metalls Eisen in die Pincer-Komplexsynthese ist der paramagnetische Charakter der entsprechenden Präkursoren, mit Ausnahme einiger carbonyl-substituierter Derivate (z.B. $\text{Fe}(\text{CO})_5$) sowie der hiervon abgeleiteten Komplexe. Zudem stellte sich heraus, dass sich die Komplexsynthese mit den leichten Vertretern der mittleren bis späten Übergangsmetalle gänzlich von der mit den höheren Homologen unterscheidet. Die direkte Cyclometallierung mit Metallsalzen scheidet als Syntheseweg aus, da Eisen als 3d-Metall lediglich niedrige Oxidationsstufen (0, +1, +2) bevorzugt. Andererseits lassen sich niedervalente Eisen-Präkursoren wie $\text{Fe}(\text{CO})_5$ oder $\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4$ mit Alkyl- oder Aryl-PCP Pincer-Liganden durch oxidative Addition zu den entsprechenden zweiwertigen Hydridkomplexen umsetzen.^[52, 54, 56, 58-59, 61, 89]



Schema 3: Literaturbeispiele für Eisen-basierte Pincer-Komplexe.^[75, 81, 90-103]

Diese carbonyl- (**M**) oder phosphan-substituierten Eisenkomplexe (**N**) weisen zudem diamagnetischen Charakter auf, wodurch eine Charakterisierung durch klassische NMR-spektroskopische Methoden möglich wird (Schema 3).^[75, 90-92] Interessanterweise lassen sich die Phosphan-Liganden der entsprechenden Komplexe (**N**) durch Begasen mit Kohlenstoffmonoxid, welches gemäß der spektrochemischen Reihe den deutlich besseren Liganden darstellt, selektiv und stufenweise austauschen.^[56] Den bisher einzigen Pincer-ähnlichen Eisenkomplex mit sp^3 -hybridisiertem Zentralatom ohne zusätzliche Phosphan- oder Carbonyl-Liganden konnte die Gruppe um *Peters* darstellen. Durch multiple Reduktionsschritte wurde Eisendiodid eingebracht und Komplex **O** synthetisiert.^[93] Des Weiteren konnte während der Synthese elementarer Stickstoff als schwach koordinierender Ligand eingeführt werden. Entsprechende Untersuchungen zur N_2 -Reduktion, um Ammoniak zu bilden, vervollständigen die herausragenden Ergebnisse.^[93] Die Verwendung einer zentralen NHC-Einheit im Pincer-Liganden ermöglicht die Synthese des Eisen-Komplexes **P** durch simple Koordination des Precursors, ohne dass eine Aktivierung des zentralen Kohlenstoffatoms notwendig ist.^[94-95] Deutlich leichter zugänglich sind die entsprechenden Alkyl- (**Q**) und Aryl-PNP (**R**) Pincer-Komplexe. Im Falle des ungesättigten, aromatischen Pyridin-Zentrums ist keine Aktivierung notwendig, sondern es erfolgt lediglich eine Koordination an das Metallzentrum.^[96-100] Aromatische, Stickstoff-haltige Heterocyclen mit protischem NH-Zentrum (z.B. Pyrrol, Carbazol) sowie das vergleichbare Alkyl-System können zusätzlich an der *ipso*-NH-Einheit deprotoniert und anschließend über den Transmetallierungsweg mit paramagnetischen Eisen(II)-Salzen umgesetzt werden.^[80-82, 104-107] Auf diese Art und Weise gelang es den Arbeitsgruppen um *Kirchner* und *Gade* die ersten Eisen-Pincer-Polyhydrid-Komplexe **S** zu synthetisieren (Schema 3).^[81, 101-103] Zum heutigen Zeitpunkt finden sich, trotz anfänglicher synthetischer Hürden, eine Vielzahl an Katalysereaktionen basierend auf Eisen-Pincer-Komplexen.^[87, 108-110]

Der Stand der Forschung von Ruthenium-haltigen Pincer-Komplexen lässt sich anhand der Art des verwendeten Rückgrats in zwei Abschnitte unterteilen: Ruthenium-Komplexe mit ungesättigtem Phenyl- oder Pyridin-basiertem Rückgrat und Metallkomplexe mit dem reaktiveren Alkyl-Liganden, ebenfalls mit Kohlenstoff (sp^3) oder Stickstoff als koordinierendes Zentralatom. Das chemisch inerte Phenyl-Rückgrat stellt den Beginn der Ruthenium-Komplexchemie über direkte Cyclometallierung dar.^[64, 66, 68-69, 111-113] Die Wahl der Liganden für das Metallzentrum, neben dem verwendeten Pincersystem, lässt sich maßgeblich durch die Art des verwendeten Metallpräkursors bestimmen. Die meisten Beispiele basieren auf Phosphan-substituierten Rutheniumcarbonylen und -chloriden. Carbonyl-Liganden sorgen aufgrund des π -Akzeptorcharakters für eine erhöhte Stabilität der Komplexe.^[68, 114-115] Diese zunehmende Stabilität der Carbonylkomplexe (**T**) ist jedoch hinsichtlich einer für Katalysen notwendige Reaktivität kontraproduktiv. Besonders für die Untersuchung von Polyhydrid-Komplexen (**U**) ist die Synthese CO-freier Komplexe von äußerster Wichtigkeit (Schema 4).^[116-117] Auf diese Weise lassen sich auch Metallkomplexe mit molekularem Stickstoff als labilem Liganden (**V**), wie *Gusev* bereits im Jahr 2000 zeigen konnten, synthetisieren.^[113] Durch die Verwendung eines aromatischen Heterozyklus wie Pyridin im Pincer-Rückgrat wird zudem die sonst notwendige Aktivierung des sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffzentrums bei der Komplexsynthese umgangen.



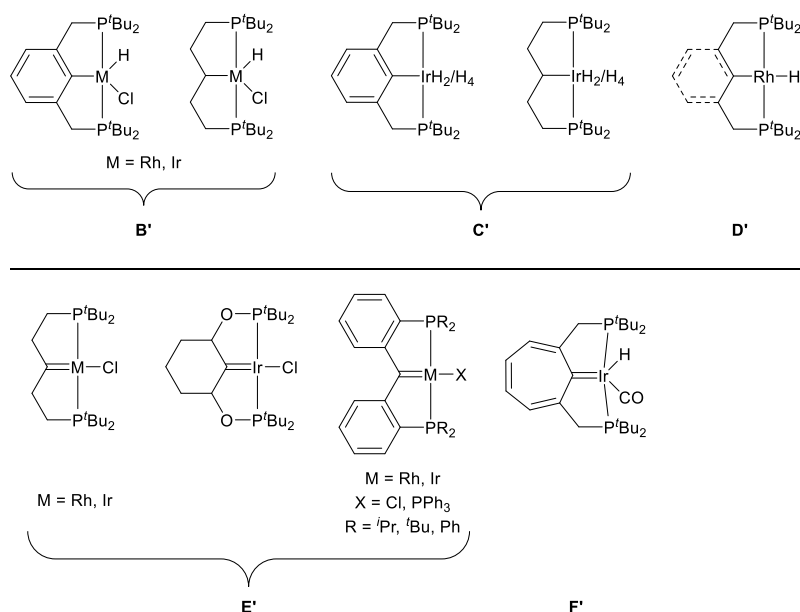
Schema 4: Literaturbeispiele für Ruthenium-Pincer-Komplexe.^[20, 67-68, 113-129]

Die Arbeitsgruppe um *Milstein* synthetisierte über die Jahre verschiedene PNP- und PNN-basierte Pincer-Systeme wie beispielsweise den Ruthenium-Komplex **W** und konnte hierbei eine interessante Reaktivität feststellen.^[118-120] Die sogenannte Metall-Ligand-Kooperation (MLK) beschreibt die reversible Beteiligung des Liganden-Rückgrats bei chemischen Reaktionen (vide infra). Die MLK führte zu einer breiten Anwendung dieser Komplexe in verschiedensten Katalysereaktionen, wie die akzeptorlose Dehydrierung von Alkoholen mit Ammoniak oder die Oxidation von Alkenen mittels Wasser (vgl. Kapitel 2.3).^[115, 130-137]

Der Zugang zu den reaktiven alkyl-basierten Rutheniumkomplexen wurde bereits zu Beginn der 2000er angestrebt, da durch eine zweite Deprotonierung am sp^3 -hybridisierten *ipso*-Kohlenstoffatom Carben-Komplexe erhalten werden können. Dennoch scheiterten die ersten Versuche unter Verwendung des unsubstituierten Alkyl-Liganden **B** und das gewünschte Rutheniumcarben (**X**) konnte nur in Spuren detektiert werden (Schema 4).^[67, 121] Erst das Einbinden in ein Cyclohexyl-Rückgrat oder die Abschirmung des reaktiven *ipso*-Kohlenstoffatoms durch Flankieren mit zwei aromatischen Pyrrol-Ringen führte zum Ziel, sodass **Y** und **Z** in guten Ausbeuten (79 % und 75 %) isoliert werden konnten (Schema 4).^[20, 122] Ruthenium-Komplexe mit Stickstoffzentrum im Liganden-Rückgrat (**A'**) sind unter anderem von *Schneider et al.* bekannt. Sie zeigen analog zu den ungesättigten, aromatischen Pyridin-basierten Vertretern (**W**) sowie den Carben-Komplexen (**Y, Z**) Metall-Ligand-Kooperation.^[123-129]

2.2.2 Gruppe 9: Rhodium, Iridium

Rhodium und Iridium wurden, neben den Metallen der Gruppe 10, von Beginn an zur Synthese von Pincer-Komplexen von *Shaw* und *Moulton* herangezogen. Durch die kommerzielle Zugänglichkeit diverser Olefin-basierter (Olefin = Ethylen, COD, COE,...) sowie Phosphan- und Carbonyl-substituierter Rhodium(I)- und Iridium(I)-Präkursoren sind Darstellungen der Pincer-Komplexe durch direkte Cyclometallierung und oxidative Addition simpel umzusetzen. Die Art des verwendeten Rückgrats beschränkt sich, neben einigen anderen Beispielen, auf PCP-basierte Pincer-Systeme.^[138-157] Entweder werden der „klassische“ Phenyl-Pincer-Ligand **A**, oder diverse Pincer-Liganden mit sp^3 -hybridisiertem Zentralatom verwendet (vgl. **F, H, J, K** in Schema 1). Neben den bereits früh bekannten dreiwertigen hydrido- und chloridosubstituierten Metallhydriden **B'** lag der Fokus der Forschung auf der Synthese reiner (Poly-) Hydrid-Komplexe **C'**, sowie deren struktureller Charakterisierung.^[10, 14, 19, 28, 30-31, 55, 158-160] Für Iridium besteht die Möglichkeit, zweierlei Polyhydride (IrH_2 bzw. IrH_4) auszubilden, wobei zusätzlich unterschieden werden muss, ob die Wasserstoff-Liganden anionisch als Hydrid oder neutral als molekularer Wasserstoff (η^2-H_2) an das Metall gebunden sind.^[21, 161-163] Hierbei spielt die NMR-Spektroskopie eine entscheidende Rolle, da durch partiell entkoppelte ^{31}P NMR-Spektroskopie die Kopplung ausschließlich im Hydridbereich in die Betrachtung mit einbezogen werden kann. Hierdurch sind anhand der Multiplizität der resultierenden ^{31}P Resonanz Aussagen zur obigen Koordinationsproblematik möglich.^[164-165] Rhodium hingegen bevorzugt die Ausbildung von niederwertigen Rh(I)-Wasserstoff Komplexen **D'**.^[158, 166] Eine Anwendung findet diese Art der Komplexe z.B. in der Dehydrierung von Alkanen, der Isomerisierung von Olefinen oder in der Deuterierung organischer Verbindungen.^[167-172] Des Weiteren haben sich mehrere Arbeitsgruppen wie die von *Shaw, Wendt, Piers* und *Young* mit der Synthese von Rhodium- und Iridium-basierten PCP-Pincer-Carben-Komplexen **E'** befasst (Schema 5).^[14, 21, 60, 173-179]



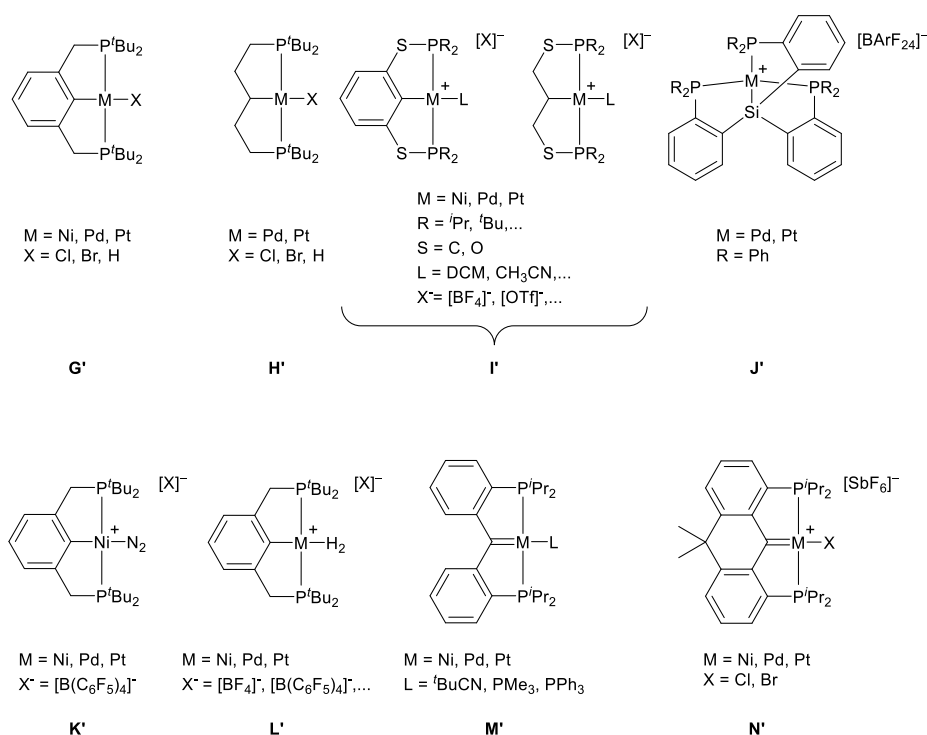
Schema 5: Literaturbeispiele für Rhodium- und Iridium-Pincer-Komplexe.^[10, 14, 17, 21, 29, 60, 158, 161, 166, 173, 176, 179-180]

Auch *Mayer et al.* postulierten eine Carben-Zwischenstufe bei der Isomerisierung des Ligandenrückgrats **F**, konnten jedoch das entsprechende Carben **F'** weder auf Basis des Cycloheptatrien-Rückgrats **F** noch der Benz-anellierten Variante **K** isolieren.^[17-18, 36, 180] Eine Erklärung hierfür lieferte *Wendt* in einem Übersichtsartikel aus dem Jahr 2018. Reaktivitätsuntersuchungen am Cyclohexyl-basierten Iridium-Carben **E'** mit Kohlenstoffmonoxid führten zur Instabilität des Metallkomplexes und resultierten in Isomerisierungen des Ligandenrückgrats. Somit postulierte *Wendt*, dass die gescheiterte Isolierung des Carbens **F'** auf die Verwendung des carbonyl-substituierten Iridium-Präkursors zurückzuführen sei.^[173, 181]

2.2.3 Gruppe 10: Nickel, Palladium, Platin

Palladium zählt, aufgrund seiner Stellung im Gebiet der Katalyse, zu den häufigsten Metallen, die für die Pincer-Komplexsynthese über die Jahre verwendet wurden (vgl. Abbildung 1).^[25, 65, 71, 182-185] Das Gebiet der Nickel-basierten Komplexe erfährt, analog zu Eisen, seit 2010 ein stetig zunehmendes Interesse, was unter anderem auf das deutlich höhere Vorkommen zurückzuführen ist.^[57, 70, 73, 186-194] Die ersten Pincer-Komplexe mit quadratisch-planarem Metallzentrum wurden bereits von *Shaw* und *Moulton* 1976 unter Verwendung des Liganden **A**, sowie **B** und der Metalle der kompletten Gruppe 10 dargestellt (**G'** und **H'**).^[10, 29, 195] Wenige Zeit später folgten unzählige weitere Beispiele auf Basis der Designfreiheit des Pincer-Liganden **L**.^[23, 26, 48-50, 72, 76, 196-207]

Da in vielen Katalysezyklen ein T-förmiger Übergangszustand bzw. eine T-förmige Zwischenstufe postuliert wird, war die direkte Halogenidabstraktion unter Verwendung von schwach koordinierenden Anionen zur Synthese der Pincer-Komplexe **I'** gerade zu prädestiniert (Schema 6). Auf diese Art und Weise konnten diverse Arbeitsgruppen die Reaktivität der Gruppe 10 Pincer-Komplexe aufgrund der Bereitstellung einer freien Koordinationsstelle am Metall deutlich erhöhen. Jedoch konnte selbst die Koordination von Lösemittelmolekülen wie Dichlormethan oder Acetonitril hierbei meist nicht unterbunden werden.^[64, 83, 186, 195, 208-210] Erst die Verwendung von ebenso schwach koordinierenden Lösemitteln (z.B. *o*-Difluorbenzol) lieferte die ersten Beispiele von drei und vierfach koordinierten Pincer-ähnlichen Systemen **J'** mit einer vollkommen freier Koordinationsstelle.^[211-214]

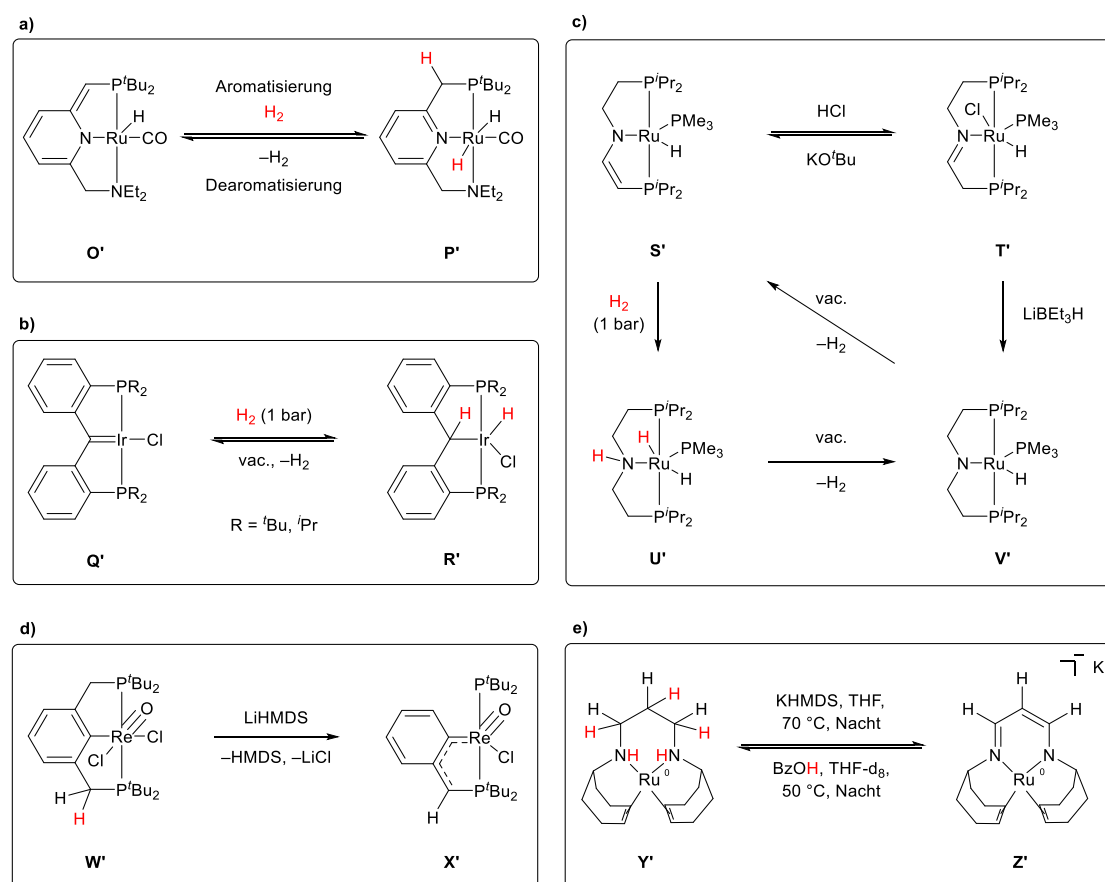


Schema 6: Literaturbeispiele für Pincer-Komplexe der Gruppe 10.^[10, 29, 64, 74, 83, 186, 195, 208-225]

Eine solche freie Koordinationsstelle bietet die Möglichkeit zur Koordination und Aktivierung kleiner Moleküle wie Stickstoff oder Wasserstoff. Die entsprechenden end-on koordinierten N_2 -Komplexe **K'** sind bisher nur auf Basis des Metalls Nickel bekannt, wohingegen die η^2-H_2 koordinierten Komplexe **L'** für alle Vertreter der Gruppe 10 in der Literatur mehrfach unter Variation des Pincer-Liganden beschrieben wurden.^[208, 215-217] Die Verwendung von alkyl-basierten Pincer-Systemen ermöglicht, wie schon in den vorausgegangenen Abschnitten beschrieben, die Synthese von entsprechenden Carben-Komplexen. Ausgiebige Arbeiten wurden hierbei von *Piers* und *Iluc* unternommen, wobei je nach Syntheseroute neutrale (nucleophile) Carbene **M'** durch Deprotonierung und elektrophile Carbene **N'** durch Hydridabstraktion erhalten werden konnten.^[74, 218-225]

2.3 Metall-Ligand-Kooperation

Die Metall-Ligand-Kooperation (MLK) beschreibt die reversible Beteiligung des Ligandenrückgrats bei chemischen Reaktionen.^[45, 181, 226-229] Unterscheiden lassen sich hierbei die direkte und indirekte MLK. Bei der direkten MLK findet die Reaktion innerhalb der ersten Koordinationssphäre des Metall-Komplexes statt, wobei lediglich direkte Metall-Heteroatom-Einheiten beteiligt sind.^[14, 175, 221-223, 225, 230] Anderenfalls lässt sich indirekte oder weitreichende MLK beobachten, sobald sich die reversible Beteiligung des Ligandenrückgrats über die erste Koordinationssphäre hinaus erstreckt und somit keine direkte Verbindung zum Metallzentrum besteht.^[61, 111, 231-238]



Schema 7: Metall-Ligand-Kooperation anhand von a) Aromatisierung-Deaomatisierung, b) Metall-Carbenen, c) Protonierung-Deprotonierung, d) irreversibler Deaomatisierung und e) Wasserstoffspeicherung.^[21, 118, 125, 236-237]

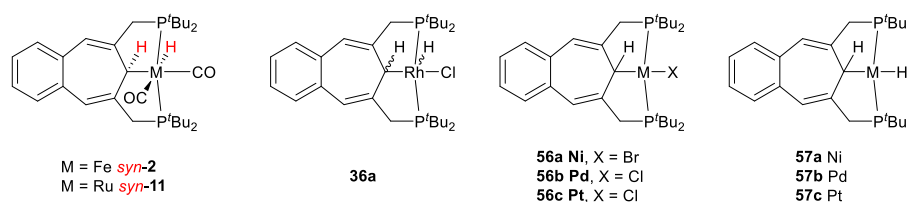
In der Literatur sind bereits einige Beispiele auf Basis der Metalle der Gruppe 8–10 bekannt. Zum einen hat die Gruppe um *Milstein* die MLK anhand von Pyridin-basierten PNP- und PNN-Pincer-Komplexen untersucht. Hierbei wurden bevorzugt die Metalle Mangan, Ruthenium, Rhodium und Iridium verwendet.^[118-120, 132, 138, 144, 239-243]

Initiiert wird die Teilnahme des Liganden an der Reaktion durch eine Deprotonierung der CH₂-Arme im Pincer-Rückgrat, welche in einer Dearomatisierung des zentralen Pyridinrings resultiert. Setzt man beispielsweise den Ruthenium-Komplex **P'** mit Kalium-*tert*-butanolat um, erhält man den dearomatisierten PNN-Pincer-Komplex **O'**. Dieser reagiert nun reversibel mit Wasserstoff nicht nur am Metallzentrum sondern unter Einbindung des dearomatisierten Pyridin-Rückgrats (Schema 7a).^[118] Eine weitere Pincer-Substanzklasse, welche MLK als Hauptmerkmal zeigt, sind Metall-Carben-Komplexe.^[20-21, 60, 67, 74, 122, 173, 218-219, 244] Sie besitzen die Eigenschaft, reversibel mit Wasserstoff an der Metall-Carben-Einheit zu reagieren.^[21, 67, 173] So lässt sich zum Beispiel der Iridium-basierte PCP-Pincer-Carben-Komplex **Q'** innerhalb kürzester Zeit mit Wasserstoff zum entsprechenden Iridium-Hydrid **R'** umsetzen. Durch Trocknung im Vakuum lässt sich der Komplex wieder in den Ausgangskomplex überführen (Schema 7b).^[21] Als weiteres Beispiel soll der alkyl-basierte PNP-Pincer-Komplex **S'** von *Schneider* dienen.^[123-125] Hierbei führen Protonierungs- und Deprotonierungsschritte, sowie die Reaktion mit Wasserstoff bzw. das Entfernen eines H₂-Moleküls nicht nur zur Reaktion am Metallzentrum, sondern stets zur Kooperation mit dem Ligandenrückgrat (Schema 7c).^[125] Die Gruppe um *Ozerov* konnte zudem eine irreversible MLK anhand eines phenyl-basierten PCP-Rhenium-Komplexes **W'** beobachten, wobei eine Dearomatisierung des aromatischen Phenyl-Liganden stattfindet (Schema 7d).^[236] Die Verwendung des Ligandenrückgrats als Wasserstoffspeicher, zugänglich durch Metall-Ligand-Kooperation, liegt nahe und wurde von *Grützmacher et al.* realisiert. Das ungesättigte Rückgrat im Rutheniumkomplex **Z'** kann durch MLK in geringen Ausbeuten (12 %) hydriert und anschließend in guten Ausbeuten (70 %) wieder dehydriert werden. Hierbei werden temporär 2.5 Äq. Wasserstoff im Rückgrat gespeichert (Schema 7e).^[237]

2.4 Vorarbeiten im Arbeitskreis & Zielsetzung

Vorarbeiten zu dieser Dissertation wurden am Institut für anorganische Chemie der Eberhard Karls Universität Tübingen im Arbeitskreis von *Wesemann* von *Speth* und *Baur* im Rahmen ihrer Dissertationen, sowie *Henke* während seiner Zulassungsarbeit durchgeführt.^[2-3, 5] *Speth* synthetisierte im Rahmen seiner Doktorarbeit mit dem Titel „Beiträge zur Koordinationschemie von PCP-Pincer-Liganden“ diverse PCP-Pincer-Komplexe auf Basis von Ruthenium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin und Gold, um das Koordinationsverhalten besser verstehen zu können. Von Relevanz für die vorliegende Arbeit sind die Benzocycloheptatrien-(BCHT)-basierten PCP-Pincer-Komplexe **syn-11**, **36a** und **57c** (Schema 8).^[2] Die vollständige Charakterisierung des Platinhydrid-Komplexes **57c** wurde von *Baur* durchgeführt, wohingegen die vollständige analytische Charakterisierung des Rutheniumdicarbonyl- **syn-11** und Rhodiumhydrid-Komplexes **36a** im experimentellen Teil dieser Arbeit aufgeführt sind (siehe Kapitel 5.3, 5.4).

Baur war es zudem möglich im Rahmen seiner Doktorarbeit unter dem Titel „Beiträge zur Chemie Cycloheptatrien-basierter PCP-Pincerliganden“ als Erstes den analogen BCHT-Eisenhydrid Komplex *syn-2*, sowie das dem BCHT-Liganden entsprechende quadratisch-planare Nickelbromid **56a** zu synthetisieren.^[3] Die Optimierung der Synthese des Nickel-basierten Pincer-Komplexes **56a** sowie die erstmalige Darstellung der Palladium- und Platinchlorid-Analoga (**56b** und **56c**) waren Gegenstand der Zulassungsarbeit von *F. Henke*. Im Weiteren konnte *Henke*, gemäß dem Titel seiner Arbeit: „Synthese von Ni-, Pd-, und Pt-PCP-Pincer-Halogenid/Hydrid-Komplexen,“ die entsprechenden Nickel- und Palladiumhydrid-Komplexe **57a** und **57b** erstmals isolieren und spektroskopisch charakterisieren.^[5] Vereinzelt Optimierungen zur Synthese, sowie fehlende analytische Untersuchungen zu den oben genannten Verbindungen (*syn-2*–**57b**) wurden im Rahmen dieser Arbeit nachgeholt und sind in Kapitel 5 einzusehen. Des Weiteren wurde in der Masterarbeit des Autors dieser Dissertation mit dem Titel „Synthese von Benzocycloheptatrienyl-basierten PCP-Pincer-Eisenhydrid-Komplexen“ unter anderem das Potential des Eisenhydrid Komplexes *syn-2* hinsichtlich möglicher Substituenteneffekte der Phosphaneinheiten im BCHT-Pincer-Liganden in verschiedenen Umsetzungen näher untersucht.^[4]



Schema 8: Vorarbeiten zum Thema BCHT-basierter PCP Pincer-Komplexe.^[2-3, 5]

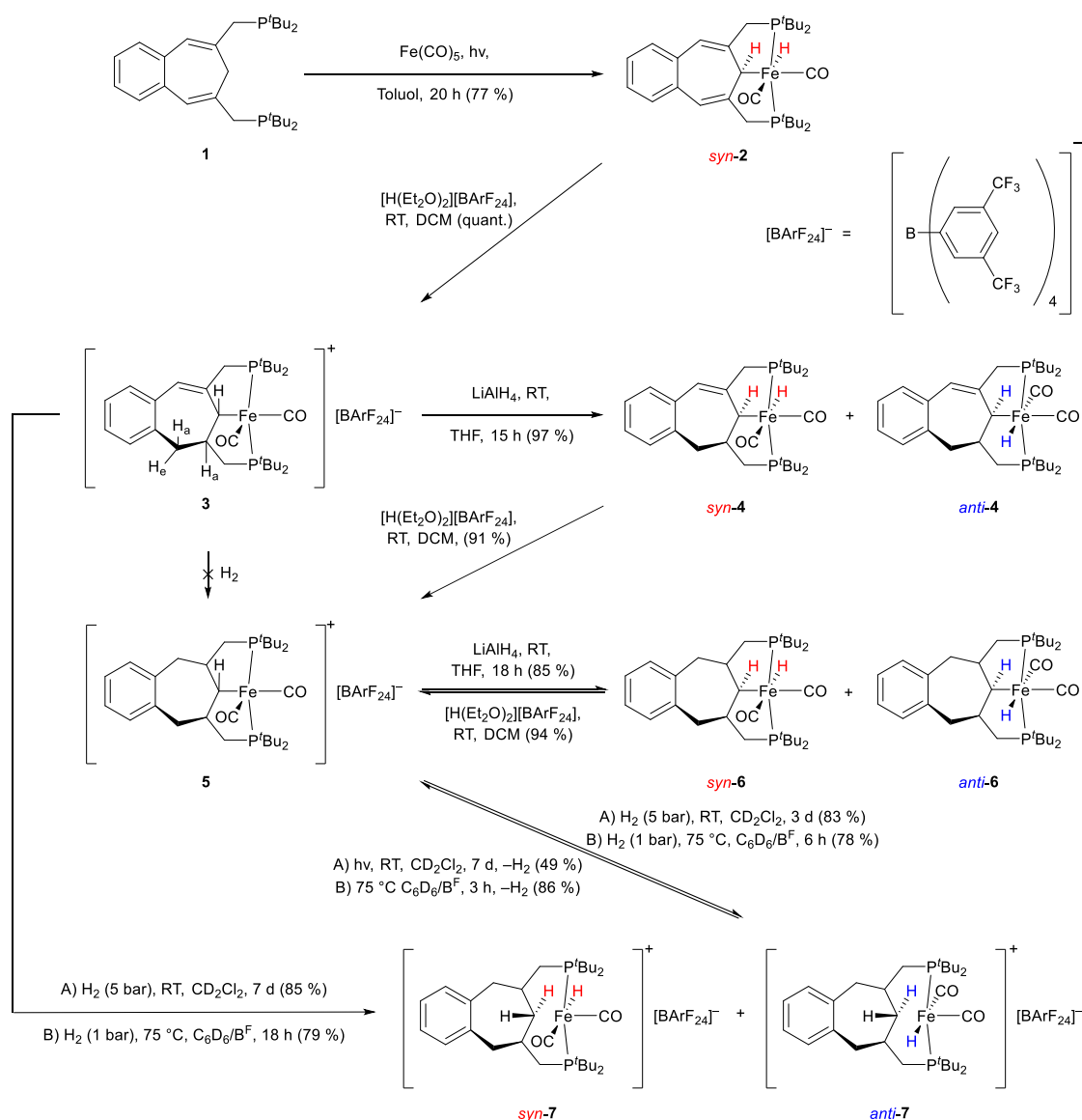
Das Ziel dieser Arbeit liegt in der Synthese von (Poly-) Hydrid- und Carbenkomplexen auf Basis des Benzocycloheptatrien-PCP-Pincer-Systems von *Mayer et al.* unter Verwendung der Metalle der Gruppe 8–10.^[18] Darauf folgend soll deren Reaktivität gegenüber Protonensäuren, Wasserstoff und der Aktivierung kleiner Moleküle näher untersucht werden, wobei kationische Zwischenstufen und eine neuartige Form der Metall-Ligand-Kooperation eine wesentliche Rolle spielen.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 PCP-Pincer-Komplexe der Gruppe 8

3.1.1 Kationische Carbonyl-Komplexe: Eisen

In dieser Arbeit wurde der bereits literaturbekannte PCP-Pincer-Ligand **1** verwendet, welcher über eine vierstufige organische Synthese zugänglich war.^[18] Der BCHT-basierte PCP-Pincer Eisenhydrid Komplex *syn-2*, erstmals dargestellt von *Baur*^[3], konnte durch die Verwendung einer speziellen Belichtungsapparatur mittels einer Quecksilberdampfampe innerhalb von 20 h im Multigramm-Maßstab dargestellt werden (Schema 9). Es wird ausschließlich das *syn*-ständige Eisenhydrid erhalten, welches NMR-spektroskopisch durch ¹H, ¹H NOESY-Experimente verifiziert wurde. Die Hydridresonanz wird bei -7.89 ppm mit einer Triplet-Signatur (²J_{PH} = 58.3 Hz) beobachtet.



Schema 9: Schrittweise Hydrierung eines BCHT-PCP-Eisenhydrid-Komplexes *syn-2*.

Die Protonierung von Hydridkomplexen resultiert typischerweise in der Bildung entsprechender kationischer $\eta^2\text{-H}_2$ koordinierter Komplexe oder, unter Wasserstofffreisetzung, kationischer Analoga mit einer freien Koordinationsstelle am Metallzentrum.^[117, 122, 245-246] Wird Komplex *syn-2* unter Verwendung der Supersäure $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{BArF}_{24}]$ ($[\text{BArF}_{24}]^-$ = Tetrakis(bis(3,5-trifluormethyl)phenyl)borat)^[247-248] protoniert, so erhält man den dunkelblauen kationischen 16-Elektronen Dicarboxyl-Komplex **3** mit einer freien Koordinationsstelle am Metallzentrum in quantitativer Ausbeute (Schema 9). Auch HBF_4 -Etherat kann zur Synthese von **3** verwendet werden, wobei jedoch eine geringere Ausbeute (70 %) erhalten wird. Erstaunlicherweise findet die Reaktion nicht ausschließlich am Metallzentrum statt, sondern das eingeführte Proton sowie das vorhandene Metallhydrid werden in das Ligandenrückgrat, unter Hydrierung einer Doppelbindung des Cycloheptatrienrings, transportiert. Auf der Basis von NMR-spektroskopischen Daten verläuft die Reaktion mit hoher Stereoselektivität unter Bildung von ausschließlich einem Isomer (Tabelle 1). Jegliche Versuche zur Deprotonierung des Kations **3** durch Verwendung von starken Basen um reversibel das Hydrid *syn-2* zu erhalten blieben erfolglos.

Im Alkylbereich des ^1H NMR-Spektrums von **3** sind komplexe Multiplett-Resonanzen für das asymmetrische Benzocycloheptadien-(BCHD)-Rückgrat sowie die PCH_2 -Einheiten zu erkennen, die sich zu genau sieben Protonen integrieren. Eine genauere Betrachtung der Multipletts liefert eine rigide gestaffelte Konformation des neu gebildeten $-\text{CH}_a\text{H}_e-\text{CH}_a$ Fragments in Lösung. Deutlich wird diese Tatsache einerseits an dem großen Unterschied in der chemischen Verschiebung der geminalen Protonen (CH_aH_e) und andererseits der großen vicinalen Kopplung der beiden pseudo-axial orientierten Protonen ($^3J_{\text{HH}} = 10.6$ Hz), während keine Wechselwirkung zwischen dem vicinalen pseudo-äquatorial und pseudo-axial orientierten Protonen stattfindet. Die *ipso*-CH Einheit und neu gebildete CH_a -Bindung befinden sich in einer *trans*-Anordnung, indiziert durch eine $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante von 7.9 Hz. Zusammenfassend resultieren diese Aspekte in einer rigiden halftwisted-chair Konformation des siebengliedrigen Rings in Lösung. Im Hydridbereich ($\delta < 0$) des ^1H NMR-Spektrums lässt sich die verbleibende *ipso*-CH Einheit bei -3.40 ppm mit einer erwarteten ddd-Signatur finden. Die signifikante Hochfeldverschiebung dieser CH-Resonanz ist auf eine agostische Wechselwirkung mit dem benachbarten kationischen Eisenzentrum zurückzuführen, welche durch die Verringerung der $^1J_{\text{CH}}$ Kopplungskonstante um 38.7 Hz (*ipso*-CH: *syn-2*: 137.4 Hz, **3**: 98.7 Hz) bestätigt wird.^[164, 249-250]

Ein AB-Multiplizitätsmuster im ^{31}P NMR-Spektrum von **3** bestätigt die Asymmetrie des BCHD-Pincer-Rückgrats. Die *trans*-ständige $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante von 82.3 Hz unterstreicht die persistente meridionale Koordination des Pincer Liganden im Eisen-Komplex **3** (Schema 9 und Tabelle 1). Ein nennenswerter Tieffeld-Shift der sp^3 -hybridisierten *ipso*-Kohlenstoffresonanz im ^{13}C NMR-Spektrum von 42.4 ppm (**2**) zu 140.3 ppm (**3**) unterstreicht den Einfluss des Elektronendefizits am Metallzentrum auf die benachbarte CH-Einheit (Tabelle 1).

Der kationische 16-Elektronen Eisen(II)dicarbonyl Komplex **3** kann mit LiAlH₄ zu einem Gemisch der asymmetrischen Eisenhydride *syn-4* und *anti-4* in einer Gesamtausbeute von 97 % hydriert werden (Schema 9). Die Hydridresonanzen bei –7.81 und –8.41 ppm können in einem Verhältnis von 2:1 integriert und mittels ¹H, ¹H NOESY NMR-Experimenten dem Komplex *syn-4* und *anti-4* zugeordnet werden. Die komplexen Multipllett-Strukturen im ¹H NMR-Spektrum des Hydridgemisches **4** sind vergleichbar mit **3** und bestätigen die halftwisted-chair Konformation in Lösung. Aufgrund einer nicht entfernbaren paramagnetischen Verunreinigung konnte keine vollständige Charakterisierung der Minoritätskomponente (*anti-4*) durchgeführt werden.

Tabelle 1: Ausgewählte spektroskopische Daten der Komplexe **2–7**.

Komplex	$\delta(^1\text{H})$ Hydrid ^{a)}	$\delta(^{13}\text{C})$ <i>ipso-C</i> ^{a)}	$\delta(^{31}\text{P})$ ^{a)}	$\nu(\text{CO})$ [cm ⁻¹]
<i>syn-2</i>	–7.89	42.4	113.0	1965; 1893
3	-	140.3	100.6; 88.8	1997; 1946
<i>syn-4/ anti-4</i>	–7.81/ –8.41	52.6	114.0; 111.2	1953; 1885
5	-	112.6	93.8	2014; 1949
<i>syn-6</i>	–8.18	- ^{b)}	115.4	1918; 1845
<i>syn-7/ anti-7</i>	–8.35	25.8	102.3/ 100.7	2036; 1967
<i>syn-9/ anti-9</i>	–8.36/ –8.95	-/49.0	117.4/ 115.5	1957; 1878
^{a)} [ppm]		^{b)} siehe Kapitel 5.2		

Die Protonierung des Hydridgemisches **4** mit der Supersäure [H(Et₂O)₂][BArF₂₄] liefert das C_s-symmetrische Kation **5** als lila Feststoff in einer Ausbeute von 91 % (Schema 9). NMR-spektroskopische Untersuchungen deuten auf den erneuten Transfer eines Protons und Hydrids auf das Ligandenrückgrat, wodurch die Hydrierung einer weiteren Doppelbindung im Cycloheptadien-Ring stattfindet. Die Anzahl an Multipllett-Resonanzen im ¹H NMR-Spektrum stimmt mit der C_s-Symmetrie des Moleküls **5** überein. Ein Singulett im ³¹P NMR-Spektrum von **5** bestätigt die Bildung von ausschließlich einem symmetrischen Isomer und unterstreicht die hohe Stereoselektivität der Reaktion. Die Hydrierung von Komplex **5** mit LiAlH₄ in THF resultiert ebenfalls in einer Mischung der Eisenhydride *syn-6* und *anti-6* in einer guten Gesamtausbeute von 85 %. Unglücklicherweise ist eine NMR-spektroskopische Charakterisierung aufgrund einer unbekanntenen paramagnetischen Verunreinigung nur teilweise möglich. Die Hydridresonanz der Hauptkomponente *syn-6* befindet sich bei –8.18 ppm mit einer Tripllett-Signatur (²J_{PH} = 58.6 Hz). Das dazugehörige Singulett im ³¹P NMR-Spektrum bestätigt die Bildung des symmetrischen Komplexes *syn-6* (Tabelle 1). Schlussendlich liefert die Protonierung eines Gemisches aus *syn-6* und *anti-6* mit [H(Et₂O)₂][BArF₂₄] in Dichlormethan nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum das symmetrische Kation **5** in nahezu quantitativer Ausbeute (94 %).

Das Reaktionsverhalten des Hydridgemisches **6** mit gesättigtem, vollständig hydriertem Rückgrat entspricht also dem in der Literatur bekannten Verhalten von Hydridkomplexen bei der Protonierung mit Säuren durch die Ausbildung kationischer Komplexe (**5**) unter Wasserstofffreisetzung.^[117, 122, 245-246] Die Hydrierung der verbleibenden Doppelbindung im Rückgrat des kationischen asymmetrischen Eisenkomplexes **3** kann zudem unter der Verwendung von elementarem Wasserstoff durchgeführt werden (Schema 9). Hierbei wird ein erhöhter Wasserstoffdruck (5 bar) benötigt, sofern die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt wird. Die damit verbundene lange Reaktionszeit (7 Tage) kann durch Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 75 °C und zusätzlicher Erniedrigung des verwendeten Wasserstoffdrucks (1 bar) sichtlich verkürzt werden. NMR-spektroskopische Untersuchungen deuten jedoch nicht auf die Bildung des symmetrischen Kations **5**, welches durch die Hydrierung einer weiteren Doppelbindung im BCHD-Rückgrat erwartet werden würde. Stattdessen findet eine Spaltung der *ipso*-C-Fe-Bindung statt und die zwei Isomere des kationischen Eisenhydrids *syn-7* und *anti-7* werden erhalten. Die Hydrierung des Komplexes **3** verläuft somit unter Verbrauch von zwei Äquivalenten Wasserstoff, wobei die charakteristischen Hydridresonanzen von **7** als stark verbreitertes Singulett bei -8.35 ppm beobachtet werden. Eine erneute Aktivierung der zentralen CH₂-Gruppe im Benzocyclohepten-Rückgrat kann durch Belichten des Isomerengemisches *syn-7* und *anti-7* für 7 Tage mit einer Quecksilberdampflampe erreicht werden, wobei **5** unter Wasserstofffreisetzung, in einer mäßigen Ausbeute von 49 % erhalten wird. Deutlich effektiver gelingt die Aktivierung, indem das kationische Eisenhydrid **7** für 3 h auf 75 °C erhitzt wird, wobei **5** in 86 %-iger Ausbeute isoliert werden kann. Es handelt sich somit bei der hydridischen Spaltung der C-Fe-Bindung um einen reversiblen Prozess. Komplex **5** kann durch erneutes Belichten oder Erhitzen unter einer Wasserstoffatmosphäre in analoger Weise wieder in das kationische Eisenhydrid **7** überführt werden (Schema 9). Diese Art der Aktivierung einer sp³-hybridisierten CH₂-Gruppe an einem kationischen Eisenzentrum ist an wenigen Beispielen in der Literatur bekannt.^[92, 251]

Versuche zur reversiblen Dehydrierung des Ligandenrückgrats in **5** und **6** unter Verwendung von starken, sterisch anspruchsvollen Basen (z.B. KO^tBu, LDA, ^tBuLi) blieben erfolglos. Des Weiteren konnte durch eine Hydridabstraktion an der *ipso*-CH-Position in *syn-2* weder ein aromatisch stabilisiertes Tropylium-Kation gebildet, noch ein kationisches Analogon zu **5** dargestellt werden, welches ein ungesättigtes BCHT-Rückgrat besitzt.^[252-257] Stattdessen wurde lediglich die Zersetzung des Startmaterials beobachtet. Die IR-spektroskopischen Untersuchungen der Komplexe **2-7** zeigen je zwei Vibrationsschwingungsbanden für die CO-Liganden von ungefähr gleicher Intensität, passend für *cis*-ständige Dicarboxyl-Strukturen (Tabelle 1). Die Hydrid-Liganden befinden sich *trans* zu einem der CO-Liganden in *syn-2*, **4**, **6** und **7**.^[56, 61, 90] Die CO-Vibrationsschwingungsbanden der kationischen Analoga **3**, **5** und **7** sind im Vergleich zu den neutralen Hydrid-Komplexen um 50–100 cm⁻¹ zu höheren Wellenzahlen verschoben. Diese Beobachtung indiziert eine schwächere Eisen-Carbonyl-Bindung in **3**, **5** und **7** aufgrund des Elektronendefizits am Eisenzentrum.^[90, 92]

Die Festkörperstrukturen der Komplexe *syn-2-7* wurden durch Röntgendiffraktometrie an Einkristallen bestimmt (Abbildung 2). Alle Strukturen bestätigten die, zuvor aus der NMR-Spektroskopie in Lösung geschlussfolgerte Stereochemie der Komplexe. Die Hydride *syn-2*^[3], *syn-4*, *syn-6* und *syn-7* können als leicht verzerrt oktaedrisch und die Kationen **3** und **5** als quadratisch-pyramidal um das Eisenzentrum beschrieben werden. Die Hydrid-Liganden der Komplexe **4**, **6** und **7** konnten röntgendiffraktometrisch nicht lokalisiert werden. Durch eine meridionale Koordination des PCP-Pincer-Liganden bilden sich zwei fünfgliedrige Ringe aus, welche beide durch das BCHT-Rückgrat in eine abgewinkelte Konformation gezwungen werden.

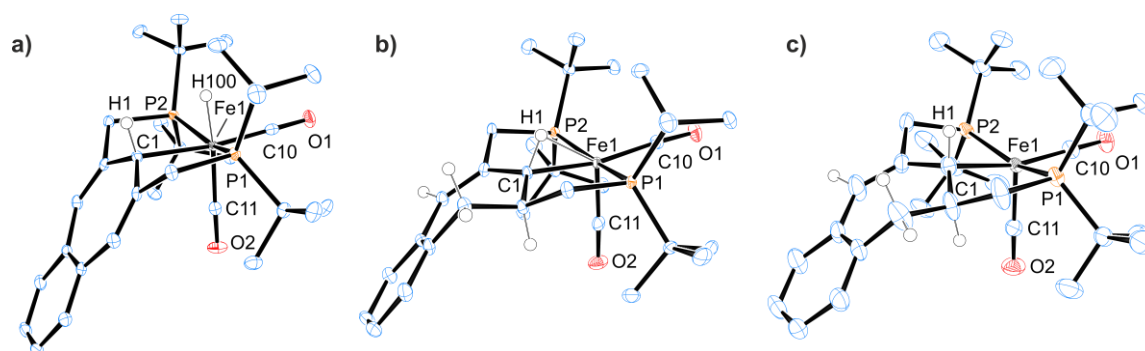


Abbildung 2: ORTEP Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) mit ausgewählten Beschriftungen von *syn-2* (a), **3** (b), *syn-4* (c). Die Wasserstoffatome (außer H100 sowie die H-Atome am Siebenring) und das Gegenion ([BF₄]⁻) werden zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für *syn-2*: H100-Fe1 1.41(2), C1-Fe1 2.1759(16), P1-Fe1 2.2537(5), P2-Fe1 2.2426(5), C10-Fe1 1.7682(18), C11-Fe1 1.7789(17), C10-O1 1.154(2), C11-O2 1.151(2), P2-Fe1-P1 96.92(8), H1-C1-Fe1 105.1, H100-Fe1-C1 83.5(8), C1-Fe1-P1 81.67(4), C1-Fe1-P2 83.18(5), C10-Fe1-P1 97.27(5), C10-Fe1-P2 95.21(6), C11-Fe1-P1 100.32(5), C11-Fe1-P2 99.59(5), C10-Fe1-C11 96.92(8), C10-Fe1-H100 89.1(8), C11-Fe1-C1 90.43(7). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **3**: H1-Fe1 1.89(3), C1-Fe1 1.998(2), P1-Fe1 2.3055(6), P2-Fe1 2.3053(6), C10-Fe1 1.796(2), C11-Fe1 1.735(2), C10-O1 1.146(3), C11-O2 1.147(3), P2-Fe1-P1 166.14(2), H1-C1-Fe1 68.8(18), C1-Fe1-P1 85.22(6), C1-Fe1-P2 85.66(6), C10-Fe1-P1 91.77(7), C10-Fe1-P2 95.04(7), C11-Fe1-P1 95.69(7), C11-Fe1-P2 95.14(7), C10-Fe1-C11 99.06(11), C10-Fe1-C1 168.10(10), C11-Fe1-C1 92.70(10). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für *syn-4*: C1-Fe1 2.104(4), P1-Fe1 2.2783(11), P2-Fe1 2.2663(11), C10-Fe1 1.772(4), C11-Fe1 1.792(4), C10-O1 1.160(5), C11-O2 1.150(5), P2-Fe1-P1 156.54(5), H1-C1-Fe1 103.1, C1-Fe1-P1 81.51(11), C1-Fe1-P2 83.70(12), C10-Fe1-P1 94.51(14), C10-Fe1-P2 95.31(14), C11-Fe1-P1 99.67(14), C11-Fe1-P2 100.42(14), C10-Fe1-C11 96.04(19), C11-Fe1-C1 98.31(17).

Der Fortschritt der Hydrierung des Ligandenrückgrats wird durch die Stereochemie des siebengliedrigen Rings widerspiegelt. Das BCHT-Rückgrat ist planar und leicht geneigt (*syn-2*) (Abbildung 2a).

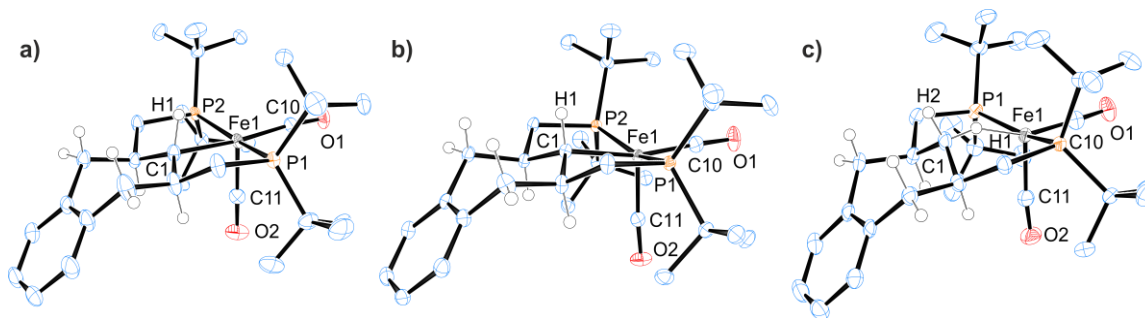
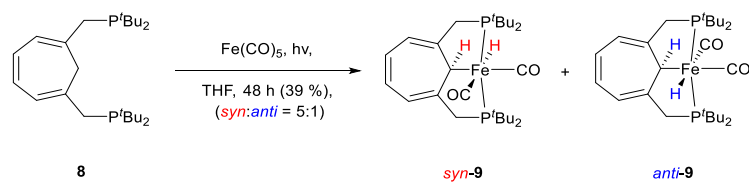


Abbildung 3: ORTEP Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) mit ausgewählten Beschriftungen von **5** (a), *syn-6* (b) und *syn-7* (c). Die Wasserstoffatome (außer die H-Atome am Siebenring) und das Gegenion ($[\text{BArF}_4]^-$) werden zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] für **5**: H1–Fe1 2.166, C1–Fe1 2.060(2), P1–Fe1 2.2990(6), P2–Fe1 2.2872(6), C10–Fe1 1.806(2), C11–Fe1 1.721(2), C10–O1 1.140(3), C11–O2 1.149(3), P2–Fe1–P1 165.87(2), H1–C1–Fe1 80.2(19), C1–Fe1–P1 85.69(6), C1–Fe1–P2 84.63(6), C10–Fe1–P1 93.24(7), C10–Fe1–P2 95.22(7), C11–Fe1–P1 95.88(8), C11–Fe1–P2 94.44(8), C10–Fe1–C11 96.19(10), C10–Fe1–C1 173.51(10), C11–Fe1–C1 90.29(10). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] für *syn-6*: C1–Fe1 2.1208(15), P1–Fe1 2.2656(5), P2–Fe1 2.2621(5), C10–Fe1 1.7719(17), C11–Fe1 1.7775(16), C10–O1 1.166(2), C11–O2 1.1617(19), P2–Fe1–P1 158.377(17), H1–C1–Fe1 105.3, C1–Fe1–P1 83.36(4), C1–Fe1–P2 82.52(4), C10–Fe1–P1 93.71(5), C10–Fe1–P2 96.05(5), C11–Fe1–P1 99.98(5), C11–Fe1–P2 98.61(5), C10–Fe1–C11 93.59(7), C11–Fe1–C1 166.02(7). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] für *syn-7*: H1–Fe1 1.638, C1–Fe1 2.553, P1–Fe1 2.3018(8), P2–Fe1 2.2954(8), C10–Fe1 1.724(3), C11–Fe1 1.800(3), C10–O1 1.148(3), C11–O2 1.143(3), P2–Fe1–P1 158.00(3), Fe1–H1–C1 151.72, H2–C1–Fe1 80.2(19), C10–Fe1–P1 96.33(9), C10–Fe1–P2 98.14(9), C11–Fe1–P1 98.03(9), C11–Fe1–P2 96.59(9), C10–Fe1–C11 96.83(13), C10–Fe1–C1 168.83, C11–Fe1–C1 94.32.

Nach der Hydrierung der ersten Doppelbindung in *syn-2* verändert sich die Konformation des Rückgrats zu einem halftwisted-chair in **3** und *syn-4* (Abbildung 2b, c). Eine weitere Hydrierung der zweiten Doppelbindung liefert eine twisted-chair Konformation des Siebenrings in **5** bzw. *syn-6* (Abbildung 2d, e). Zusätzlich nimmt die Faltung der fünfgliedrigen Ringe mit dem Hydrierungsgrad des Ligandenrückgrats sichtbar zu. Die *ipso*-Kohlenstoff-Eisen-Bindungslängen (C1–Fe) in *syn-2–6* sind charakteristisch für eine sp^3 -hybridisierte Kohlenstoff-Eisen-Bindung.^[54, 58-59, 89] Die leicht verkürzte C–Fe-Bindung in Komplex **3** und **5** ist eine Konsequenz des Elektronendefizits am Eisenzentrum.^[90] Die agostische Wechselwirkung der *ipso*-CH-Einheit an das kationische Eisenzentrum in **3** ($\text{H–C–Fe} = 68.8^\circ$) nimmt mit zunehmendem Hydrierungsgrad des Liganden-Rückgrats ab ($\text{H–C–Fe} = 80.2^\circ$ in **5**), da verstärkt eine Sesselkonformation eingenommen wird. Durch die Spaltung der Kohlenstoff-Eisen-Bindung in **7** nimmt die Konformationsänderung des Cyclohepten-Rückgrats nochmals zu, wobei eine agostische Wechselwirkung der zentralen CH_2 -Protonen an das kationische Eisenzentrum beobachtet wird.

Um den Einfluss der Benzanellierung des Ligandenrückgrats auf das Protonierungsverhalten des Cycloheptatrienrings in *syn-2* zu untersuchen, wurde das analoge Benzo-freie CHT-PCP-System **9** dargestellt (Schema 10). Bereits die Synthese von **9** aus **8** und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ unter analogen Reaktionsbedingungen zu *syn-2* weist deutliche Unterschiede auf. Einerseits wird eine sichtlich geringere Ausbeute von lediglich 39 % erhalten. Andererseits wird ein Isomergemisch aus *syn*- und *anti-9* im Verhältnis von 1:5 erhalten, was nahezu einer Umkehrung der Stereoselektivität von *syn*- zu *anti*-Isomer entspricht. Es scheint, als würde die Benzanellierung in **1** einen Einfluss auf die stereoselektive Bildung von *syn-2* ausüben. Die charakteristische Hydridresonanz der Eisen-Komplexe *syn-9* und *anti-9* werden bei -8.36 und -8.95 ppm im ^1H NMR-Spektrum beobachtet.



Schema 10: Synthese des CHT-PCP-Eisenkomplexes **9**.

Röntgendiffraktometrische Untersuchungen lieferten weitere Einblicke in die strukturellen Unterschiede von **9** im Vergleich zu *syn-2* aufgrund der fehlenden Benzanellierung (Abbildung 2–4). Zum einen weist die Kristallstruktur von *anti-9* eine deutlich stärkere oktaedrische Verzerrung um das Eisenzentrum auf, wobei die Planarität der PCP-Eisen-Ebene teilweise verloren geht.

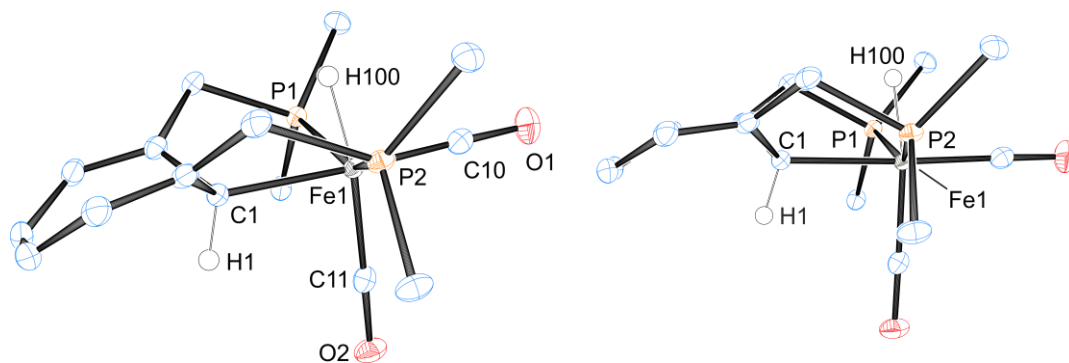
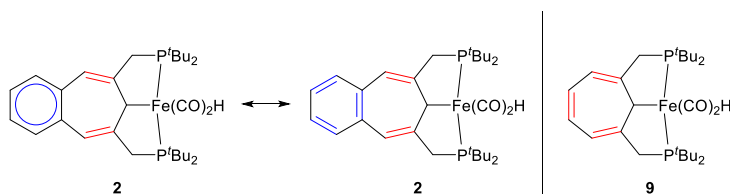


Abbildung 4: ORTEP Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) mit ausgewählten Beschriftungen von *anti-9* in zwei Betrachtungsweisen. Die Wasserstoffatome (außer H1, H100), sowie die *t*Bu-Gruppen der Phosphaneinheiten werden zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für *anti-9*: H100-Fe1 1.464(18), C1-Fe1 2.1392(12), P1-Fe1 2.2259(3), P2-Fe1 2.2265(4), C10-Fe1 1.7704(13), C11-Fe1 1.7761(13), C10-O1 1.1521(17), C11-O2 1.1567(16), P2-Fe1-P1 149.806(14), H1-C1-Fe1 106.5, H100-Fe1-C1 82.4(7), C10-Fe1-P1 94.76(4), C10-Fe1-P2 95.98(4), C11-Fe1-P1 103.55(4), C11-Fe1-P2 103.65(4), C10-Fe1-C11 94.42(6), C10-Fe1-H100 94.9(7), C11-Fe1-C1 88.24(5).

Zusätzlich lässt sich eine deutlich stärkere Neigung in der Konformation der fünfgliedrigen Ringe verzeichnen, welche durch die meridionale Koordination des PCP-Liganden entstehen. Der Cycloheptatrienring in *anti*-**9** nimmt, anders als in *syn*-**2**, eine deutliche Wannen-Konformation ein (Abbildung 4). Die zentrale Kohlenstoff-Eisen-Bindung (C1-Fe1) ist mit 2.1392 Å vergleichbar mit dem benzanellierten System *syn*-**2** (C1-Fe1 = 2.1759 Å).

Wird ein Gemisch der Hydride **9** unter analogen Reaktionsbedingungen mit der Supersäure [H(Et₂O)₂][BArF₂₄] umgesetzt, tritt ebenfalls eine intensive Farbänderung von orange zu dunkel-türkis ein. ³¹P{¹H} NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigen jedoch die Bildung diverser asymmetrischer Produkte. Daraus lässt sich auf die Beteiligung des CHT-Rückgrats an der Reaktion mit deutlich geringerer Stereoselektivität als bei der Protonierung von *syn*-**2** schließen, wobei ausschließlich ein Isomer des kationischen Eisenkomplexes **3** erhalten wird.

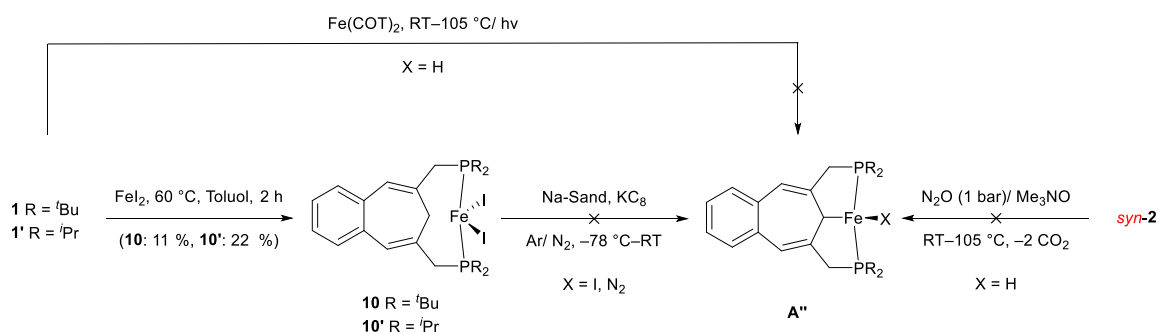


Schema 11: Angriffsstellen bei Protonierung (rot) im BCHT- (links) und CHT-Rückgrat (rechts).

Erklären lässt sich dieser Selektivitätsunterschied durch drei Aspekte: (i) den aromatischen Charakter des benzanellierten Teils im BCHT-Rückgrat. Hierdurch wird eine Doppelbindung des Cycloheptatrienrings in das delokalisierte aromatische 6 π -System eingebunden und somit von den verbleibenden zwei Doppelbindungen im CHT-Ring isoliert (Schema 11, links, blau); (ii) somit steht nur eine Art von Doppelbindung im Liganden-Rückgrat von *syn*-**2**, in allylischer Stellung zum Eisenzentrum, zur Protonierung zur Verfügung (Schema 11, links, rot); (iii) durch die Benzanellierung verläuft die Hydrierung des Cycloheptatrien-Rings konformationsgesteuert unter Bildung einer twisted-chair Konformation. Das CHT-System hingegen besitzt drei verschiedene Doppelbindungen, welche alle gleichermaßen protoniert und somit beim Wasserstofftransfer hydriert werden können (Schema 11, rechts, rot). Somit besteht die Möglichkeit durch zusätzliche Isomerisierungen des Ligandenrückgrats mehrere Produkte zu bilden.^[180]

3.1.2 Carbonyl-freie Komplexe: Eisen

Erste Versuche zur Synthese eines CO-freien Eisenhydrid-Komplexes **A''** basierten auf der Decarbonylierung des entsprechenden Dicarboxyl-Komplexes *syn-2* mittels Distickstoffoxid (N₂O, Lachgas) oder Trimethylaminoxid (TMAO) (Schema 12).^[258-259] Hierbei wurde *syn-2* sowohl belichtet als auch bei erhöhten Temperaturen mit einer äquimolaren Menge oder einem Überschuss an Oxidationsmittel umgesetzt. Obwohl diese Art der Decarbonylierung auf dem Gebiet der Carbonylverbindungen verbreitet ist, konnte keine Reaktion beobachtet oder kein definiertes Produkt isoliert werden.^[131-132]



Schema 12: Syntheseveruche carbonyl-freier Eisenkomplexe nach Peters^[93] (links) und durch Decarbonylierung (rechts).

Als alternative Route sollte bereits zu Beginn ein carbonyl-freier Eisenpräkursor für die Reaktion mit dem Pincer-Liganden verwendet werden. Zunächst wurden Versuche mit dem Eisen(0)-Präkursor Bis(cyclooctatetraen)eisen (Fe(COT)_2)^[260-263] unternommen, um bei der Umsetzung mit dem PCP-Liganden **1** über oxidative Addition auf direktem Weg das carbonylfreie Eisenhydrid **A''** ($\text{X} = \text{H}$) darzustellen. Weder unter erhöhten Temperaturen, noch durch Belichten konnte ein entsprechendes Produkt isoliert und kristallographisch analysiert werden (Schema 12).^[264-266] Des Weiteren wurde in Anlehnung an die Arbeiten von Peters *et al.*^[93] wasserfreies Eiseniodid verwendet. Eine Umsetzung des *tert*-Butyl-substituierten PCP-Pincer-Liganden **1** lieferte hierbei den chelatisierten FeI₂-Komplex **10** in schlechten Ausbeuten von 11 %. Durch Verkleinerung der Phosphansubstituenten hin zu *iso*-Propylgruppen konnte die Ausbeute des analogen Eisenkomplexes **10'** auf das Doppelte (22 %) gesteigert werden. Dieser Umstand ist vermutlich auf sterische Effekte der Phosphansubstituenten zurückzuführen. Röntgendiffraktometrische Messungen bestätigen die Bildung des lediglich chelatisierten Eisenkomplexes **10'** (Abbildung 5). Das Eisenzentrum liegt verzerrt tetraedrisch koordiniert vor und die nicht aktivierte, zentrale CH₂-Einheit im PCP-Rückgrat ist sichtlich aus der Koordinationsebene herausgelenkt.^[93] Der aus Pincer-Ligand und Eisenatom gebildete achtgliedrige Ring nimmt eine Art Kronen-Konformation ein, um etwaigen Ringspannungen zu entgehen.^[267-268] Der Abstand zwischen der zentralen CH₂-Gruppe im Pincer-Rückgrat und dem Eisenzentrum liegt mit 3.845 Å deutlich weiter auseinander als in einem aktivierten Eisenkomplex mit *ipso*-C-Fe-Bindung (vgl. Abbildung 2–4).

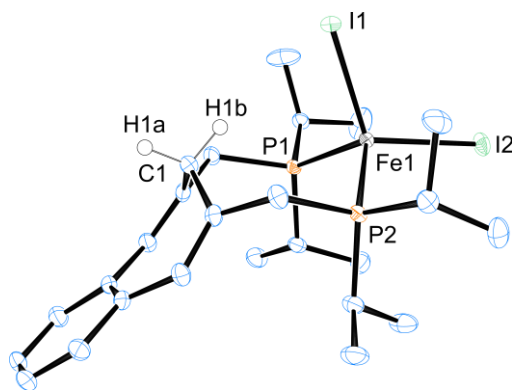


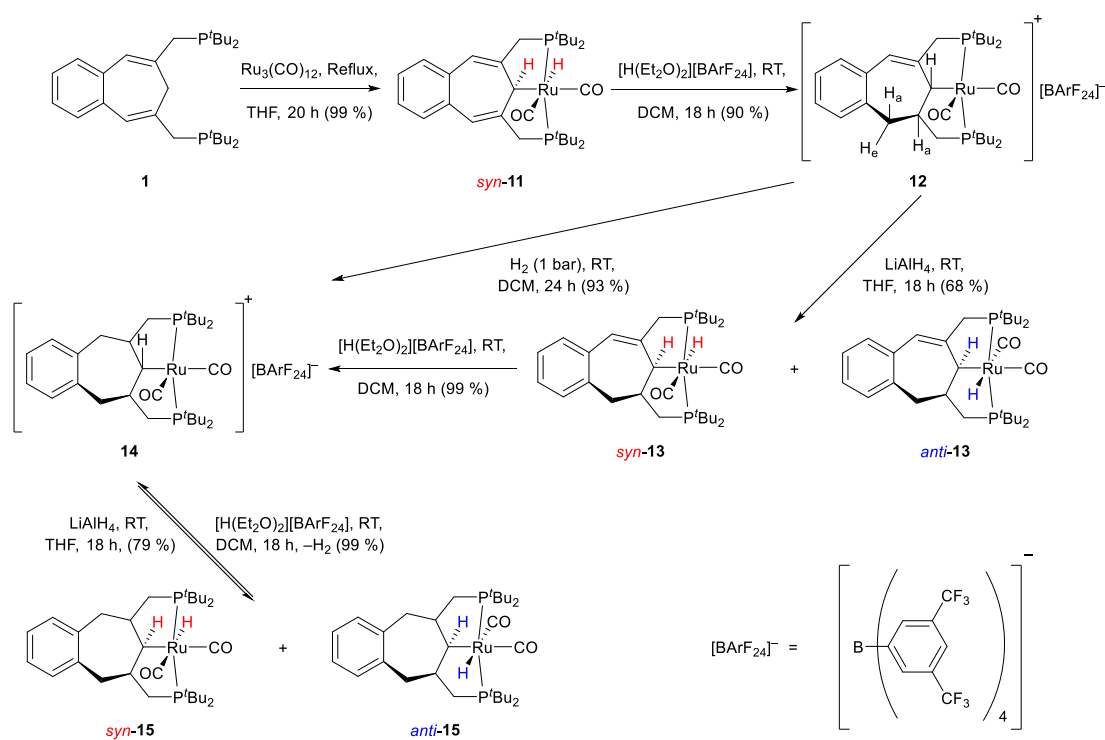
Abbildung 5: ORTEP Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) mit ausgewählten Beschriftungen von **10'**. Die Wasserstoffatome (außer H1a, H1b) werden zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **10'**: H1b-Fe1 3.201, C1-Fe1 3.845, P1-Fe1 2.4580(7), P2-Fe1 2.4510(8), I1-Fe1 2.5895(4), I2-Fe1 2.5742(4), P2-Fe1-P1 112.65(3), I1-Fe1-P1 104.977(19), I1-Fe1-P2 105.86(2), I2-Fe1-P1 113.24(2), I2-Fe1-P2 106.64(2), I1-Fe1-I2 113.350(15).

Reduktionsversuche zur Aktivierung der zentralen CH₂-Gruppe im Pincer-Liganden zur Bildung einer Kohlenstoff-Eisen-Bindung blieben erfolglos. Weder die Verwendung von Na-Sand noch KC₈ führten zur Bindungsbildung; auch unter einer N₂-Atmosphäre konnte kein zu den Arbeiten von *Peters* analoger Eisen-Stickstoff-Komplex isoliert werden. Der paramagnetische Charakter der Komplexe **10** und **10'** sowie der angestrebten aktivierten Eisenkomplexe **A''** erschwert die Charakterisierung und Reaktionsverfolgung enorm, da NMR-Spektroskopie als Analysemethode nicht zur Verfügung steht.^[80-81, 102, 269-270] Lediglich die röntgendiffraktometrische Vermessung von Einkristallen würde einen Hinweis auf mögliche Reaktionsprodukte der Reduktionen geben.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Protonierung der Hydridkomplexe *syn-2*, *syn-4* und *anti-4* die Hydrierung einer Doppelbindung im siebengliedrigen Ring des Pincer-Ligand-Rückgrats initiiert. Die Hydrierung beider Doppelbindungen verläuft mit hoher Stereoselektivität, was als eine Konsequenz der konformationellen Einschränkungen der Metallkomplexe durch deren verbundene Ringsysteme anzusehen ist. Die halftwisted-chair und twisted-chair Anordnung in **3** und **5** verhindert Winkelspannungen durch Planarisierung und die geneigte Konformation der fünfgliedrigen Ringe verhindert die Ausbildung von Torsionsspannungen zwischen ekliptisch stehenden Gruppen.^[271-272] Die Verwendung von elementarem Wasserstoff als H₂-Quelle führt zu einer Art Überhydrierung von **3** unter einer reversiblen Spaltung der C-Fe-Bindung. Die Hydrierung des Siebenrings in **3** und **5** verläuft irreversibel. Ein Vergleich des BCHT-basierten Systems *syn-2* mit dem reinen CHT-System **9** lässt auf einen signifikanten Einfluss der Benzo-Anellierung auf die Selektivität der Synthese des Startmaterials *syn-2* sowie deren stufenweisen Hydrierung schließen. Der Syntheserversuch eines carbonylfreien Eisenkomplexes über die Decarbonylierung von *syn-2*, sowie unter Verwendung paramagnetischer (CO-freier) Eisen-Präkursoren blieb erfolglos.

3.1.3 Kationische Carbonyl-Komplexe: Ruthenium

Die nachfolgenden Ergebnisse wurden zu Teilen bereits publiziert.^[1] Die Umsetzung des BCHT-basierten PCP-Pincer-Liganden **1** mit einer äquimolaren Menge an Trirutheniumtetracarbonyl unter Rückfluss in THF resultiert in der Bildung des Hydridorutheniumdicarbonyl-Komplexes **11**, welcher in quantitativer Ausbeute erhalten wird (Schema 13). Erstmals wurde **11** von Speth^[2] im Rahmen seiner Dissertation dargestellt, jedoch wurde die Synthese im Laufe dieser Arbeit optimiert. Ausschließlich das *syn*-Isomer des Rutheniumhydrids *syn*-**11** wird hierbei gebildet, was NMR-spektroskopisch untermauert werden kann. Es liegen keine Anzeichen für die Bildung eines Isomerengemisches vor. Das höhere Homologe des Eisenkomplexes *syn*-**2** lässt sich somit thermisch, anstatt photochemisch, mit analoger *syn*-Selektivität darstellen. Die für Komplex *syn*-**11** charakteristische Hydridresonanz ist bei -7.03 ppm mit einer Dublett vom Triplet Aufspaltung ($^2J_{\text{PH}} = 22.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz) zu finden.^[68, 273]



Schema 13: (Schrittweise) Hydrierung des Ligandenrückgrats von *syn*-**11**.

Das Protonierungsverhalten des ungesättigten Rutheniumkomplexes *syn*-**11** gleicht seinem leichteren Eisen-Homologen *syn*-**2** (Kapitel 3.1.1). Wird *syn*-**11** unter Verwendung der Supersäure $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{BARF}_{24}]$ protoniert, so erhält man den dunkelroten kationischen 16-Elektronen Dicarbonyl-Komplex **12** in 90 % Ausbeute (Schema 13). Auch HBF_4 -Etherat kann zur Synthese von **12** verwendet werden, wobei jedoch eine deutlich geringere Ausbeute (50 %) erhalten wird. Wie auch im vorangegangenen Kapitel wird hoch stereoselektiv eine Doppelbindung im Cycloheptatrienring des Ligandenrückgrats protoniert und durch einen anschließenden Hydridshift vom Rutheniumzentrum hydriert. NMR-spektroskopisch lassen sich dieselben Merkmale wie beim Eisenkomplex **3** beobachten.

Das asymmetrische Rückgrat wird im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum durch ein AB-Multiplizitätsmuster mit einer großen trans-ständigen $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplung von 180.6 Hz repräsentiert (Tabelle 2). Alle Multiplets im ^1H NMR-Spektrum weisen, wie bereits bei **3** diskutiert, auf die gleiche halftwisted-chair Konformation des siebengliedrigen Rings hin. Lediglich die *ipso*-CH-Einheit weist keinen ausgeprägten Hochfeld-Shift auf und lässt sich bei 2.52 ppm mit einer ddd-Signatur lokalisieren. Dieser Unterschied zwischen **12** und **3** lässt sich durch eine geringere agostische Wechselwirkung der *ipso*-CH-Gruppe an das benachbarte kationische Rutheniumzentrum (*syn*-**11**: $^1J_{\text{CH}} = 133.5$ Hz, **12**: $^1J_{\text{CH}} = 112.8$ Hz) erklären, welche wiederum auf den weicheren Charakter (HSAB-Konzept) des Rutheniumatoms zurückzuführen ist.^[164, 249-250] Somit lassen sich exakt acht Protonen im Alkylbereich dem Pincer-Liganden zuordnen. Das Fehlen einer Hydridresonanz ($\delta < 0$ ppm) bestätigt die freie Koordinationsstelle am Rutheniumzentrum von **3**. Durch den bereits erwähnten, weicheren Charakter des Rutheniumzentrums fällt der Tieffeld-Shift der Resonanz des sp^3 -hybridisierten *ipso*-Kohlenstoffatoms im ^{13}C NMR-Spektrum von 38.6 ppm (**11**) hin zu 86.2 ppm (**12**) ebenfalls geringer aus als für sein Eisen-Analogon, ist jedoch charakteristisch für kationische Ruthenium-Komplexe (Tabelle 1). Der kationische 16-Elektronen Ruthenium(II)dicarbonyl-Komplex **12** kann nun mit LiAlH_4 zu einem Gemisch der asymmetrischen Rutheniumhydride *syn*-**13** und *anti*-**13** in einer Gesamtausbeute von 68 % hydriert werden (Schema 13). Die Hydridresonanzen bei -6.91 und -7.24 ppm können in einem Verhältnis von 2:1 integriert und mittels ^1H , ^1H NOESY NMR-Experimenten dem Komplex *syn*-**13** und *anti*-**13** zugeordnet werden. Zwei Paare von Doublets im ^{31}P NMR-Spektrum stimmen mit der Bildung der Isomere *syn*-**13** und *anti*-**13** (92.9 und 87.8; 103.6 und 91.4 ppm, $^2J_{\text{PP}} = 203.7$ und 199.3 Hz) überein (Tabelle 2). Die Protonierung des Hydridgemisches **13** mit der Supersäure $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{BArF}_{24}]$ liefert das C_s -symmetrische Kation **14** als orangefarbenen Feststoff in quantitativer Ausbeute (Schema 13).

Tabelle 2: Ausgewählte spektroskopische Daten der Komplexe **11–17** und **18**.

Komplex	$\delta(^1\text{H})$ Hydrid ^{a)}	$\delta(^{13}\text{C})$ <i>ipso</i> -C ^{a)}	$\delta(^{31}\text{P})$ ^{a)}	$\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]
<i>syn</i> - 11	-7.03	38.6	91.2	1969; 1908
12	-	86.2	80.0; 75.3	2052; 1973
<i>syn</i> - 13 / <i>anti</i> - 13	-6.91/-7.24	48.1/ 47.4	92.9; 87.8/ 103.6; 91.4	1967; 1905
14	-	87.1	78.1	2046; 1970
<i>syn</i> - 15 / <i>anti</i> - 15	-7.06/-7.33	54.9/ -	94.3/ 92.0	1968; 1898
<i>syn</i> - 16 / <i>anti</i> - 16	-6.68/-5.21	-	90.6/ 87.5	-
<i>syn</i> - 17 / <i>anti</i> - 17	-5.09/-6.48	-	90.6/ 87.5	-
<i>syn</i> - 18 / <i>anti</i> - 18	-/-7.45	41.3	-/ 95.9	1958, 1888
^{a)} [ppm]				

NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigen die Hydrierung einer weiteren Doppelbindung durch den Transfer eines Protons und Hydrids auf das Ligandenrückgrat. Ein Singulett im ^{31}P NMR-Spektrum von **14** bestätigt die saubere Bildung von ausschließlich einem symmetrischen Isomer und unterstreicht die hohe Stereoselektivität der Reaktion. Im Unterschied zu den homologen Eisen-Komplexen (Kapitel 3.1.1) wird Komplex **14** ebenfalls erhalten, indem Komplex **12** mit Wasserstoff (1 bar) für 24 Stunden bei Raumtemperatur umgesetzt wird (Schema 13). Dieser Reaktionsweg ist weitaus atomökonomischer und effizienter, da hierdurch die Notwendigkeit entfällt, das schwach koordinierende Anion $[\text{BArF}_{24}]^-$ erneut einzuführen. Im Kontrast zur Wasserstoffreaktivität von **3**, findet bei der Umsetzung des asymmetrischen Rutheniumkations **12** mit Wasserstoff nur die Hydrierung der verbleibenden Doppelbindung im siebengliedrigen Ring statt, während die zentrale Kohlenstoff-Ruthenium-Bindung intakt bleibt. Interessanterweise reagiert der symmetrische ungesättigte Rutheniumhydrid Komplex *syn*-**11** unter analogen Bedingungen nicht mit Wasserstoff. Eine freie Koordinationsstelle am Metallzentrum ist somit unabdingbar. Jegliche Versuche zur Hydridabstraktion von *syn*-**11** unter Verwendung von Triphenylcarbenium-Salzen (z.B. $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{BF}_4]^- / [\text{BArF}_{24}]^-$) um ein symmetrisches kationisches, im Rückgrat vollständig ungesättigtes Analogon zu **14** darzustellen blieben erfolglos und führten lediglich zur Zersetzung von *syn*-**11**.^[252-257]

Weiter zu erwähnen ist, dass die Hydrierung des Cycloheptatrienrückgrats irreversibel verläuft. Deprotonierungs-versuche mit starken Basen und zusätzlichem Erhitzen der Komplexe **12** und **14** auf bis zu 125 °C oder Belichten mit einer Quecksilberdampflampe führten lediglich zur Zersetzung der Komplexe. Bei einem literaturbekannten Cyclohexan-basierten Phosphinit-Iridium-Pincer-Komplex konnte hingegen eine Dehydrierung des Cyclohexanrings bei erhöhten Temperaturen zu einem aromatischen Rückgrat beobachtet werden.^[163] Die Hydrierung von Komplex **14** mit LiAlH_4 in THF resultiert ebenfalls in einer Mischung der Rutheniumhydride *syn*-**15** und *anti*-**15** in einer guten Gesamtausbeute von 79 %. Charakteristische Merkmale sind die Hydridresonanzen bei -7.06 (*syn*-**15**) und -7.33 ppm (*anti*-**15**), welche zu einem Triplett ($^2J_{\text{PH}} = 22.4$ Hz) und einem Dublett vom Triplett ($^2J_{\text{PH}} = 21.4$ Hz und $^3J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz) aufspalten. Zwei Singulets im ^{31}P NMR-Spektrum des Hydridgemisches **15** bestätigen die Bildung der Isomere (Tabelle 2). Gemäß den Erkenntnissen der stufenweisen Hydrierung des Eisenhydrids *syn*-**2** liefert auch die Protonierung eines Gemisches aus *syn*-**15** und *anti*-**15** mit $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{BArF}_{24}]$ nach Entfernen des Lösemittels am Vakuum analogerweise das symmetrische Kation **14** (Schema 13). Anhand von **15** lässt sich auf diese Weise erneut das literaturbekannte Verhalten von Hydridkomplexen bei der Protonierung mit Säuren durch die Ausbildung kationischer Komplexe **14** unter Wasserstofffreisetzung bestätigen.^[117, 122, 245-246] Zusammenfassend unterscheidet sich die Chemie der Eisen- und Rutheniumkomplexe lediglich in der Reaktivität der asymmetrischen Kationen **3** und **12** gegenüber Wasserstoff. Wobei der beobachtete Reaktivitätstrend, beziehungsweise die erhöhte Reaktivität des Eisenkomplexes **3** gegenüber **12** den klassischen Trend der Reaktivität innerhalb einer Gruppe des Periodensystems widerspiegelt.^[274-275]

Die IR-spektroskopischen Untersuchungen der Komplexe **11**–**15** zeigen vergleichbare Trends wie ihre kleineren Homologen **2**–**6**: Zwei Vibrationsschwingungsbanden für die CO-Liganden von ungefähr gleicher Intensität, passend für *cis*-ständige Dicarboxyl-Strukturen (Tabelle 2). Die Hydrid-Liganden befinden sich *trans* zu einem der CO-Liganden in **11**, **13** und **15**.^[66, 68-69, 273, 276] Die CO-Vibrationsschwingungsbanden der kationischen Analoga **12** und **14** sind im Vergleich zu den neutralen Hydrid-Komplexen um 50–100 cm⁻¹ zu höheren Wellenzahlen verschoben. Diese Beobachtung indiziert eine schwächere Ruthenium-Carbonyl-Bindung in **12** und **14** aufgrund des Elektronendefizits am Rutheniumzentrum.^[277-278]

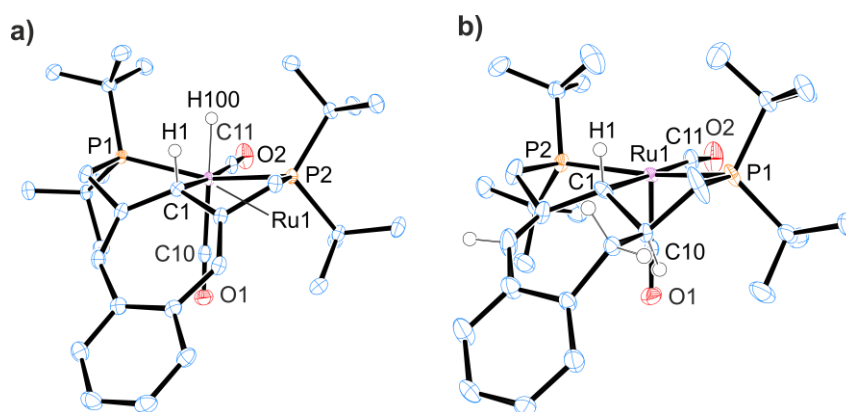


Abbildung 6: ORTEP Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) mit ausgewählten Beschriftungen von *syn*-**11** (a) und **12** (b). Die Wasserstoffatome (außer H47, H48) und das Gegenion ([BF₄]⁻) werden zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für *syn*-**11**: H100–Ru1 1.571(19), C1–Ru1 2.2627(15), P1–Ru1 2.3633(4), P2–Ru1 2.3613(4), C10–Ru1 1.9415(16), C11–Ru1 1.8901(16), C10–O1 1.1417(19), C11–O2 1.153(2), P2–Ru1–P1 161.08(2), H1–C1–Ru1 99.7(10), H100–Ru1–C1 86.5(7), C10–Ru1–P1 100.14(4), C10–Ru1–P2 96.99(4), C11–Ru1–P1 97.58(5), C11–Ru1–P2 98.55(5), C11–Ru1–C10 96.90(7), C11–Ru1–H100 88.2(7), C10–Ru1–C1 88.42(6). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **12**: C1–Ru1 2.172(2), P1–Ru1 2.3954(6), P2–Ru1 2.3849(6), C10–Ru1 1.816(2), C11–Ru1 1.960(2), C10–O1 1.145(3), C11–O2 1.129(3), P2–Ru1–P1 161.08(2), H1–C1–Ru1 93.55, C10–Ru1–P1 94.53(7), C10–Ru1–P2 94.51(7), C11–Ru1–P1 97.15(7), C11–Ru1–P2 98.83(7), C10–Ru1–C11 93.54(10), C11–Ru1–C1 178.04(9), C10–Ru1–C1 88.24(9).

Die Festkörperstrukturen der Komplexe *syn*-**11**,^[2] **12**,^[6] **14** und *syn*-**15** wurden durch Röntgendiffraktometrie an Einkristallen bestimmt (Abbildung 6, 7). Alle Strukturen bestätigten die zuvor aus NMR-Spektroskopie in Lösung geschlussfolgerte Stereochemie der Komplexe und entsprechen den beobachteten Ergebnissen aus Kapitel 3.1.1. Die beiden Hydride *syn*-**11** und *syn*-**15** können als leicht verzerrt oktaedrisch und die Kationen **12** und **14** als quadratisch-pyramidal um das Rutheniumzentrum beschrieben werden.

Der Fortschritt der Hydrierung des Ligandenrückgrats wird durch die Stereochemie des siebengliedrigen Rings widergespiegelt. Das BCHT-Rückgrat ist planar und leicht geneigt (*syn-11*) (Abbildung 6a). Nach der Hydrierung der ersten Doppelbindung verändert sich die Konformation des Rückgrats zu einem halftwisted-chair in **12** (Abbildung 6b). Eine weitere Hydrierung der zweiten Doppelbindung liefert eine twisted-chair Konformation des Siebenrings in **14** und *syn-15* (Abbildung 7a, b). Zusätzlich nimmt die Faltung der fünfgliedrigen Ringe sichtlich zu (Abbildung 6, 7). Die *ipso*-Kohlenstoff-Ruthenium-Bindungslänge (C1-Ru) in *syn-11*, **12**, **14** und *syn-15* sind charakteristisch für eine sp^3 -hybridisierte Kohlenstoff-Ruthenium-Bindung.^[121-122, 279] Die leicht verkürzte C-Ru-Bindung in Komplex **12** und **14** ist eine Konsequenz des Elektronendefizits am Rutheniumzentrum.^[68] Der H-C-Ru-Winkel von 93.55° in **12** und 103.7° in **14** weicht von einer senkrechten Orientierung der *ipso*-CH-Einheit ab und unterstreicht die fehlende agostische Wechselwirkung mit dem Rutheniumzentrum im Festkörper (Abbildung 6b, 7a).

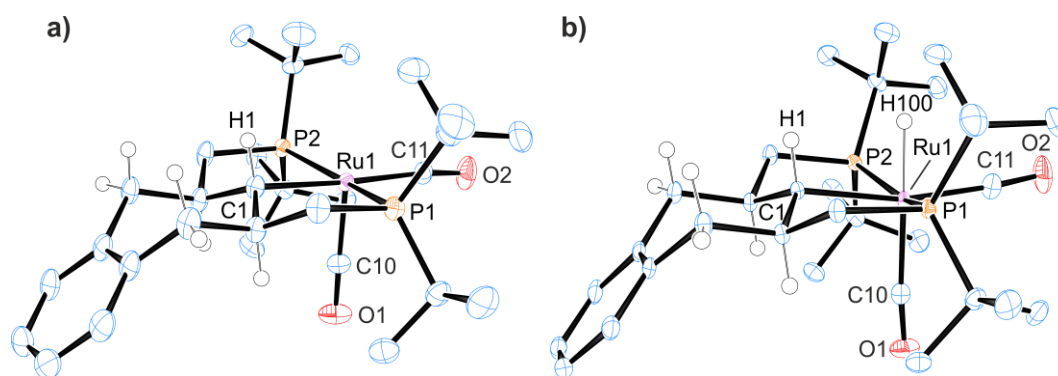
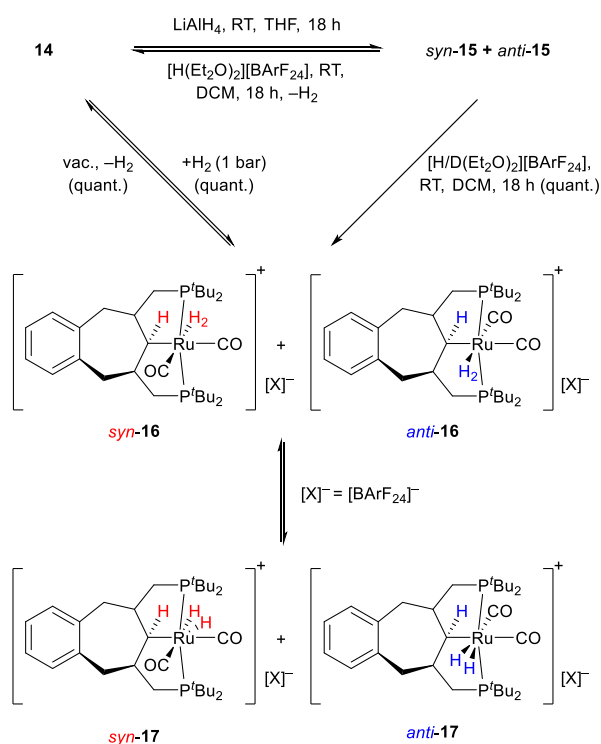


Abbildung 7: ORTEP Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) mit ausgewählten Beschriftungen von **14** (a) und *syn-15* (b). Die Wasserstoffatome (außer für den Cyclohepten-Ring) und das Gegenion ($[\text{BArF}_{24}]^-$) werden zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **14**: C1–Ru1 2.164(2), P1–Ru1 2.3903(6), P2–Ru1 2.3826(6), Ru1–C11 1.952(2), Ru1–C10 1.807(2), C10–O1 1.150(3), C11–O2 1.138(3), H1–C1–Ru1 103.70, C10–Ru1–P1 94.01(7), C10–Ru1–P2 93.33(7), C11–Ru1–P1 96.20(7), C11–Ru1–P2 97.52(7), C10–Ru1–C11 92.38(10), C10–Ru1–C1 91.30(9), C11–Ru1–C1 176.31(9). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für *syn-15*: Ru1–H100 1.57(2), Ru1–C1 2.2305(15), Ru1–P1 2.3515(4), Ru1–P2 2.3573(4), Ru1–C11 1.9042(17), Ru1–C10 1.9268(17), C11–O2 1.145(2), C10–O1 1.153(2), P2–Ru1–P1 157.764(15), H1–C1–Ru1 105.63, C1–Ru1–H100 81.7(9), C10–Ru1–P1 97.82(5), C10–Ru1–P2 97.94(5), C11–Ru1–P1 97.43(5), C11–Ru1–P2 96.48(5), C11–Ru1–C10 95.80(8), C11–Ru1–H100 85.3(9), C10–Ru1–C1 97.17(6).

Wenn eine Lösung des Kations **14** in Dichlormethan unter einer Wasserstoffatmosphäre (1 bar) gelagert wird, so zeigt das ^1H NMR-Spektrum zwei breite Signale bei -5.17 und -6.36 ppm bei Raumtemperatur (Abbildung 8a). Durch Kühlen auf -40°C verschärfen sich die breiten Signale zu zwei unterscheidbaren Paaren von einem Triplet und einem breiten Singulett (Abbildung 8b).

Offensichtlich führt die Koordination eines Wasserstoffmoleküls an die freie Koordinationsstelle des Rutheniumzentrums von **14** zur Ausbildung der η^2 -H₂-Komplexe *syn*-**16** und *anti*-**16**, welche in einer Tautomerie mit deren entsprechenden Dihydrid-Isomeren *syn*-**17** und *anti*-**17** stehen (Schema 14).^[245] Während die Dihydrid-Komplexe *syn*-**17** (−5.09 ppm) und *anti*-**17** (−6.48 ppm) eine Triplettaufspaltung mit vergleichbarer ²J_{PH}-Kopplungskonstante von 16.6 Hz und 17.1 Hz aufweisen, so bleiben die Resonanzen der η^2 -H₂-Komplexe breit (Abbildung 8b).^[117, 208, 217, 246, 280-282] Das Gleichgewicht zwischen den η^2 -H₂-Isomeren **16** und Dihydriden **17** wurde mittels zweidimensionaler EXSY NMR-Spektroskopie bestätigt (Abbildung 8d). NOE-Experimente ermöglichten die Zuordnung der Signale zu den verschiedenen Isomeren durch die räumliche Nähe der *ipso*-CH Einheit zu der η^2 -H₂-Koordination in *syn*-**16** bzw. dem Dihydrid von *syn*-**17**. Es ist anzumerken, dass im Fall des *syn*-Isomers das Dihydrid-Signal im Vergleich zum entsprechenden Wasserstoff-Komplex signifikant tieffeldverschoben ist, währenddessen es sich im Fall des *anti*-Isomers genau umgekehrt verhält.



Schema 14: Dihydrid/ η^2 -H₂-Gleichgewicht unter einer Wasserstoffatmosphäre (1 bar).

Die Protonierung des Hydridgemisches *syn*-**15** und *anti*-**15** mit der Supersäure [H(Et₂O)₂][BARF₂₄] liefert ebenfalls *syn*-**16** und *anti*-**16** (Schema 14). Hierdurch ist der Zugang zu partiell deuterierten Hydriden durch die Verwendung der deuterierten Supersäure [D(Et₂O)₂][BARF₂₄] möglich. Das dazugehörige ¹H NMR-Spektrum bei −40 °C zeigt zwei überlappende Triplets der Dihydride *syn*-**17D** und *anti*-**17D**, sowie zwei breite Resonanzen für jeden der Wasserstoff Komplexe *syn*- und *anti*-**16D**, was auf die Bildung von mindestens zwei Isotopologen pro Isomer schließen lässt (Abbildung 8c). Die Rotation des H-D Liganden in *syn*- und *anti*-**16D** ist bei tiefen Temperaturen nur eingeschränkt möglich, was durch die zwei unaufgelösten breiten Resonanzen für jedes der Isotopologen indiziert wird.

Die kleine $^1J_{\text{HD}}$ -Kopplung (< 14 Hz) lässt auf einen großen H-D Abstand schließen. Der chemische Austausch der Dihydride und der $\eta^2\text{-H}_2$ -Liganden mittelt deren T_1 -Relaxationszeit (500 MHz, -40 °C) auf 240–270 ms.^[282-283] Alle Daten stimmen mit einer homolytischen reversiblen Bindungsspaltung des H_2 -Moleküls am Metallzentrum von **14** überein. Weitere Informationen bezüglich des Tautomerengleichgewichts können durch Kühlen der Probe auf -80 °C aufgrund der Überlagerung verschiedener Resonanzen nicht erhalten werden.

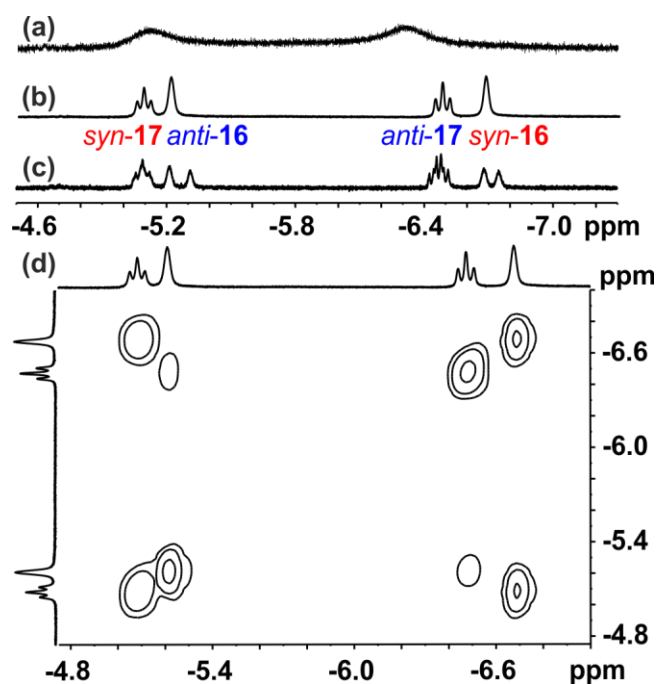
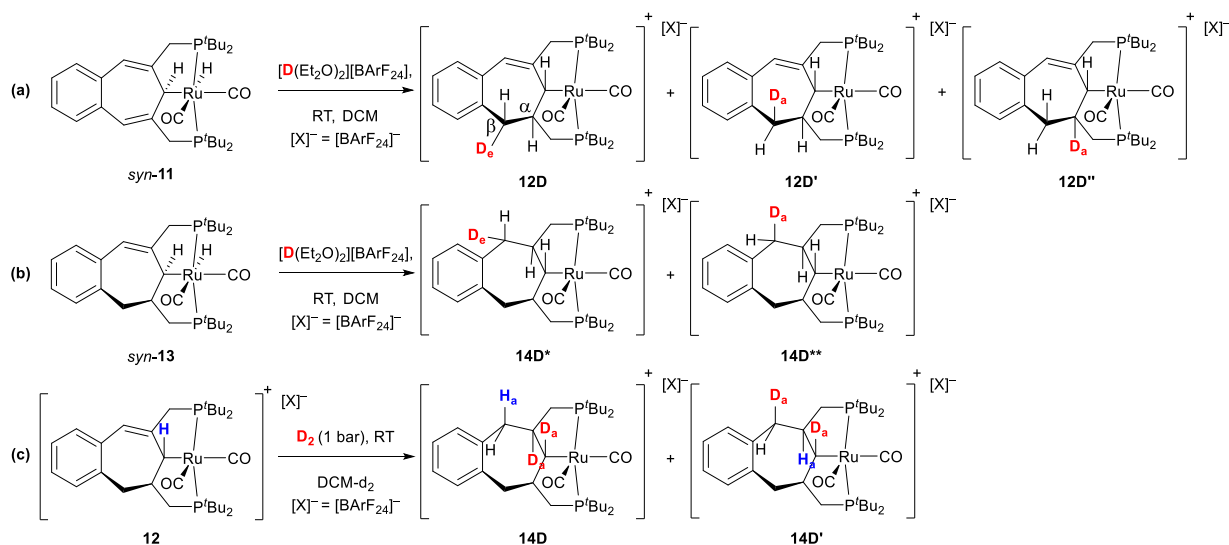


Abbildung 8: Hydridregion der ^1H NMR-Spektren von **14** unter H_2 (1 bar), (a) Raumtemperatur, (b) -40 °C (rot, blau = EXSY Paar), (c) Deuterierung von *syn-15* und *anti-15* mit $[\text{D}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{BArF}_{24}]$, (d) ^1H , ^1H EXSY NMR-Spektrum von **14** unter H_2 (1 bar) bei -40 °C.

Um einen Einblick in den Mechanismus der Hydrierung des ungesättigten Ligandenrückgrats von *syn-11* und *syn-13* zu erhalten, wurden Experimente mit D^+ und D_2 durchgeführt.^[247-248] Das analoge Eisen-carbonyl-System ist aufgrund der während der Synthese immer wieder entstehenden paramagnetischen Verunreinigung für Deuterierungsuntersuchungen ungeeignet. Da sich die Reaktivität der Eisen- und Rutheniumkomplexe sehr stark ähnelt, können die in diesem Teil gewonnenen mechanistischen Einblicke auf den Reaktionsmechanismus in Kapitel 3.1.1 übertragen werden. Das ^2H NMR-Spektrum der Umsetzung von *syn-11* mit D^+ liefert eine Deuteriumverteilung entlang des neu gebildeten Alkan-Fragments ($\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$) und somit die Bildung der drei Isotopologen **12D**, **12D'**, **12D''** (Schema 15a, Abbildung 9a); wohingegen die Reaktion von *syn-13* mit D^+ dazu führt, dass Deuterium ausschließlich an der Methylen-Gruppe (C_β) des Siebenrings in **14D***, **14D**** gefunden wird (Schema 15b, Abbildung 9b). In beiden Fällen ist die Besetzung der äquatorialen Positionen mit Deuterium gegenüber den axialen Positionen leicht bevorzugt.^[284]



Schema 15: Deuterium-Verteilung entlang des Ligandenrückgrats.

Diese Beobachtung entspricht der Erwartung einer thermodynamisch kontrollierten Reaktion, da Deuterium die äquatoriale gegenüber der axialen Position aus thermodynamischen Gründen bevorzugt.^[285] Die Umsetzung einer Lösung von Komplex **12** in DCM mit D_2 -Gas bei Raumtemperatur liefert eine Mischung der Isotopologen **14D**, **14D'** (Schema 15c, Abbildung 9c). Gemäß ^2H NMR-spektroskopischen Untersuchungen wird Deuterium selektiv in die axialen Positionen (C_α - C_β) des siebengliedrigen Rings eingebaut. Des Weiteren wird die *ipso*-CH-Ru-Einheit in Komplex **12** während der Reaktion vollständig deuteriert. Die Position und Menge an Deuterium an den verschiedenen Seiten der neu gebildeten Alkan-Fragmente in **12** und **14** hängt stark von dem verwendeten Metall-Präkursor und der verwendeten Deuteriumquelle ab.

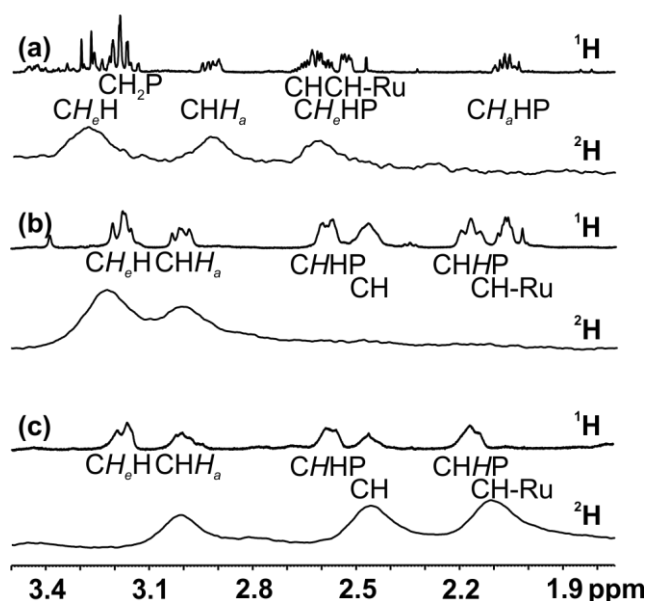
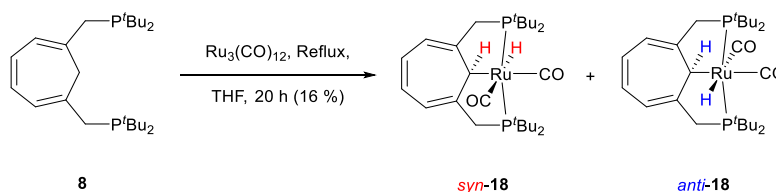


Abbildung 9: ^1H (oben) und ^2H (unten) NMR Spektren von **12D**, **12D'**, **12D''** (a); **14D***, **14D**** (b) und **14D**, **14D'** (c).

Es ist anzunehmen, dass D^+ als Elektrophil an der Doppelbindung als Stelle der höchsten Elektronendichte angreift. Hierdurch verbleibt eine kationische Ladung am tertiären (C_α) oder benzyliischen Kohlenstoffatom (C_β), was durch einen Hydrid-Shift des Metallhydrids zum entsprechenden Kohlenstoffatom kompensiert wird. Dieser Hydrid-Shift findet stufenweise von der *ipso*-CH-Einheit zum C_α - oder C_β -Kohlenstoffatom und vom Metallhydrid zum *ipso*-Kohlenstoffatom statt. Diese Hypothese stimmt mit der Beobachtung überein, dass die Reaktion von **12** mit D_2 zum vollständigen Ersatz des Protons am *ipso*-Kohlenstoffatom durch Deuterium führt (Schema 15c, Abbildung 9c). Die bevorzugte Deuteriumverteilung auf äquatorialer oder axialer Position hängt mit den konformationellen Einschränkungen der verbundenen Ringsysteme zusammen. Im Fall des Komplexes *syn*-**11** besitzt das planare π -System des siebengliedrigen Rings keinerlei sterische Bevorzugung, sodass alle drei C-D Positionen besetzt werden. Anders verhält sich diese Tatsache bei Komplex *syn*-**13**, wobei die halftwisted-chair Konformation die Deuterierung der Methylengruppe (C_β) bevorzugt, um eine stabile twisted-chair Konformation auszubilden.^[286-287] Offensichtlich sind die tertiären Carbokationen der protonierten Komplexe *syn*-**11** und *syn*-**13** stabiler als deren benzyliische Kationen, da die Deuterium-Besetzung im Endprodukt an der Methylengruppe (C_β) höher ausfällt als an der C_α -Position (Schema 15a,b).



Schema 16: Synthese des CHT-PCP-Rutheniumkomplexes **18**.

Um auch im Fall der Ruthenium-Komplexe den Einfluss der Benzanellierung des Ligandenrückgrats zu untersuchen, wird das Benzo-freie CHT-PCP-System unter analogen Reaktionsbedingungen dargestellt (Schema 16). Das CHT-PCP-Rutheniumhydrid **18** wird lediglich in schlechten Ausbeuten von 16 % nach mehrmaliger Umkristallisation erhalten. Zudem werden, neben dem erwarteten Isomerengemisch *syn*-**18** und *anti*-**18**, andere, zum Teil asymmetrische Produkte erhalten, was bedeutet, dass nicht nur die Stereoselektivität der Reaktion durch die fehlende Benzanellierung verloren geht, sondern noch dazu das chemisch inerte Verhalten des Ligandenrückgrats sinkt. Trotz alledem konnte durch Kristallisation selektiv *anti*-**18** in geringer Ausbeute isoliert werden. Die Hydridresonanz von *anti*-**18** wird bei -7.45 ppm beobachtet (Tabelle 2).

Die Kristallstruktur von *anti-18* verdeutlicht dieselben strukturellen Unterschiede zum BCHT-System *syn-11* wie der analoge Eisenvertreter *anti-9*. Eine deutlich stärker ausgeprägte oktaedrische Verzerrung um das Rutheniumzentrum, sowie eine noch intensivere Neigung in der Konformation der fünfgliedrigen Ringe wird ersichtlich, was wiederum zu einer signifikanten Wannenkongformation von *anti-18* führt (Abbildung 10). Die Bindungslängen und -winkel von *anti-18* sind vergleichbar zum BCHT-basierten Komplex *syn-11*.

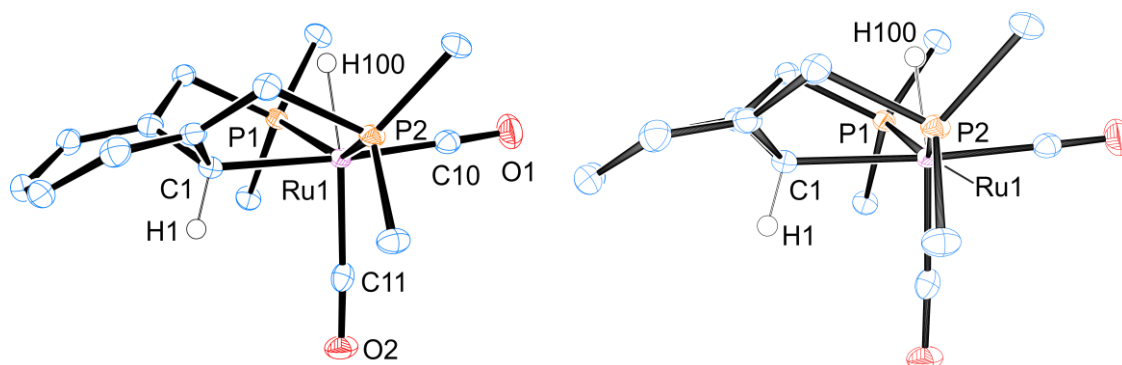


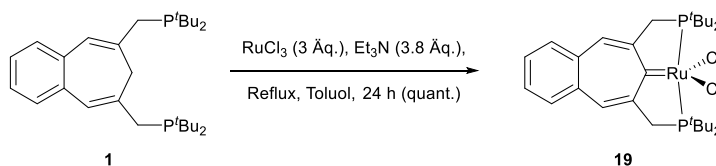
Abbildung 10: ORTEP Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) mit ausgewählten Beschriftungen von *anti-18* in zwei Betrachtungsweisen. Die Wasserstoffatome (außer H1, H100), sowie die ^tBu-Gruppen der Phosphaneinheiten werden zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für *anti-18*: H100-Ru1 1.54(4), C1-Ru1 2.217(3), P1-Ru1 2.3429(15), P2-Ru1 2.3458(14), C10-Ru1 1.903(3), C11-Ru1 1.935(3), C10-O1 1.148(4), C11-O2 1.147(4), P2-Ru1-P1 149.95(3), H1-C1-Ru1 106.4, H100-Ru1-C1 84.0(13), C10-Ru1-P1 96.06(11), C10-Ru1-P2 97.31(10), C11-Ru1-P1 102.49(10), C11-Ru1-P2 102.94(10), C10-Ru1-C11 95.18(13), C10-Ru1-H100 91.9(13), C11-Ru1-C1 88.92(12).

Wird ein Gemisch der Hydride **18** unter analogen Reaktionsbedingungen mit der Supersäure [H(Et₂O)₂][BArF₂₄] umgesetzt, tritt ebenfalls eine intensive Farbänderung von orange zu rot ein. ³¹P{¹H} NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigen jedoch die Bildung diverser asymmetrischer Produkte. Diese Beobachtung stimmt mit den bereits berichteten Ergebnissen zur Protonierung des analogen CHT-PCP-Eisenkomplexes **9** überein. Durch die fehlende Benz-Anellierung verliert das Pincer-System seine hohe Stereoselektivität bei der Protonen-induzierten stufenweisen Hydrierung des Rückgrats und zusätzliche Isomerisierungen des Ligandenrückgrats werden nach erfolgter Protonierung möglich.^[180]

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Protonierung der Hydridkomplexe *syn*-**11**, *syn*-**13** und *anti*-**13** die Hydrierung einer Doppelbindung im siebengliedrigen Ring des Pincer-Ligand-Rückgrats initiiert. Nach erfolgter Protonierung findet die Hydrierung über stufenweise Hydrid-Shifts statt, welche durch den hydridischen Charakter der *ipso*-CH Einheit beschleunigt werden.^[46] Die Hydrierung beider Doppelbindungen verläuft mit hoher Stereoselektivität, konformationsgesteuert durch die verbundenen Ringsysteme. Winkel- und Torsionsspannungen werden durch die halftwisted-chair und twisted-chair Anordnung in **12** und **14** vermieden.^[271-272] Interessanterweise werden Wasserstoff-Komplexe erst beobachtet, sobald die Hydrierung des Ligandenrückgrats vollendet ist. Auf diese Weise ermöglicht die Protonierung der Hydridkomplexe *syn*-**15** und *anti*-**15** letztlich den Zugang zu den Wasserstoffkomplexen **16** welche in einem Gleichgewicht mit ihren tautomeren Dihydrid-Komplexen **17** stehen. Die Hydrierung des Siebenrings in **12** und **14** verläuft, analog zum Eisensystem (Kapitel 3.1.1) irreversibel. Erste Vergleiche von *syn*-**11** mit dem CHT-basierten System **18** führten ebenfalls zum Selektivitätseinbruch durch die fehlende Benzo-Anellierung, sowohl bei der Synthese des Hydrids **18** als auch beim Versuch, dessen Rückgrat stufenweise zu hydrieren.

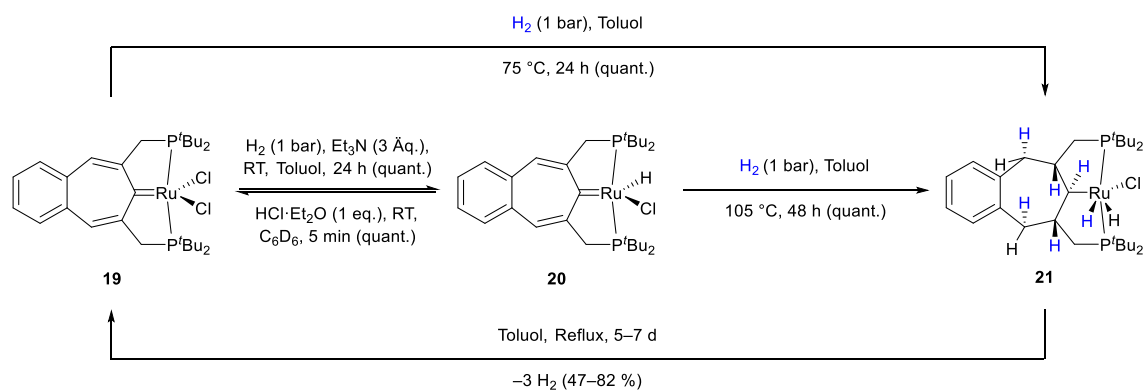
3.1.4 Carbonyl-freie Komplexe: Ruthenium

Zur Darstellung eines CO-freien Rutheniumkomplexes werden gemäß der Literatur meist Phosphan-stabilisierte, sowie Olefin-basierte Rutheniumchloride (z.B. $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_3$, $((p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2)_2$, $(\text{CODRuCl}_2)_n$) verwendet.^[64, 66, 237, 288-290] Werden PCP-Liganden mit sp^3 -hybridisiertem Zentrum eingesetzt, können zudem Carben-Komplexe isoliert werden (vgl. 2.2.1 Schema 4).^[20, 67, 121-122] Als zielführend erwies sich letzten Endes die Verwendung von wasserfreiem RuCl_3 zusammen mit der Hilfsbase Et_3N , welches mit Ligand **1** unter Rückfluss in Toluol umgesetzt wurde (Schema 17).



Schema 17: Synthese des Rutheniumcarbens **19**.

Ein dreifacher Überschuss an RuCl_3 wird aufgrund der geringen Löslichkeit des Metallsalzes in Toluol für einen vollständigen Umsatz von **1** benötigt. Triethylamin dient als Hilfsbase zur HCl-Eliminierung im Zuge der Aktivierung der zentralen CH_2 -Gruppe im BCHT-Liganden **1**. Das Dichlororutheniumcarben **19** wird in quantitativer Ausbeute nach 24 h als dunkelroter Feststoff erhalten. Unter einer Wasserstoffatmosphäre von 1 bar kann **19** zum korrespondierenden Rutheniumhydrid **20** quantitativ umgesetzt werden (Schema 18). Die *ipso*-Kohlenstoff Resonanz der Carben-Komplexe **19** und **20** wird bei 282.7 ppm und 278.7 ppm mit einer kleinen Phosphor-Kopplungskonstante ($^2J_{\text{PC}} = 4.4 \text{ Hz}$ und 4.9 Hz) gefunden (Tabelle 3).^[20, 122] Die Hydridresonanz des Rutheniumcarbens **20** wird bei -13.39 ppm mit einer Triplett-Signatur ($^2J_{\text{PH}} = 17.9 \text{ Hz}$) erhalten. Normalerweise liefert die Hydrierung von Carbenkomplexen die korrespondierenden Hydrid-Komplexe über eine Art [2+2]-Addition, einschließlich heterolytischer Spaltung des Wasserstoffs an der Metall-Carben-Einheit.^[21, 60, 122, 173] Im Fall von **20** wird unter einer Wasserstoffatmosphäre und erhöhten Temperaturen von bis zu $105 \text{ }^\circ\text{C}$ für 48 h nicht nur die Hydrierung des Metall-Carben-Fragments beobachtet.



Schema 18: Reversible PCP-Rückgrat-Hydrierung von Rutheniumcarben-Komplexen.

Stattdessen findet die Bildung ausschließlich eines Isomers **21** statt, indem **20** nicht nur mit einem Äquivalent Wasserstoff reagiert, sondern zusätzlich zwei Doppelbindungen im BCHT-Ligandenrückgrat hydriert werden (Schema 18). Die Reaktion findet mit hoher Stereoselektivität statt, was durch das ^{31}P NMR-Spektrum untermauert werden kann, welches lediglich die Bildung eines symmetrischen Isomers **21** aufweist. Kein asymmetrisches Intermediat, welches auf ein teilweise hydriertes Ligandenrückgrat hindeuten würde, kann während der Reaktion beobachtet werden. Die Hydridresonanz der beiden Ruthenium-gebundenen Hydrid-Liganden wird bei -15.66 ppm als Triplet ($^2J_{\text{PH}} = 13.8$ Hz) erhalten. Durch Kühlen einer Lösung von **21** auf -80 °C werden zwei breite Signale für die Hydride bei -14.89 und -16.69 ppm erhalten, was auf einen dynamischen Austausch bei Raumtemperatur hindeutet (Tabelle 3).^[122] Komplexe Multipllett-Strukturen in der Alkan-Region ($\delta = 0\text{--}3$ ppm) des ^1H NMR-Spektrums lassen sich auf exakt elf Protonen integrieren und bestätigen somit die vollständige Hydrierung des Ligandenrückgrats. Die Interpretation der Multipllett-Strukturen stimmt mit den bereits diskutierten, analogen Strukturmotiven der Rutheniumcarbonyle **14** und **15** überein (siehe Kapitel 3.1.3). Die neu geformte $-\text{CH}_a\text{H}_c-\text{CH}_a-$ Einheit im Rückgrat des Pincer-Liganden nimmt eine rigide gestaffelte Konformation ein, wobei ein Unterschied in der chemischen Verschiebung der geminalen Protonen (CH_aH_c) besteht. Zudem findet sich, wie in **14** und **15**, eine große vicinale Kopplung zwischen den zwei *pseudo*-axial orientierten Protonen ($^3J_{\text{HH}} = 9.7$ Hz), während keine Wechselwirkung zwischen den *pseudo*-axial und *pseudo*-äquatorial orientierten Protonen beobachtet wird. Diese Beobachtung resultiert in der bereits bekannten Sesselkonformation des siebengliedrigen Rings des Pincer-Liganden in Lösung.

Tabelle 3: Ausgewählte spektroskopische Daten der Komplexe **19–21**.

Komplex	$\delta(^1\text{H})$ Hydrid ^{a)}	$\delta(^{13}\text{C})$ <i>ipso</i> -C ^{a)}	$\delta(^{31}\text{P})^{\text{a)}$	$\nu(\text{H})$ [cm^{-1}]
19	-	282.7	44.8	-
20	-13.39	278.7	62.1	2047
21	-15.76 -14.89/ -16.69 (-80 °C)	88.3	71.4	1917
^{a)} [ppm]				

Die Darstellung von Komplex **21** gelingt ebenfalls durch die direkte Umsetzung des dichlorobasierten Carbens **19** unter einer Wasserstoffatmosphäre (1 bar) bei 75 °C innerhalb von 24 h. Es ist anzumerken, dass sich die Hydrierungsbedingungen ausgehend von **20** zu **21** (105 °C, 48 h) und **19** zu **21** (75 °C, 24 h) sichtlich unterscheiden (Schema 18). In diesem Zusammenhang ist nicht zu vernachlässigen, dass im Zuge der Synthese von **20** das entstehende HCl durch die Hilfsbase Triethylamin als Ammoniumchlorid abgefangen wird, bevor der nächste Hydrierungsschritt zu **21** erfolgt.

Im direkten Synthesansatz von **19** zu **21** befindet sich das im ersten Schritt entstehende HCl-Äquivalent den gesamten Reaktionsverlauf über im Reaktionsgemisch, wobei eine Beteiligung an der Hydrierung des Rückgrats nicht ausgeschlossen werden kann. Im Abschnitt 3.1.1 und 3.1.3 wurde anhand von Eisen- und Rutheniumcarbonylen der protische Einfluss auf die stufenweise Hydrierung des Liganden-Rückgrats unter Verwendung einer Supersäure untersucht. Hierbei wurde als erste Angriffsstelle der Supersäure die Doppelbindung im Pincer-Liganden identifiziert, wodurch ein anschließender Hydrid-Shift initiiert wird, was die Hydrierung der Doppelbindung vervollständigt. Diese Erkenntnisse legen nahe, dass auch das *in situ* generierte HCl-Äquivalent (im Zuge der Bildung von **20**) zu einer protischen Beschleunigung der Hydrierung des BCHT-Rückgrats in **19** führt. Betrachtet man hingegen den Hydrierungsprozess in Abwesenheit der HCl-Verunreinigung, basiert der primäre Reaktionsweg höchstwahrscheinlich auf der Heterolyse eines H₂-Moleküls am Rutheniumzentrum des Pincer-Komplexes, welcher thermodynamisch einer höheren Aktivierungsenergie bedarf.

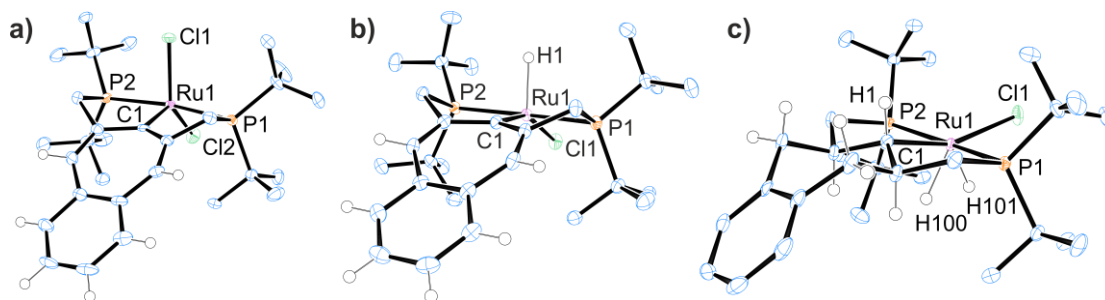


Abbildung 11: ORTEP Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) mit ausgewählten Beschriftungen von **19** (a), **20** (b) und **21** (c). Die Wasserstoffatome (außer H1, H100, H101 und die des Liganden-Rückgrats) werden zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **19**: C1–Ru1 1.909(4), P1–Ru1 2.3900(11), P2–Ru1 2.3850(11), Ru1–Cl1 2.3227(10), Ru1–Cl2 2.3754(11), P2–Ru1–P1 169.04(4), Cl1–Ru1–C1 93.69(12), Cl1–Ru1–Cl2 136.70(4), C1–Ru1–Cl2 129.60(12). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **20**: H1–Ru1 1.70(3), C1–Ru1 1.9286(15), P1–Ru1 2.3311(4), P2–Ru1 2.3267(4), Ru1–Cl1 2.4318(4), P2–Ru1–P1 169.183(14), H100–Ru1–C1 86.6(8), H100–Ru1–Cl1 119.8(8), C1–Ru1–Cl1 153.65(5). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **21**: C1–Ru1 2.142(3), H100–Ru1 1.55(3), H101–Ru1 1.55(2), P1–Ru1 2.3349(9), P2–Ru1 2.3398(9), Ru1–Cl1 2.4447(8), P2–Ru1–P1 167.74(3), H100–Ru1–H101 58.9(17), C1–Ru1–H100 73.0(13), H101–Ru1–Cl1 68.8(16), H1–C1–Ru1 104.1, C1–Ru1–Cl1 159.14(9).

Röntgendiffraktometrische Untersuchungen an geeigneten Einkristallen von **19–21** bestätigen die NMR-spektroskopischen Daten (Abbildung 11). Die Festkörperstrukturen der Carben-Komplexe **19** und **20** spiegeln die hohe Symmetrie, sowie den carbenoiden Charakter indiziert durch die fehlende *ipso*-CH-Einheit, wieder. Die kurze Kohlenstoff-Ruthenium-Bindungslänge von 1.909 Å (**19**) und 1.9286 Å (**20**), sowie alle anderen Bindungslängen und Winkel sind vergleichbar zu literaturbekannten Beispielen.^[20, 122]

Bei der seitlichen Betrachtung des Carben-Komplexes **19** wird eine signifikante Verzerrung des BCHT-Rückgrats beobachtet, welches erwartungsgemäß planar sein müsste (Abbildung 12a, b). Eine leichte Wölbung des Cycloheptatrien-Ringsystems ist erkennbar, wodurch eine Abwinkelung des Liganden-Rückgrats von der planaren PCP-Ruthenium-Koordinationsebene stattfindet. Diese Sichelartige-Konformation des ungesättigten BCHT-Liganden-Rückgrats in **19** wird ebenfalls für das Carben **20** beobachtet und kann auf den 8-Elektronen-Charakter des gekreuzt konjugierten Systems zurückgeführt werden (Abbildung 11a, b und Abbildung 12).^[291-296]

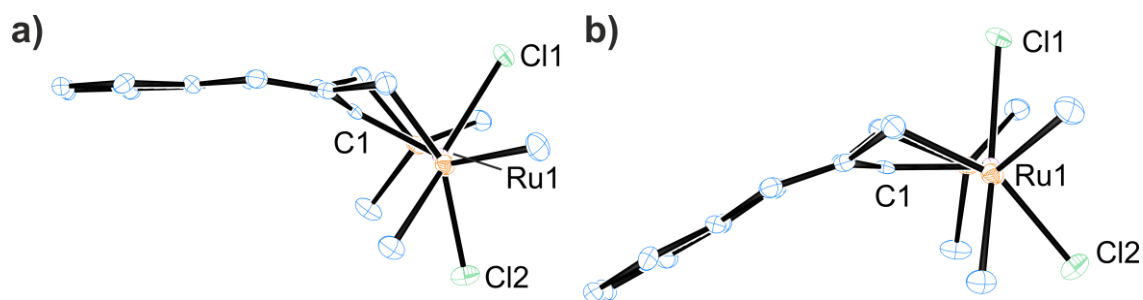


Abbildung 12: ORTEP Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) mit seitlicher Betrachtung und ausgewählten Beschriftungen von **19**. Verschiedene Ansichtsweisen mit dem BHT-Rückgrat als planare Ebene (a) und der PCP-Ruthenium-Koordination als planare Ebene (b).

Durch die Ausbildung der *ipso*-C-Ru-Doppelbindung in **19** und **20** wird ein Heptafulven-Analogon gebildet, in dem eine Konjugation der *exo*-ständigen Doppelbindung zu den C=C-Einheiten im siebengliedrigen Ring besteht. Dieses gekreuzt-konjugierte System resultiert für das Cycloheptatrien-Rückgrat in diversen Ringspannungen, welche durch die beobachtete Verzerrung verringert werden.^[291] Zudem werden den neutralen, Heptafulven-artigen Systemen eine geringe Antiaromatizität zugeschrieben, welche ebenfalls zur Verzerrung des Ringsystems führen würde um die ungünstige Delokalisierung der π -Elektronen zu verhindern.^[292-294] Des Weiteren weisen die Carbene **19** und **20** alternierende Bindungslängen im CHT-Ring des Pincer-Liganden auf (Δ C-C = 0.12 Å), die auf einen intakten olefinischen Charakter schließen lassen. Eine Delokalisierung würde eine Angleichung der Bindungslängen innerhalb des Ringsystems zur Folge haben.^[294] Auf Basis dieser Erkenntnisse lässt sich eine zwitterionische Schreibweise der Carbene **19** und **20** als aromatisch stabilisiertes Tropylium-Kation mit einer kationischen Formalladung am *ipso*-Kohlenstoffatom und einer negativen Formalladung am Metallzentrum ausschließen.^[257] Die Struktur des Rutheniumdihydrids **21** weist eine twisted-chair Konformation des hydrierten Liganden-Rückgrats auf. Des Weiteren liegen die Hydrid-Liganden in einer *anti*-Orientierung zur sp^3 -hybridisierten *ipso*-CH-Einheit vor (Abbildung 11c).^[122]

Die Hydrierung des Liganden-Rückgrats in **19** zu **21** verläuft reversibel und wird daher im Allgemeinen als Metall-Ligand-Kooperation bezeichnet (siehe Kapitel 2.3 MLK).^[45, 181, 226-229] Durch die Variation der Reaktionsführung bei der Dehydrierung von **21** können innerhalb von fünf Tagen unter Rückfluss in Toluol 47–82 % des ungesättigten BCHT-basierten Rutheniumcarbens **19** zurückgewonnen werden (Abbildung 13, Schema 18, Tabelle 4). Wird der Dehydrierungsprozess früher abgebrochen, so lassen sich NMR-spektroskopisch neben geringen Mengen **19**, primär das ungesättigte Rutheniumhydrid **20**, sowie eine bislang unbekannte asymmetrische Spezies beobachten. Letztere deutet auf eine unvollständige Dehydrierung des Ligandenrückgrats hin und kann daher als plausibles Intermediat angesehen werden. Bestätigen lässt sich diese Beobachtung durch erneutes Erhitzen eines solchen Produktgemisches für mehrere Tage, wobei ein Umsatz zu hauptsächlich **19** sowie einem geringen Anteil an unbekanntem Nebenprodukten zu erkennen ist. Die Dehydrierungsversuche haben gezeigt, dass das Rutheniumhydrid **20** zunächst gebildet, jedoch nicht als Endprodukt isoliert werden kann. Eine zunehmende thermische Belastung auf das Dehydrierungsgemisch führt zur Umsetzung von **20** zum Dichloridcarben-Analogon **19**.

Tabelle 4: Dehydrierungsbedingungen der Reaktion von **21** zu **19**.

Exp. Nr.	Edukt 21 (r/ v)	Externer Chlorid-Zusatz	Reaktionsdauer (d)	Ausbeute 19 (%)
a)	v	-	5–7	78
b)	r	-	5	47
c)	r	NaCl (100 Äq.)	5	63
d)	r	Me ₄ NCl (100 Äq.)	5	73
e)	r	HCl·Et ₂ O (10 Äq.)	5	82
r = rein, ohne HCl-Verunreinigung v = verunreinigt, mit HCl-Verunreinigung				

Im Fall der Dehydrierung von **21**, welches ohne separate Isolierung von **20** direkt aus dem Dichlorid **19** dargestellt wurde, wird nach fünf Tagen unter Rückfluss ein Gemisch aus den ungesättigten Carben-Komplexen **19** und **20** sowie der unbekanntem, teilweise dehydrierten asymmetrischen Spezies erhalten. Durch weitere zwei Tage unter Rückfluss kann ein stagnierter Umsatz beobachtet werden, wobei NMR-spektroskopisch keine asymmetrische Spezies mehr nachgewiesen werden kann. Zudem wird kein Rutheniumhydrid **20** mehr detektiert. Stattdessen lässt sich das Rutheniumdichlorid-Carben **19** in 78 %-iger Ausbeute bestimmen (Abbildung 13a, Tabelle 4a). Erfolgt die Darstellung des Rutheniumdihydrids **21** nun aus dem Carben **20**, welches im Zuge der Synthese von der entstehenden HCl-Verunreinigung befreit wurde, ergibt sich ein komplett anderes Verhältnis der Dehydrierungsprodukte. Nach fünf Tagen unter Rückfluss zeigt sich die Bildung des Carbens **19** lediglich zu 47 %, während die restlichen Signale keinem bekannten Produkt zugeordnet werden können (Abbildung 13b, Tabelle 4b).

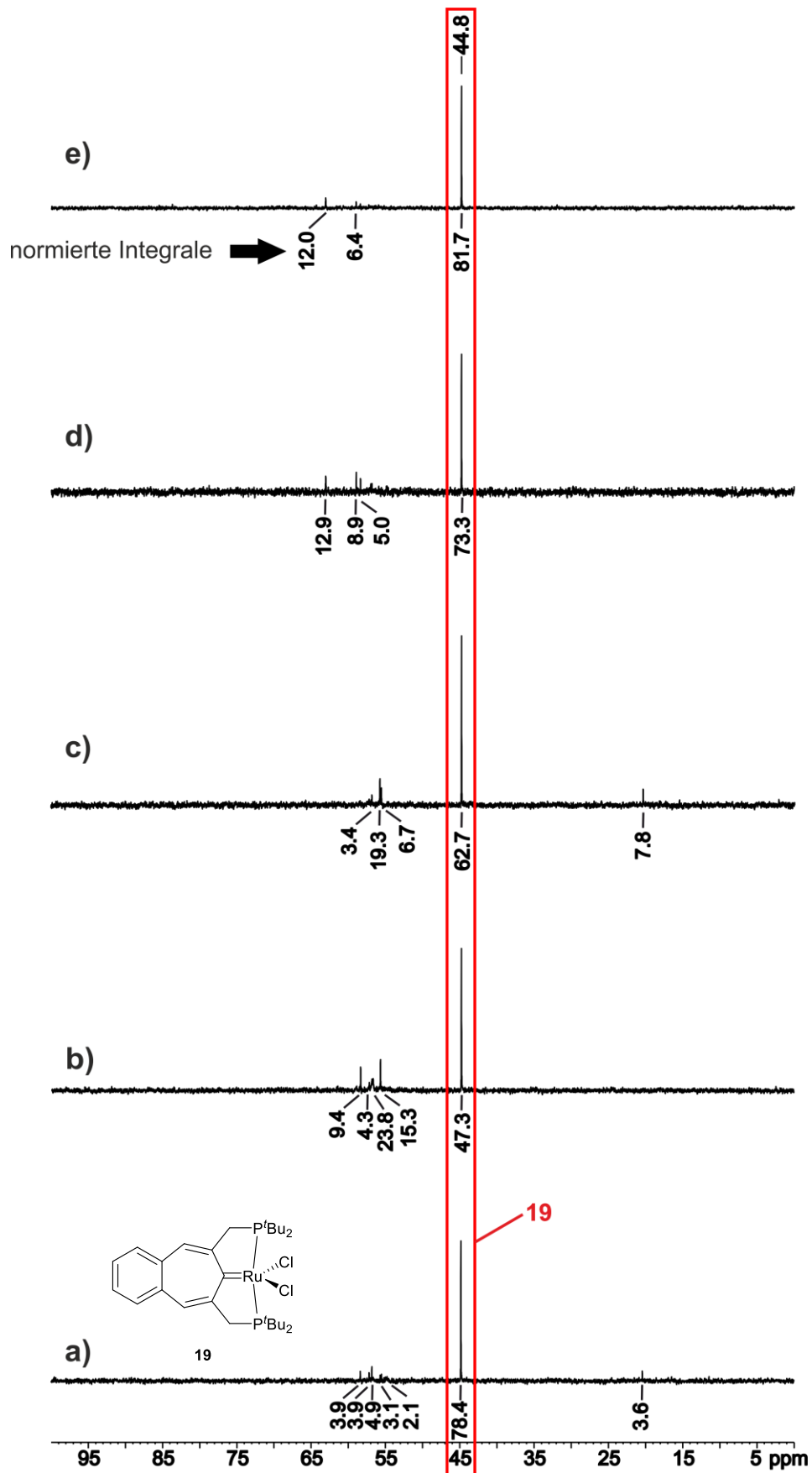
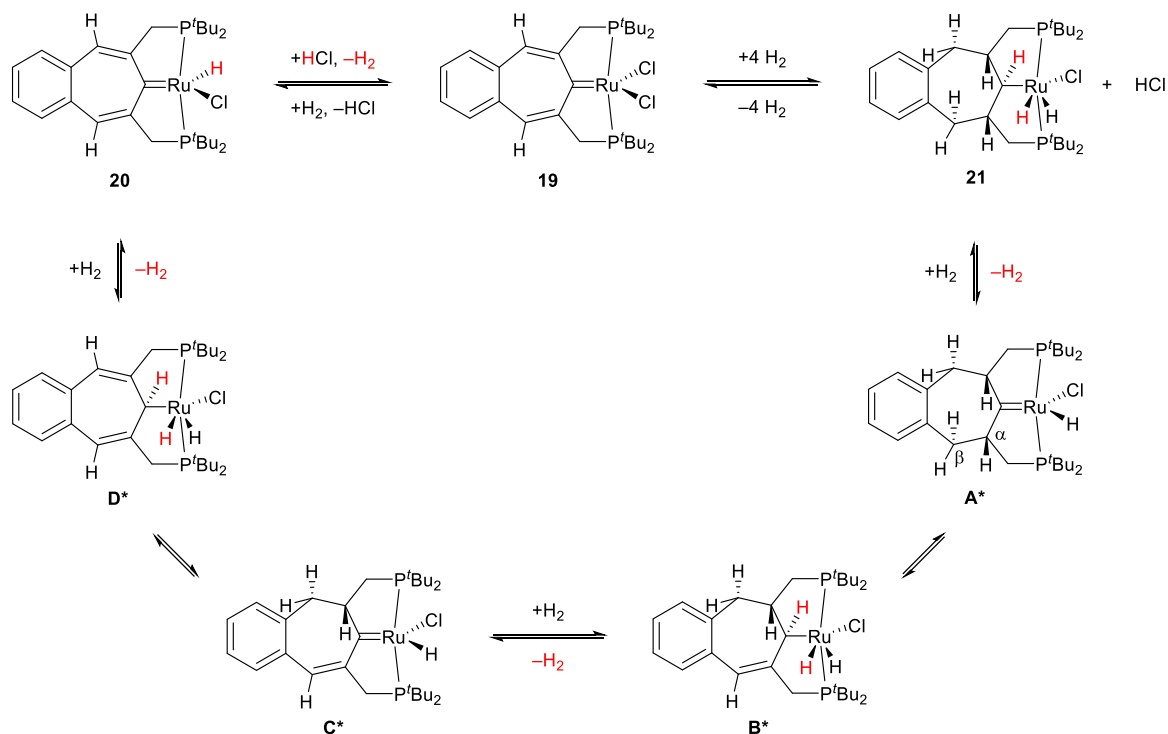


Abbildung 13: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektren der Dehydrierung von **21** zu **19** a) **21** HCl-verunreinigt, b) **21** rein ohne externen Chlorid-Zusatz, c) **21** rein mit NaCl (100 Äq.), d) **21** rein mit Me_4NCl (100 Äq.), e) **21** rein mit $\text{HCl}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ (10 Äq.) (vgl. Tabelle 4).

Diese Erkenntnis lässt den Schluss zu, dass die Chlorid-Verunreinigung, welche im Laufe der Synthese von **21** aus **19** entsteht, einen signifikanten Einfluss auf die Dehydrierung von **21** besitzt. Zum Untermauern dieser Hypothese wird reines Rutheniumdihydrid **21**, also ohne Chlorid-Verunreinigung aus vorherigen Syntheseschritten, gezielt mit einer externen Chlorid-Quelle versetzt und anschließend das Dehydrierungsverhalten untersucht (Abbildung 13c–e, Tabelle 4c–e). Zunächst wird ein Überschuss an Natriumchlorid (100 Äq.) hinzugefügt, wobei nach fünf Tagen unter Rückfluss bereits 63 % des Carbens **19** detektiert werden konnten. Dies entspricht einer Steigerung der Ausbeute des Dehydrierungsproduktes **19** um 16 %, wobei die geringe Löslichkeit der Chlorid-Quelle (NaCl) in Toluol nicht zu vernachlässigen ist (Abbildung 13c, Tabelle 4c). Daher wird im nächsten Versuch das besser lösliche Ammoniumchlorid (Me₄NCl, 100 Äq.) als Chloridzusatz verwendet. Hierbei erhöht sich die Ausbeute des Rutheniumdichlorid-Carbens **19** um weitere 10 % auf insgesamt 73 % (Abbildung 13d, Tabelle 4d). Im letzten Schritt wird aktiv ein Überschuss derselben Chlorid-Quelle zum reinen Rutheniumdihydrid **21** gegeben, die im Zuge dessen Synthese abgetrennt worden war. Hierzu werden 10 Äq. einer 1 M HCl-Etherat Lösung zugegeben und anschließend für fünf Tage unter Rückfluss erhitzt. Es ergibt sich die bislang größte Ausbeute von 82 % für das Dehydrierungsprodukt **19**, was das Referenzexperiment (Abbildung 13a, Tabelle 4a) nochmals leicht übertrifft (Abbildung 13e, Tabelle 4e). Es lässt sich somit zusammenfassend festhalten, dass die Dehydrierung des Rutheniumdihydrids **21** zum Rutheniumdichlorid **19** nur in Gegenwart einer ausreichenden Menge eines Chlorid-Spenders befriedigend verläuft. Sollte keine Chloridquelle zugesetzt werden, so bedient sich *in situ* generiertes Rutheniumhydrid **20** anderen Pincer-Molekülen im Reaktionsgemisch als Chlorid-Spender um das thermodynamisch bevorzugte Dichlorid **19** zu bilden. Im Zuge der Hydrierung von Komplex **19** zu **21** ist es somit möglich, drei Äquivalente elementaren Wasserstoff temporär zu speichern und anschließend in der Dehydrierung von **21** zu **19** wieder reversibel freizusetzen.

Mechanistisch betrachtet verläuft die Dehydrierung des Ligandenrückgrats in Komplex **21** möglicherweise über die zentrale *ipso*-Kohlenstoff-Rutheniumcarben-Einheit. Hierbei ist anzumerken, dass die reversible Hydrierung bzw. Dehydrierung einer Metall-Carben-Einheit in der Literatur hinreichend bekannt ist.^[21, 67, 122, 173] Beginnt man den Mechanismus der Dehydrierung von **21** an der *ipso*-CH-Einheit und eliminiert zusammen mit einem Rutheniumhydrid ein Äquivalent Wasserstoff, so würde intermediär ein Hydridocarben **A*** mit Benzo-anelliertem, gesättigtem Pincer-Rückgrat erhalten werden (Schema 19). Im nächsten Schritt würde ein Wasserstofftransfer aus einer benzylichen Position (α , β) im siebengliedrigen Ring zur erneuten internen Hydrierung der Carben-Funktion führen. Hierbei ließe sich ein asymmetrisches Rutheniumdihydrid **B***, analog zu Komplex **21**, formulieren. Der Wasserstofftransfer aus der benzylichen Position im Liganden-Rückgrat auf die Metall-Carben-Einheit könnte über einen zweifachen 1,3-H-Shift ablaufen. Eine solche Anfälligkeit des BCHT-Liganden gegenüber Isomerisationen basierend auf 1,3-H-Shifts ist aus vorausgehenden Arbeiten bekannt.^[18, 180]

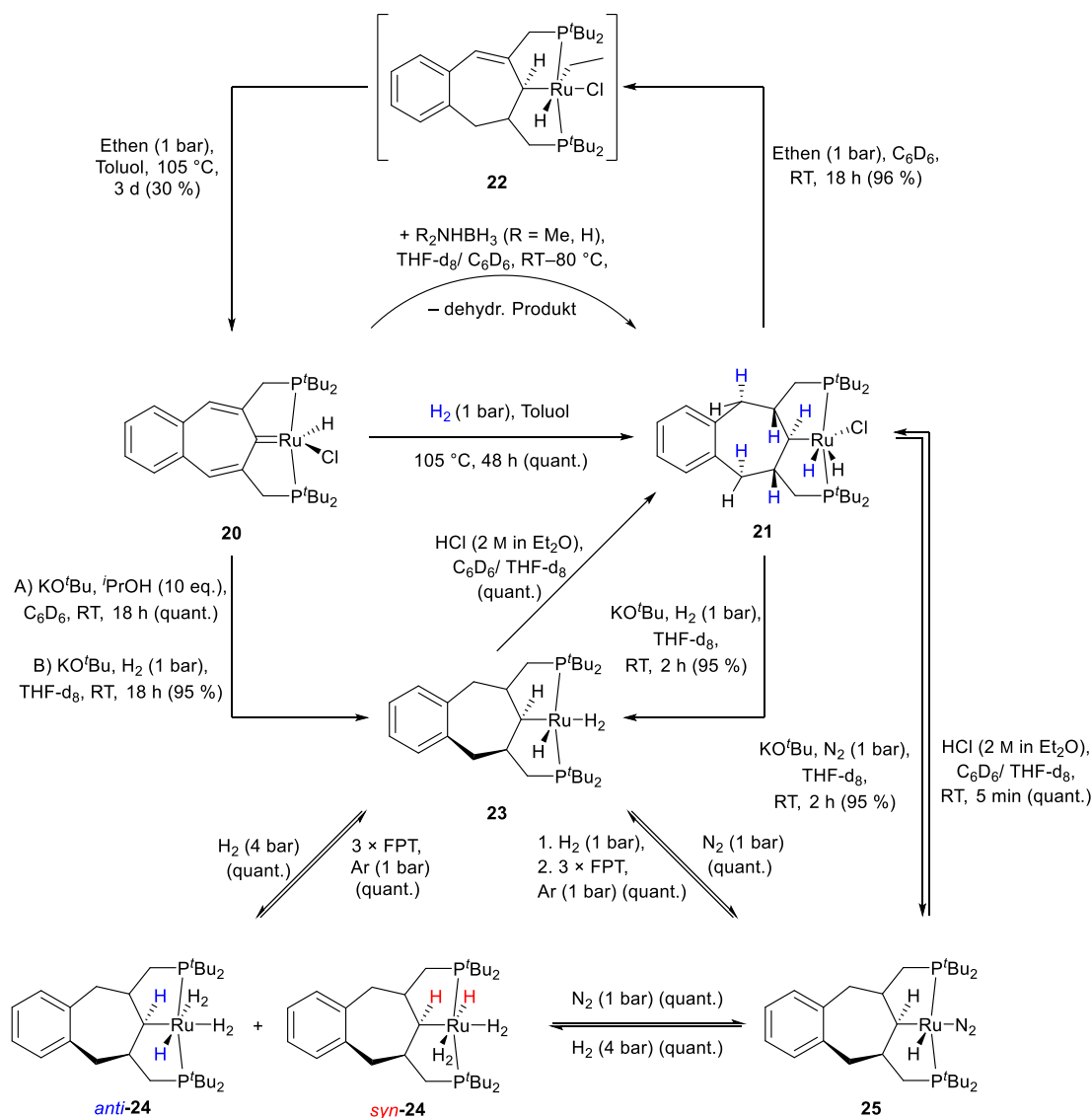
Eine erneute H₂-Eliminierung über die *ipso*-CH-Rutheniumhydrid-Einheit wäre möglich, was zur Bildung des asymmetrischen Carbens **C*** führen würde (Schema 19). Durch einen erneuten, internen Wasserstofftransfer aus der verbleibenden benzylicsen Position zur Carben-Funktion würde das ungesättigte Dihydrid **D*** erhalten werden. Vor der Beobachtung der stattfindenden Metall-Ligand-Kooperation bei der Hydrierung von Komplex **20** war das postulierte Rutheniumdihydrid **D*** die Verbindung, die in Anlehnung an die Arbeiten von *Gusev et al.* bei der Reaktion mit Wasserstoff ursprünglich erwartet wurde.^[122]



Schema 19: Postulierter Mechanismus der Dehydrierung von **21**.

Schließlich würde eine letzte Eliminierung von Wasserstoff zur Rückgewinnung des bekannten, im Rückgrat ungesättigten Rutheniumhydridocarbens **20** führen. Der protische Chlorid-Zusatz führt letztlich zur Umsetzung des Hydrids **20** zum Dichlorid-Carben **19** (Schema 19). Im Zuge der hohen thermischen Belastung für mehrere Tage lässt sich der genaue Vorgang bei der Dehydrierung des Pincer-Liganden nur schwerlich beweisen. Eine signifikante Beteiligung der *ipso*-C-Ru-Carben-Einheit ist jedoch mit Sicherheit nicht auszuschließen.

Unter Verwendung von Ethen (1 bar) konnte ebenfalls eine Dehydrierung von Komplex **21** bereits bei Raumtemperatur beobachtet werden (Schema 20). Hierbei konnte der asymmetrische Rutheniumhydrid-Komplex **22** in sehr guten Ausbeuten (96 %) isoliert werden. NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigen den Wasserstofftransfer von exakt einem Äquivalent Wasserstoff aus dem Liganden-Rückgrat auf Ethen, wobei die Bildung von Ethan detektiert werden konnte. Das ^{31}P NMR-Spektrum untermauert die Bildung des asymmetrischen Pincer-Liganden durch zwei Dublett-Resonanzen mit einem Unterschied in der chemischen Verschiebung von 95 ppm (Tabelle 5). Die Hydridresonanz von **22** wird bei -24.65 ppm mit einer erwarteten ddd-Signatur ($^2J_{\text{PH}} = 22.4$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 15.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz) beobachtet. Über erweiterte zweidimensionale NMR-spektroskopische Methoden konnte ein zusätzlicher Ethyl-Ligand am Rutheniumzentrum detektiert werden. Bei Raumtemperatur befindet sich Komplex **22** in einer thermodynamischen Senke, sodass keine weitere Dehydrierung des Liganden-Rückgrat stattfindet.



Schema 20: Reaktivität eines BCHT-PCP-Rutheniumcarbens **20**.

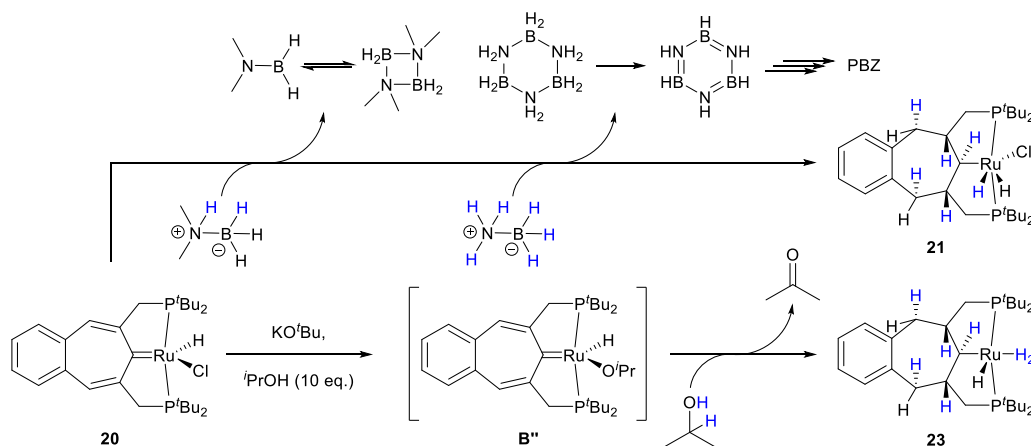
Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 105 °C für mehrere Tage kann ein weiterer Umsatz nachgewiesen werden. Hierbei werden verschiedene Singulets detektiert, die nicht eindeutig einem bestimmten Produkt zugeordnet werden können. Dennoch lässt sich zu 30 % das vollständig dehydrierte, im Rückgrat ungesättigte Ruthenium-Carben **20** beobachten. Erhitzen des Reaktionsgemisches für weitere Tage führt zu keiner Veränderung hinsichtlich des Verhältnisses von **20**.

Tabelle 5: Ausgewählte spektroskopische Daten der Komplexe **22–26** und **29**.

Komplex	$\delta(^1\text{H})$ Hydrid ^{a)}	$\delta(^{13}\text{C})$ <i>ipso</i> -C ^{a)}	$\delta(^{31}\text{P})$ ^{a)}	ν [cm ⁻¹]
22	-24.65	75.7	79.1, -16.2	1916 (H)
23	-14.76 -5.42 (H ₂), -33.56 (H) (-80 °C)	77.6	92.7	- ^{b)}
24 <i>syn</i> - 24 / <i>anti</i> - 24	-7.76 -5.26 (H ₂)/ -5.57 (H ₂), -8.07 (H ₂)/ -8.47 (H ₂), -10.84 (H)/ -11.17 (H) (-80°C)	18.4	99.3 99.2, 98.4	- ^{b)}
25	-30.69	72.4	79.6	2073 (N ₂), 1888 (H)
26	-13.00	46.4	92.8	- ^{b)}
29	-	87.6	13.7	-
^{a)} [ppm]	^{b)} nur unter H ₂ Atmosphäre stabil			

Der Wasserstofftransfer von drei Molekülen H₂ auf die Carben-Einheit sowie das Ligandenrückgrat von **20** gelingt ebenfalls unter Verwendung von Aminboranen als Wasserstoffquelle. Hierbei lassen sich als Nebenprodukt die entsprechenden Dehydrierungsprodukte über ¹¹B NMR-Spektroskopie nachweisen (Schema 21). So erhält man beispielsweise bei der Dehydrierung von NH₃BH₃ als Hauptprodukt Borazin oder nach erneuter Wasserstofffreisetzung Polyborazylen, während bei Me₂NHBH₃ primär das entsprechende Dimer [Me₂NBH₂]₂ als Dehydrierungsprodukt beobachtet wird.^[140, 213, 297-300] Alternativ kann auch *iso*-Propanol als Wasserstoffquelle genutzt werden, wobei letztlich nur Aceton als Nebenprodukt anfällt. Hierbei wird zusätzlich eine stöchiometrische Menge der Base KO^tBu benötigt. Nach erfolgter Hydrierung des PCP-Liganden wird nicht Komplex **21**, sondern aufgrund der HCl-Eliminierung das neuartige Polyhydrid **23**, mit einem Hydrid-Liganden und einer zusätzlichen η^2 -H₂-Koordination am Rutheniumzentrum in quantitativer Ausbeute erhalten.^[116-117, 289, 301-306] Durch Protonierung von **23** mit einer äquimolaren Menge HCl·Et₂O ist dennoch der Rutheniumdihydrid-Komplex **21** in quantitativer Ausbeute zugänglich (Schema 20). In Hinblick auf den Mechanismus des Wasserstofftransfers vom Alkohol auf den Pincer-Liganden **20** ist die Reaktion bisher noch unzureichend untersucht worden.

Eine HCl-Eliminierung durch die Base als erster Reaktionsschritt klingt zunächst plausibel, kann jedoch nach Umsetzung von **20** mit KO^tBu eher ausgeschlossen werden, da keine direkte Reaktion beobachtet wurde und mit zunehmender Zeit lediglich eine langsame Zersetzung von **20** beobachtet wird. Alternativ wäre eine Deprotonierung der im Überschuss vorhandenen Wasserstoffquelle ⁱPrOH denkbar, wodurch eine gewisse Menge *iso*-Propanolat entsteht, welches aufgrund des geringeren sterischen Anspruchs als KO^tBu eine nucleophile Substitution am Rutheniumzentrum eingeht (Schema 21). Untermauern lässt sich diese Hypothese durch die NMR-spektroskopische Beobachtung einer neuen RuHX-Spezies **B''** (vermutlich X = ⁱPrO⁻) mit intakter Carben-Einheit, sowie ungesättigtem Rückgrat kurz nachdem die Reaktionskomponenten zusammengegeben wurden und bevor der Wasserstofftransfer auf das Rückgrat stattfinden konnte. Genauere Aussagen hinsichtlich des Transferhydrierungsmechanismus lassen sich basierend auf den beschriebenen Indizien nicht treffen.



Schema 21: Wasserstofftransfer auf das Rutheniumcarben **20**.

Unter Verwendung von elementarem Wasserstoff im Zusammenspiel mit einer stöchiometrischen Menge KO^tBu ist das Polyhydrid **23** ebenfalls innerhalb von 18 h bei Raumtemperatur zugänglich. Das einzig vergleichbare Phenyl-basierte PCP-Rutheniumpolyhydrid von *Leitner et al.* benötigt im Zuge der Synthese harschere Bedingungen wie einen Wasserstoffdruck von 7 bar, erhöhte Temperaturen von 50 °C, sowie lange Reaktionszeiten von 66 h.^[116] Durch Erhöhung des H₂-Drucks auf über 4 bar wird ein weiterer Polyhydrid-Komplex **24** beobachtet, in dem ein zweites Wasserstoffmolekül an das Rutheniumzentrum koordiniert (Schema 20). Das Verhältnis der beiden Polyhydride **23** und **24** ist nicht ausschließlich vom verwendeten Wasserstoffdruck abhängig, sondern zudem vom verwendeten Lösemittel, in welchem die Komplexe dargestellt werden. Wird die Synthese in THF-*d*₈ durchgeführt, so wird unter einer Wasserstoffatmosphäre von 1 bar bereits ein Gemisch aus **23** und **24** erhalten, welches jedoch erst durch Tieftemperatur NMR-Messungen identifiziert werden kann. Durch Induzieren einer Argon-Atmosphäre mittels drei Freeze-Pump-Thaw-Zyklen wird selektiv das Polyhydrid **23** erhalten. Erfolgt die Darstellung der Wasserstoffkomplexe hingegen in unpolareneren Lösemitteln wie C₆D₆ oder Tol-*d*₈, so ist eine H₂-Atmosphäre von 1 bar für die Stabilität von **23** unabdingbar.

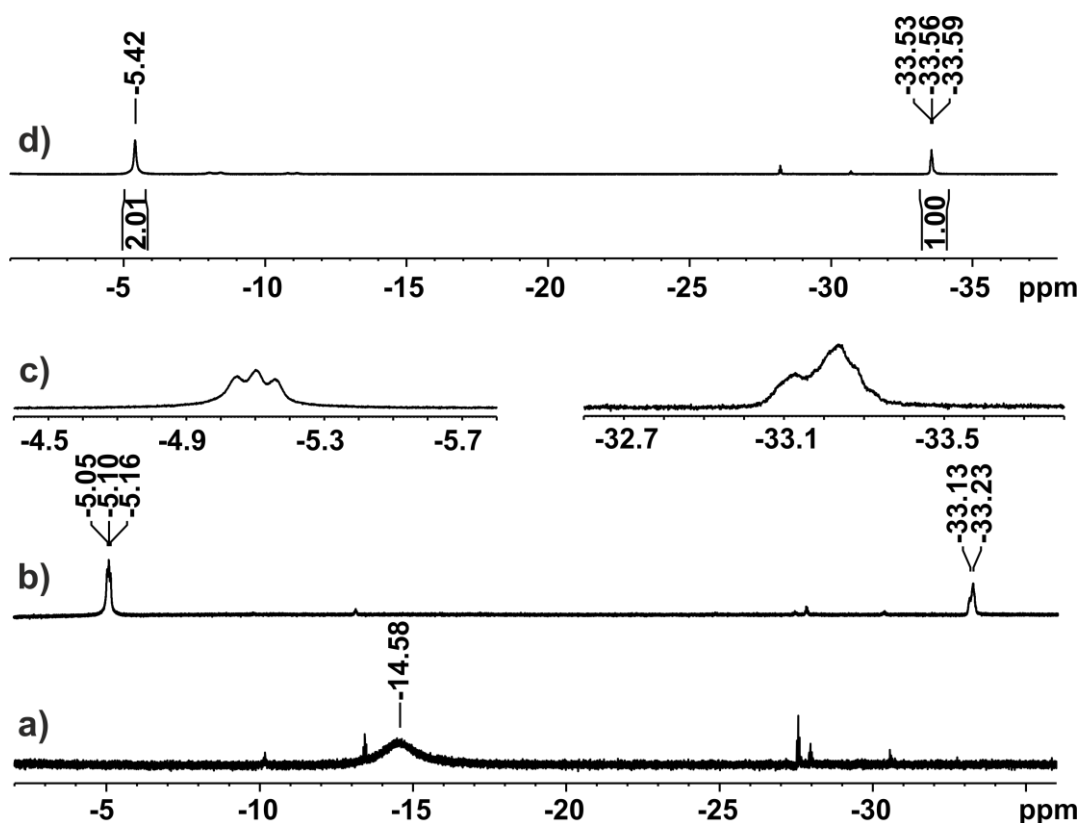


Abbildung 14: Hydrid-Region des ^1H NMR-Spektrums von **23** unter H_2 (1 bar) in Tol-d_8 bei a) RT, b) und c) $-80\text{ }^\circ\text{C}$, sowie unter Ar (1 bar) in THF-d_8 bei d) $-80\text{ }^\circ\text{C}$.

Das Induzieren einer Argonatmosphäre resultiert in einer Zersetzung des Polyhydrids. In allen Lösemitteln führt die Erhöhung des Drucks auf über 4 bar zur selektiven Bildung des Polyhydrids **24**. Zu nennende NMR-spektroskopische Auffälligkeiten von Komplex **23** und **24** sind die stark verbreiterten Hydridresonanzen bei -14.76 und -7.76 ppm im ^1H NMR-Spektrum bei Raumtemperatur (Abbildung 14a, 15a). Durch variable Temperaturmessungen bis $-80\text{ }^\circ\text{C}$ lässt sich der dynamische Austausch der Hydrid- und $\eta^2\text{-H}_2$ -Liganden soweit verlangsamen, dass eine Differenzierung der Substituenten möglich wird. Bei Komplex **23** findet sich ein enormer Unterschied in der chemischen Verschiebung der zwei Liganden. So kann das $\eta^2\text{-H}_2$ -koordinierte Molekül bei -5.42 ppm als breites Singulett lokalisiert werden, während der Hydrid-Ligand bei -33.56 ppm als Triplet ($^2J_{\text{PH}} = 15.4$ Hz) beobachtet wird (Abbildung 14d).^[116] Interessanterweise zeigt Komplex **23**, bei Darstellung in Tol-d_8 einen HD-Austausch, was bei Tieftemperaturmessungen anhand der $^1J_{\text{HD}}$ -Kopplungskonstante des koordinierenden $\eta^2\text{-HD}$ -Moleküls von 28.4 Hz erkennbar ist (Abbildung 14b, c). Des Weiteren bestätigt die Zunahme des Restprotonensignals des deuterierten Lösemittels den beschriebenen H-D-Austausch. Die T_1 -Relaxationszeit wurde qualitativ bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ und 500 MHz bestimmt und beträgt 91 ms ($\eta^2\text{-H}_2$) und 165 ms (H). Diese Angleichung der T_1 -Zeit zwischen $\eta^2\text{-H}_2$ -Ligand (normalerweise im kleinen 1–2-stelligen ms-Bereich) und Hydrid-Ligand (normalerweise im s-Bereich) ist auf den, auch bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ noch vorhandenen chemischen Austausch zwischen den Substituenten zurückzuführen.^[282-283, 307-309]

Durch ^1H EXSY NMR-Spektroskopie konnte neben dem Austausch der Ruthenium-gebundenen Wasserstoffatome/ -moleküle zudem ein Austausch mit der benachbarten *ipso*-CH-Einheit beobachtet werden. NMR-spektroskopische Untersuchungen des Polyhydrids **24** bei tiefen Temperaturen liefern einen interessanten Einblick in den dynamischen Austausch der am Ruthenium gebundenen Wasserstoffatome (Abbildung 15b–f). So können die korrespondierenden Hydrid und $\eta^2\text{-H}_2$ -Liganden bereits bei -60 °C als breite Singulettts mit einem Integralverhältnis von 2:2:1 differenziert werden (Abbildung 15e). Weiteres Kühlen auf -80 °C führt zu einer weiteren Aufspaltung der breiten Signale zu insgesamt sechs Singulett-Resonanzen. Die erneute Verdopplung des Signalsatzes deutet auf die Differenzierung der *syn*- und *anti*-ständigen Isomere des oktaedrisch koordinierten Polyhydrids **24**, wobei die Stellung des Hydrid-Liganden in Hinsicht auf die *ipso*-CH-Einheit entscheidend ist.

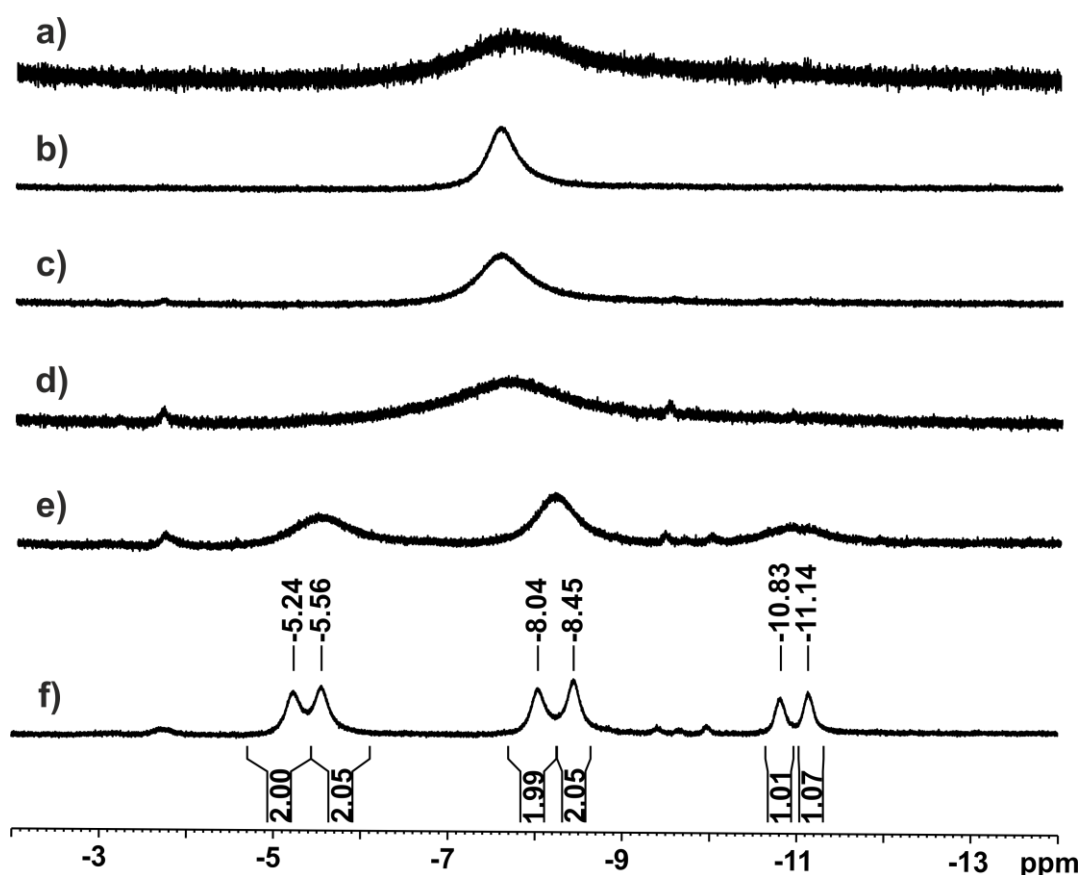


Abbildung 15: Hydrid-Region des ^1H NMR-Spektrums von **24** unter H_2 (4 bar) in THF-d_8 bei a) RT, b) 0 °C , c) -20 °C , d) -40 °C , e) -60 °C und f) -80 °C .

Die breiten Resonanzen lassen sich in einem Verhältnis von 2:2:2:2:1 integrieren, was darauf schließen lässt, dass die beiden letzten Singulettts im Hochfeld des ^1H NMR-Spektrums den Hydrid-Liganden der beiden Isomere zuzuordnen sind, während die verbleibenden Singulettts den $\eta^2\text{-H}_2$ -Liganden entsprechen (Abbildung 14f). Eine genauere Unterscheidung der Singulett-Resonanzen für die Zuordnung von *syn*- und *anti*-**24** ist aufgrund des bestehenden chemischen Austauschs auch bei -80 °C nicht möglich.

Die Bestimmung der T_1 -Relaxationszeiten erfolgt ebenfalls qualitativ bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ und einer Feldstärke von 500 MHz. Analog zur Mittelung der T_1 -Zeit der Hydrid- und $\eta^2\text{-H}_2$ -Liganden in **23**, wird auch eine Angleichung der T_1 -Werte (57–65 ms) in **24** beobachtet. Das ^{31}P NMR-Spektrum bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ bestätigt die Differenzierung der Isomere von Komplex **24**, da passenderweise zwei breite Singulets detektiert werden (Tabelle 5).

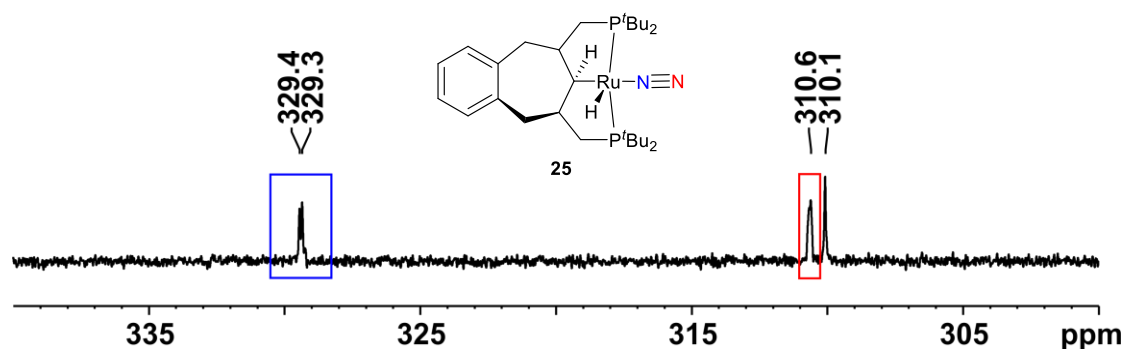


Abbildung 16: ^{15}N NMR-Spektrum von **25** unter $^{15}\text{N}_2$ (1 bar) in Tol-d_8 bei Raumtemperatur.

Die $\eta^2\text{-H}_2$ -Liganden der Polyhydride **23** und **24** lassen sich bereitwillig durch andere schwach koordinierende Moleküle wie elementaren Stickstoff ersetzen. Durch Begasen einer Lösung der Komplexe **23** und **24** mit N_2 (1 bar) tritt eine quantitative Substitution der Wasserstoff-Liganden zu **25** ein wobei lediglich ein Stickstoffmolekül an das Rutheniumzentrum koordiniert (Schema 20). Die Erhöhung des verwendeten Stickstoffdrucks führt zu keiner weiteren Koordination eines zweiten N_2 -Moleküls. Exzessives Trocknen von **25** am Vakuum führt zur langsamen Zersetzung des Komplexes. Die verbleibende Hydrid-Resonanz wird bei -30.69 ppm mit einer Triplett-Signatur ($^2J_{\text{PH}} = 18.8\text{ Hz}$) gefunden.^[113, 121] Über ein ^1H , ^1H NOESY NMR-Experiment von Komplex **25** lässt sich kein chemischer Austausch zwischen dem Hydrid-Ligand und der *ipso*-CH-Einheit im Pincer-Rückgrat feststellen. Des Weiteren wird keine NOE-Korrelation bzw. räumliche Nähe zwischen den genannten Gruppen beobachtet, was **25** als *anti*-Isomer offenbart. Ein Markierungsexperiment mit NMR-aktivem ^{15}N -markierten Stickstoff liefert eine rigide end-on Koordination des Stickstoff-Liganden am Rutheniumzentrum. Das direkt ans Ruthenium gebundene Stickstoffatom wird bei 329.4 ppm , mit einer kleinen Dublett-Aufspaltung durch Kopplung zum Rutheniumhydrid ($^2J_{\text{NH}} = 4.7\text{ Hz}$) detektiert (Abbildung 16 blau). Weiter im Hochfeld des NMR-Spektrums, bei 310.6 ppm , wird das nicht direkt am Rutheniumzentrum lokalisierte Stickstoffatom des N_2 -Liganden gefunden (Abbildung 16 rot). Das verbleibende Singulett bei 310.1 ppm entspricht freiem ^{15}N -markierten Stickstoff in Lösung.^[281] Die ähnliche chemische Verschiebung zwischen dem freien, gelösten $^{15}\text{N}_2$ -Gas und der Stickstoffresonanz des nicht direkt ans Metall gebundenen Stickstoffatoms ist auf dessen ähnliche, wenn nicht sogar fast gleiche chemische Umgebung zurückzuführen. Lediglich das direkt ans Rutheniumzentrum gebundene Stickstoffatom erfährt eine signifikante Änderung der chemischen Umgebung, was sich auf dessen chemische Verschiebung auswirkt.

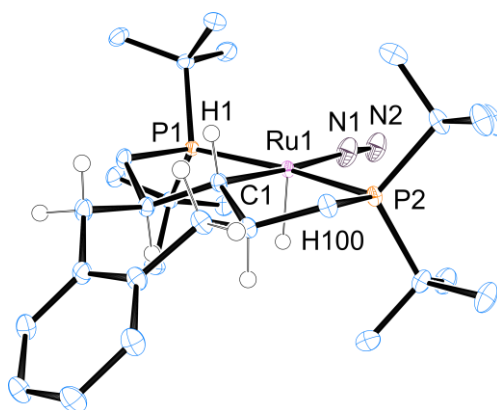
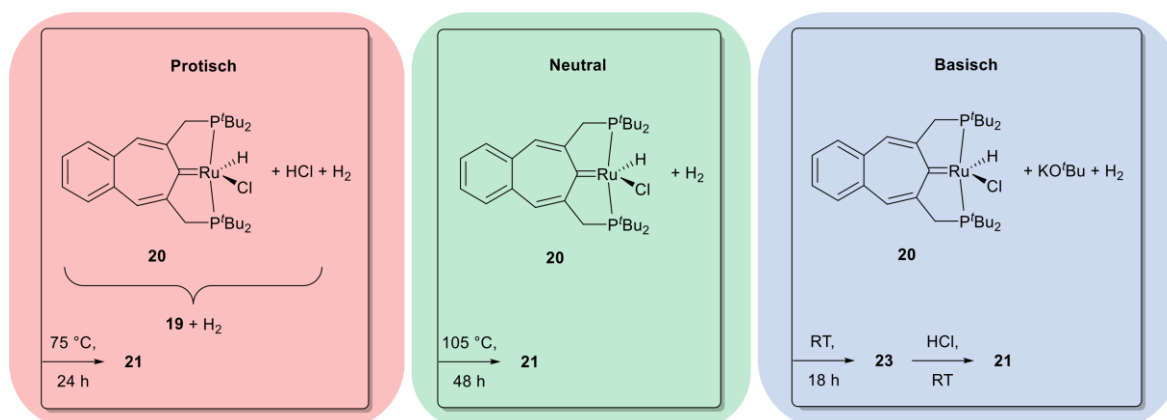


Abbildung 17: ORTEP Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) mit ausgewählten Beschriftungen von **25**. Die Wasserstoffatome (außer H1, H100 und die des Liganden-Rückgrats), werden zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **25**: H100-Ru1 1.504(18), C1-Ru1 2.1575(10), P1-Ru1 2.3249(3), P2-Ru1 2.3227(3), Ru1-N1 2.0224(12), N1-N2 1.0453(17), P2-Ru1-P1 165.776(10), H100-Ru1-C1 91.4(7), H100-Ru1-N1 92.2(7), C1-Ru1-N1 176.39(4), Ru1-N1-N2 175.99(13), H1-C1-Ru1 104.8.

Die Festkörperstruktur von Komplex **25** wurde über Röntgendiffraktometrie bestimmt und unterstreicht die NMR-spektroskopischen Ergebnisse (Abbildung 17). Eine hoch stereoselektive Hydrierung des Pincer-Liganden wird an der Sesselkonformation des PCP-Rückgrats in **25** deutlich. Des Weiteren wird die beschriebene *anti*-Konfiguration des Hydrid-Liganden zur *ipso*-CH-Einheit ersichtlich. Der N-N-Bindungsabstand von 1.0453(17) Å liegt im Bereich der literaturbekannten Ruthenium-Stickstoffkomplexe.^[113, 121, 310]

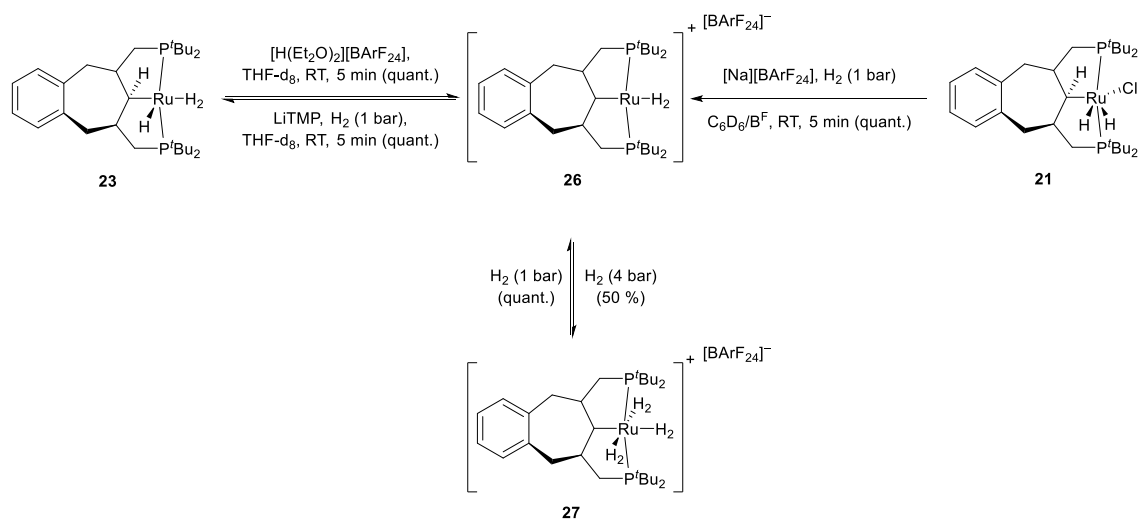
Ein Vergleich der Hydrierungsbedingungen des BCHT-Liganden-Rückgrats

Gemäß den obigen Ergebnissen lassen sich demnach die drei Arten der protischen (*p*), neutralen (*n*) und basischen (*b*) Hydrierungsbedingungen unterscheiden (Schema 22). In der protischen Variante wird die Rückgrat-Hydrierung durch einen protischen Zusatz, hier *in situ* generierte HCl, beschleunigt (Schema 22, **19** zu **21**).



Schema 22: Vergleich der Hydrierungsbedingungen des Liganden-Rückgrats in **20**.

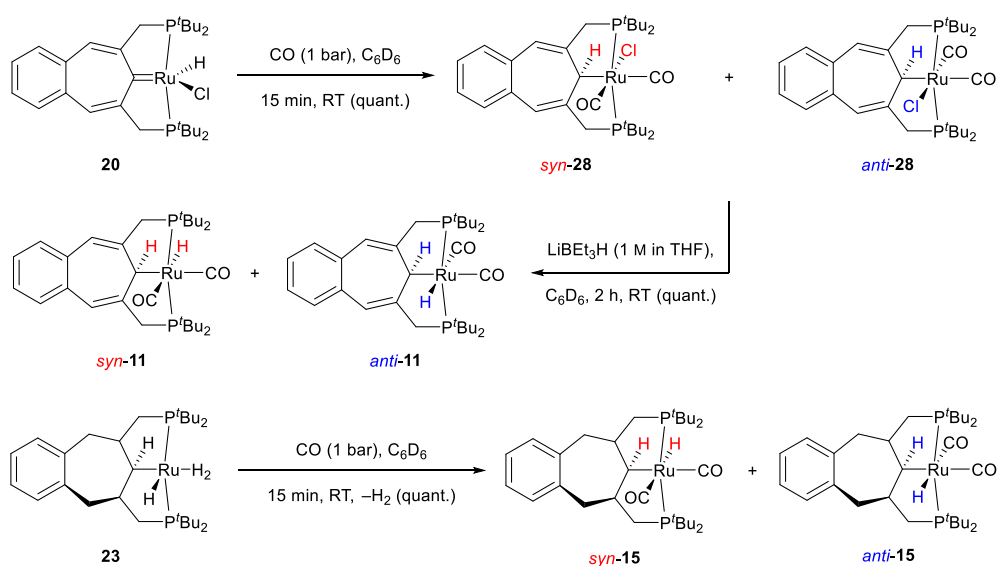
Die neutralen Bedingungen beschreiben eine rein Wasserstoff-basierte Hydrierung des Rückgrats ohne jegliche Zusätze, wie nach der Aufreinigung von **20** beobachtet (Schema 22, **20** zu **21**). Die basischen Hydrierungsbedingungen verlaufen über den stöchiometrischen Zusatz einer starken Base, wie hier KO^tBu, wodurch die Hydrierung des Liganden signifikant beschleunigt wird (Schema 22, **20** über **23** zu **21**). Hinsichtlich der Reaktivitätserhöhung der Rückgrat-Hydrierung in Abhängigkeit der verwendeten Bedingungen lässt sich die Reihe $b > p > n$ aufstellen. Unter basischen Bedingungen verläuft der Wasserstofftransfer auf den Pincer-Liganden bereits bei Raumtemperatur innerhalb von 18 h, währenddessen die protische Variante eine erhöhte Reaktionstemperatur von 75 °C für 24 h benötigt. Die geringste Reaktivität weist das neutrale Reaktionssystem auf, wobei eine Temperatur von 105 °C für 48 h erforderlich ist, um einen vollständigen Umsatz zu erhalten (Schema 22). Dieser enorme Unterschied in den Reaktivitätsbedingungen lässt sich möglicherweise auf eine kleine strukturelle Änderung innerhalb des betrachteten Systems zurückführen. Während unter protischen und neutralen Reaktionsbedingungen das Metallzentrum einen Chlorid-Liganden aufweist, so wird dieser unter den basischen Umständen durch eine Alkoholatspezies ersetzt. Ein Chlorid-Substituent scheint somit die Reaktivität der Hydrierung des Pincer-Rückgrats herabzusetzen. Mechanistisch kann man sich die Beteiligung der Ruthenium-gebundenen Alkoholatspezies wie in einem Noyori-Typ Hydrierungskatalysator mit Ruthenium-Amid-Funktion vorstellen, wobei durch kooperative Spaltung des Wasserstoffs eine Reaktivitätsbeschleunigung eintritt.^[135, 311-312]



Schema 23: Synthese eines kationischen η^2 -H₂-Ruthenium-Komplexes **26**.

Die Reaktion des Polyhydrid-Komplexes **23** mit der Supersäure [H(Et₂O)₂][BARF₂₄] resultiert in der Protonierung des verbleibenden Hydrid-Liganden in **23**. Unter Freisetzung eines Wasserstoffmoleküls wird der kationische quadratisch-planare Ruthenium-Komplex **26** gebildet, welcher lediglich unter einer H₂-Atmosphäre von 1 bar stabil ist (Schema 23). Eine alternative Darstellung von **26** gelingt durch die Halogenidabstraktion in **21** mit dem korrespondierenden [Na][BARF₂₄]-Salz.

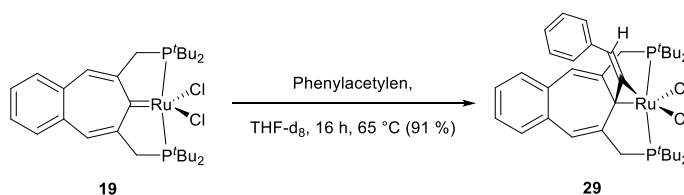
Der kationische H₂-Komplex **26** kann unter Verwendung der Base Lithiumtetramethylpiperidid (LiTMP) unter einer persistenten Wasserstoffatmosphäre reversibel zum neutralen Polyhydrid **23** in quantitativer Ausbeute umgesetzt werden (Schema 23). Der η^2 -H₂-koordinierte Ligand in **26** wird im ¹H NMR-Spektrum bei –13.00 ppm als breites Singulett erhalten (Tabelle 5). Die schärfste Resonanz der Ru(H)₂⁺-Spezies wird bei –40 °C beobachtet, wobei die Messung einer kleinen T₁-Relaxationszeit von 35 ms bei 500 MHz die Koordination eines intakten η^2 -H₂-Moleküls vermuten lässt. NMR-spektroskopische Untersuchungen deuten darauf hin, dass eine Erhöhung des Wasserstoffdrucks auf 4 bar zu einer Koordination weiterer η^2 -H₂-Moleküle an das kationische Rutheniumzentrum führt. Bei –60 °C werden bereits zwei breite Singulett Resonanzen beobachtet, welche aufgrund eines Integralverhältnisses von 1:2 auf eine kationische oktaedrisch koordinierte Ru(H₂)₃-Spezies **27** hindeuten (Schema 23). Unter dem gegebenen H₂-Druck von 4 bar liegt ein Verhältnis der kationischen Wasserstoffkomplexe **26** und **27** von 50:50 vor. Eine quantitative Umsetzung zu **27** ist somit ohne erneute Erhöhung des Wasserstoffdrucks nicht möglich, weshalb eine Isolierung und vollständige Charakterisierung von **27** über NMR-Spektroskopie nicht durchgeführt werden konnte.



Schema 24: CO-Reaktivität von Carben **20** und Polyhydrid **23**.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wurde die Reaktivität des Carbens **20** sowie des Polyhydrids **23** gegenüber Kohlenstoffmonoxid untersucht. Durch Begasen einer Lösung von **20** mit CO (1 bar) wird innerhalb von 15 Minuten bei Raumtemperatur ein kompletter Umsatz zum entsprechenden Dicarboxyl-Komplex **28**, welcher aus der Reaktionslösung ausfällt, erhalten (Schema 24). NMR-Spektroskopie bestätigt die Bildung eines Isomerengemisches aus *syn*-**28** und *anti*-**28** durch eine Verdopplung der Signalsätze in allen NMR-Spektren (¹H, ³¹P, ¹³C). Diese Reaktivität steht im Einklang zu Arbeiten von Ozerov *et al.*, wobei eine Hydrid-Wanderung vom Rutheniumzentrum in **20** zum benachbarten *ipso*-Kohlenstoffatom durch das Einführen von zwei Kohlenstoffmonoxid-Liganden stattfindet.^[20]

Eine kristallographische Trennung der Isomere war nicht möglich, dennoch konnten alle Signalsätze über zweidimensionale NMR-spektroskopische Methoden zugeordnet werden. Zur Bestätigung der Bildung von **28** wird eine Hydrierung mittels einer Superhydrid Lösung (LiBEt₃H in THF) durchgeführt, wodurch die bereits bekannten carbonyl-substituierten Rutheniumhydride *syn*-**11** und *anti*-**11** erhalten werden (Schema 24, Kapitel 3.1.3). Die Substitution der η^2 -H₂-Liganden im Polyhydrid **23** durch Kohlenstoffmonoxid (1 bar) resultiert in der quantitativen Bildung der symmetrischen, im Pincer-Rückgrat gesättigten Dicarbonyl-Komplexe *syn*-**15** und *anti*-**15** (Schema 24, Kapitel 3.1.3).



Schema 25: [2+1]-Cycloaddition von Phenylacetylen an **19**.

Die Reaktion des Dichlorid-Carbens **19** mit einem Äquivalent Phenylacetylen liefert das [2+1]-Cycloadditionsprodukt **29** (Schema 25). Das terminale Alkin reagiert über eine C-C-Kupplung als Vinyliden-Ligand mit der C=Ru-Carben-Einheit in **19**.^[313-314] ¹³C NMR-Spektroskopie offenbart das quartäre Vinyliden-Kohlenstoffatom bei 175.4 ppm mit einer ²J_{PC}-Kopplungskonstante von 5.7 Hz.^[288, 315] Das neu gebildete sp³-hybridisierte *ipso*-Kohlenstoffatom im BCHT-Ligandenrückgrat wird bei 87.6 ppm mit einer kleinen Triplet-Signatur (²J_{PC} = 2.7 Hz) gefunden.

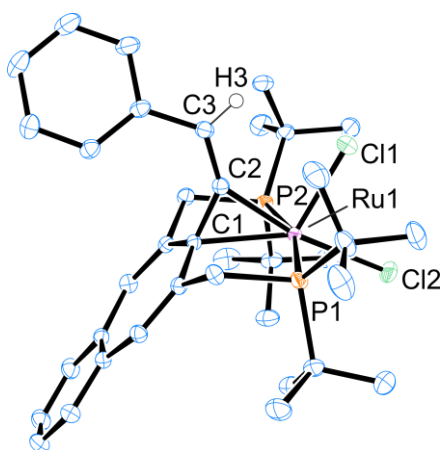
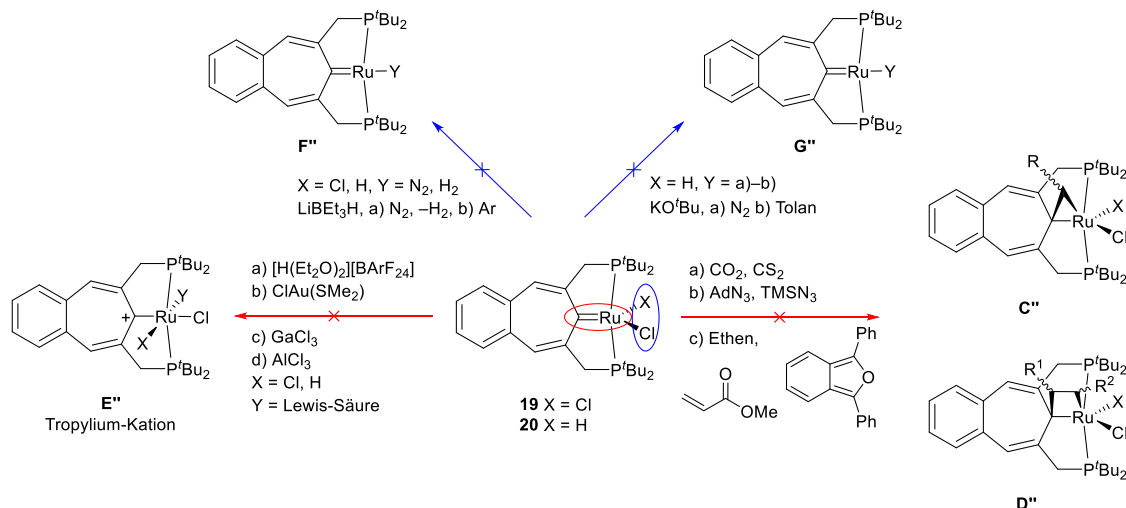


Abbildung 18: ORTEP Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) mit ausgewählten Beschriftungen von **29**. Die Wasserstoffatome (außer H3) werden zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **29**: C1–Ru1 2.2561(14), C2–Ru1 2.0480(15), P1–Ru1 2.3917(4), P2–Ru1 2.4111(4), Ru1–Cl1 2.3419(4), Ru1–Cl2 2.4114(4), C2–C1 1.421(2), C2–C3 1.332(2), P2–Ru1–P1 164.785(14), Cl1–Ru1–Cl2 85.973(15), Cl1–Ru1–C2 83.27(4), C2–Ru1–C1 38.18(5), C2–C1–Ru1 62.96(8), C1–C2–Ru1 78.86(9).

Die röntgendiffraktometrisch bestimmte Kristallstruktur von Komplex **29** bestätigt die NMR-spektroskopischen Erkenntnisse (Abbildung 18). Der Vinyliden-Ligand ist senkrecht oberhalb der C1-Ru1-Einheit orientiert, wobei das Brückenkopffatom (C2) 2.048 Å vom Rutheniumzentrum und 1.421 Å vom *ipso*-Kohlenstoffatom (C1) entfernt ist. Auch die C=C-Doppelbindung des Vinyliden-Liganden liegt mit 1.332 Å im Bereich der Literatur.^[285, 313] Zusätzlich ist eine sichtliche Abwinklung des BCHT-Rückgrats von der planaren Koordinationssphäre um das Rutheniumzentrum erkennbar (Abbildung 18).

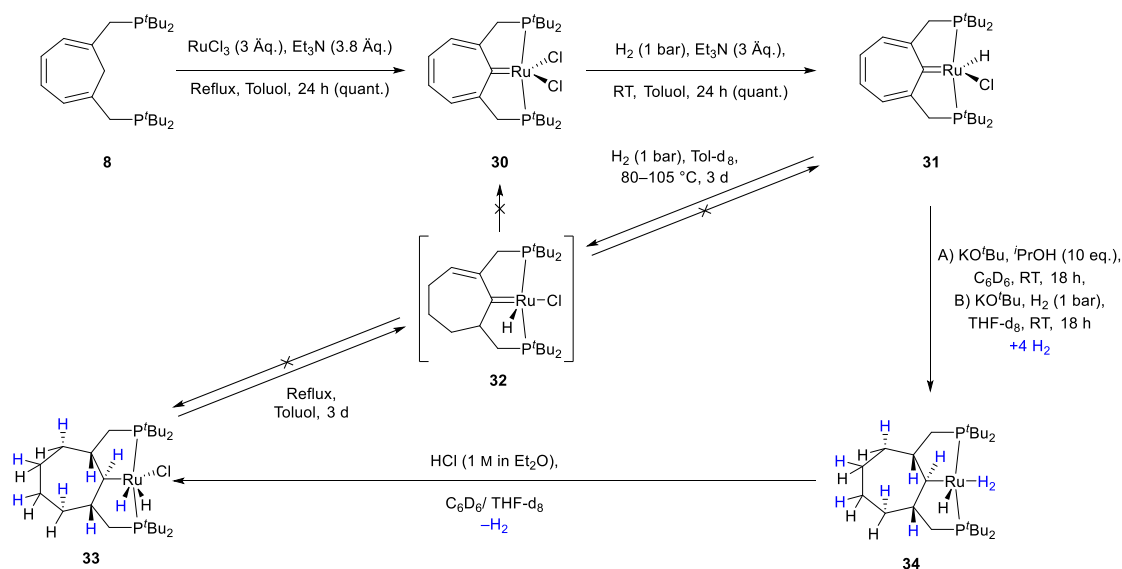


Schema 26: Schematische Übersicht zur Reaktivitätsuntersuchung der Carben-Komplexe **19**, **20**.

Weitere Untersuchungen zur Reaktivität der Metall-Carbene **19** und **20** sind in Schema 26 dargestellt. Die Addition verschiedener Heterokumulene (a), Nitrene, *in situ* dargestellt aus den entsprechenden Aziden (b), sowie mehrerer Eno- und Dienophile (c) an die Metall-Carben-Einheit wurde nicht beobachtet. Es konnten keine [1+2]-, [2+2]-, oder [2+4]-Additionsprodukte **C''** und **D''**, analog zu Komplex **29**, aus der Reaktion der Carbene **19**, **20** und den Reaktanden a)–c) isoliert werden (Schema 26 rot, rechts). Für den Großteil der Reaktanden wurde keine Reaktion bei Raumtemperatur sowie unter erhöhten Temperaturen bis 105 °C beobachtet. Lediglich die Reaktionen mit den Aziden (b) lieferten bei längerer Temperaturbelastung verschiedene Zersetzungsprodukte. Alle Versuche, die inverse Polarität der *ipso*-Kohlenstoff-Metall-Carben-Einheit zu bestätigen, indem durch die Zugabe eines Elektrophils die entsprechenden Tropylium-Kationen **E''** erhalten werden, schlugen fehl. Weder ein einfaches Proton als Elektrophil (a), noch verschiedene Lewis-Säuren (b–c) lieferten den gewünschten Effekt. Hauptsächlich wurde NMR-spektroskopisch die Zersetzung der Edukte **19** und **20** in multiple, nicht definierbare Produkte beobachtet (Schema 26 rot, links). Für die Lewisäure Chloro(dimethylsulfid)gold(I) (b) wurde zudem eine unselektive Redoxreaktion mit den Carbenen **19** und **20** beobachtet, wobei elementares Gold aus der Reaktionsmischung ausfällt. Im nächsten Schritt wurde versucht, eine Substitution der Chlorid-Liganden ohne Beteiligung der Carben-Einheit zu erreichen (Schema 26 blau, links).

Hierzu wurden die Komplexe **19** und **20** mit einer stöchiometrischen Menge an Hydrierungsmittel (LiBEt₃H) versetzt, um unter einer Argon Atmosphäre das im Rückgrat ungesättigte Polyhydrid **F''** (Y = H₂) zu erhalten. Aufgrund diverser Neben- und Folgereaktionen mit der Carben-Einheit und dem Liganden-Rückgrat wurde versucht, eine ungesättigte Spezies durch Einführen einer Stickstoffatmosphäre abzufangen. Leider konnte auch der gewünschte Stickstoff-Komplex **F''** (Y = N₂) nicht isoliert werden (Schema 26 blau, links). Auch die HCl-Eliminierung aus **20** unter N₂ oder die Zugabe von Tolan liefert nicht die entsprechende Koordinationsverbindung **G''** mit intakter Carben-Einheit (Schema 26 blau, rechts). Stattdessen werden NMR-spektroskopisch viele verschiedene Reaktionsprodukte beobachtet.

Um einen Vergleich zwischen den BCHT-PCP-Rutheniumcarben-Komplexen **19**, **20** und den analogen CHT-PCP-Carbene **30**, **31** zu ziehen wurden Letztere aus dem CHT-PCP-Liganden **8** dargestellt. Die Synthese des dichloro-substituierten Carbens **30** erfolgt in Analogie zur Synthese von **19**, ebenfalls mit quantitativer Ausbeute aus **8** mit einem Überschuss an RuCl₃ und der Hilfsbase Et₃N (Schema 27). Eine weiterführende Umsetzung mit Wasserstoff (1 bar) liefert das Hydridocarben **31** als dunkelbraunen Feststoff. NMR-spektroskopische Charakteristiken wie die chemische Verschiebung der *ipso*-Kohlenstoffatome der C=Ru-Carbeneinheit liegen mit 282.9 ppm und 277.0 ppm sehr nahe an den bereits beschriebenen Werten der BCHT-Systeme **19** und **20**.



Schema 27: Synthese eines CHT-PCP-Rutheniumcarbens **30** und dessen Reaktivität gegenüber H₂.

Bisher konnte lediglich eine Konnektivität des Rutheniumcarbens **30** über Röntgendiffraktometrie bestimmt werden (Abbildung 19). Trotzdem ist in der Kristallstruktur eine leichte Abwinklung des CHT-Rückgrats aus der planaren Koordinationssphäre um das Rutheniumzentrum zu erkennen, was auf das gekreuzt-konjugierte System mit intaktem olefinischem Charakter zurückzuführen ist.^[291-294]

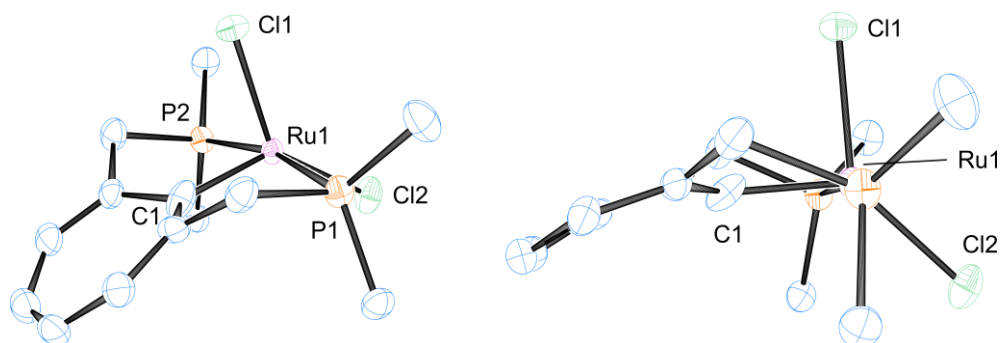


Abbildung 19: ORTEP Darstellung mit ausgewählten Beschriftungen der Konnektivität von **30** aus zwei Blickrichtungen. Die 'Bu-Gruppen werden zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Anschließende Untersuchungen bezüglich der Hydrierbarkeit des CHT-Liganden-Rückgrats in **31** wurden unter den analogen Reaktionsbedingungen des bereits diskutierten BCHT-Systems durchgeführt. Es ist anzumerken, dass keine vollständige Charakterisierung der Hydrierungsprodukte durchgeführt wurde, da dies Gegenstand weiterführender Arbeiten ist. Durch diese ersten Experimente sollte lediglich das Hydrierungsverhalten qualitativ bestimmt werden. Hierfür wurde zunächst das Hydridocarben **31** unter einer Wasserstoffatmosphäre für mehrere Tage auf bis zu 105 °C erhitzt. Dabei wird, anders als in **20**, kein vollständig hydriertes symmetrisches Dihydrid, analog zu **21** erhalten. Stattdessen wird ein asymmetrisches Produkt **32** erhalten, welches womöglich als teilweise hydriertes Rutheniumcarben beschrieben werden kann. Eine vollständige Hydrierung des Ligandenrückgrats zu **33** wird auch durch Erhitzen für längere Zeit unter einer Wasserstoffatmosphäre nicht erreicht (Schema 27). Eine deutlich mildere Synthesestrategie zum gewünschten Produkt **33** verläuft über das vollständig gesättigte Cycloheptan (CH)-basierte PCP-Ruthenium-Polyhydrid **34**. Hierzu kann entweder *i*PrOH über eine Transferhydrierung als Wasserstoffquelle verwendet werden oder direkt auf elementaren Wasserstoff zurückgegriffen werden (Schema 27). Die Zugabe der Base KO^tBu ist hierbei unabdingbar. Im Verlauf der Reaktion von **31** zu **34** werden insgesamt vier Äquivalente Wasserstoff benötigt. Anschließend kann durch Protonierung mit HCl·Et₂O das gewünschte Rutheniumdihydrid **33** synthetisiert werden.

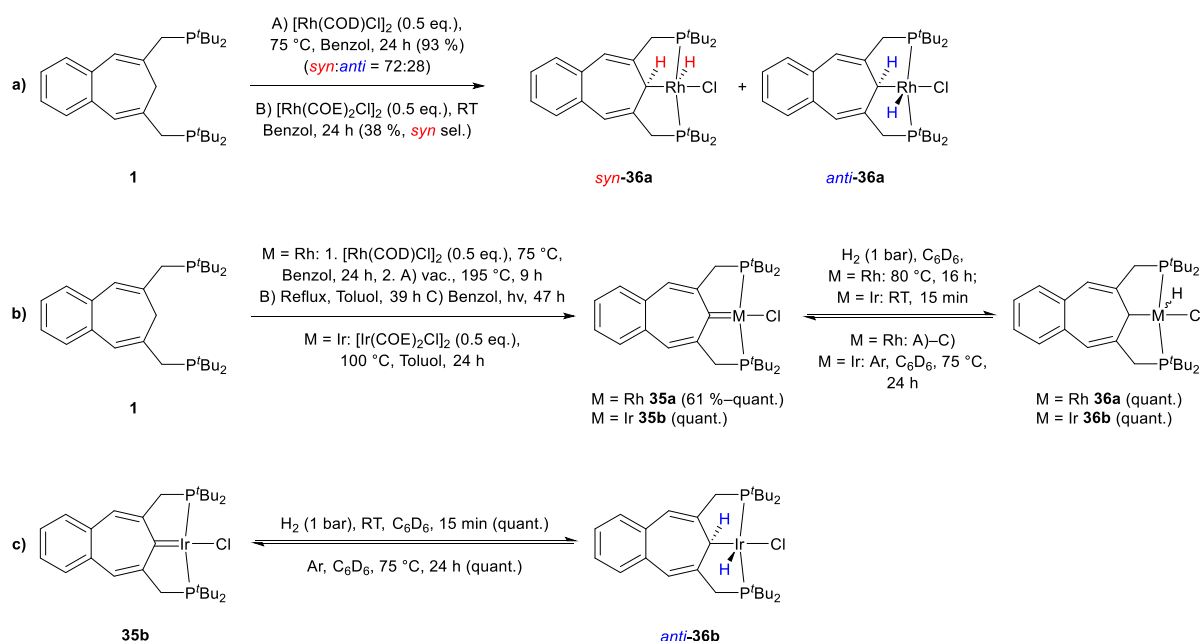
Die beschriebenen Erkenntnisse basieren auf der Beobachtung analoger NMR-spektroskopischer Charakteristika wie die Hydrid- und Phosphor-Verschiebungen im entsprechenden BCHT-System (**21**, **23**). Der Versuch einer Dehydrierung des CH-PCP-Rutheniumdihydrids **33** unter Rückfluss in Toluol liefert dasselbe asymmetrische Produkt **32**, welches im Zuge der direkten Hydrierung von **31** mit Wasserstoff entsteht. Eine vollständige Dehydrierung von **33** zum Carben **30** oder **31** scheint auf diesem Weg nicht möglich zu sein. Diese Ergebnisse untermauern nochmals den signifikanten Einfluss der Benzo-Anellierung des siebengliedrigen Rings auf die Reaktivität der Hydrierung und Dehydrierung des Ligandenrückgrats der Rutheniumcarben-Komplexe. Dennoch ist festzuhalten, dass im Zuge der Hydrierung sowie Dehydrierung des CH(T)-Pincer-Liganden im Vergleich zum BCH(T)-System drei anstatt lediglich zwei Doppelbindungen hydriert werden müssen.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass das BCHT-PCP-Carben **19** und **20** eine reversible Hydrierbarkeit des Liganden-Rückgrats über Metall-Ligand-Kooperation aufweist. Es konnten verschiedene Reaktionsbedingungen etabliert und ein Dehydrierungsmechanismus für **21** postuliert werden. Des Weiteren konnten neuartige (kationische) Polyhydrid-Komplexe **23–24** bzw. **26–27** des Rutheniums dargestellt und hinsichtlich der Reaktivität gegenüber kleinen Molekülen wie CO und N₂ untersucht werden. Das Carben **19** zeigt zudem eine Bereitschaft für [2+1]-Additionsreaktionen mit terminalen Alkinen zu **29**. Ein Vergleich mit dem analogen, nicht Benzo-anellierten CHT-PCP-System zeigt einige Unterschiede hinsichtlich der Hydrierung und Dehydrierung des Ligandenrückgrats auf. Einerseits findet keine vollständige Hydrierung des Liganden-Rückgrats von Carben **31** mit H₂ statt, wobei andererseits auch die Dehydrierung des vollständig hydrierten Dihydrids **33** nur unvollständig unter Isolierung einer asymmetrischen Spezies abläuft. Letzteres Pincer-System bedarf in Zukunft weiterer Untersuchungen bezüglich der Isolierung und vollständigen Charakterisierung der beschriebenen Spezies. Die mechanistischen Betrachtungen sollten durch quantenchemische Rechnungen verifiziert und genauer untersucht werden. Gezielte Substitutionen des Chlorids in **20** mit nicht dehydrierbaren Alkoholaten und Amiden könnten zudem weitere Aufschlüsse bezüglich des Ligandeneinflusses auf die Hydriergeschwindigkeit des Liganden-Rückgrats ergeben.

3.2 PCP-Pincer-Komplexe der Gruppe 9

3.2.1 Rhodium- und Iridium-Komplexe

Die Rhodium- und Iridium-basierten BCHT-PCP-Carben-Komplexe **35a** und **35b** sind in einem Schritt aus dem Pincer-Liganden **1** mit dem entsprechenden Metallpräkursor $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ oder $[\text{Ir}(\text{COE})_2\text{Cl}]_2$ zugänglich. Im Zuge der Synthese des Rhodiumcarbens **35a** wird zunächst das Rhodium(III)hydrid **36a** dargestellt. Dies gelingt durch die Umsetzung des PCP-Liganden **1** mit einer stöchiometrischen Menge an $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ innerhalb von 24 h bei 75 °C, wobei **36a** als Isomerenmischung aus *syn*- und *anti*-**36a** in 93 % Ausbeute erhalten wird (Schema 28a, Methode A). Alternativ kann auch $[\text{Rh}(\text{COE})_2\text{Cl}]_2$ als Vorstufe verwendet werden, jedoch verläuft die Reaktion trotz exakter Stöchiometrie nur zu 38 % bei Raumtemperatur über 24 h. Erhitzen des Reaktionsgemisches führt hierbei zu keiner Erhöhung der Ausbeute, sondern lediglich zur Zersetzung von **36a**. Während über die Syntheseroute A) ein Isomerenmischung von **36a** erhalten wird, verläuft B) *syn*-selektiv, was auf die geringere Reaktionstemperatur zurückzuführen ist. Das Erhitzen einer reinen Probe von *syn*-**36a** führt unvollständig zur Isomerisierung in das thermodynamisch stabilere Isomer *anti*-**36a**.



Schema 28: Synthese von Rhodium- und Iridium-Carben- **35a,b** und Hydrid-Komplexen **36a,b**.

Das Rhodiumcarben **35a** kann auch ohne vorherige Isolierung von **36a** dargestellt werden. Hierfür wurden mehrere Methoden A)–C) etabliert (Schema 28b). Zum einen kann durch Erhitzen des orangefarbenen Feststoffes **36a** unter Vakuum auf 195 °C in quantitativer Ausbeute das gewünschte dunkelrote Carben **35a** isoliert werden (Methode A). Zum anderen besteht die Möglichkeit, eine *in situ* dargestellte Lösung von **36a** für 39 h unter Rückfluss in Toluol zu erhitzen, sodass ebenfalls eine H_2 -Eliminierung stattfindet und Komplex **35a** auch quantitativ erhalten wird (Methode B).

Letztlich kann die H₂-Eliminierung auch durch Belichten mit einer Quecksilberdampflampe induziert werden, wobei **35a** nach 47 h jedoch lediglich mit 61 % Ausbeute isoliert wird (Methode C). Die Bildung des Rhodiumcarbena **35a** verläuft reversibel und kann über direkte MLK unter einer Wasserstoffatmosphäre (1–5 bar) erneut zu den entsprechenden Hydriden **36a** in quantitativer Ausbeute umgesetzt werden.^[60] In Abhängigkeit davon, ob die Hydrierung der Carben-Funktion in **35a** bei Raumtemperatur oder unter erhöhten Temperaturen (80 °C) durchgeführt wird, werden entweder selektiv das *syn*-Isomer von **36a** oder ein Isomeregemisch erhalten. Diese Erkenntnis unterstreicht nochmals die höhere thermodynamische Stabilität des Isomers *anti*-**36a**. Dennoch besitzt die Hydrierung von **35a** bei Raumtemperatur eine gewisse Aktivierungsbarriere, weshalb eine Reaktion erst bei erhöhtem Wasserstoffdruck (5 bar) beobachtet wird. Zudem ist die Reaktionszeit mit 48 h etwas höher als bei der Synthese des Isomeregemisches (1 bar H₂, 80 °C, 16 h).

Bei der Synthese des höheren homologen Iridiumcarbena **35b** aus dem Liganden **1** mit [Ir(COE)₂Cl]₂ wird das entsprechende Iridium(III)hydrid **36b** nicht beobachtet, sondern direkt Komplex **35b** erhalten. Das dunkelgrüne Carben **35b** wird nach 24 h bei 100 °C in quantitativer Ausbeute isoliert (Schema 28b). Durch Begasen mit Wasserstoff tritt bereits bei Raumtemperatur innerhalb von 15 Minuten eine Reaktion ein. Diese ist an einer Farbänderung von dunkelgrün zu orange-rot zu erkennen, wobei ausschließlich das thermodynamisch stabilere *anti*-Isomer des Iridiumhydrids **36b** erhalten wird. Erhitzen des Hydrids **36b** unter einer Argonatmosphäre für 24 h führt zu einem erneuten Farbumschlag nach dunkelgrün, wobei das Carben **35b** in quantitativer Ausbeute regeneriert wird (Schema 28c).^[21] Diese Tatsache erklärt den Umstand, dass bei der Synthese des Carbena **35b** aus **1** kein Hydrid-Intermediat **36b** beobachtet wird, da die verwendete Reaktionstemperatur von 100 °C bereits zur H₂-Abspaltung aus der *ipso*-CH und Iridiumhydrid-Einheit führt.

Tabelle 6: Ausgewählte spektroskopische Daten der Komplexe **35–36** und **38b**.

Komplex	$\delta(^1\text{H})^{\text{a}}$	$\delta(^{13}\text{C})$ <i>ipso</i> -C ^a	$\delta(^{31}\text{P})^{\text{a}}$	ν [cm ⁻¹]
35a	7.68 (CH)	199.5	56.0	-
35b	7.76 (CH)	188.6	43.0	-
<i>syn</i> - 36a	5.59 (CH) (RT) 4.30 (<i>ipso</i> -CH), -28.15 (RhH) (-80°C) ^b	41.7	63.9	2181 (H)
<i>anti</i> - 36a	6.45 (CH), 3.57 (<i>ipso</i> -CH), -20.72 (RhH) (RT)	77.8	62.3	
<i>anti</i> - 36b	5.77 (CH), 4.88 (<i>ipso</i> -CH), -43.61 (IrH)	23.2	49.8	1647 (H)
<i>anti</i> - 38b	2.55 (<i>ipso</i> -CH), -42.67 (IrH)	38.3	56.1	2322 (H)
^a [ppm]	^b Koaleszenz bei RT			

NMR-spektroskopische Untersuchungen der Carbene **35** und Hydride **36** weisen signifikante Unterschiede auf (Tabelle 6). Zunächst soll der sehr deutliche chemische Verschiebungsunterschied der sp^2 -hybridisierten CH-Gruppe im CHT-Ring von den Carbenen (**35a**: 7.68 ppm, **35b**: 7.76 ppm) zu den Hydriden (**36a**: 5.59/ 6.45 ppm, **36b**: 5.77 ppm) thematisiert werden. Dieser Unterschied in Höhe von ca. 2 ppm ist vermutlich auf den carbenoiden-Charakter von **35** zurückzuführen. Durch die Carben-Funktion wird ein gekreuzt-konjugiertes 8π -Elektronen-System gebildet, welches die CH-Gruppe des siebengliedrigen Rings mit einschließt und so dessen chemische Verschiebung beeinflusst. Im Fall dieses Heptafulven-artigen Rückgrats lässt sich zudem eine zwitterionische mesomere Tropylium-Struktur formulieren, wobei die kationische Ladung am *ipso*-Kohlenstoffatom im CHT-Ring delokalisiert werden könnte.^[291-296] Durch die H_2 -Addition an die Carben-Einheit in **35** wird neben dem entsprechenden Metallhydrid eine *ipso*-CH-Gruppe gebildet. Im Fall des *syn*-Isomers des Rhodiumhydrids *syn-36a* sind beide Gruppen bei Raumtemperatur aufgrund von Koaleszenzprozessen im 1H NMR-Spektrum nicht erkennbar. Erst das Kühlen der Probe auf $-80\text{ }^\circ C$ führt zur Dekoaleszenz und Lokalisierung der *ipso*-CH-Einheit bei 4.30 ppm und des Rhodiumhydrids bei -28.15 ppm (Tabelle 6).^[60] EXSY NMR-Experimente bestätigen den beobachteten Austauschprozess in *syn-36a*, wohingegen beim *anti*-Isomer *anti-36a* keinerlei dynamischer Austausch bei RT beobachtet werden kann. Das entsprechende Iridiumhydrid *anti-36b* hingegen zeigt einen chemischen Austausch zwischen der *ipso*-CH und Hydrid-Funktion, dennoch sind beide Resonanzen bei Raumtemperatur lokalisierbar, wobei die große Hochfeld-Verschiebung des Hydridsignals zu -43.61 ppm typisch für dreiwertige quadratisch-pyramidale Iridium-Komplexe ist.^[160, 163, 316-319]

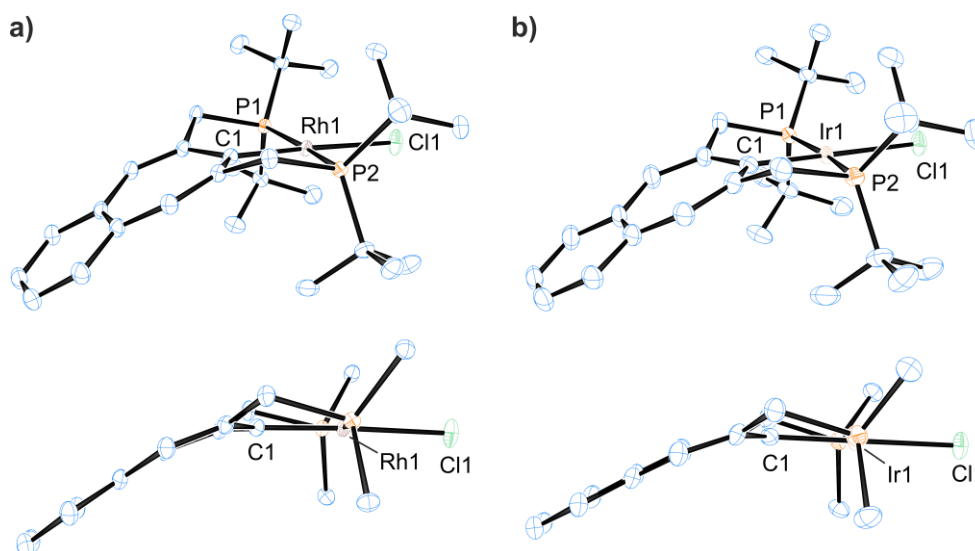


Abbildung 20: ORTEP Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) mit ausgewählten Beschriftungen von **35a** (a) und **35b** (b). Die Wasserstoffatome werden zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **35a**: C1–Rh1 1.9417(11), P1–Rh1 2.2920(3), P2–Rh1 2.2964(3), Rh1–Cl1 2.4196(3), P2–Rh1–P1 170.530(11), Cl1–Rh1–P1 94.093(11), Cl1–Rh1–P2 94.809(11), C1–Rh1–P1 85.70(4), C1–Rh1–P2 85.53(4), C1–Rh1–Cl1 177.66(4).

Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **36b**: C1–Ir1 1.950(3), P1–Ir1 2.2934(8), P2–Ir1 2.2951(8), Ir1–C11 2.4109(8), P2–Ir1–P1 170.82(3), C11–Ir1–P1 94.91(3), C11–Ir1–P2 94.10(3), C1–Ir1–P1 85.33(10), C1–Ir1–P2 85.65(10), C1–Ir1–C11 179.72(11).

Es wurden röntgendiffraktometrische Untersuchungen an geeigneten Einkristallen der Carbene **35** durchgeführt (Abbildung 20). Das Metallzentrum liegt leicht verzerrt quadratisch-planar koordiniert vor, was auf die leichten Abweichungen der Bindungswinkel von 90 ° bzw. 180 ° zurückzuführen ist. Die kurze Bindungslänge der *ipso*-C-Metall-Carben-Einheit von 1.9417 Å (**35a**) und 1.950 Å (**35b**) liegt im Bereich vergleichbarer Carben-Komplexe und spricht für eine intakte Kohlenstoff-Metall-Doppelbindung.^[14, 21, 60, 173] Eine zwitterionische Tropylium-Kation-Struktur mit aromatischem CHT-Rückgrat lässt sich aufgrund mehrerer Indizien ausschließen. Die Carbene **35** weisen eine sichelförmige Konformation des Siebenrings sowie alternierende Bindungslängen (Δ C-C = 0.105 Å **35a**, 0.118 Å **35b**) innerhalb des CHT-Rückgrats auf (Abbildung 20 unten). Die Verzerrung der Geometrie des Liganden-Rückgrats resultiert aus Ringspannungen und einem schwachen antiaromatischen Charakter in **35**, welcher sich auf den olefinischen Charakter des gekreuzt-konjugierten Systems zurückführen lässt.^[291-296] Ein Tropylium-Kation würde, neben einer planaren Ausrichtung des Ringsystems, sich angleichende Bindungslängen im CHT-Ring aufweisen.^[118, 46, 257] Auch DFT-Rechnungen mit NBO-Analyse bestätigen den *ipso*-C-M-Doppelbindungscharakter in **35** und widersprechen somit der möglichen zwitterionischen Resonanzformel eines Tropylium-Kations.

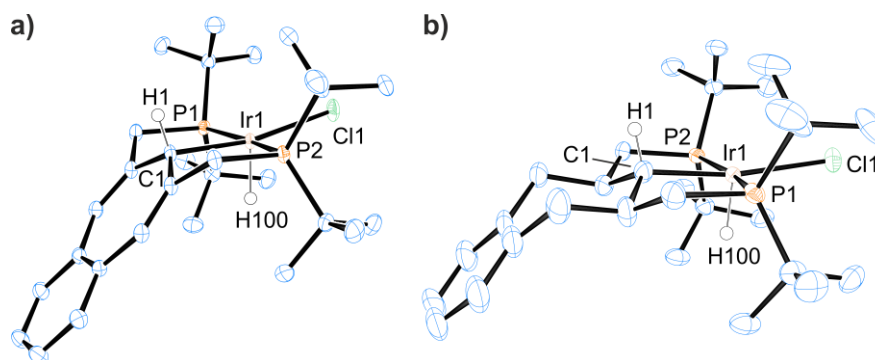
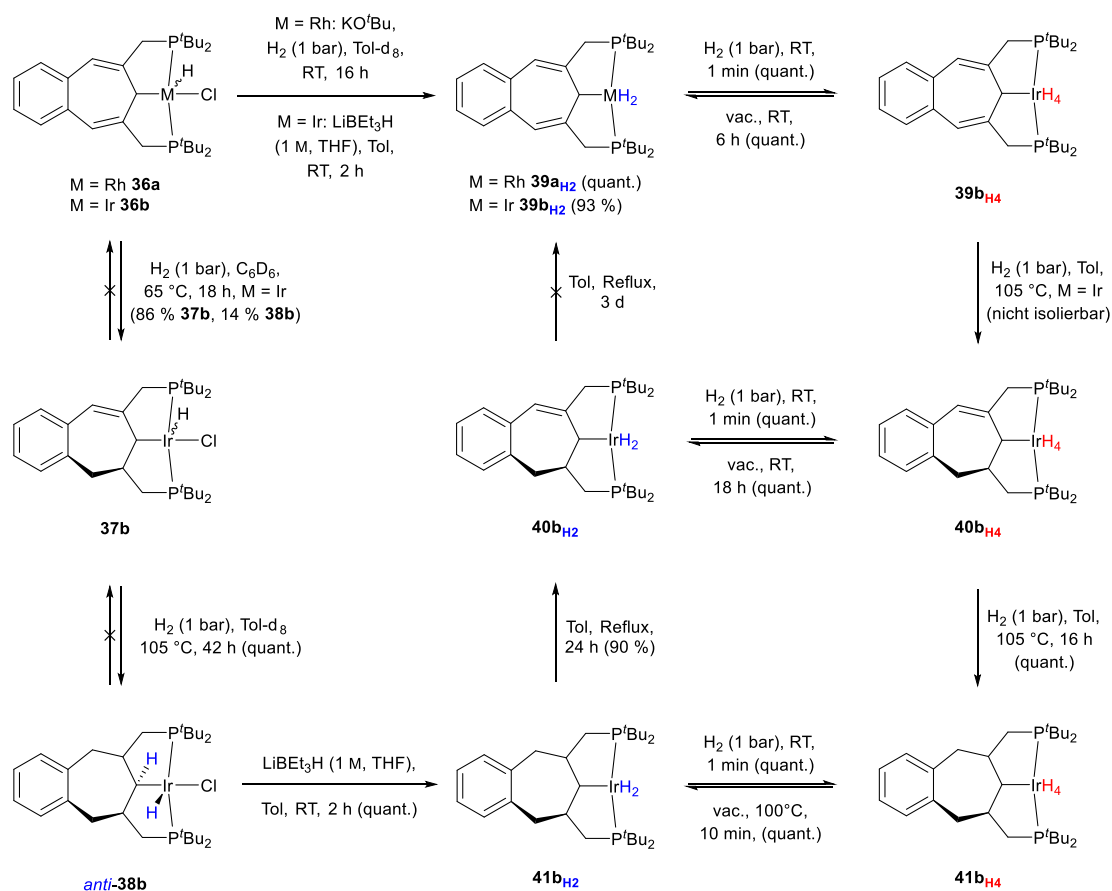


Abbildung 21: ORTEP Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) mit ausgewählten Beschriftungen von *anti*-**36b** (a) und *anti*-**38b** (b). Die Wasserstoffatome (außer H1 und H100) werden zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für *anti*-**36b**: Ir1–H100 1.445(18), C1–Ir1 2.1426(18), P1–Ir1 2.3080(5), P2–Ir1 2.3146(5), Ir1–C11 2.4175(5), P2–Ir1–P1 167.911(17), C11–Ir1–P1 95.456(18), C11–Ir1–P2 95.467(17), C1–Ir1–P1 84.05(5), C1–Ir1–P2 84.23(5), C1–Ir1–C11 168.85(6), H100–Ir1–C11 104.8(12), H100–Ir1–C1 86.4(12), H1–C1–Ir1 103.8. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für *anti*-**38b**: Ir1–H100 1.38(8), C1–Ir1 2.113(5), P1–Ir1 2.3040(13), P2–Ir1 2.3092(13), Ir1–C11 2.4538(12), P2–Ir1–P1 168.05(5), C11–Ir1–P1 96.24(4), C11–Ir1–P2 95.11(4), C1–Ir1–P1 84.22(14), C1–Ir1–P2 83.96(14), C1–Ir1–C11 169.94(14), H100–Ir1–C11 101(3), H100–Ir1–C1 89(3), H1–C1–Ir1 106.0.

Die Kristallstruktur des Rhodiumhydrids *anti*-**36a** wurde von *Speth* im Rahmen seiner Dissertation bestimmt.^[2] Strukturell gesehen gleicht diese jedoch der dargestellten Kristallstruktur des höheren homologen Iridiumhydrids *anti*-**36b** (Abbildung 21a). Durch die Hydrierung der Carben-Funktion in **35b** wechselt das bisher quadratisch-planare Iridiumzentrum in eine leicht verzerrte quadratisch-pyramidale Konformation. Neben der offensichtlichen *anti*-Konfiguration der *ipso*-CH-Gruppe und dem Iridiumhydrid wird deutlich, dass durch die Einführung eines Wasserstoffsubstituenten an der *ipso*-Kohlenstoffposition das gesamte BCHT-Rückgrat sichtlich aus der Koordinationsebene des Iridiums abgewinkelt wird. Die *ipso*-C-Ir-Bindungslänge, sowie alle anderen Bindungslängen und -winkel stimmen mit der Literatur überein.^[160, 173, 316]

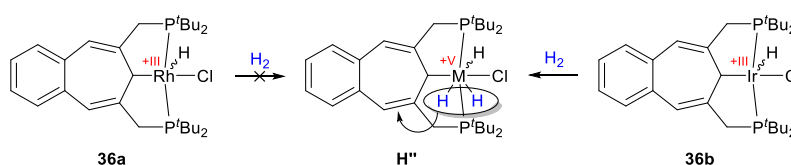


Schema 29: Hydrierbarkeit des Ligandenrückgrats in **36** und **39**.

In Schema 29 wird ein Überblick über die Hydrierbarkeit des BCHT-Liganden innerhalb der Rhodium- und Iridiumhydride **36**, sowie Polyhydride **39** gegeben. Setzt man den ungesättigten BCHT-RhHCl-Komplex **36a** unter eine Wasserstoffatmosphäre von 1–5 bar einer thermischen Belastung von bis zu 105 °C für mehrere Tage aus, so wird keine Hydrierung des Liganden-Rückgrats beobachtet, sondern lediglich eine zunehmende Zersetzung des Startmaterials festgestellt. Für das höhere homologe Iridiumhydrid **36b** hingegen wird bereits bei 65 °C eine teilweise Hydrierung zu zwei asymmetrischen Spezies **37b** beobachtet, wobei eine Doppelbindung im siebengliedrigen Ring hydriert wurde.

Die Hydrierung des Liganden-Rückgrats verläuft ebenso hoch stereoselektiv wie in den vergangenen Kapiteln bei den Metallen Eisen und Ruthenium bereits beschrieben (siehe Kapitel 3.1.1, 3.1.3–4). Das Isomergemisch der asymmetrischen Iridiumhydride *syn*- und *anti*-**37b** kann nur in geringem Maße rein isoliert werden, da durch die gegebenen Reaktionsbedingungen neben der teilweisen Rückgrat-Hydrierung zusätzlich bereits eine vollständige Hydrierung zu *anti*-**38b** stattfindet. Die vollständige Umsetzung des Startmaterials **36b** oder des asymmetrischen Zwischenprodukts **37b** zum vollständig hydrierten, symmetrischen Iridiumhydrid **38b** gelingt durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 105 °C für 42 h, wobei **38b** analog zu **36b** als orange-roter Feststoff in quantitativer Ausbeute erhalten wird (Schema 29). Eine Dehydrierung des Liganden-Rückgrats von **38b** zu **37b** oder gar **36b**, analog zur Dehydrierung des gesättigten Rutheniumdihydrids aus Kapitel 3.1.4, konnte nicht erreicht werden.^[163] Weder Rühren unter Rückfluss für mehrere Tage, noch eine thermische Belastung von bis zu 200 °C unter Vakuum im Festkörper führten zu einer Veränderung des Startmaterials **38b**. Lediglich eine Sublimation des Iridiumhydrids **38b** wurde beobachtet.

Verleieht man die NMR-spektroskopischen Charakteristika des ungesättigten Hydrids **36b** mit dem im Rückgrat gesättigten Hydrid **38b**, so lässt sich nur ein signifikanter Unterschied feststellen (Tabelle 6). Neben einem ähnlichen Hydrid-Shift, sowie weiteren kleineren Verschiebungen im ¹³C und ³¹P NMR-Spektrum, erfährt die *ipso*-CH-Gruppe im ¹H NMR-Spektrum von **38b** einen sehr deutlichen Hochfeld-Shift von 4.88 ppm (**36b**) zu 2.55 ppm (**38b**).



Schema 30: Erreichbare Oxidationsstufen in Rhodium(III)-/ Iridium(III)-Komplexen.

Der Unterschied der Hydrierbarkeit des BCHT-Liganden hinsichtlich des verwendeten Übergangmetalls lässt sich möglicherweise auf Basis der maximal erreichbaren Oxidationsstufe des jeweiligen Metalls erklären. So findet keine Hydrierung des Rhodium(III)hydrids **36a** unter Wasserstoff statt, da dieser bereits seine maximale Oxidationsstufe +III erreicht hat und im Vergleich zum entsprechenden Iridium(III)hydrid **36b** nicht die Möglichkeit besitzt, die Oxidationsstufe kurzzeitig um +2 zu erhöhen (Schema 30).^[320-321] Somit bleibt die Aktivierung eines Wasserstoff-Moleküls über oxidative Addition am Rhodiumzentrum aus und die Hydrierung des Liganden-Rückgrats findet nicht statt. Iridium(III)-Komplexe verfügen hingegen über die Möglichkeit, durch ihre Stellung im Periodensystem, sowie ihre Eigenschaften als höheres Homologon, eine höhere Oxidationsstufe besser stabilisieren zu können. Somit ist es möglich, am Iridium(III)hydrid **36b** kurzzeitig durch oxidative Addition eines H₂-Moleküls über eine Ir(V)-Spezies **H''** die Hydrierung des Pincer-Liganden zu induzieren (Schema 30).^[321]

Die Röntgenstrukturanalyse von Komplex **38b** bestätigt, wie die vorausgegangen Ergebnisse, die hoch stereoselektive Hydrierung des BCHT-Rückgrats (Abbildung 21b). Hierbei wird erneut die thermodynamisch stabile twisted-chair-Konformation eingenommen, wodurch Torsions- sowie Winkelspannungen minimiert werden.^[271-272] Die Koordination um das Iridiumzentrum gleicht der Anordnung im BCHT-Iridiumhydrid **36b** und weist keine weiteren Auffälligkeiten auf.

Die Darstellung von Rhodium- und Iridium-basierten Polyhydriden gelingt generell auf zwei Syntheserouten. Entweder wird eine HCl-Eliminierung aus dem entsprechenden HCl-koodinierten Komplex **36** unter einer Wasserstoffatmosphäre durchgeführt, oder der Chlorid-Ligand wird durch Zugabe einer Hydridquelle substituiert.^[158, 166, 322-324] Während Rhodium nur Polyhydride des Typs MH_2 ausbildet, sind für das Metall Iridium noch weitere Koordinationsverbindungen des Typs MH_4 möglich, wobei ein zweites Wasserstoffmolekül an das Metallzentrum koordiniert.^[21, 162-164, 171] Zudem ist die Bindungssituation der IrH_2/H_4 -Komplexe schwer zu vereinheitlichen, da stets die Diskussion im Raum steht, ob es sich um hydridische Wasserstoffatome („klassisches Hydrid“) oder intakte η^2 - H_2 -koordinierte Liganden („nicht klassische H_2 -Komplexe“) handelt.^[164-165, 325-328] Für Rhodium gelingt die Synthese des Wasserstoffkomplexes **39a_{H2}** durch die HCl-Eliminierung aus **36a** unter basischen Bedingungen in quantitativer Ausbeute (Schema 29). Der entsprechende Komplex **39a_{H2}** ist lediglich in Lösung unter einer Wasserstoffatmosphäre stabil.

Eine optimierte Synthesestrategie zur Darstellung der entsprechenden Iridium-Polyhydride **39b_{H2,H4}** mit ungesättigtem Pincer-Rückgrat basiert auf einer Substitutionsreaktion des Chlorid-Liganden durch ein Hydrid, eingeführt in Form einer Superhydrid-Lösung ($LiBEt_3H$ in THF). Die beiden Polyhydride **39b_{H2}** und **39b_{H4}** unterscheiden sich lediglich in der Anzahl der an das Metall gebundenen Wasserstoffatome. Beide Spezies können über ein Gleichgewicht ineinander überführt werden. So wird unter Vakuumtrocknung für 6 h das Iridiumdihydrid **39b_{H2}** erhalten, währenddessen durch Induzieren einer H_2 -Atmosphäre innerhalb einer Minute das Tetrahydrid **39b_{H4}** gebildet wird (Schema 29). Die zweite Wasserstoff-Koordination ist mit einem leichten Farbumschlag von orange zu hellgelb verbunden. In Bezug auf die Hydrierung des Ligandenrückgrats in **39a_{H2}** wurde weder ein teilweiser noch vollständiger Wasserstofftransfer auf den Pincer-Liganden unter erhöhten Temperaturen festgestellt. Stattdessen wird lediglich eine Zersetzung des η^2 - H_2 -Rhodium-Komplexes beobachtet. Die Doppelbindungen im siebengliedrigen-Rückgrat der Polyhydride **39b** lassen sich unter einer Wasserstoffatmosphäre und erhöhten Temperaturen von 105 °C für 16 h vollständig hydrieren. Hierbei wird ausschließlich ein Isomer des symmetrisch gesättigten Iridiumhydrids **41b_{H4}** erhalten (Schema 29). Nicht isolierbar, jedoch NMR-spektroskopisch nachweisbar ist auf diesem Weg die teilweise hydrierte Spezies **40b_{H4}** als Intermediat der Rückgrat-Hydrierung. Die gesättigte Iridiumtetrahydrid-Spezies **41b_{H4}** weist eine deutlich stabilere Koordination der Wasserstoff-Liganden auf.

Zur Darstellung des analogen Dihydrids **41b_{H2}** sind erhöhte Temperaturen unter Vakuum notwendig, um einen vollständigen Umsatz zu erhalten, da der H₂-Verlust bei Raumtemperatur nur sehr langsam verläuft. Das symmetrisch gesättigte Polyhydrid **41b_{H2}** lässt sich auf diese Weise in quantitativer Ausbeute isolieren (Schema 29). Eine erneute Dehydrierung des Liganden-Rückgrats von **41b_{H2}** unter den bekannten Reaktionsbedingungen (Rückfluss in Toluol für mehrere Tage) gelingt nur teilweise. Eine vollständige Dehydrierung zum symmetrisch ungesättigten Polyhydrid **39b_{H2}** findet nicht statt. Stattdessen wird eine asymmetrische Hydrid-Spezies **40b_{H2}** erhalten. Dieses Iridiumdihydrid steht analog zu **39b_{H2}** und **41b_{H2}** in einem H₂-Vakuum-Gleichgewicht mit der entsprechenden Tetrahydrid-Spezies **40b_{H4}**. Eine Verlängerung der Temperaturbelastung auf Komplex **40b_{H2}** führt zu keiner weiteren und somit vollständigen Dehydrierung des Pincer-Liganden (Schema 29). Interessanterweise wird auch kein H₂-Verlust unter Bildung einer analogen hydridischen Iridium-Carben-Spezies beobachtet.^[21]

Tabelle 7: Ausgewählte spektroskopische Daten der Komplexe **39–41**.

Komplex	$\delta(^1\text{H})$ Hydrid ^{a)} ; T ₁ -Zeit	$\delta(^{13}\text{C})$ <i>ipso</i> -C ^{a)}	$\delta(^{31}\text{P})$ ^{a)}	ν [cm ⁻¹]
39a	-8.62 (0 °C); 31 ms (0 °C)	61.0 (0 °C)	78.7 (0 °C)	- ^{c)}
39b_{H2}	-24.48 (-40 °C) ^{b)} ; 247 ms (-40 °C)	85.2	73.1	2070 (H)
39b_{H4}	-9.78; 329 ms (RT), 556 ms (-80 °C)	18.4	59.9	- ^{c)}
40b_{H2}	-24.30; 415 ms (RT)	87.1	73.6, 64.1	1976 (H)
40b_{H4}	-10.07; 305 ms (RT), 639 ms (-80 °C)	29.1	61.6, 54.1	- ^{c)}
41b_{H2}	-24.02; 314 ms (RT)	87.6	77.6	2157 (H)
41b_{H4}	-10.43; 313 ms (RT), 350 ms (-60 °C)	37.6	63.4	- ^{c)}
^{a)} [ppm]	^{b)} Koaleszenz bei RT	^{c)} nur unter H ₂ (1 bar) stabil		

NMR-charakteristische Daten der Polyhydride **39–41** wurden in Tabelle 7 zusammengefasst. Die Resonanz des η^2 -H₂-koordinierten Liganden im Rhodium-Komplex **39a** wird bei -8.62 ppm als breites Dublett mit einer Rhodium-Kopplung von $^1J_{\text{RhH}} = 13.1$ Hz detektiert.^[158, 166, 323] Für die fünffach-koordinierten Iridiumdihydride **39b_{H2}–41b_{H2}** lässt sich die Hydridresonanz in einem Bereich von -24 ppm beobachten, wobei die entsprechenden Tetrahydride **39b_{H4}–41b_{H4}** ein Hydridsignal um -10 ppm mit einer Triplet-Signatur aufweisen (Tabelle 7).^[21, 162-164] Zudem wird das Hydridsignal des ungesättigten Iridiumhydrids **39b_{H2}** bei Raumtemperatur aufgrund von Koaleszenzprozessen nicht beobachtet. Erst Tieftemperaturmessungen bei -40 °C führen zur Dekoaleszenz und Detektion des Hydridsignals (Abbildung 23a). Für alle Polyhydride **39b–41b** konnte ein dynamischer Austausch zwischen der *ipso*-CH-Einheit des Pincer-Liganden und den Metallhydriden über ¹H, ¹H EXSY NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden.^[21, 164, 171, 327] Der Fortschritt der Rückgrat-Hydrierung kann anhand der chemischen Verschiebung der ³¹P NMR-Resonanzen verfolgt werden. Generell lassen sich die ³¹P NMR-Signale der Tetrahydride **39b_{H4}–41b_{H4}** um 10–14 ppm weiter im Hochfeld finden als die entsprechenden Dihydrid-Komplexe **39b_{H2}–41b_{H2}** (Abbildung 22, Tabelle 7).

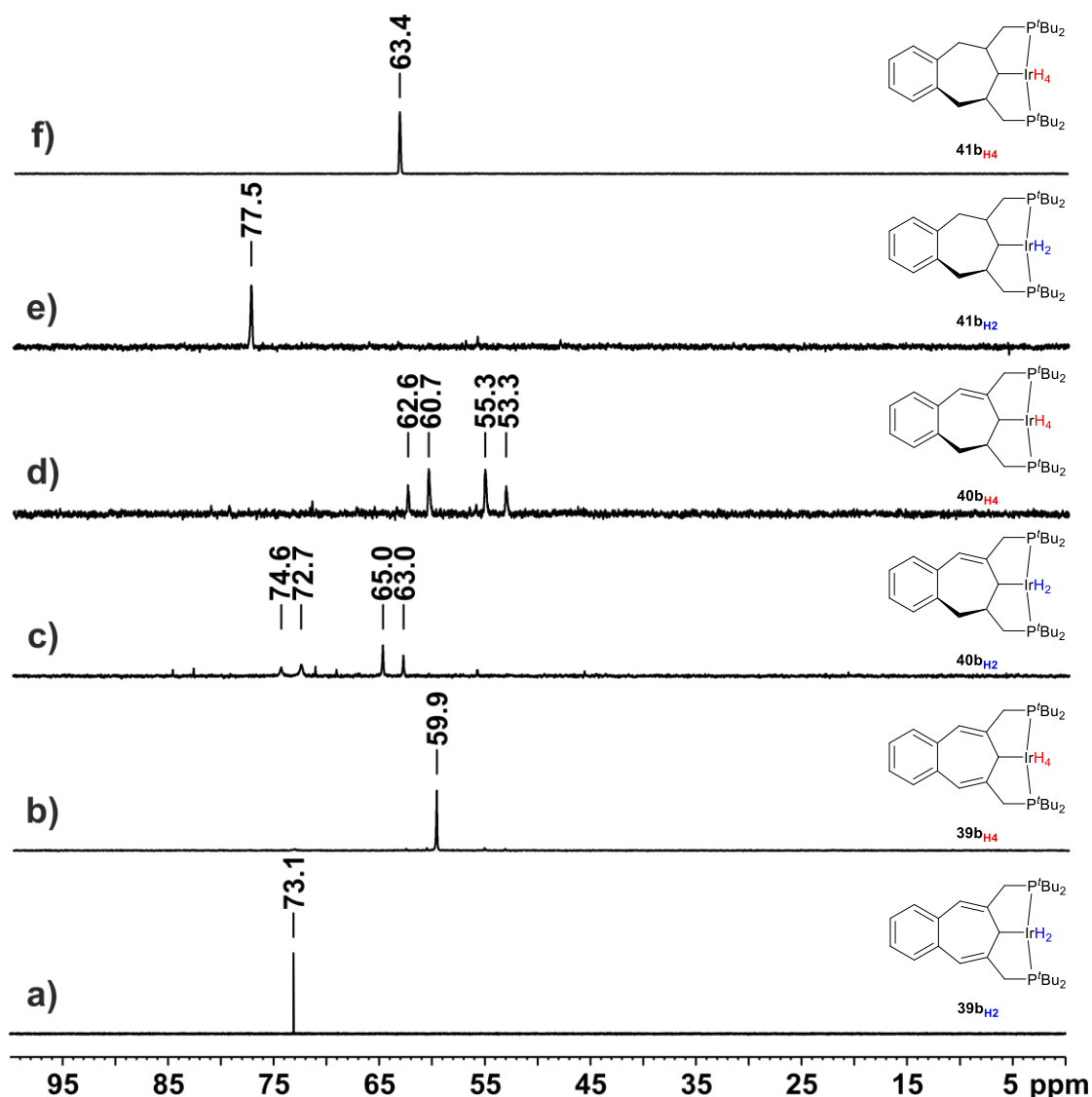


Abbildung 22: Hydrierung des Liganden-Rückgrats anhand der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektren der Iridium-Polyhydride **39b–41b**.

Tieftemperaturmessungen der MH_2 - und MH_4 -Spezies führten zu einem sichtlich unterschiedlichen Verhalten der Iridium-gebundenen Wasserstoffatome. Mit abnehmender Temperatur verbreitert sich das Hydridsignal der Komplexe **39b_{H2}–41b_{H2}** bis zum vollständigen Verschwinden (Koaleszenz) der Hydrid-Resonanz. Durch eine weitere Kühlung der NMR-Proben auf bis zu $-80\text{ }^\circ\text{C}$ bilden sich nach erfolgter Dekoaleszenz zwei stark verbreiterte Hydridsignale aus. Diese Separation der Hydridresonanz spricht für ein Ausfrieren des dynamischen Austauschs der zwei Wasserstoffatome, wodurch zwei chemisch inäquivalente Metallhydride erhalten werden.^[164, 328-329] Für das ungesättigte Dihydrid **39b_{H2}** wird dieser Zustand bereits bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ ($\delta(\text{IrH}) = -24.06/ -24.87\text{ ppm}$) erreicht, während die Hydride des asymmetrischen und symmetrisch gesättigten Analogons **40b_{H2}**, **41b_{H2}** erst bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ ($\delta(\text{IrH}) = -23.09/ -25.49\text{ ppm}$ und $-23.98/ -24.54\text{ ppm}$) unterschieden werden können (Abbildung 23b).

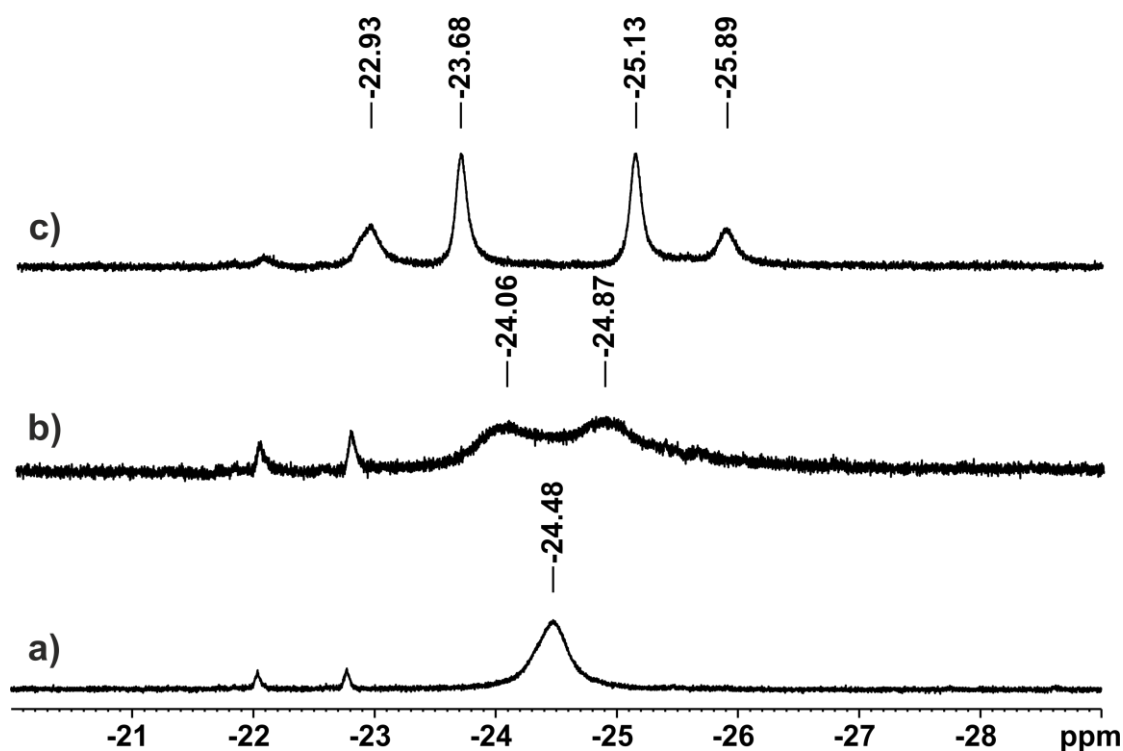


Abbildung 23: ^1H VT NMR-Spektren des Hydridbereichs von 39b_{H_2} bei
a) $-40\text{ }^\circ\text{C}$, b) $-60\text{ }^\circ\text{C}$ und c) $-80\text{ }^\circ\text{C}$.

Kühlt man eine Lösung von 39b_{H_2} auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$, wird erneut eine Aufspaltung der breiten Hydridsignale zu zwei Dubletts mit einer sehr großen $^2J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante von 378 Hz und Dacheffekt erhalten (Abbildung 23c), welche auf eine Kopplung der inäquivalenten Iridiumhydride untereinander zurückzuführen ist.^[330-332] NMR-spektroskopische Tieftemperaturmessungen der Tetrahydride 39b_{H_4} – 41b_{H_4} führen lediglich zu einer Verbreiterung der bei Raumtemperatur als Triplet aufgelösten Hydridresonanz. Ein Ausfrieren des chemischen Austauschs der Hydrid-Liganden untereinander ist auch durch Kühlen auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$, ausgenommen von 41b_{H_4} , nicht möglich. Der Polyhydrid-Komplex 41b_{H_4} deutet bereits bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ eine Aufspaltung zu zwei breiten, sich überlagernden Singulets an, deren Separation bis $-80\text{ }^\circ\text{C}$ weiter zunimmt. Letztlich können für die Hydridresonanzen vier teilweise separierte jedoch stark verbreiterte Signale erhalten werden, deren genauere Charakterisierung aufgrund stattfindender Koaleszenzprozesse jedoch nicht möglich war. Die Bestimmung der T_1 -Relaxationszeiten der Polyhydride wurde ohne Rücksicht auf die Lage des T_1 -Minimums bei einzelnen Temperaturen durchgeführt. Durch die Höhe der T_1 -Zeit soll das Koordinationsverhalten der Wasserstoffatome am Metallzentrum ausschließlich qualitativ bewertet werden (Tabelle 7). Der Rhodium-Komplex 39a_{H_2} weist mit einer niedrigen T_1 -Relaxationszeit von 31 ms, gemessen bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ und 500 MHz, auf die Koordination eines intakten $\eta^2\text{-H}_2$ -Moleküls hin. Diese Erkenntnis stimmt mit vergleichbaren Rh(I)-Wasserstoff-Komplexen in der Literatur überein.^[158, 322, 324] Die Messungen der T_1 -Zeiten der Iridium-Polyhydride 39b – 41b bei Raumtemperatur und einer Feldstärke von 500 MHz ergeben in allen Fällen deutlich längere Relaxationszeiten von 247–415 ms.

Dieser Umstand deutet auf keinen reinen η^2 -H₂-Charakter der Iridium-gebundenen Wasserstoffatome, schließt einen rein hydridischen Charakter aber ebenfalls aus. Für die MH₄-Spezies scheint ein gemischter Iridium(III)-Dihydrid/ η^2 -H₂-Charakter am plausibelsten.^[21, 165] Der beobachtete dynamische Austausch innerhalb der Wasserstoff-Liganden und des Pincer-Rückgrats unterstreicht diesen postulierten „gemischten“ Charakter der Wasserstoffatome. Durch Kühlen der Iridium-Komplexe wird, wie bereits beschrieben, der Austausch zwischen den Wasserstoffatomen zunehmend verlangsamt. Dies hat zur Folge, dass die T₁-Zeit mit abnehmender Temperatur zunimmt, was für die Zunahme des hydridischen Charakters der Wasserstoff-Liganden spricht (Tabelle 7).^[164-165] So steigt beispielsweise die T₁-Zeit des Iridium-Komplexes **39b**_{H₄} von 329 ms (RT) auf 556 ms (–80 °C), wodurch der Hydrid-Charakter der Wasserstoffatome am Metallzentrum in **39b**_{H₄} zunimmt. Die T₁-Zeit Bestimmung der separierten Hydrid-Resonanzen von **40b**_{H₂} bei –80 °C lieferten zudem Werte im Sekundenbereich von 1.06 s und 1.13 s, was auf einen klassischen Hydrid-Charakter der Wasserstoff-Liganden schließen lässt.^[282-283, 307, 309]

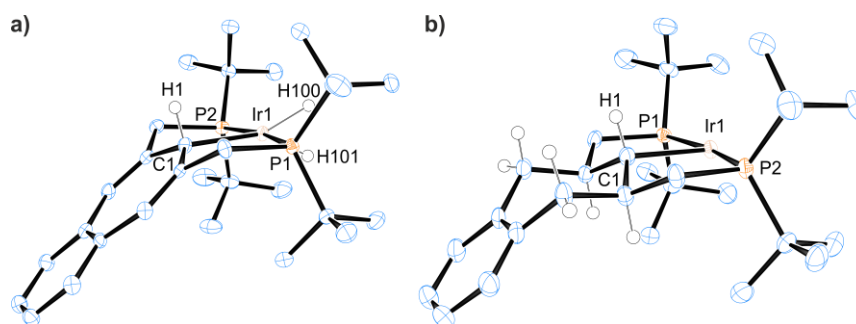
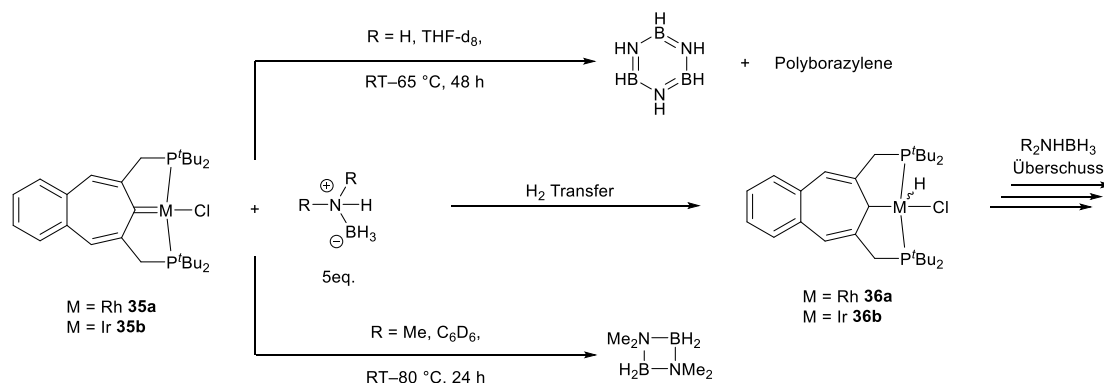


Abbildung 24: ORTEP Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) mit ausgewählten Beschriftungen von **39b**_{H₂} (a) und **41b** (b). Die Wasserstoffatome (außer H1, H100 und H101 sowie die des Liganden-Rückgrats) werden zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **39b**_{H₂}: Ir1-H100 1.508(18), Ir1-H101 1.46(4), C1–Ir1 2.152(2), P1–Ir1 2.2913(7), P2–Ir1 2.2904(7), P2–Ir1–P1 168.64(2), H100–Ir1–P1 97.6(12), H100–Ir1–P2 93.5(12), H101–Ir1–P1 95.2(13), H101–Ir1–P2 93.3(13), H100–Ir1–H101 52.4(17), C1–Ir1–P1 84.27(7), C1–Ir1–P2 84.55(7), H1–C1–Ir1 99.9, H100–Ir1–C1 158.8(15), H101–Ir1–C1 148.7(15). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **41b**: C1–Ir1 2.189(4), P1–Ir1 2.2958(10), P2–Ir1 2.2952(10), P1–Ir1–P2 168.41(4), C1–Ir1–P1 83.94(10), C1–Ir1–P2 84.49(10), H1–C1–Ir1 106.1.

Röntgendiffraktometrische Untersuchungen konnten lediglich von den Verbindungen durchgeführt werden, welche unter Vakuumtrocknung stabil sind. Zusätzlich ist es durch klassische Röntgendiffraktometrie von Polyhydriden oftmals nicht eindeutig möglich die am Metall gebundenen Wasserstoffatome zu lokalisieren, da deren Elektronendichte, im Vergleich zum Metallzentrum, verschwindend gering ausfällt. Daher deutet ein vakantes Metallzentrum auf die Anwesenheit mehrerer Hydrid- oder Wasserstoff-Liganden. In Abhängigkeit der Güte der erhaltenen Kristalle ist eine Bestimmung der genannten Wasserstoffatome jedoch unter Umständen möglich.

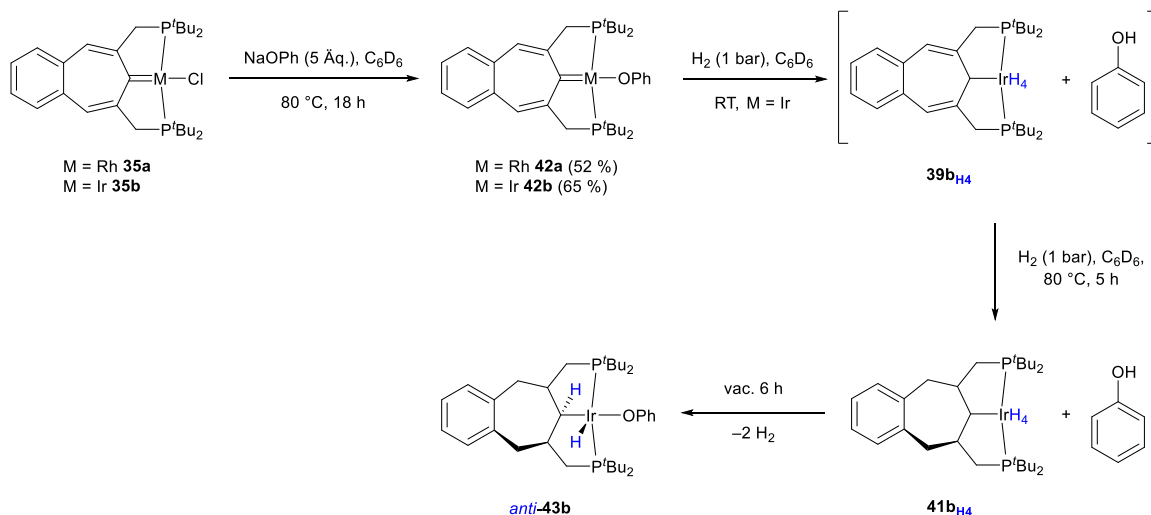
Die Kristallstruktur des Polyhydrids **39b_{H2}** deutet eine verzerrte quadratisch-pyramidale Koordination um das Iridiumzentrum an. Des Weiteren ist die klassische Abwinklung des BCHT-Rückgrats aus der planaren Iridium-Koordinationsphäre ersichtlich (Abbildung 24a). Im Laufe der Rückgrat-Hydrierung wird eine thermodynamisch stabile twisted-chair Konformation eingenommen. Diese hoch stereoselektive Hydrierung des Pincer-Liganden ist in der Kristallstruktur des symmetrisch gesättigten Polyhydrids **41b** deutlich zu erkennen (Abbildung 24b). Unglücklicherweise konnten hier die Hydrid-Liganden nicht einwandfrei lokalisiert werden, weshalb neben der Koordination des Pincer-Liganden keine weiteren Liganden dargestellt sind. Die reale Struktur von **41b** lässt sich somit keineswegs als T-förmig um das Iridiumzentrum bezeichnen, sondern wird vermutlich analog zu **39b_{H2}**, mit zwei Hydrid-Liganden eine Art verzerrt quadratisch-pyramidale Koordination ausbilden. Alle Bindungslängen und -winkel sind vergleichbar mit der Literatur.^[171, 327]



Schema 31: Transferhydrierung von Aminboranen auf die Carbene **35**.

Als Wasserstoffquelle für die Hydrierung der Carben-Einheit in **35** können neben elementarem Wasserstoff auch Aminborane verwendet werden (Schema 31). Hierbei tritt bereits bei Raumtemperatur eine Reaktion ein, die für den Rhodium-Komplex **35a** nur langsam und unvollständig zum gewünschten Produkt **36a** führt. Für den Iridium-Komplex **35b** wird ein vollständiger Umsatz, auch erkennbar an einer Farbänderung von dunkelgrün (**35b**) zu orange-rot (**36b**), erhalten. Die Dehydrierung kann auf einen katalytischen Maßstab übertragen werden, sodass 20 mol% des Carbens **35** bei erhöhten Temperaturen zur vollständigen Dehydrierung der Aminborane verwendet werden können (Schema 31). Hierbei findet jedoch eine weiterführende Reaktion zwischen dem eigentlichen Produkt **36** und dem Aminboran-Überschuss statt. Dies bedeutet, dass auch die Metallhydride **36** als aktive Katalysatoren zur Dehydrierung angesehen werden können. Jegliche NMR-spektroskopischen Daten deuten darauf hin, dass die Reaktion über direkte MLK ausschließlich in der ersten Koordinationsphäre um das Metallzentrum stattfindet. Es wird nämlich keine weiterführende Hydrierung des Liganden-Rückgrats zu **37** oder **38** beobachtet. Als Dehydrierungsprodukt der Aminborane (NH_3BH_3 und Me_2NHBH_3) werden primär Borazin bzw. Polyborazylen, sowie das entsprechende Aminboran-Dimer ($[\text{Me}_2\text{NBH}_2]_2$) erhalten (Schema 31).^[333-337]

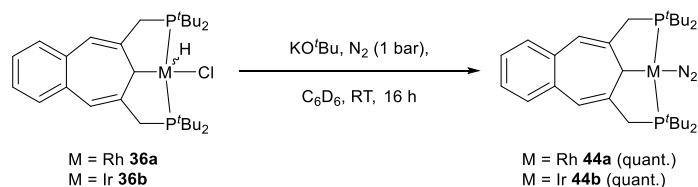
Eine alternative Syntheseroute zum Polyhydrid **41b_{H4}** verläuft über das Phenolat-substituierte Iridium-Carben **42b** (Schema 32). In Anlehnung an Arbeiten von *Piers et al.* aus dem Jahr 2012, dessen Polyhydrid-Synthese auf den entsprechenden Phenolat-Komplexen basiert, wurden die Komplexe **42** dargestellt.^[21]



Schema 32: Alternative Syntheseroute zum Polyhydrid **41b_{H4}**.

Hierzu wurden die Carbene **35** mit einem Überschuss an Natriumphenolat bei 80 °C umgesetzt, wobei die gewünschten Produkte **42** in mäßig bis guten Ausbeuten von 52–65 % erhalten werden konnten. Nach der ersten Addition eines Wasserstoffmoleküls an die Metall-Carben-Einheit sollte der basische Phenolat-Ligand anschließend *in situ* als Phenol abgespalten werden, wodurch nach Koordination weiterer H₂-Moleküle das gewünschte Polyhydrid **39** gebildet werden sollte. Tatsächlich wird für das modifizierte Rhodiumcarben **42a** unter Wasserstoff keine Reaktion beobachtet. Erst bei erhöhten Temperaturen wird lediglich die Zersetzung des Komplexes detektiert. Das Phenolat-modifizierte Iridium-Carben **42b** hingegen reagiert bereits bei Raumtemperatur mit Wasserstoff, jedoch endet die Reaktion nicht wie erwartet beim gewünschten Polyhydrid **39b_{H4}**. Stattdessen findet bereits eine, vermutlich durch das *in situ* gebildete Phenol beschleunigte Hydrierung des Liganden-Rückgrats in **39b_{H4}** statt. Der Fortschritt der Pincer-Ligand-Hydrierung kann entweder langsam bei Raumtemperatur per NMR-Spektroskopie verfolgt werden oder durch Erhitzen auf 80 °C für 5 h quantitativ zum vollständig hydrierten symmetrischen Polyhydrid **41b_{H4}** beschleunigt werden (Schema 32). In Bezug zur Literatur konnte somit analog über die Phenolat-Route aus **42b** das Polyhydrid **41b_{H4}** dargestellt werden.^[21] Mögliche, bereits bekannte Intermediate können jedoch auf diesem Weg nicht isoliert werden (vgl. Schema 29). Ein weiterer Nachteil dieses Synthesewegs bezieht sich auf die Aufarbeitung und Isolierbarkeit des gebildeten Polyhydrids **41b_{H4}**. Durch Trocknung am Vakuum wird nicht wie bereits für **41b_{H4}** bekannt ein langsamer H₂-Verlust zum Dihydrid **41b_{H2}** beobachtet, sondern es findet eine reversible Reaktion mit dem während der Umsetzung entstandenen Phenol statt.

Nach einem zweifachen H₂-Verlust und einer formalen oxidativen Addition des Phenols wird das Iridiumhydrid **43b** erhalten, welches NMR-spektroskopisch sehr stark dem Chlorid-basierten Iridiumhydrid **36b** ähnelt (Schema 32). Diese Reaktion verläuft reversibel und liefert durch Induzieren einer Wasserstoffatmosphäre erneut das Polyhydrid **41b**_{H4}.



Schema 33: Synthese von Rhodium- und Iridium-Stickstoff-Komplexen **44**.

Die Darstellung der vakuumlabilen Stickstoff-Komplexe **44** gelingt aus den entsprechenden Metallhydriden **36** unter HCl-Eliminierung mittels einer starken Base mit quantitativem Umsatz (Schema 33). Die N₂-Komplexe **44** sind lediglich unter einer Stickstoffatmosphäre handhabbar, da sonst eine Zersetzung eintritt.^[138, 160, 162, 338]

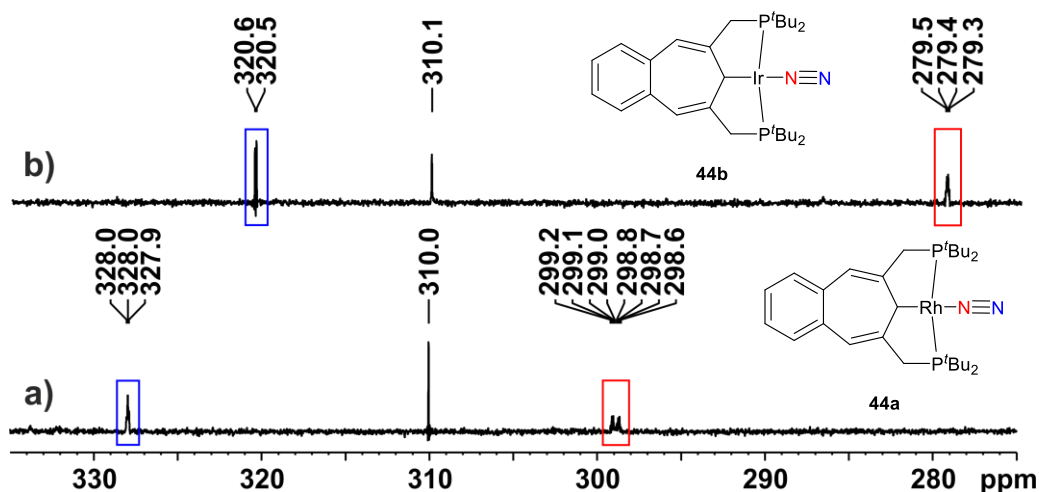


Abbildung 25: ¹⁵N NMR-Spektren der N₂-Komplexe von a) Rhodium **44a** und b) Iridium **44b**.

NMR-spektroskopisch lässt das Ausbleiben einer Hydridresonanz auf die erfolgreiche HCl-Eliminierung schließen. Durch Markierungsexperimente mit ¹⁵N-markiertem Stickstoff lässt sich über ¹⁵N NMR-Spektroskopie die rigide Koordination eines Stickstoff-Liganden an das Metallzentrum in **44** bestätigen. Die auftretenden Resonanzen lassen sich aufgrund der beobachteten Kopplungsmuster einerseits dem direkt am Metall gebundenen Stickstoffatom (**44a**: 298.9 ppm ddt, ¹J_{RhN} = 18.7 Hz, ¹J_{NN} = 3.6 Hz, ²J_{PN} = 4.1 Hz, **44b**: 279.4 ppm, dt, ¹J_{NN} = 4.4 Hz, ²J_{PN} = 3.4 Hz, rot), andererseits dem weiter entfernten Stickstoffatom (**44a**: 328.0 ppm dt, ²J_{RhN} = 3.6 Hz, ¹J_{NN} = 3.6 Hz, **44b**: 320.5 ppm, d, ¹J_{NN} = 4.4 Hz, blau) zuordnen (Abbildung 25). Das direkt gebundene Stickstoffatom weist im Vergleich zum weiter entfernten Stickstoffatom eine kleine Phosphor-Kopplung auf. Zusätzlich wird noch ein ¹⁵N NMR-Signal für freien Stickstoff in Lösung erhalten.

Die Struktur des Rhodium-Stickstoff-Komplexes **44a** wurde über Röntgendiffraktometrie bestimmt und ist in Abbildung 26 dargestellt. Das Rhodiumzentrum liegt quadratisch-planar koordiniert vor und weist einen end-on koordinierten Stickstoff-Liganden mit einer N-N-Bindungslänge von 1.1101 Å auf, welche im Bereich einer klassischen Dreifachbindung liegt.^[138-139, 143, 339]

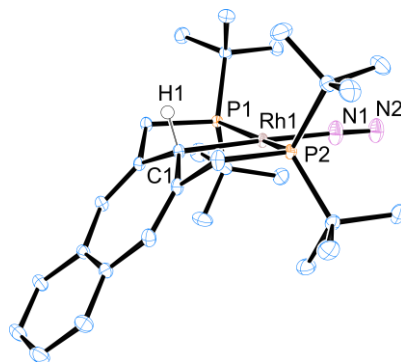
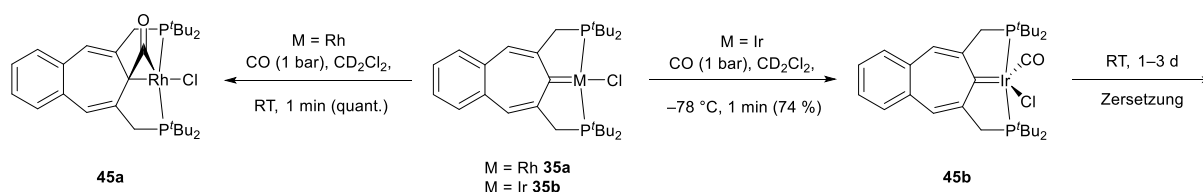


Abbildung 26: ORTEP Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) mit ausgewählten Beschriftungen von **44a**. Die Wasserstoffatome (außer H1) werden zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **44a**: C1–Rh1 2.1526(7), Rh1–N1 1.9441(9), N1–N2 1.1101(12), P1–Rh1 2.2935(2), P2–Rh1 2.2994(2), P2–Rh1–P1 164.058(8), Rh1–N1–N2 177.65(10), N1–Rh1–P1 97.58(3), N1–Rh1–P2 96.54(3), C1–Rh1–P1 82.98(2), C1–Rh1–P2 83.07(2), H1–C1–Rh1 103.5, N1–Rh1–C1 178.55(4).

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wurde die Reaktivität der Carben-Komplexe **35** gegenüber Kohlenstoffmonoxid untersucht. Die Grundlage dieser Untersuchung basiert auf der von *Wendt et al.* gestellten Hypothese, welche besagt, dass die erfolglose Isolierung des CHT-basierten Iridiumcarbena **F'** von *Mayer et al.* auf die verwendeten Carbonyl-Liganden zurückzuführen sei (vgl. Kapitel 2.2.2).^[17, 173, 181]



Schema 34: Reaktivität der Carbene **35** gegenüber Kohlenstoffmonoxid.

Hierzu wurde eine Lösung der Carbene **35** in CD_2Cl_2 mit Kohlenstoffmonoxid (1 bar) begast (Schema 34). In beiden Fällen findet innerhalb einer Minute eine Reaktion statt, welche an einer signifikanten Farbänderung beobachtet werden kann. Die dunkelrote Lösung des Rhodium-Carbena **35a** färbt sich schlagartig hellorange, während die dunkelgrüne Lösung des Iridium-Carbena **35b** instantan in ein dunkles Blau umschlägt. Bezüglich der Reaktion des Rhodium-Komplexes konnte das entsprechende CO-Additionsprodukt **45a** in quantitativer Ausbeute isoliert werden, wohingegen das

tiefblaue Reaktionsprodukt **45b** lediglich bei tiefen Temperaturen von $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ für unbestimmte Zeit stabil ist. Eine Lagerung bei Raumtemperatur über mehrere Tage führt zur vollständigen Zersetzung von **45b**, was an einer erneuten Farbänderung von blau zu blassgelb ersichtlich wird (Schema 34).

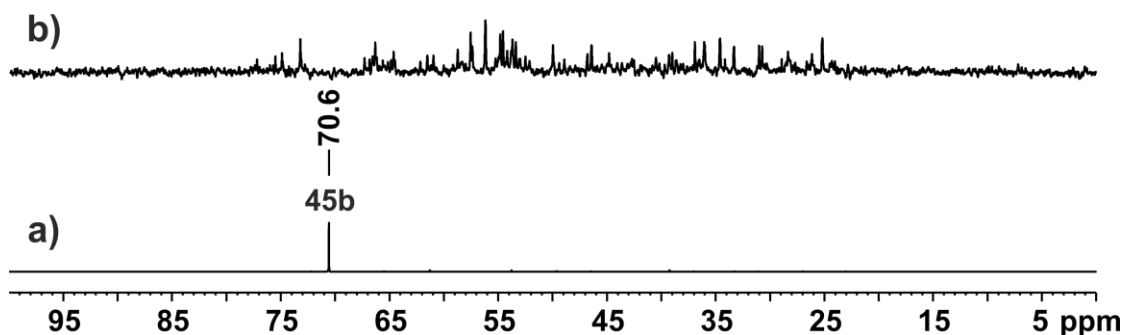


Abbildung 27: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektren von a) **45b** bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ und b) nach 3 d bei RT.

NMR-spektroskopische Untersuchungen haben gezeigt, dass aus **35a** und Kohlenstoffmonoxid quantitativ das [2+1]-Additionsprodukt **45a** entsteht, welches weiterhin ein ungesättigtes symmetrisches Rückgrat aufweist, jedoch keine intakte *ipso*-C-Rh-Carbeneinheit mehr besitzt. Die Carbonyl-Kohlenstoff-Resonanz des Keten-Komplexes **45a** wird im ^{13}C NMR-Spektrum bei 224.5 ppm mit einer Dublett vom Triplet Signatur ($^1J_{\text{RhC}} = 25.7\text{ Hz}$, $^2J_{\text{PC}} = 5.0\text{ Hz}$) detektiert. Das nun sp^3 -hybridisierte *ipso*-Kohlenstoffatom wird bei 27.8 ppm, ebenfalls mit einer Dublett vom Triplet Aufspaltung beobachtet.^[176, 340] Nach direkter Zugabe von CO zum Carben **35b** wird das postulierte Produkt **45b** über ^{31}P NMR-Spektroskopie bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ in 74 % Ausbeute detektiert (Abbildung 27a). Weitere Untersuchungen bestätigen die Koordination eines Carbonyl-Liganden ($\delta(^{13}\text{CO}) = 223.1\text{ ppm}$) an das Metallzentrum sowie die weiterhin intakte *ipso*-C-Ir-Carbeneinheit, welche leicht verschoben zum Startmaterial **35b** im ^{13}C NMR-Spektrum beobachtet wird ($\delta(\textit{ipso}\text{-C})$ **35b**: 188.6 ppm, **45b**: 183.2 ppm).^[173, 340] Es findet somit nur bei Rhodium eine [2+1]-Addition mit Kohlenstoffmonoxid statt, während bei Iridium lediglich eine Koordination ans Metallzentrum erfolgt. Bei der Zersetzung des Iridium-Komplexes **45b** werden eine Vielzahl an verschiedenen, großteils asymmetrischen Produkten erhalten (Abbildung 27b). Im entsprechenden ^1H NMR-Spektrum werden mehrere Hydridresonanzen ($\delta < 0\text{ ppm}$) beobachtet, welche aufgrund ihres Kopplungsmusters ebenfalls auf asymmetrische Spezies schließen lassen. Vermutlich finden im Laufe der Zersetzung von **45b** unter Isomerisierung des Rückgrats β -Hydrid-Eliminierungen und Hydridshifts zum Metallzentrum statt. Diese Erkenntnis bestätigt *Wendts* Hypothese und spiegelt dessen Ergebnisse zur CO-Reaktivitätsuntersuchung anhand des Cyclohexyl-basierten Iridiumcarbena **E'** wider.^[173] Scheinbar bezieht sich diese Reaktivität jedoch nur auf Iridium-Carbene mit einem, hinsichtlich β -Hydrid-Eliminierungen und Isomerisierungen reaktiven Pincer-Rückgrat wie in **35b**, **45b** und **E'**.

Berichten zufolge können bei Verwendung eines unreaktiveren Pincer-Rückgrats, wie das von *Piers et al.*, sehr wohl CO-kordinierte Iridium-Carben-Komplexe gebildet und isoliert werden. Hierbei liegt das *ipso*-C-Ir-Carben-Fragment jedoch flankiert von zwei aromatischen Phenylringen vor, welche unerwünschte Nebenreaktionen unterbinden.^[340]

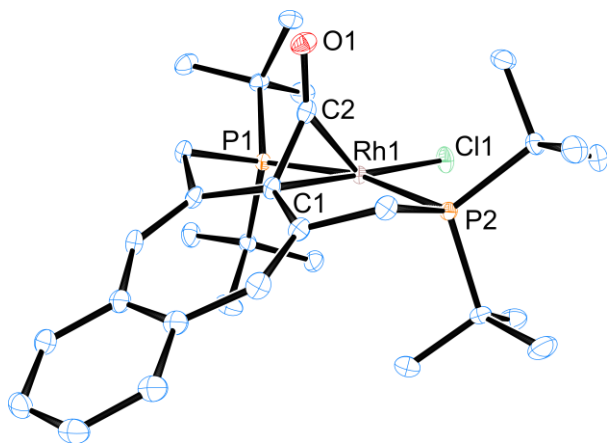
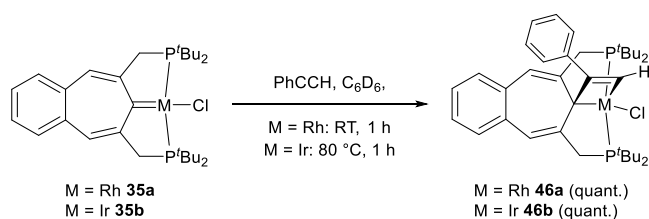


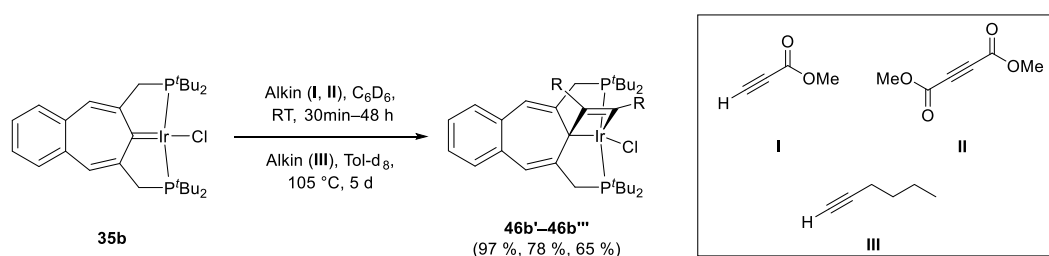
Abbildung 28: ORTEP Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) mit ausgewählten Beschriftungen von **45a**. Die Wasserstoffatome werden zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **45a**: C1–Rh1 2.1771(14), Rh1–C2 1.9115(15), C2–O1 1.1950(19), C1–C2 1.467(2), P1–Rh1 2.3190(4), P2–Rh1 2.3336(4), Rh1–Cl1 2.3935(4), P2–Rh1–P1 166.820(13), C1–Rh1–C2 41.41(6), C1–Rh1–P1 84.70(4), C1–Rh1–P2 85.05(4), C2–Rh1–P1 88.35(4), C2–Rh1–P2 89.43(5), Cl1–Rh1–C1 178.74(4), Cl1–Rh1–C2 137.75(5), C2–C1–Rh1 59.55(7), Rh1–C2–O1 137.69(12), C1–C2–O1 79.04(9).

Die röntgendiffraktometrische Untersuchung an geeigneten Einkristallen von **45a** bestätigte den auf NMR-Spektroskopie basierenden Strukturvorschlag des Keten-Komplexes (Abbildung 28). Die Carbonylgruppe steht horizontal orientiert zur quadratisch-planaren Koordinationsebene des Metallzentrums, nahezu mittig über der *ipso*-C-Rh-Bindung. Alle Bindungslängen und -winkel rund um das Metallacyclopropan-Fragment stimmen, da ein solches Strukturmotiv bereits bekannt ist, mit der Literatur überein.^[340] Die IR-Schwingungsbande der Carbonylgruppe des Keten-Komplexes **45a** wird bei 1761 cm⁻¹ beobachtet und liegt damit im typischen Bereich von Carbonyl-Streckschwingungen.^[340]



Schema 35: Reaktivität der Carbene **35** gegenüber Phenylacetylen.

Im Zuge der Reaktivitätsuntersuchung der Carbene **35** konnte weiterführend eine interessante Reaktion mit (terminalen) Alkinen beobachtet werden. Beide Carbene **35** reagieren mit Phenylacetylen über eine [2+2]-Cycloaddition zu den entsprechenden Additionsprodukten **46**. Das Iridium-Carben **35b** benötigt lediglich eine etwas höhere Reaktionstemperatur von 80 °C (Schema 35). Der Reaktionsfortschritt ist mit einem Farbumschlag von dunkelrot (**35a**) bzw. dunkelgrün (**35b**) zu einer klaren roten Lösung verbunden. Isolieren lassen sich die Cycloadditionsprodukte **46** in quantitativer Ausbeute. Zur Erweiterung der Substratspanne wurde das Iridium-Carben **35b** mit drei weiteren Alkinen umgesetzt. Das terminale Methylpropinoat (I) reagiert innerhalb von 30 Minuten bei Raumtemperatur mit **35b**, währenddessen das zweifach substituierte Dimethylacetylendicarboxylat (II) bereits eine Reaktionszeit von 48 h benötigt. 1-Hexin (III) benötigt für die Cycloaddition deutlich verschärfte Reaktionsbedingungen in Form von 105 °C für fünf Tage. Die Ausbeuten der Additionsprodukte nehmen mit zunehmendem sterischen Anspruch der verwendeten Alkine ab (Schema 36).



Schema 36: Reaktivität des Carbens **35b** gegenüber verschiedener Alkine.

NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigen die Bildung von lediglich einem Isomer des Additionsproduktes **46**. Im Fall der terminalen Alkine wäre zudem ein weiteres Isomer möglich, in welchem der Rest des Alkins nicht in Richtung des BCHT-Rückgrats ausgerichtet ist. Die Bildung dieses Isomers wird jedoch zu keinem Zeitpunkt beobachtet. Eine kleine $^3J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante zwischen der zuvor sp-hybridisierten terminalen CH-Einheit des Alkins und den Phosphoratomen des Pincer-Liganden untermauert die bevorzugte Stereochemie des Additionsproduktes **46**. Zudem ist die Bildung des beobachteten Isomers aus sterischen Gründen bevorzugt, da in Richtung des BCHT-Rückgrats mehr Platz für den Alkin-Rest vorhanden ist, als in Richtung der sterisch anspruchsvollen ^tBu-Gruppen.

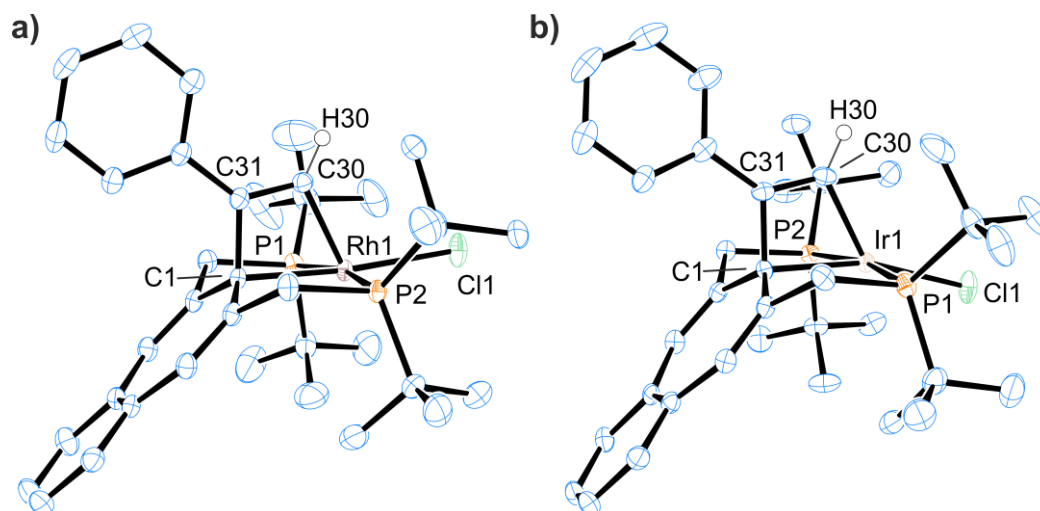


Abbildung 29: ORTEP Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) mit ausgewählten Beschriftungen von **46a** (a) und **46b** (b). Die Wasserstoffatome (außer H30) werden zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **46a**: C1–Rh1 2.2062(19), Rh1–C30 1.956(2), C30–C31 1.323(3), C1–C31 1.540(3), P1–Rh1 2.3300(6), P2–Rh1 2.3432(5), Rh1–Cl1 2.4348(6), P2–Rh1–P1 166.76(2), C1–Rh1–C30 65.44(8), C1–Rh1–P1 83.89(5), C1–Rh1–P2 84.35(5), C30–Rh1–P1 89.60(6), C30–Rh1–P2 91.03(6), Cl1–Rh1–C1 174.34(6), Cl1–Rh1–C30 108.94(7), C30–C31–C1 103.97(18), Rh1–C30–C31 104.04(16), C31–C1–Rh1 86.55(12). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **46b**: C1–Ir1 2.199(3), Ir1–C30 1.992(3), C30–C31 1.326(4), C1–C31 1.542(4), P1–Ir1 2.3292(8), P2–Ir1 2.3332(7), Ir1–Cl1 2.3999(8), P2–Ir1–P1 167.26(3), C1–Ir1–C30 63.57(11), C1–Ir1–P1 84.26(8), C1–Ir1–P2 84.23(8), C30–Ir1–P1 90.73(9), C30–Ir1–P2 89.02(9), Cl1–Ir1–C1 163.92(8), Cl1–Ir1–C30 132.51(9), C30–C31–C1 100.8(2), Ir1–C30–C31 105.9(2), C31–C1–Ir1 89.66(17).

Alle Kristallstrukturen wurden an geeigneten Einkristallen über Röntgendiffraktometrie bestimmt. Das Metallzentrum jedes Komplexes **46** nimmt die Koordination einer mehr oder weniger verzerrten quadratisch-planaren Pyramide ein (Abbildung 29, 30). Durch die [2+2]-Cycloaddition entsteht stets ein Metallacyclobuten-Ring, der leicht in Richtung des BCHT-Rückgrats geneigt ist. Zudem liegt das symmetrische, ungesättigte Pincer-Rückgrat sichtlich abgewinkelt von der Koordinationssphäre des Metalls vor. Die *ipso*-Kohlenstoff-Metall-Bindungslängen liegen mit 2.2062 Å (**46a**) bzw. 2.187–2.206(2) Å (**46b–46b''**) in einem typischen Bereich für sp^3 -hybridisierte Kohlenstoff-Rhodium- und Iridium-Bindungen. Auch die C=C-Doppelbindungen mit einer Länge von 1.323 Å (**46a**) bzw. 1.311–1.330 Å (**46b–46b''**) befinden sich im Bereich typischer Metallacyclobutene. Die Bindungswinkel innerhalb des Metallacyclobuten-Rings verhalten sich ebenfalls vergleichbar zur Literatur.^[341-344] Der beschriebene Reaktionstyp von Pincer-Carben-Komplexen auf Basis von Rhodium und Iridium wurde bisher auf diese Art und Weise in der Literatur noch nicht beschrieben. Ähnliche Metallacyclobuten-Strukturen konnten über andere Synthesewege dargestellt oder beobachtet werden.^[341-346]

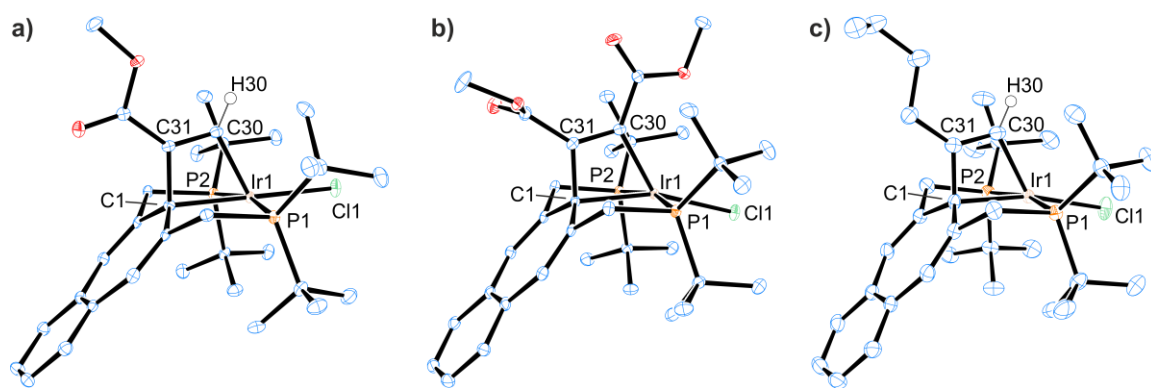
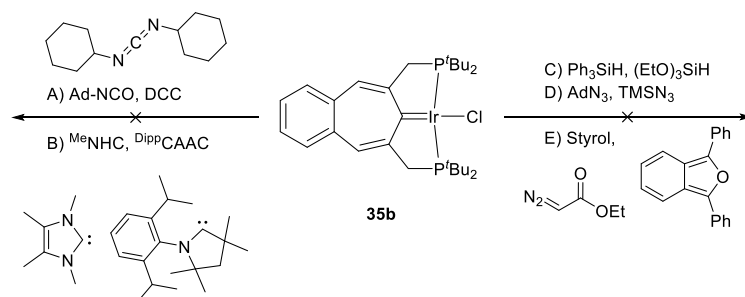
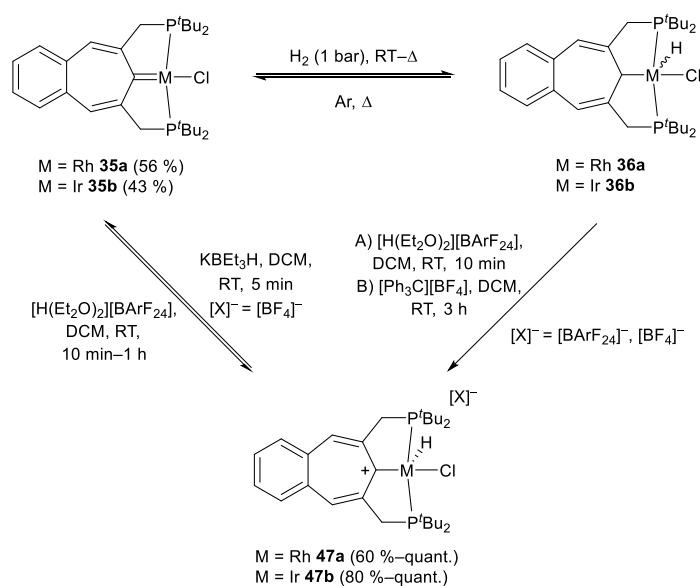


Abbildung 30: ORTEP Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) mit ausgewählten Beschriftungen von **46b'**–**46b'''** (a, b, c). Die Wasserstoffatome (außer H30) werden zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **46b'**: C1–Ir1 2.206(2), Ir1–C30 1.962(2), C30–C31 1.329(3), C1–C31 1.532(3), P1–Ir1 2.3419(6), P2–Ir1 2.3200(6), Ir1–Cl1 2.4190(5), P2–Ir1–P1 165.84(2), C1–Ir1–C30 65.11(8), C1–Ir1–P1 84.75(6), C1–Ir1–P2 84.00(6), C30–Ir1–P1 92.26(7), C30–Ir1–P2 90.78(7), Cl1–Ir1–C1 179.13(6), Cl1–Ir1–C30 114.57(6), C30–C31–C1 103.65(18), Ir1–C30–C31 104.04(16), C31–C1–Ir1 87.20(12). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **46b''**: C1–Ir1 2.2021(18), Ir1–C30 2.0020(18), C30–C31 1.330(3), C1–C31 1.538(2), P1–Ir1 2.3454(5), P2–Ir1 2.3445(5), Ir1–Cl1 2.3960(5), P2–Ir1–P1 165.725(17), C1–Ir1–C30 64.13(7), C1–Ir1–P1 84.52(5), C1–Ir1–P2 83.60(5), C30–Ir1–P1 90.91(5), C30–Ir1–P2 91.00(5), Cl1–Ir1–C1 162.34(5), Cl1–Ir1–C30 133.53(5), C30–C31–C1 102.37(16), Ir1–C30–C31 104.44(13), C31–C1–Ir1 89.05(11). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **46b'''**: C1–Ir1 2.187(3), Ir1–C30 2.010(3), C30–C31 1.311(4), C1–C31 1.543(4), P1–Ir1 2.3280(7), P2–Ir1 2.3323(7), Ir1–Cl1 2.4097(7), P2–Ir1–P1 165.94(2), C1–Ir1–C30 63.36(10), C1–Ir1–P1 84.25(7), C1–Ir1–P2 83.59(7), C30–Ir1–P1 90.04(8), C30–Ir1–P2 90.80(8), Cl1–Ir1–C1 167.77(7), Cl1–Ir1–C30 128.86(8), C30–C31–C1 101.1(2), Ir1–C30–C31 105.48(19), C31–C1–Ir1 90.03(15).



Schema 37: Reaktivitätsuntersuchung des Iridium-Carbens **35b**.

Weiterführende Reaktivitätsuntersuchungen des Iridium-Carbens **35b** gegenüber Heterokumulenen (A), Carbenen (B), Silanen (C), Aziden (D) und Enophilen (E) blieben erfolglos. Es wurden entweder keine Reaktion oder eine Zersetzung in multiple Reaktionsprodukte beobachtet (Schema 37).



Schema 38: Synthese von Tropylium-Kationen **47**.

Im Folgenden wurde das Bestreben der Carben- **35** und Hydrid-Komplexe **36** untersucht, ein aromatisch stabilisiertes Tropylium-Kation **47** auszubilden.^[17-18, 46, 180] Hierzu wurden die Carbene **35** mit der Supersäure $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{BArF}_{24}]$ umgesetzt, wobei eine Protonierung der Kohlenstoff-Metall-Doppelbindung stattfindet und die Tropylium-Kationen **47** mit einer Metallhydrid-Einheit als rot-brauner Feststoff in quantitativer Ausbeute erhalten werden (Schema 38). Die Protonierung der entsprechenden Metallhydride **36** liefert unter Wasserstofffreisetzung dasselbe Produkt **47**. Alternativ gelingt die Darstellung der Tropylium-Kationen **47** ebenfalls durch Hydridabstraktion an **36** mit dem Tritylium-Salz $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BF}_4]$, wobei jedoch etwas schlechtere Ausbeuten (60–80 %) erhalten werden (Schema 38). Bei Verwendung der kleineren Tetrafluorborat-Anionen $[\text{BF}_4^-]$ ist es zudem möglich, durch Umsetzung mit Superhydrid (KBEt_3H) reversibel die Carbene **35** in mäßigen Ausbeuten von 43–56 % zurückzugewinnen. Es findet somit eine Art Deprotonierung von **47** anstatt einer Hydrierung der *ipso*-Kohlenstoff-Position zu **36**, oder einer Halogen-Hydrid-Substitution zu kationischen Polyhydriden statt (Schema 38). Im Zuge der größeren $[\text{BArF}_{24}^-]$ -Gegenionen ist die beobachtete Reversibilität nicht gegeben, da dass hierbei entstehende $[\text{K}][\text{BArF}_{24}]$ zu weiteren undefinierten Reaktionen durch Halogenidabstraktion von Komplex **35** führt.

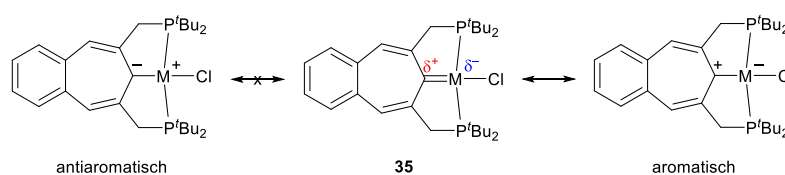
NMR-spektroskopisch werden die Tropylium-Kationen **47** einerseits anhand der Hydridresonanz (**47a**: -22.65 ppm dt, $^1J_{\text{RH}} = 53.0$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 10.0$ Hz; **47b**: -31.73 ppm br. s) identifiziert. Zusätzlich weist das kationische *ipso*-Kohlenstoffatom einen signifikanten Tieffeld-Shift zu 248.6 ppm (**47a**) bzw. 228.8 ppm (**47b**) auf (Tabelle 8).^[18, 46, 176, 179, 250, 347] Hiermit befindet sich die ^{13}C NMR-Resonanz um ca. 40 ppm weiter im Tieffeld als das *ipso*-C-Atom der entsprechenden Carben-Komplexe **35** (vgl. Tabelle 6 und 8). Dies lässt sich auf die kationische Ladung am zentralen Kohlenstoffatom in **47** zurückführen, die im Vergleich zu den Carbenen **35** nicht durch eine Metall-Kohlenstoff-Rückbindung stabilisiert wird.

Durch die Delokalisierung der kationischen Ladung im siebengliedrigen Ring des Pincer-Liganden erfahren die sp^2 -hybridisierten CH-Gruppen im CHT-Ring, im Vergleich zu den Edukten **35** und **36**, eine Tieffeld-Verschiebung zu 8.60 ppm (**47a**) und 8.62 ppm (**47b**). Dies entspricht einer signifikanten Verschiebungsdifferenz von ca. $\Delta\delta = 1$ ppm beim Vergleich der Tropylium-Kationen **47** mit den Carbenen **35** bzw. ca. $\Delta\delta = 3$ ppm im Vergleich zu den entsprechenden Hydriden **36** (vgl. Tabelle 6, 8).

Tabelle 8: Ausgewählte spektroskopische Daten der Komplexe **47**, **48b–50b**.

Komplex	$\delta(^1\text{H})$ Hydrid ^{a)}	$\delta(^{13}\text{C})$ <i>ipso</i> -C ^{a)}	$\delta(^{31}\text{P})$ ^{a)}	ν [cm^{-1}]
47a	-22.65	248.6	59.4	2359 (H)
47b	-31.73	228.8	50.6	2322 (H)
48b	-31.75	- ^{b)}	50.7	- ^{b)}
49b	-1.05 (H ₂), -44.47 (H) (-80 °C) ^{c)}	68.9	75.1	2034 (H)
50b	-3.82 (H ₂), -5.68 (H ₂), -14.19 (H) (-80 °C) ^{c,e)}	- ^{e)}	63.7 ^{d)}	- ^{f)}
^{a)} [ppm]	^{b)} keine vollständige Isolierung		^{c)} Koaleszenz bei RT	
^{d)} -80 °C	^{e)} unter H ₂ (3 bar) 50:50 Gemisch 49b:50b		^{f)} nur unter H ₂ -Atmosphäre stabil	

Die beobachtete Reaktivität unterstreicht die umgekehrte Polarität der Metall-Carben-Einheit im Vergleich zu den bisher bekannten Pincer-Carben-Komplexen. Normalerweise wird das Metallzentrum als elektrophile Stelle und das Carben-Kohlenstoffatom als nucleophile Stelle angesehen.^[74, 218-221, 224] Eine solche mesomere Grenzformel des Carbens **35** würde ein antiaromatisches 8π -Elektronensystem zur Folge haben (Schema 39). Hinsichtlich der Reaktivität gegenüber Protonensäuren wäre die Bildung einer *ipso*-CH-Gruppe zu erwarten, zusammen mit einer kationischen Ladung am Metallzentrum des Pincer-Komplexes.



Schema 39: „Inversed-Polarity“-Charakter der Carbene **35**.

Durch das BCHT-Rückgrat und dessen Möglichkeit, ein aromatisch stabilisiertes Tropylium-Kation zu bilden, lässt sich dem *ipso*-Kohlenstoffatom formal eine δ^+ -Teilladung zuordnen, währenddessen das Metallzentrum negativ polarisiert vorliegt (Schema 39 rechts).^[291-294, 348] Dieses „inversed-polarity“-Strukturmotiv der Carbene **35** konnte durch die Bildung der entsprechenden kationischen Metallhydride **47** durch Protonierung bestätigt werden, da das eingeführte Proton als Elektrophil vom nucleophilen Metallzentrum abgefangen wird.

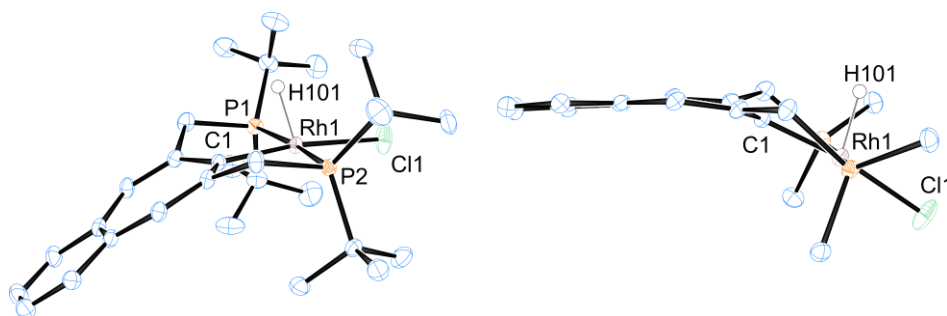
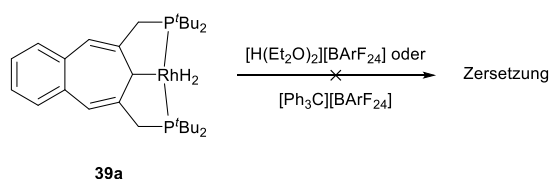


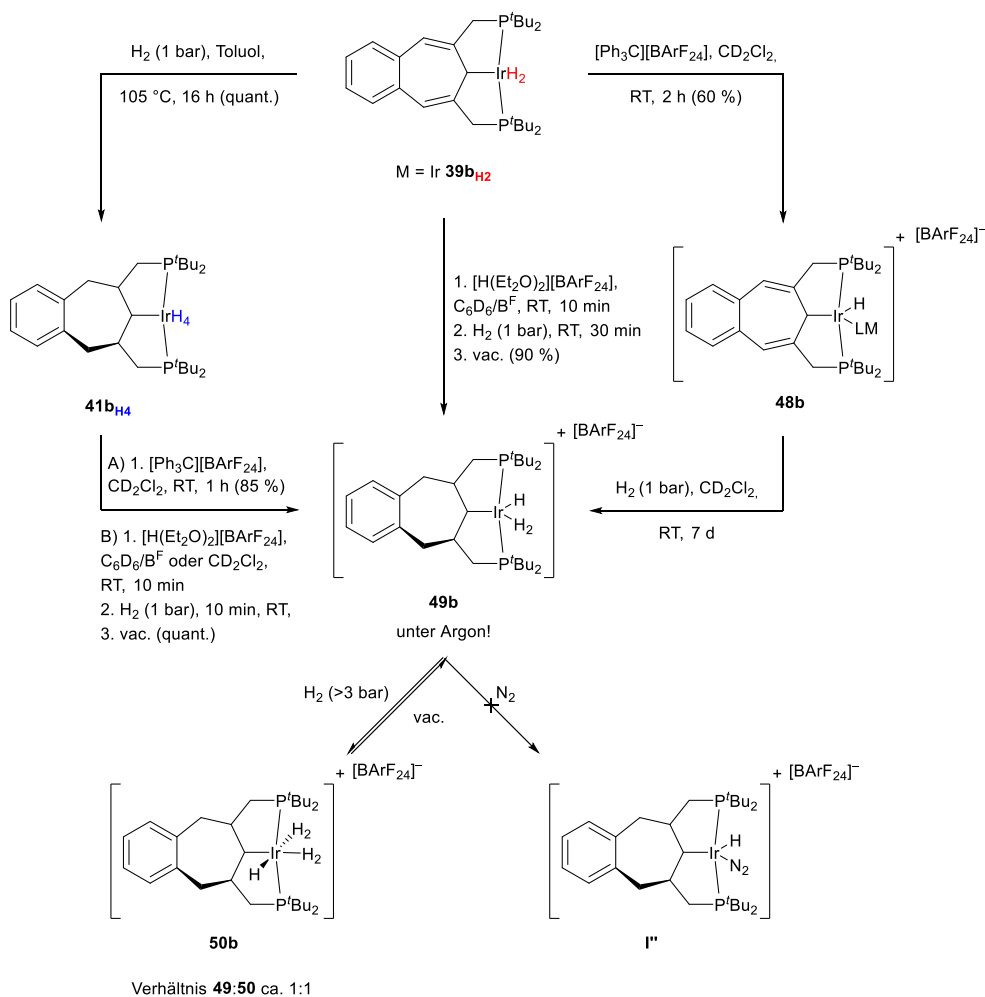
Abbildung 31: ORTEP Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) mit ausgewählten Beschriftungen von **47a** in zwei Betrachtungsweisen. Die Wasserstoffatome (außer H101) und das Gegenion ($[\text{BArF}_{24}]^-$) werden zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] für **47a**: C1–Rh1 1.987(2), Rh1–Cl1 2.3681(6), P1–Rh1 2.3279(6), P2–Rh1 2.3142(6), P2–Rh1–P1 172.09(2), C1–Rh1–H101 78.6(16), C1–Rh1–P1 86.51(6), C1–Rh1–P2 85.64(6), Cl1–Rh1–C1 171.78(7), Cl1–Rh1–H101 109.6(16).

Die röntgendiffraktometrische Untersuchung wurde an geeigneten Einkristallen von Komplex **47a** durchgeführt. Eine leicht verzerrte quadratisch-pyramidale Koordination um das Rhodiumzentrum ist zu erkennen. Zusätzlich bildet das kationische BChT-Rückgrat eine nahezu flache Ebene aus, welche aus der Aromatizität des Siebenrings resultiert.^[18, 46] Des Weiteren gleichen sich die C-C-Bindungslängen im siebengliedrigen Ring aufgrund der Delokalisation der 6π -Elektronen im Vergleich zum Carben **35a** (Δ C-C = 0.105 \AA (**35a**) und 0.056 \AA (**47a**)) an.^[257, 349] Zudem ist der Hydrid-Ligand leicht in Richtung des PCP-Liganden geneigt, steht aber im Gesamten betrachtet nahezu senkrecht auf der quadratisch-planaren Koordinationsebene des Rhodiums (Abbildung 31). Der *ipso*-C-Rh-Bindungsabstand ist mit 1.987 \AA , im Vergleich zum neutralen Rhodium-Hydrid **36a** mit 2.067 \AA , leicht verkürzt.^[2] Durch die Hydridabstraktion wird das kationische *ipso*-C-Atom umhybridisiert (sp^3 zu sp^2), was mit einer Verkürzung der C-Rh-Bindungslänge einhergeht.^[55, 176, 350]



Schema 40: Versuche zur Protonierung und Hydridabstraktion am Rh-H₂-Komplex **39a**.

Untersuchungen zur Reaktivität der im Rückgrat ungesättigten und gesättigten Polyhydrid-Komplexe **39** und **41b_{H4}** gegenüber Protonensäuren sowie der Hydridabstraktion mittels Tritylium-Salzen werden im Folgenden diskutiert. Die Protonierung des Rhodium-Wasserstoff-Komplexes **39a** mit der Supersäure $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{BArF}_{24}]$ sowie der Versuch der Hydridabstraktion mit dem entsprechenden Trityl-Salz $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BArF}_{24}]$ wurde unter einer persistenten Wasserstoffatmosphäre durchgeführt, jedoch konnte lediglich die Zersetzung des Startmaterials beobachtet werden (Schema 40).



Schema 41: Reaktivität der Iridium-Polyhydride **39b**_{H₂} und **41b**_{H₄} gegenüber Protonensäuren und Hydridabstraktion.

Das Verhalten der Iridium-Polyhydride gegenüber Protonierungen verläuft deutlich vielversprechender. Bei der Umsetzung des im Rückgrat ungesättigten Iridiumhydrids **39b**_{H₂} mit der Supersäure [H(Et₂O)₂][BARF₂₄] wird zunächst kein definiertes Produkt erhalten. Erst nach Induzieren einer Wasserstoffatmosphäre für 30 Minuten wird ein vollständiger Umsatz zu dem kationischen Polyhydrid **49b** erhalten. Hier verbleibt, neben einem η²-H₂-koordinierten Ligand, ein Hydrid am Metallzentrum. Zudem wurde das Pincer-Rückgrat im Laufe der Reaktion vollständig gesättigt, sodass beide Doppelbindungen im siebengliedrigen Ring des BCHT-Rückgrats über MLK hydriert wurden (Schema 41). Interessanterweise wird der kationische Polyhydrid-Komplex **49b** als vakuumstabiler orangefarbener Feststoff in 90 % Ausbeute erhalten. Eine Hydrierung des Liganden-Rückgrats von **39b**_{H₂} zu **41b**_{H₄} im ersten Schritt, mit anschließender Protonierung liefert ebenfalls das gewünschte Produkt **49b** in quantitativer Ausbeute. Die direkte Hydridabstraktion des Hydrids **39b**_{H₂} liefert primär eine neue kationische Spezies **48b**, wobei das Rückgrat ungesättigt bleibt und eine freie Koordinationsstelle am Metallzentrum vorliegt, die vermutlich durch die Koordination eines Lösemittelmoleküls stabilisiert wird.

Eine vollständige Isolierung und Charakterisierung der Verbindung **48b** war trotz allem nicht möglich. Durch die weiterführende Umsetzung von **48b** mit elementarem Wasserstoff in CD_2Cl_2 wird unter Hydrierung der Doppelbindungen im CHT-Gerüst ebenfalls das bereits bekannte kationische Iridiumhydrid **49b** erhalten. Diese Reaktion verläuft jedoch deutlich langsamer und führt selbst nach sieben Tagen bei Raumtemperatur zu keinem vollständigen Umsatz (Schema 41). Vermutlich spielen die protischen Reaktionsbedingungen bei der beschleunigten Bildung von **49b** aus **39b_{H2}** unter H_2 -Atmosphäre und Protonierung mit $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{BARF}_{24}]$ eine signifikante Rolle. In den vorausgegangenen Kapiteln 3.1.1 und 3.1.3–4 wurde der Einfluss von Protonensäuren auf die Hydrierung des BCHT-Rückgrats bereits ausgiebig erläutert. Auf der Basis dieser Erkenntnisse lässt sich vermuten, dass die Protonierung von **39b_{H2}** nicht in der 1. Koordinationssphäre direkt am Metallzentrum stattfindet, sondern stattdessen eine Doppelbindung im Rückgrat des Polyhydrids protoniert wird, was die Hydrierung des Liganden-Rückgrats initiiert. Im Falle der Hydridabstraktion wird eine Reaktion am Metallzentrum beobachtet, wobei eine freie Koordinationsstelle entsteht, das Rückgrat bleibt jedoch unverändert. Die anschließende Hydrierung des PCP-Liganden mit Wasserstoff besitzt vermutlich eine gewisse Aktivierungsenergie, die bei Raumtemperatur nur sehr langsam erreicht wird. Hierbei könnte ein Lösemittelwechsel von DCM zu *o*-Difluorbenzol bereits zur gewünschten Reaktionsbeschleunigung führen, da dann die Reaktionstemperatur signifikant über Raumtemperatur hinaus erhöht werden kann.

Eine Hydridabstraktion vom bereits im Rückgrat gesättigten Polyhydrid **41b_{H4}** liefert hingegen in etwas schlechteren Ausbeuten von 85 % das gewünschte Produkt **49b**. Hierbei ist die Reaktion am Metallzentrum für die Produktbildung bereits ausreichend, da keine Reaktion mit dem Pincer-Liganden nötig ist (Schema 41). Es ist anzumerken, dass das kationische Iridiumhydrid **49b** unter einer H_2 -Atmosphäre (1 bar) bereits ein Gemisch mit einem anderen Polyhydrid-Isomer **50b** ausbildet. Komplex **50b** weist die Koordination eines weiteren $\eta^2\text{-H}_2$ -Liganden an das Metallzentrum auf, wodurch eine oktaedrische Koordination erhalten wird. Eine Erhöhung des Wasserstoffdrucks auf 3 bar liefert ein 1:1 Gemisch aus **49b:50b**, welches lediglich durch NMR-spektroskopische Messungen bei variabler Temperatur *in situ* charakterisiert werden konnte. Eine vollständige Isolierung und Charakterisierung von **50b** war unter dem angegebenen Wasserstoffdruck von 3 bar nicht möglich. Versuche zum Ligandenaustausch der koordinierten $\eta^2\text{-H}_2$ -Liganden in **49b** durch Induzieren einer N_2 -Atmosphäre zu **I'** blieben erfolglos (Schema 41).

NMR-spektroskopische Charakteristika der kationischen Polyhydride sind in Tabelle 8 zusammengefasst. Das BCHT-basierte kationische Iridiumhydrid **48b**, welches nur unvollständig isoliert und charakterisiert werden konnte, weist bei RT eine Hydridresonanz bei -31.75 ppm auf. Dieses Signal ähnelt sehr stark dem strukturell verwandten Tropylium-Kation **47b**, wobei die kationische Ladung benachbart zum Metallzentrum vorliegt (Tabelle 8).

Der Komplex **49b** mit gesättigtem Liganden-Rückgrat weist bei Raumtemperatur keinerlei beobachtbare hydridische Resonanzen ($\delta < 0$ ppm) auf, was auf eine Koaleszenz der Hydrid- und η^2 -H₂-Liganden durch einen schnellen dynamischen Austausch schließen lässt. Das Kühlen einer Lösung von **49b** auf -80 °C führt zur Detektion der erwarteten Resonanzen bei -1.05 ppm (η^2 -H₂) und -44.47 (H), wobei die Dekoaleszenz der Signale bereits früher ab 0 °C stattfindet (Abbildung 32b).^[166] Die T₁-Relaxationszeit wurde bei -80 °C an einem 500 MHz-Spektrometer über die “inversion recovery” Methode bestimmt.^[245, 351-352] Das intakte η^2 -H₂-Molekül liefert eine T₁-Zeit von 20 ms, währenddessen für das verbleibende Metallhydrid eine T₁-Zeit von 290 ms bestimmt werden kann. Diese, sich angleichenden T₁-Zeiten weisen auf einen, selbst bei tiefen Temperaturen weiterhin vorhandenen dynamischen Austausch zwischen den Iridium-gebundenen Wasserstoffatomen.^[351-354]

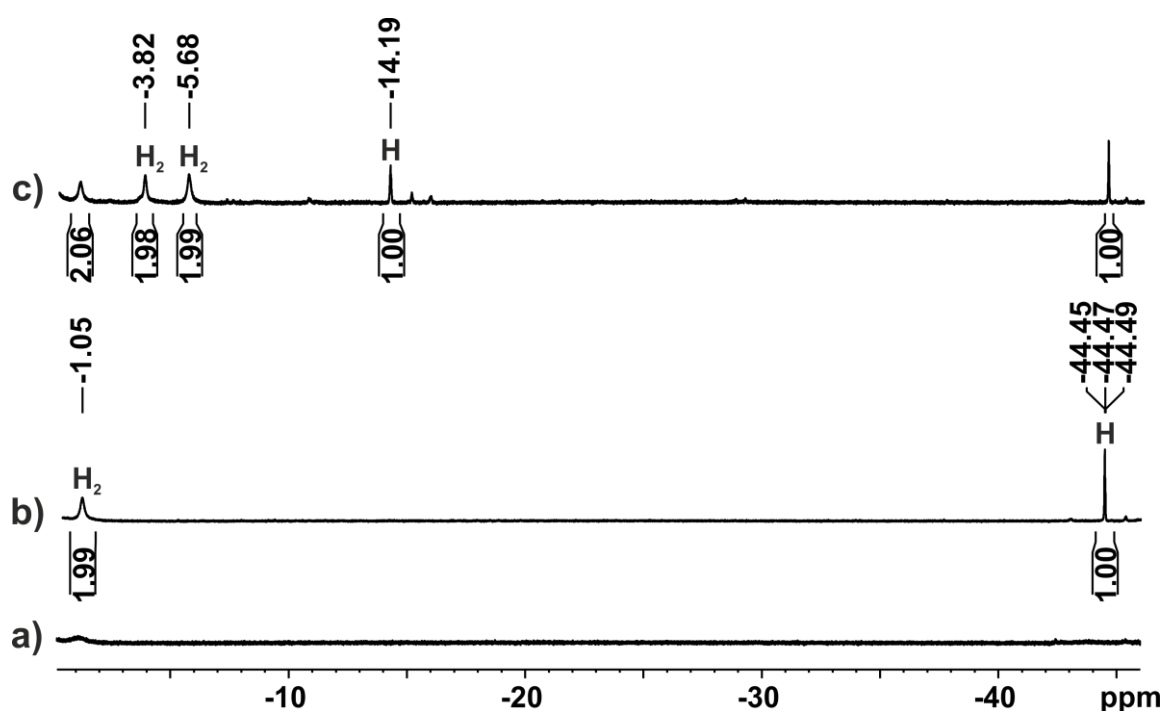
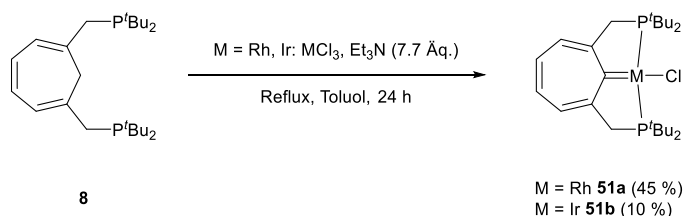


Abbildung 32: ¹H NMR-Spektren von a) **49b** bei RT, b) **49b** bei -80 °C und c) **49b** unter H₂ (3 bar) bei -80 °C (= 1:1 Gemisch **49b**:**50b**).

Das ³¹P{¹H} NMR-Spektrum von **49b** bei -80 °C liefert ein Dublett bei 74.3 ppm mit einer ²J_{PH}-Kopplungskonstante von 9.7 Hz. Die beobachtete Phosphor-Hydrid-Kopplung resultiert aus der hohen Tieffeld-Verschiebung der Hydridresonanz bei tiefen Temperaturen, wodurch diese nicht mehr durch den Entkopplungsbereich abgedeckt wird und somit eine Kopplung zu den räumlich nahen Phosphorkernen aufweist. Durch die Erhöhung des Wasserstoffdrucks auf 3 bar wird die Koordination eines weiteren η^2 -H₂-Moleküls an das kationische Metallzentrum begünstigt. Tieftemperatur-NMR-Untersuchungen belegen die Ausbildung einer oktaedrischen Koordinationssphäre um das Metallzentrum aufgrund des Verschiebungsbereiches der einzelnen Hydridresonanzen.

So lassen sich die breiten Singulets bei -3.82 und -5.68 ppm durch Integration den η^2 -H₂-Liganden mit einem Integral von jeweils zwei Protonen zuordnen, währenddessen der verbleibende Hydrid-Ligand weiter im Tieffeld bei -14.19 ppm mit einem Integral von einem Proton detektiert wird (Abbildung 32c, Tabelle 8).^[355-356] Vergleicht man das Integralverhältnis der Wasserstoffsignale von Komplex **50b** mit den verbleibenden Resonanzen von **49b** wird deutlich, dass bei -80 °C unter 3 bar H₂ Druck ein 1:1 Gemisch der beiden Komponenten vorliegt. Auch das ³¹P NMR-Spektrum weist neben der bekannten Resonanz bei 74.3 ppm (**49b**) ein weiteres verbreitertes Singulett bei 63.7 ppm für Komplex **50b** auf. Die Relaxationszeit-Messung bei 500 MHz und -80 °C liefert analog zu **49b** sich angleichende T₁-Zeiten von 27 ms (H₂), 30 ms (H₂) und 286 ms (H) für die verschiedenen H₂- und Hydrid-Liganden in **50b**, da diese ebenfalls in einem schnellen dynamischen Austausch miteinander stehen.^[352, 355-357] Eine weitere Erhöhung des verwendeten Wasserstoffdrucks würde vermutlich zur Verschiebung der Gleichgewichtsreaktion in Richtung des Polyhydrids **50b** führen.



Schema 42: Darstellung CHT-PCP-basierter Rhodium- und Iridium-Carbene **51**.

Um einen Vergleich mit den entsprechenden CHT-PCP-basierten Systemen ziehen zu können, wurden die zu **35** analogen Carbene **51** dargestellt (Schema 42). Die Verwendung der bekannten Synthesestrategie zu **35** aus dem Ligand **1** und [Rh(COD)Cl]₂ sowie [Ir(COE)₂Cl]₂ lässt sich nicht auf die CHT-Carbene **51** aus Ligand **8** übertragen. Es werden viele verschiedene Reaktionsprodukte erhalten und die Isolierung eines definierten Produktes war nicht möglich. Werden stattdessen die reinen Metallchloride der Gruppe 9 Metalle (RhCl₃, IrCl₃) verwendet, so lassen sich nach 24 h unter Rückfluss die gewünschten Carbene **51** in schlechten bis mäßigen Ausbeute (**51a**: 45 %; **51b**: 10 %) isolieren (Schema 42). Die schlechten Ausbeuten könnten mit der bedingten Löslichkeit der Metall-Präkursor zusammenhängen und daher durch eine Erhöhung deren Stöchiometrie in Zukunft verbessert werden.

Tabelle 9: Ausgewählte spektroskopische Daten der Komplexe **35** und **51**.

Komplex	$\delta(^1\text{H})^{\text{a}}$	$\delta(^{13}\text{C})$ <i>ipso</i> -C ^a	$\delta(^{31}\text{P})^{\text{a}}$
35a	7.68 (CH)	199.5	56.0
35b	7.76 (CH)	188.6	43.0
51a	6.88–6.86 (CH)	206.3	55.6
51b	7.04–7.01 (CH)	191.0	43.5
^a [ppm]			

NMR-spektroskopische Untersuchungen von **51** weisen dieselben Charakteristika auf, wie sie in den Carben-Komplexen **35** bereits beobachtet wurden (Tabelle 9). Die chemischen Verschiebungen der *ipso*-Kohlenstoffatome in **51** sind mit 206.3 ppm (dt, $^1J_{\text{RhC}} = 54.1$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 4.8$ Hz) und 191.0 ppm (t, $^2J_{\text{PC}} = 3.6$ Hz) vergleichbar mit den Carben-Resonanzen der BCHT-Systeme **35** (vgl. Tabelle 6).

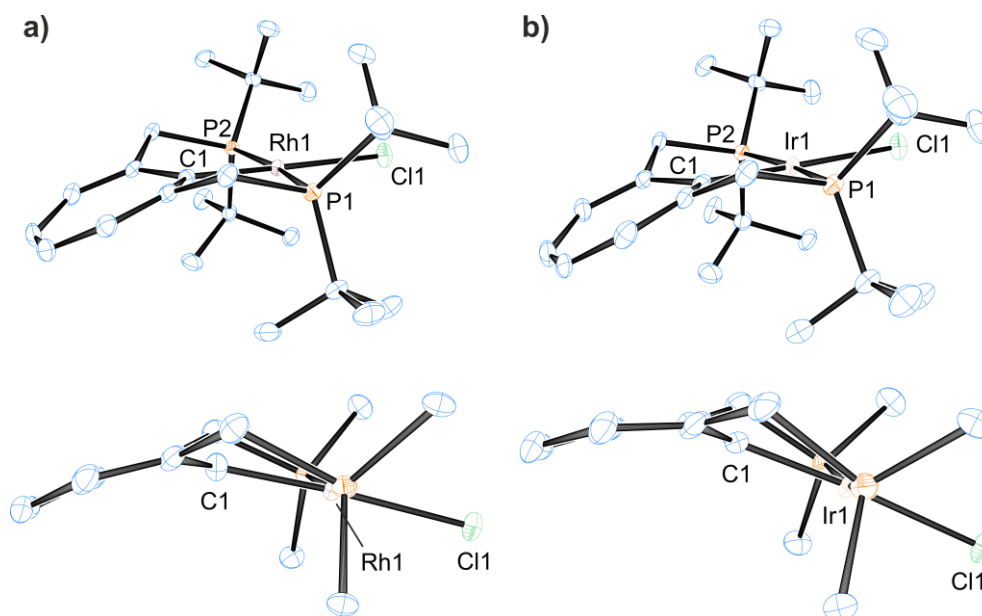
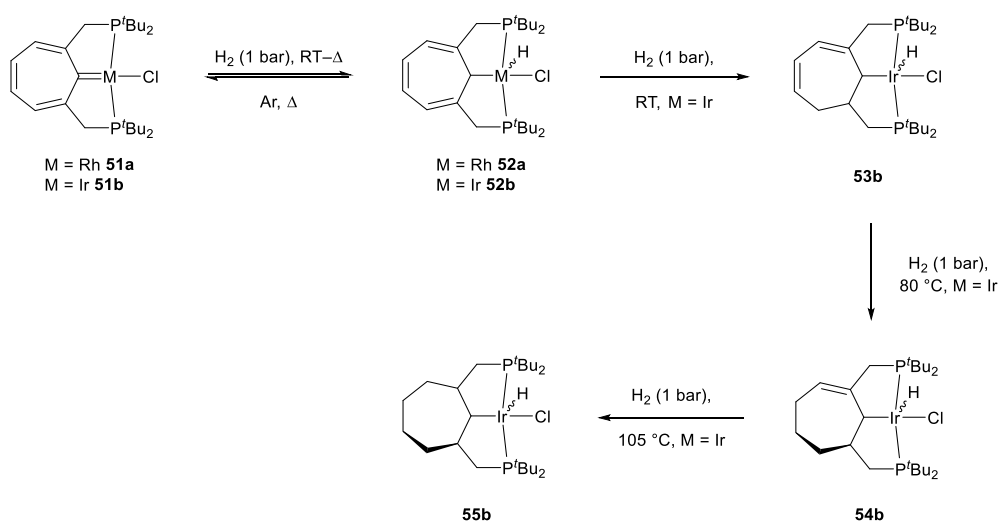


Abbildung 33: ORTEP Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) mit ausgewählten Beschriftungen von **51a** (a) und **51b** (b) in zwei Betrachtungsweisen. Die Wasserstoffatome werden zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **51a**: C1–Rh1 1.943(2), Rh1–Cl1 2.4208(5), P1–Rh1 2.2837(5), P2–Rh1 2.2854(5), P2–Rh1–P1 171.02(2), C1–Rh1–P1 85.48(6), C1–Rh1–P2 85.54(6), Cl1–Rh1–C1 179.12(6). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **51b**: C1–Ir1 1.936(4), Ir1–Cl1 2.4138(10), P1–Ir1 2.2807(10), P2–Ir1 2.2827(10), P1–Ir1–P2 170.97(4), C1–Ir1–P1 85.34(12), C1–Ir1–P2 85.65(12), Cl1–Ir1–C1 179.44(12).

Die Bestimmung der Kristallstrukturen von **51** erfolgte über Röntgendiffraktometrie an geeigneten Einkristallen (Abbildung 33). Das erhaltene Strukturmotiv gleicht sehr stark dem entsprechenden BCHT-System **35**. Eine schwach verzerrte quadratisch-planare Koordination um das Metallzentrum sowie eine leichte Abwinklung des CHT-Rückgrats aus dieser planaren Koordinationssphäre sind zu erkennen. Das CHT-Rückgrat weist eine sichelförmige Konformation mit alternierenden Bindungslängen ($\Delta(\mathbf{51a}) = 0.123$ Å, $\Delta(\mathbf{51b}) = 0.147$ Å) auf. Diese Verzerrung des Liganden-Rückgrats ist auf Ringspannungen durch das rigide gekreuzt-konjugierte System zurückzuführen (Abbildung 33 unten).^[291-296] Die *ipso*-C-M-Bindungslängen des gekreuzt-konjugierten Systems sind mit 1.943 Å (**51a**) und 1.936 Å (**51b**) vergleichbar mit denen der Benzo-anellierten Komplexe **35** (**35a**: 1.9417 Å, **35b**: 1.950 Å). Generell befinden sich alle Bindungslängen und -winkel im Bereich typischer Carben-Komplexe.^[14, 21, 60, 173]

Erste Untersuchungen der Carben-Komplexe **51** gegenüber Wasserstoff sind in Schema 43 dargestellt und basieren lediglich auf NMR-spektroskopischen Untersuchungen. Eine vollständige Isolierung und Charakterisierung der einzelnen Verbindungen ist Teil zukünftiger Arbeiten. Eine Umsetzung des Rhodium-Carbens **51a** mit Wasserstoff (1 bar) bei Raumtemperatur führt zu keiner Reaktion. Die Erhöhung der Reaktionstemperatur deutet die Bildung neuer Hydridkomplexe **52a** an, wobei ausschließlich eine Hydrierung der Metall-Carben-Einheit, also in der 1. Koordinationssphäre um das Metallzentrum stattfindet (Schema 43). Eine Beteiligung des CHT-Rückgrats durch teilweise oder vollständige Hydrierung wird nicht beobachtet. Diese Reaktivität entspricht der des analogen BCHT-Carbens **35a**.



Schema 43: Erste *in situ* Reaktivitätsuntersuchungen der Carbene **51** gegenüber H_2 .

Für das Iridium-Carben **51b** wird bei der Reaktion mit Wasserstoff eine Beteiligung des CHT-Rückgrats beobachtet. Bereits bei Raumtemperatur findet neben der Reaktion der Carben-Einheit in **51b** gleichzeitig die erste Hydrierung einer Doppelbindung im Rückgrat statt. Bis zum vollständigen Umsatz des Edukts **51b** zu einem Gemisch des symmetrisch ungesättigten Iridiumhydrids **52b** und der asymmetrischen Spezies **53b** werden zwei Tage bei Raumtemperatur benötigt (Abbildung 34a, b). Durch anschließendes Erhitzen einer Lösung von **52b** und **53b** auf 80 °C für 24 h wird erneut ein Wasserstofftransfer auf eine Doppelbindung im Liganden-Rückgrat initiiert, wobei neben geringen Mengen an **53b** eine neue asymmetrische Spezies **54b** detektiert wird. Zusätzlich wird bereits eine symmetrische Iridiumhydrid-Spezies **55b**, mit vollständig hydriertem Rückgrat beobachtet (Abbildung 34c). Weitere 24 h bei 80 °C führen zum vollständigen Umsatz von **53b** und zur Bildung eines Hydrid-Gemisches aus **54b** und **55b** (Abbildung 33d). Zur Beschleunigung des letzten Hydrierungsschrittes wird auf 105 °C unter Wasserstoff (1 bar) für vier Tage erhitzt um einen NMR-spektroskopisch, quantitativen Umsatz zu **55b** zu erhalten (Abbildung 34e, Schema 43).

Die Bildung der über ^{31}P NMR-Spektroskopie beobachteten Iridium-Komplexe **52b–55b** kann zudem über die Detektion verschiedener Hydridsignale im Laufe der Reaktion im ^1H NMR-Spektrum bestätigt werden. Für das ungesättigte Hydrid **52b** sowie das asymmetrische Hydrid **53b** werden lediglich breite Hydridresonanzen erhalten, was vermutlich auf Koaleszenzprozesse bei Raumtemperatur zurückzuführen ist. Dies entspricht der analogen Beobachtung wie beim Hydridsignal des Komplexes **36b**. Der asymmetrische Komplex **54b** sowie der vollständig hydrierte Iridium-Komplex **55b** weisen jeweils eine Hydridresonanz im typischen Bereich von fünffach-koordinierten Ir(III)-Hydriden auf (**54b**: -41.91 ppm; **55b**: -42.71 ppm).^[160, 163, 316-319] Vergleicht man die Hydrierbarkeit des BCHT- und CHT-Systems in **35b** und **51b**, so lässt sich festhalten, dass die Isolierung des ungesättigten Iridiumhydrids **52b**, im Vergleich zu **36b** nicht möglich ist. Währenddessen **36b** quantitativ innerhalb von 15 Minuten bei Raumtemperatur erhalten wird, so liefert **51b** neben dem gewünschten Hydrid **52b** bereits das teilweise im Rückgrat hydrierte Produkt **53b**.

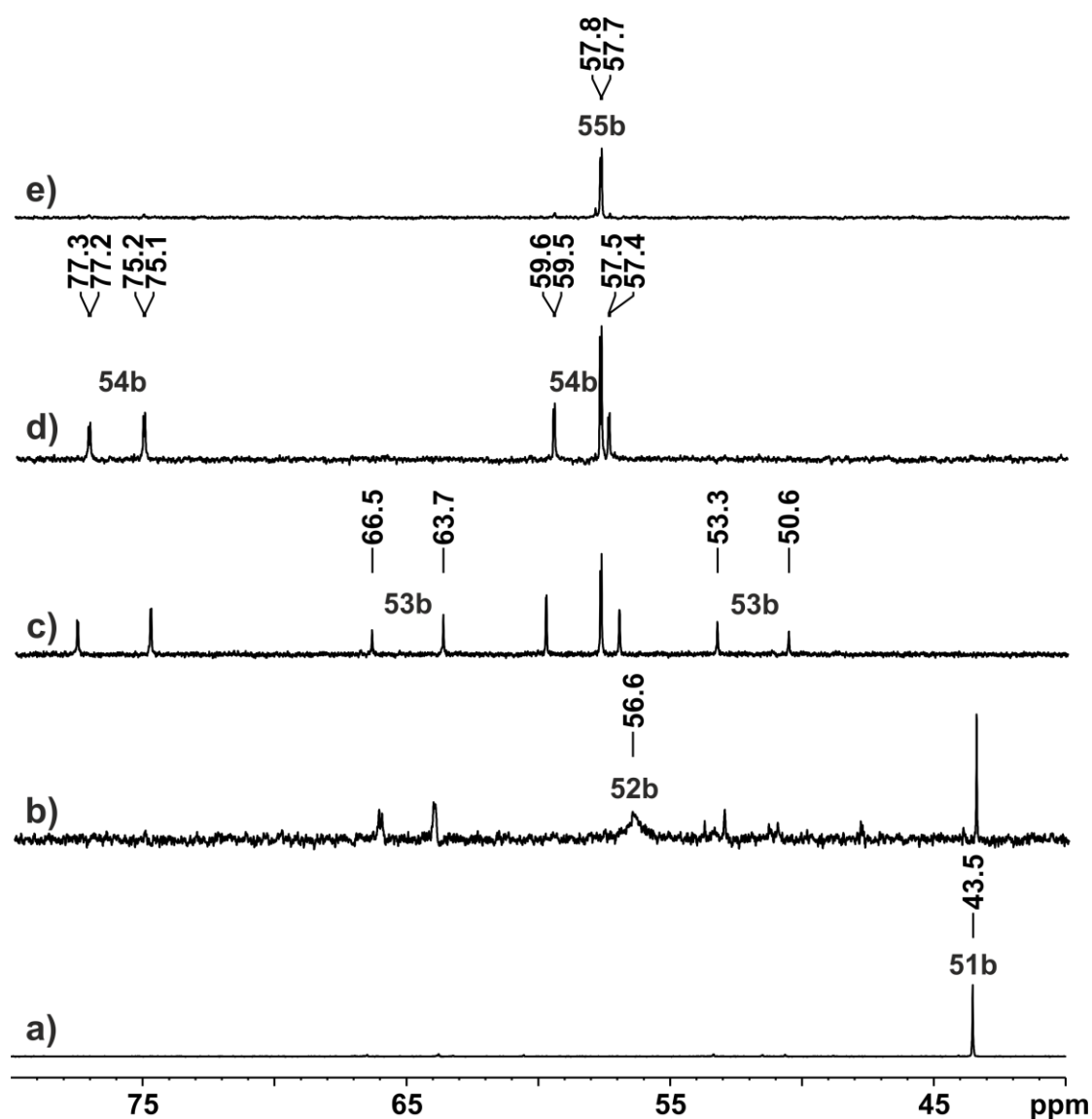


Abbildung 34: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektren von a) **51b** unter H_2 (1 bar) nach b) 24 h bei RT, c) 24 h bei $80\text{ }^\circ\text{C}$, d) 48 h bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ und e) 4 d bei $105\text{ }^\circ\text{C}$.

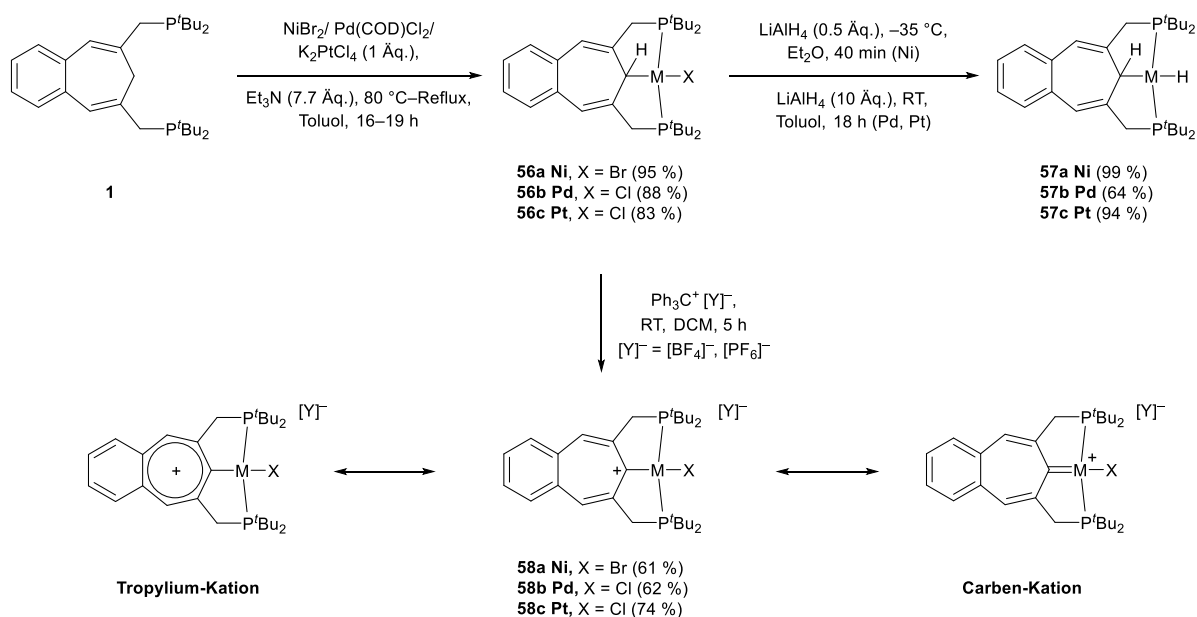
Zusätzlich benötigt ein vollständiger Umsatz von **51b** mit zwei Tagen bei Raumtemperatur deutlich mehr Zeit als in **35b**. Der beobachtete Wasserstofftransfer bei erhöhten Temperaturen zu einem Gemisch aus asymmetrischen und symmetrischen Hydrierungsprodukten ist im BCHT- und CHT-System vergleichbar. Letzteres benötigt wiederum eine deutlich längere Reaktionszeit von vier Tagen um einen vollständigen Umsatz zum hydrierten Iridiumhydrid **55b** zu erreichen (vgl. Schema 29 und 43). Dagegen wird der BCH-PCP-Komplex **38b** innerhalb von 24 h bei 105 °C quantitativ erhalten. Letztlich ist jedoch anzumerken, dass im BCHT-System zwei Doppelbindungen und im CHT-System insgesamt drei Doppelbindungen im Ligandenrückgrat im Laufe der Reaktion hydriert werden müssen. Des Weiteren befinden sich im BCHT-System die hydrierbaren Doppelbindung alle in einer allylischen Position zum Metallzentrum, während im CHT-System neben zwei allylischen eine zusätzliche Doppelbindung weiter entfernt vom Metallzentrum vorliegt. Letztere steht aber in Konjugation zu den allylischen Doppelbindungen, was vermutlich die Hydrierung überhaupt erst ermöglicht.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass sich die Reaktivität des Rhodium- und Iridium-Carbens **35** hinsichtlich der Hydrierbarkeit des Liganden-Rückgrats sichtlich unterscheidet. So lässt sich der Pincer-Ligand im Iridiumhydrid **36b** und dem entsprechenden Polyhydrid **39b** über Metall-Ligand-Kooperation vollständig hydrieren, während die analogen Rhodium-Komplexe **36a** und **39a** keine Hydrierung des Liganden-Gerüsts aufweisen. Die Polyhydride wurden über NMR-spektroskopische Methoden auf das Koordinationsverhalten der Metall-gebundenen Wasserstoffatome untersucht, wobei sich für den Rhodium-Wasserstoff-Komplex **39a** ein klassischer η^2 -H₂-Charakter und für die Iridiumpolyhydride **39b–41b** ein gemischter η^2 -H₂-Hydrid-Charakter annehmen lässt. Durch HCl-Eliminierung aus **36** unter einer Stickstoff-Atmosphäre konnten die entsprechenden N₂-Komplexe **45** dargestellt werden, welche eine NMR-spektroskopisch, rigide end-on N₂-Koordination aufweisen. Die Reaktion der Carbene **35** gegenüber Kohlenstoffmonoxid resultiert für Rhodium in einer [2+1]-Additionsreaktion unter Bildung eines Keten-Komplexes **46a**, während für Iridium lediglich eine Zersetzung des CO-koordinierten Carben-Komplexes **46b** bei Raumtemperatur beobachtet wird. Zudem wurde eine Affinität der Carbene **35** gegenüber [2+2]-Additionsreaktionen mit (terminalen) Alkinen zu Metallacyclobuten-Komplexen **46** nachgewiesen. Über eine Protonierung der Carbene **35** oder die Hydridabstraktion an der *ipso*-CH-Einheit in den Metallhydriden **36** konnten aromatische Tropylium-Kationen **47** dargestellt werden. Die kationischen Polyhydride **48b–50b** waren auf Basis von Iridium durch Hydridabstraktion und Protonierungsreaktionen zugänglich. Eine Verwendung finden die Carben-Komplexe **35** in der katalytischen Dehydrierung von Aminboranen. Schlussendlich konnte ein Vergleich des Benzo-anellierten Carben-Systems **35** mit den entsprechenden CHT-basierten Carbenen **51** durchgeführt werden. Letztere zeigen für Iridium **51b** ein abweichendes Verhalten hinsichtlich der Hydrierung des Liganden-Rückgrats, was in zukünftigen Arbeiten näher untersucht werden sollte.

3.3 PCP-Pincer-Komplexe der Gruppe 10

3.3.1 Nickel-, Palladium- und Platin-Komplexe

Die Darstellung der BCHT-PCP-Pincer Metall-Komplexe **56** der Gruppe 10 erfolgt durch die Umsetzung des Liganden **1** mit den entsprechenden Metallhalogenid-Präkursoren und einem Überschuss an Triethylamin bei erhöhten Temperaturen (Schema 44).^[10, 29, 64, 72, 76] Hierbei dient die Hilfsbase Et₃N zur HX-Eliminierung während des Metallierungsprozesses. Alle Komplexe werden in sehr guten Ausbeuten von 83–95 % als dunkelrote (**56a**) bis (schwach) gelbliche Feststoffe (**56b,c**) erhalten. Die Hydrierung von **56** wurde, in Anlehnung an die Literatur, mittels LiAlH₄ als Hydridquelle durchgeführt, um die Metallhydride **57** in guten bis sehr guten Ausbeuten (64–99 %) zu erhalten.^[10, 29, 187, 358] Für die Synthese des reaktivsten Vertreters **57a** musste eine tiefere Reaktionstemperatur angesetzt werden; es durfte lediglich ein kleiner Überschuss der Hydridquelle verwendet werden. Ansonsten wurden Zersetzungsreaktionen beobachtet, die unter anderem in der Detektion des freien Liganden **1** resultieren. Die erstmalige Darstellung der Halogenid- **56** und Hydrid-Komplexe **57** erfolgte in diversen Vorarbeiten im Arbeitskreis Wesemann.^[2-3, 5]



Schema 44: Darstellung der Gruppe 10 Metall-Halogenide **56**, -Hydride **57** und Tropylium-Kationen **58**.

Durch den hydridischen Charakter der *ipso*-CH-Einheit im siebengliedrigen Ring des Pincer-Liganden ist die Darstellung aromatisch stabilisierter Tropylium-Kationen **58** möglich. Zugänglich sind die kationischen Komplexe **58** aus den entsprechenden neutralen Halogenid-Komplexen **56** mit Hilfe eines Triphenylcarbenium-Salzes zur Hydridabstraktion (Schema 44). Die Reaktion wird von einem intensiven Farbumschlag von rot zu dunkelblau (**58a**) oder gelb zu orange-rot (**58b,c**) begleitet, wobei gute Ausbeute von 61–74 % erhalten werden.

Analoge, kationische Metallhydride, durch eine direkte Hydridabstraktion in **57** konnten nicht dargestellt werden, lediglich eine Zersetzung des Startmaterials wurde beobachtet. Jegliche Versuche zur Synthese neutraler Carben-Komplexe durch HX-Eliminierung aus den entsprechenden Halogenid-Komplexen **56** mithilfe einer starken Base (z.B. KHMDs) und einem zusätzlichen Donor-Liganden (z.B. ^tBuCN, PPh₃) blieben erfolglos.^[74, 218, 223-224] Dieser Umstand könnte auf die basenbedingte Isomerisationstendenz des BChT-Pincer-Systems zurückzuführen sein.^[46, 180]

Die Hydrid-Resonanz der Komplexe **57** wird bei -13.45 ppm (**57a**), -6.20 ppm (**57b**) und -6.43 ppm (**57c**) mit der erwarteten (Dublett vom) Dublett vom Triplett-Signatur erhalten (Tabelle 10). Interessanterweise werden zwei NMR-spektroskopische Auffälligkeiten bei der Hydridabstraktion von **56** zu **58** beobachtet. Zunächst erfährt die sp²-hybridisierte CH-Gruppe im siebengliedrigen Ring des Pincer-Rückgrats einen signifikanten Tieffeld-Shift von über 3 ppm, was auf die Delokalisierung der kationischen Ladung in **58** über den gesamten CHT-Ring zurückzuführen ist. Zudem zeigt die *ipso*-Kohlenstoff-Resonanz einen anlogenen Tieffeld-Shift zu über 200 ppm, der im Einklang mit tertiären delokalisierten Carbokationen steht (Tabelle 1).^[222, 225, 250, 347, 359]

Tabelle 10: Ausgewählte spektroskopische Daten zu den Komplexe **56–58**.

Komplex	$\delta(^1\text{H})$ Hydrid ^{a)} (^Y J_{XX} Hz) ^{b)} / CH _{CHT} ^{a)}	$\delta(^{13}\text{C})$ <i>ipso</i> -C ^{a)} (² J_{PC} Hz)	$\delta(^{31}\text{P})^{\text{a)}$	$\nu(\text{MH})^{\text{d)}$
56a	-/ 5.65	44.1 (2.6)	56.3	-
56b	-/ 5.65	52.0 (7.0)	65.2	-
56c	-/ 5.76	37.1 (-)	50.3	-
57a	-13.45 (58.8; 2.9)/ 5.24	60.3 (-)	83.5	- ^{c)}
57b	-6.20 (15.9; 6.2)/ 5.22	61.1 (-)	82.0	2361
57c	-6.43(927.5; 17.4; 4.6)/ 5.51	56.8 (285) ^{e)}	73.4	1966
58a	-/ 8.87	224.4 (10.8)	58.1	-
58b	-/ 9.24	218.0 (1.2)	61.6	-
58c	-/ 9.24	202.3 (1167.2) ^{e)}	53.9	-
^{a)} [ppm]	^{b)} ¹ J_{PtH} ; ² J_{PH} ; ³ J_{HH}	^{c)} Zersetzung	^{e)} ¹ J_{PC}	^{d)} [cm ⁻¹]

Neben der Tropylium-Kation Resonanzformel von **58** wäre eine kationische Carben-Struktur ebenfalls denkbar (Schema 42). Hierbei fehlt die Delokalisierung der kationischen Ladung im CHT-Ring, da eine Stabilisierung durch eine Rückbindung ausgehend vom Metallzentrum erfolgt.^[222, 225, 359-361] DFT-Rechnungen mit NBO-Analyse deuten auf keinen Metall-Kohlenstoff-Doppelbindungscharakter in **58**, vermutlich aufgrund der energetisch günstigeren aromatischen Stabilisierung durch Delokalisierung der kationischen Ladung im gesamten siebengliedrigen Ring.^[257, 349]

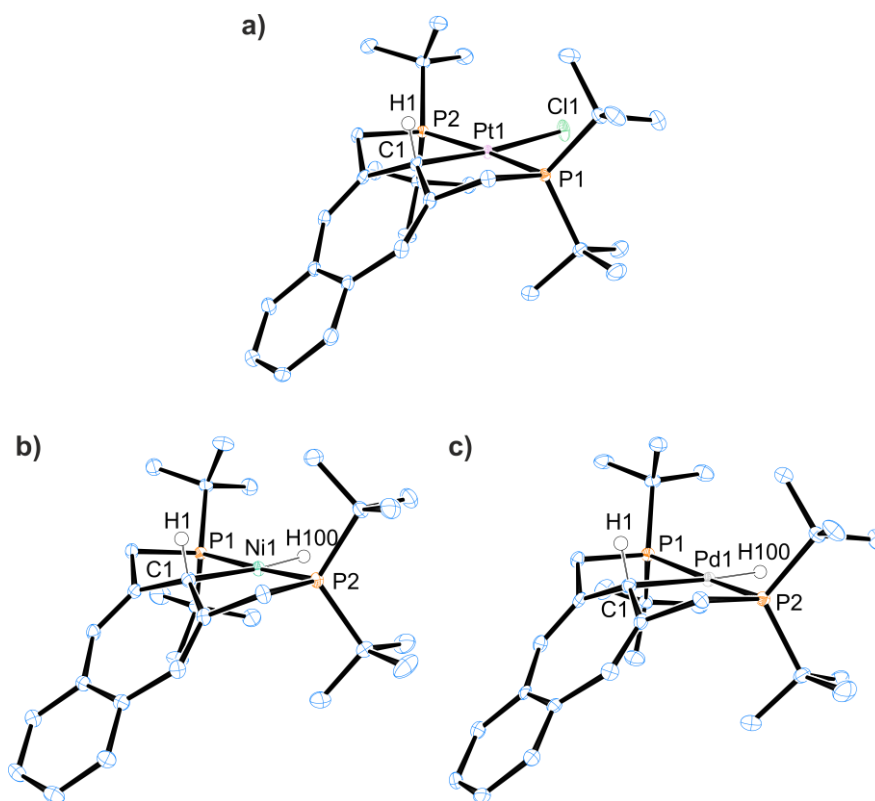


Abbildung 35: ORTEP Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) mit ausgewählten Beschriftungen von **56c** (a) und **57a,b** (b, c). Die Wasserstoffatome (außer die Hydrid-Liganden in **57** und die *ipso*-CH-Einheit im BCHT-Rückgrat) werden zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **56c**: Pt1-Cl1 2.4177(4), Pt1-C1 2.1165(16), Pt1-P1 2.2941(4), Pt1-P2 2.2996(4), C1-H1 1.00, C1-Pt1-Cl1 174.47(5), H1-C1-Pt1 103.5, P1-Pt1-P2 169.224(15). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **57a**: Ni1-C1 2.0404(13), Ni1-H100 1.41(2), Ni1-P1 2.1474(4), Ni1-P2 2.1490(4), C1-Ni1-H100 175.0(9), H1-C1-Ni1 103.3, P1-Ni1-P2 174.476(15). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **57b**: Pd1-C1 2.196(2), Pd1-H100 1.49(3), Pd1-P1 2.2675(5), Pd1-P2 2.2692(5), C1-Pd1-H100 176.6(11), H1-C1-Pd1 104.9, P1-Pd1-P2 169.16(2).

Die NMR-spektroskopischen Ergebnisse der Komplexe **56–58** wurden durch Festkörper-Strukturen, bestimmt durch Röntgendiffraktometrie an geeigneten Einkristallen bestätigt (Abbildung 35, 36). Die Kristallstruktur des Halogenids **56c** und der Hydride **57a,b** weisen eine quadratisch-planare Koordination um das Metallzentrum auf. Zusätzlich liegt das BCHT-Rückgrat sichtlich von dieser Koordinationsebene abgeknickt vor, was aus der abgeknickten Konformation der Fünfringe resultiert, die durch die Koordination des Metalls entstehen (Abbildung 35). Eine kristallographische Charakterisierung der Komplexe **56a**, **56b** (mit X = TFA) und **57c** erfolgten in den Arbeiten von *Baur, Henke* und *Speth*.^[2-3, 5] Alle Halogenide **56** und Hydride **57** stimmen untereinander in ihren strukturellen Eigenschaften überein.

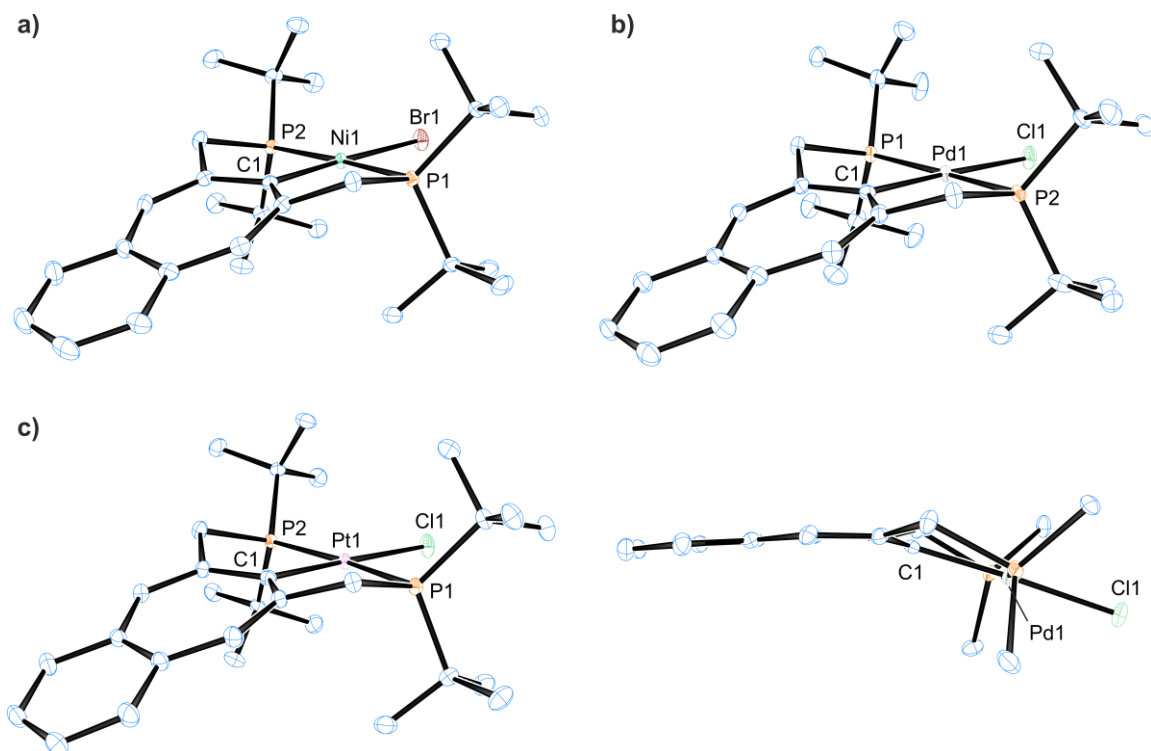


Abbildung 36: ORTEP Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) mit ausgewählten Beschriftungen von **58** (a–c). Die Wasserstoffatome und die Gegenionen ($[\text{PF}_6]^-$ / $[\text{BF}_4]^-$) werden zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **58a**: Ni1-Br1 2.3543(3), Ni1-C1 1.9145(14), Ni1-P1 2.2096(5), Ni1-P2 2.2089(5), C1-Ni1-Br1 178.07(4), P1-Ni1-P2 175.296(16). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **58b**: Pd1-Cl1 2.3673(6), Pd1-C1 2.022(2), Pd1-P1 2.2987(7), Pd1-P2 2.3033(7), C1-Pd1-Cl1 178.02(7), P1-Pd1-P2 171.57(2). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **58c**: Pt1-Cl1 2.3743(3), Pt1-C1 1.9897(13), Pt1-P1 2.3025(4), Pt1-P2 2.3002(3), C1-Pt1-Cl1 178.76(4), P1-Pt1-P2 171.983(11).

Die Festkörperstruktur der Tropylium-Kationen **58** spiegelt ein essentielles Merkmal für das strukturelle Verständnis des Ligandensystems wider. Durch die Hydridabstraktion an der *ipso*-CH-Einheit im Liganden-Rückgrat wird ein aromatischer Cycloheptatrien-Ring gebildet, was durch die Planarisierung des Liganden-Gerüsts in **58** sowie der Angleichung der C-C-Bindungslängen (Δ C-C = 0.060 Å **58a**, 0.049 Å **58b**, 0.061 Å **58c**) im CHT-Ring deutlich wird (Abbildung 36).^[257, 349] Der resultierende Hückel-Aromat weist ein, im Gegensatz zu den neutralen Komplexen **56** und **57**, planares BCHT-Rückgrat auf, welches nahezu in einer Ebene mit der quadratisch-planaren Koordinationssphäre des Metallzentrums liegt. Diese Konformation ermöglicht die Delokalisierung der 6π -Elektronen im siebengliedrigen Ring bzw. der 10π -Elektronen, falls die Benzo-Anellierung in die Berechnung mit einbezogen wird. Im Zuge der Hydridabstraktion findet eine Umhybridisierung des *ipso*-C-Atoms von sp^3 - (**56**, **57**) zu sp^2 -hybridisiert (**58**) statt.^[222, 225, 360-361] Dies hat eine Verkürzung der *ipso*-Kohlenstoff-Metall-Bindung um 0.0874–0.1951 Å in allen Vertretern **58a–58c** zur Folge.^[257] Alle Bindungslängen und -winkel der Komplexe **56–58** stimmen mit der Literatur überein.^[70, 72-74, 76, 182, 187, 218, 224]

Die Halogenid-Abstraktion von **56** unter einer N₂-Atmosphäre resultiert in der Bildung der end-on koordinierten Stickstoff-Komplexe **60a** und **60c** (Schema 45). Interessanterweise kann der Platin-Komplex **60c** ebenfalls in DCM dargestellt werden, wobei der elementare Stickstoff erfolgreich gegen das im Überschuss vorhandene Lösemittel (DCM) konkurriert und dessen Koordinationsstelle am Metall besetzt. Bei Komplex **60c** handelt es sich um den bisher ersten PCP-Pincer-basierten Platin-Stickstoff-Komplex. Entsprechende Nickel-basierte Stickstoff-Komplexe auf Basis des Phenyl-PCP-Pincer-Rückgrats **A** und anderen speziell entworfenen Ligandensystemen sind bekannt.^[215, 281, 365-366] Dennoch konnte ein Palladium-Stickstoff-Komplex **60b** auf diesem Syntheseweg nicht dargestellt werden. Stattdessen wird bei der Reaktion in *o*-Difluorbenzol unter Stickstoff der dreifachkoordinierte kationische Palladium-Komplex **61b** als dunkelroter Feststoff erhalten, welcher eine vollkommen freie Koordinationsstelle am Metall aufweist (Schema 45). Die analogen Spezies **61a** und **61c** können einerseits durch Vakuum-Trocknung der N₂-Komplexe **60a** und **60c** erhalten werden. Andererseits gelingt eine direkte Darstellung durch die Änderung der Reaktionsatmosphäre von Stickstoff zu Argon. Alle dreifachkoordinierten Kationen **61** werden in guten bis exzellenten Ausbeuten von 72–99 % erhalten. Letztlich führt die Verwendung einer H₂-Atmosphäre während der Halogenid-Abstraktion von **56** zu den entsprechenden η^2 -H₂-koordinierten Komplexen **62** in quantitativer Ausbeute (Schema 45). Für Platin **62c** wird bei der Verwendung von *o*-Difluorbenzol als Lösemittel eine weiterführende Reaktion beobachtet, weshalb Dichlormethan verwendet werden muss (*vide infra*). In Analogie zu den N₂-Komplexen **60** besteht für **62** ein durch Vakuum induziertes Gleichgewicht zu den dreifachkoordinierten Kationen **61** mit vollkommen freier Koordinationsstelle. Auf Basis dieser Erkenntnisse sind die Komplexe **60** und **62** ausschließlich unter einer permanenten N₂- bzw. H₂-Atmosphäre stabil. Eine alternative Darstellung der η^2 -H₂-Komplexe **62** durch Protonierung der Hydrid-Komplexe **57** blieb erfolglos und führt zu einer weiterführenden Reaktion.

Die Verwendung eines stärker koordinierenden Liganden wie Kohlenstoffmonoxid liefert die CO-Komplexe **63** in quantitativer Ausbeute (Schema 45). Diese lassen sich aus den freien Kationen **61** sowie den DCM-koordinierten Kationen **59b'** und **59c'** darstellen. Für Letztere besteht zudem ein Gleichgewicht mit den Acetonitril-koordinierten Komplexen **59b** und **59c**. Noch dazu weisen die CO-basierten Komplexe **63** eine Vakuumstabilität auf, was auf die stärkere σ -Donor- und π -Akzeptorfähigkeit des CO-Liganden zurückzuführen ist. NMR-spektroskopische Untersuchungen der Komplexe **59–63** ergaben geringe bis signifikante chemische Verschiebungen in den ³¹P NMR-Spektren. So führt die Verwendung eines stärkeren σ -Donor- und π -Akzeptor-Liganden wie Kohlenstoffmonoxid zu einer sichtlichen Tieffeld-Verschiebung der ³¹P NMR-Resonanz (Tabelle 11). Die *ipso*-CH Einheit weist ausschließlich leichte Änderungen in der chemischen Verschiebung der ¹H und ¹³C NMR-Resonanzen auf. Hinsichtlich des ¹⁹⁵Pt NMR-Spektrums von **59c** zu **60c** wird lediglich eine leichte Verschiebung der Platin-Resonanz von 248 ppm verzeichnet. Diese Beobachtung basiert auf der chemischen Ähnlichkeit des Acetonitril-Liganden in **59c** und des Stickstoff-Liganden in **60c**.

Tabelle 11: Ausgewählte spektroskopische Daten zu den Komplexe **59–63** und **65**.

Komplex	$\delta(^1\text{H}) \eta^2\text{-H}_2^{\text{a}}$ ($T_1[\text{ms}] -35\text{ }^\circ\text{C}$) oder $\text{M-H}^{\text{a}}/\text{ipso-CH}^{\text{a}}$	$\delta(^{13}\text{C}) \text{ipso-C}^{\text{a}}$	$\delta(^{31}\text{P})^{\text{a}}$	$\delta(^{195}\text{Pt})^{\text{a}}$
59a (Y = CH ₃ CN)	-/ 4.09	49.2	76.9	-
59b (Y = CH ₃ CN)	-/ 4.95	54.7	78.1	-
59c (Y = CH ₃ CN)	-/ 4.77	37.3	62.1	-4282
60a	-/ 3.99	- ^{b)}	75.1	-
60c	-/ 6.06	40.4	68.0	-4034
61a	-/ 4.23	35.9	68.7	-
61b	-/ 6.53	65.2	82.0	-
61c	-/ 5.49	37.4	63.8	- ^{c)}
62a	-2.69 (9.96)/ 4.56	47.3	86.0	-
62b	2.93 (19.2)/ 5.86	64.4	80.0	-
62c	-0.27 (28.5)/ 5.12	54.0	79.2	-5062
63a	-/ 4.00	71.8	107.0	-
63b	-/ 4.72	69.1	99.7	-
63c	-/ 4.29	60.4	81.6	-4629
65a	-18.36/ 5.68	103.8	70.0, -15.8	-
65b	-11.38/ 6.51	108.8	68.0, -11.1	-
65c	-11.98/ 5.53	100.7	65.9, -32.1	-4770 bis - 4830
^{a)} [ppm]	^{b)} Koaleszenz			^{c)} nicht detektierbar

Beide Liganden enthalten eine end-on an das Metallzentrum koordinierte N-X-Dreifachbindung wobei für **59c** eine Nitril-Einheit (X = C) und für **60c** eine N-N-Dreifachbindung (X = N) vorliegt, welche sich chemisch nur in der Art des Heteroatoms der betrachteten Dreifachbindung unterscheiden. Der Ligandenwechsel zu einem $\eta^2\text{-H}_2$ -Molekül resultiert hingegen in einem signifikanten Shift der ¹⁹⁵Pt-Resonanz von 1028 ppm in Richtung Hochfeld (Tabelle 11). Hierbei lässt sich nochmals der Einfluss der elektronischen Donoreigenschaften des end-on koordinierten Stickstoffmoleküls, donierend mit dem freien Elektronenpaar, mit der σ -Donorfähigkeit des intakten $\eta^2\text{-H}_2$ -Moleküls vergleichen. Die ¹⁵N NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Stickstoff-Komplexe **60a** und **60c** deuten auf einen schnell rotierenden end-on koordinierten N₂-Liganden bei 0 °C, wodurch ausschließlich eine breite Resonanz erhalten wird (Abbildung 37b, d). Komplex **60b** scheint nicht zu existieren, da dieselbe ¹⁵N NMR-Resonanz bei 309.7 ppm erhalten wird wie in der Referenzprobe von reinem ¹⁵N₂ in Lösung (Abbildung 37a, c). Dies spricht für keine signifikante Wechselwirkung des Stickstoff-Moleküls mit dem kationischen Palladiumzentrum. Daher liegt in Abbildung 37c anstatt Komplex **60b** der kationische Vertreter **61b** vor.

Die ^{15}N NMR-Resonanz des Nickel-basierten Stickstoff-Komplexes **60a** verbreitert sich durch Kühlen auf $-35\text{ }^\circ\text{C}$, während eine Separation in zwei unterscheidbare Stickstoff-Resonanzen ausbleibt. Eine weitere Untersuchung über Tieftemperatur-NMR-Messungen ist aufgrund der Temperaturlimitierungen des verwendeten Lösemittels (Smp. B^{F} : $-40\text{ }^\circ\text{C}$) nicht möglich.

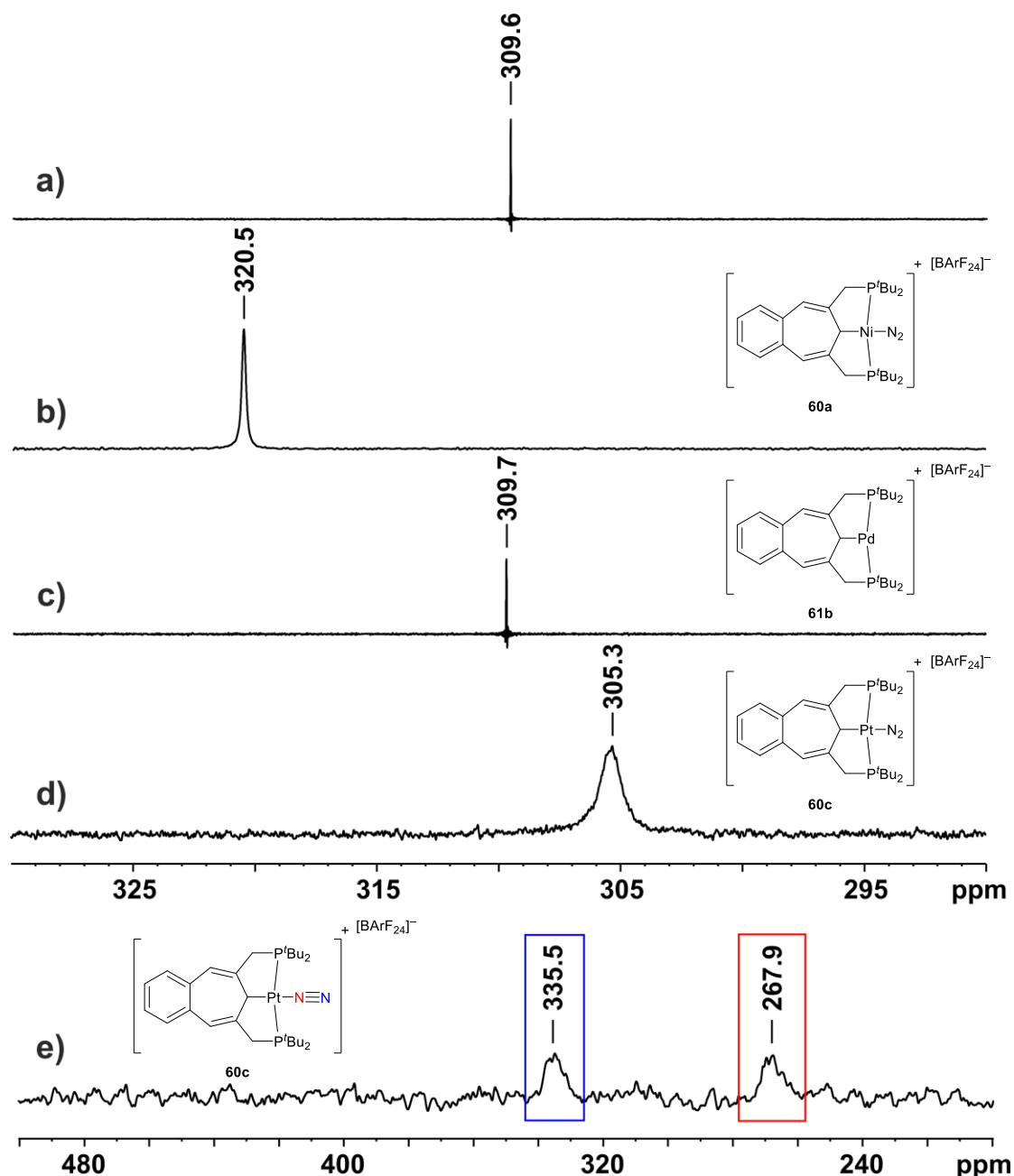


Abbildung 37: $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektren in C_6D_6 , B^{F} unter $^{15}\text{N}_2$ von a) reinem $^{15}\text{N}_2$ in Lösung b) **60a** bei $0\text{ }^\circ\text{C}$, c) **60b** = **61b** bei RT, d) **60c** bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ und e) **60c** in CD_2Cl_2 bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$.

Die Stabilität des Platin-Stickstoff-Komplexes **60c** in DCM ermöglicht jedoch eine Tieftemperatur Untersuchung bis $-80\text{ }^\circ\text{C}$, wobei eine Aufspaltung der breiten ^{15}N NMR-Resonanz beobachtet wird und die Stickstoff-Atome des koordinierten N_2 -Moleküls in Form von zwei breiten Signalen bei 335.5 ppm und 267.9 ppm differenziert werden können (Abbildung 37e).

Allein auf Basis der chemischen Verschiebung der breiten Stickstoff-Resonanzen lässt sich das Signal bei 335.5 ppm durch die chemische Ähnlichkeit zu freiem Stickstoff in Lösung (309.7 ppm) dem Stickstoff-Atom zuordnen, das nicht direkt ans Metallzentrum gebunden ist (Abbildung 37e, blau). Somit würde die Resonanz bei 267.9 ppm dem direkt an das kationische Platinzentrum gebundene Stickstoffatom entsprechen (Abbildung 37e, rot). Eine Platin-Stickstoff-Kopplung wird aufgrund der starken Verbreiterung der Stickstoff-Signale bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, resultierend aus der chemischen Verschiebungsanisotropie des Platins, nicht beobachtet.^[367] Die Ergebnisse der $\eta^2\text{-H}_2$ -koordinierten Komplexe **62** stehen im Einklang mit der Literatur.^[208, 215-217, 281] Die T_1 -Relaxationszeiten wurden ohne Rücksicht auf die Lage des Minimums an einem 500 MHz Spektrometer bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ gemessen. Daher lässt sich die qualitative Aussage treffen, dass es sich mit einer T_1 -Zeit von 9.96–28.5 ms um intakte σ -koordinierte $\eta^2\text{-H}_2$ -Liganden handelt. Zudem lässt sich eine Dublett-Signatur durch Kühlen einer Probe von Komplex **62c** auf $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ beobachten, die auf eine Platin-Wasserstoff-Kopplung von 299.4 Hz zurückzuführen ist. Durch ^1H , ^1H EXSY NMR-Experimente konnte ein Austausch zwischen dem metallgebundenen $\eta^2\text{-H}_2$ -Liganden und der *ipso*-CH-Funktion im BCHT-Rückgrat beobachtet werden.

Unglücklicherweise waren IR-spektroskopische Messungen der charakteristischen Stickstoff-Streckschwingungen in **60a** und **60c** im Festkörper aufgrund der Vakuuminstabilität der Komplexe nicht durchführbar. Erweiterte spektroskopische Untersuchungen in Lösung zur Detektion der gewünschten Schwingungsbande in **60** unter einer Stickstoff-Atmosphäre bei Raumtemperatur sowie unter zusätzlicher Kühlung (**60a**: $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$, **60c**: $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$) blieben ohne Erfolg. Des Weiteren konnte keine Elementaranalyse der N_2 - und $\eta^2\text{-H}_2$ -Komplexe **60** und **62** durchgeführt werden, da die schwach koordinierenden Liganden unter Vakuumtrocknung entfernt werden und die entsprechenden, analytisch reinen T-förmigen Kationen **61** liefern.

Die röntgendiffraktometrische Charakterisierung der kationischen Komplexe **59a**, **59b'**, **60c**, **61b** und **63b** wurde anhand geeigneter Einkristalle durchgeführt (Abbildung 38). Alle Kristallstrukturen bestätigen die durch NMR-Spektroskopie geschlussfolgerten Ergebnisse. Die quadratisch-planare Koordinationssphäre um das kationische Metallzentrum verbleibt unverändert. Es wird lediglich die vierte Koordinationsstelle durch verschiedene Liganden (**59a**, **59b'**, **60c** und **63b**) besetzt, beziehungsweise sie bleibt vollständig frei, um einen T-förmigen Komplex **61b** auszubilden. Alle Bindungslängen und -winkel stehen im Einklang mit der Literatur.^[186, 195, 211, 214, 362-363] Der neuartige Platin-Stickstoff-Komplex **60c** weist eine N-N-Bindungslänge von 1.081 \AA auf.^[215, 281, 365] Auch der Platin-Stickstoff-Abstand von 2.089 \AA steht im Einklang mit den entsprechenden Acetonitril koordinierten Analoga.^[209, 368] Ein Pt-N1-N2 Winkel von 177.9 ° bestätigt die nahezu lineare Orientierung des Stickstoff-Liganden (Abbildung 38).

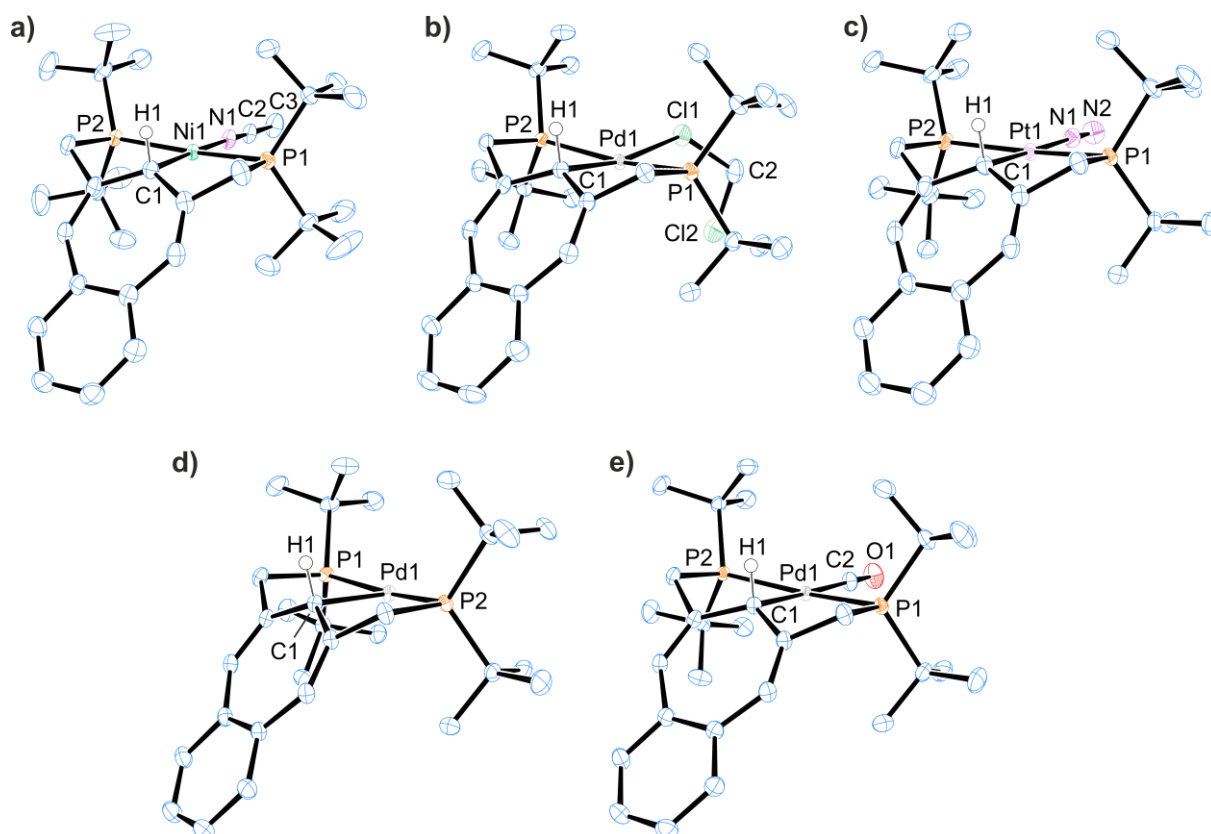
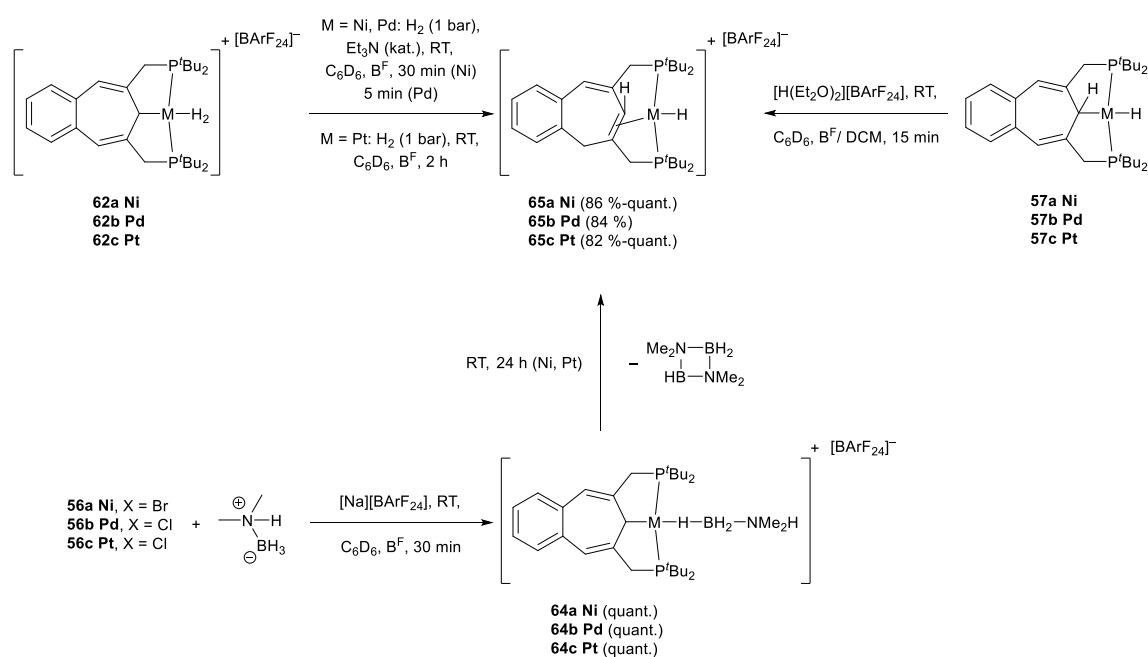


Abbildung 38: ORTEP Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) mit ausgewählten Beschriftungen von **59a** (a), **59b'** (b), **60c** (c), **61b** (d) und **63b** (e). Die Wasserstoffatome (außer die *ipso*-CH-Gruppe) und die Gegenionen ($[\text{BArF}_24]^-$) werden zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] für **59a**: Ni1-N1 1.902(2), C1-Ni1 2.042(2), Ni1-P1 2.2319(6), Ni1-P2 2.2293(6), C1-Ni1-N1 178.36(9), H1-C1-Ni1 103.5, P1-Ni1-P2 168.18(2). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] für **59b'**: Pd1-C11 2.6302(6), Pd1-C1 2.129(2), Pd1-P1 2.3518(6), Pd1-P2 2.3616(6), C1-Pd1-C11 169.89(6), H1-C1-Pd1 103.9, P1-Pd1-P2 164.64(2). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] für **60c**: Pt1-N1 2.089(3), C1-Pt1 2.101(3), Pt1-P1 2.3215(7), Pt1-P2 2.3212(7), N1-N2 1.081(4), C1-Pt1-N1 178.58(10), H1-C1-Pt1 103.8, P1-Pt1-P2 167.37(3), Pt1-N1-N2 177.9(3). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] für **61b**: Pd1-C1 2.1348(11), Pd1-P1 2.3313(3), Pd1-P2 2.3259(3), H1-C1-Pd1 105.3, P1-Pd1-P2 168.718(11). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] für **63b**: Pd1-C1 2.16(3), Pd1-C2 1.98(2), Pd1-P1 2.349(17), Pd1-P2 2.350(11), C2-O1 1.117(14), C1-Pd1-C2 178.45(7), H1-C1-Pd1 103.7, P1-Pd1-P2 164.2(3), Pd1-C2-O1 178.79(17).

Die Umsetzung des $\eta^2\text{-H}_2$ -koordinierten Komplexes **62** mit einer katalytischen Menge Triethylamin unter einer Wasserstoffatmosphäre resultiert in der Bildung der kationischen, asymmetrischen Metallhydride **65** (Schema 46). Im Fall von Palladium wird das Lösemittel nach einer Reaktionszeit von fünf Minuten am Vakuum entfernt, um eine weiterführende Reaktion zu verhindern (*vide infra*). Der Platin-Wasserstoff-Komplex **62c** reagiert in B^{F} bereits ohne die zusätzliche Zugabe der Base, was anhand eines Farbumschlags von orange zu blassgelb verfolgt werden kann.

Alternativ resultiert die Protonierung der Gruppe 10 Metallhydride **57** mit der Supersäure $[H(Et_2O)_2][BArF_{24}]$ in denselben Produkten **65**, ausgenommen vom Palladiumhydrid **57b**, welches nur in geringen Anteilen das asymmetrische Metallhydrid **65b** und hauptsächlich das symmetrische Kation **61b** durch H_2 -Verlust bildet. Interessanterweise können die Komplexe **65a** und **65c** auch aus einer stöchiometrischen Menge an Dimethylaminboran als Wasserstoffquelle und den *in situ* generierten kationischen Komplexen **61** synthetisiert werden (Schema 46). Die entsprechenden Aminboran-koordinierten Komplexe **64** werden nach 30 Minuten bei Raumtemperatur über NMR-Spektroskopie nachgewiesen.^[140, 213, 298-299] Als Nebenprodukt des H_2 -Transfers auf **61** wird das Aminboran-Dimer erhalten. Die Dehydrierung mit Hilfe des kationischen Palladium-Komplexes **61b** erfolgt ohne die Isolierung des entsprechenden asymmetrischen Metallhydrids **65b**. Es besteht keine Reversibilität zwischen den asymmetrischen Hydriden **65** und ihren symmetrischen, im Rückgrat ungesättigten kationischen Analoga **61** und **62**. Weder durch Belichten mit einer Quecksilberdampflampe noch durch Erhitzen für mehrere Tage wird ein bekanntes Produkt erhalten. Im Gegenteil, eine zu lange thermische Belastung führt zur Zersetzung der kationischen Verbindungen **65**.



Schema 46: Verschiedene Syntheserouten zur Darstellung der asymmetrischen Metallhydride **65**.

Die Hydridresonanz der asymmetrischen Metallhydride **65** lässt sich im 1H NMR-Spektrum bei -18.36 (**65a**), -11.38 (**65b**) und -11.98 ppm (**65c**) mit einer $dd(d)$ -Signatur detektieren, welche die Inäquivalenz der koordinierenden Phosphaneinheiten bestätigt. Im $^{31}P\{^1H\}$ NMR-Spektrum wird ein signifikanter Unterschied in der chemischen Verschiebung der Phosphorkerne von über 79 ppm beobachtet (Tabelle 11). Die Asymmetrie des Liganden-Rückgrats wird zudem durch die Detektion einer CH_2 -Gruppe im siebengliedrigen Ring bestätigt.

Die Festkörperstruktur von Komplex **65a**, bestimmt durch Röntgendiffraktometrie, bestätigt die NMR-spektroskopischen Ergebnisse. Markante Merkmale sind das asymmetrische Liganden-Rückgrat, sowie die Spaltung der *ipso*-Kohlenstoff-Metallbindung (Abbildung 39). Die neu gebildete Methylengruppe im siebengliedrigen Ring, sowie die olefinische Koordination an das Nickelzentrum resultiert in einer signifikanten Abwinklung und Verdrillung des gesamten Pincer-Rückgrats. Hierbei bleibt die Koordinationssphäre um das Metallzentrum nahezu quadratisch-planar orientiert. Der Bindungsabstand C1-Ni1 ist mit 2.105 Å nur um 0.0646 Å länger als in dem entsprechenden symmetrischen Nickelhydrid **57a** (C1-Ni1: 2.0404 Å). Zudem nimmt, durch die Verdrillung des Pincer-Liganden, der H1-C1-Ni1-Winkel mit 111.0 ° im Vergleich zu **57a** (103.3 °) etwas zu (Abbildung 39).^[369] Dies ist auf die olefinische Koordination der sp²-hybridisierten C1-C2-Einheit an das Metallzentrum zurückzuführen.

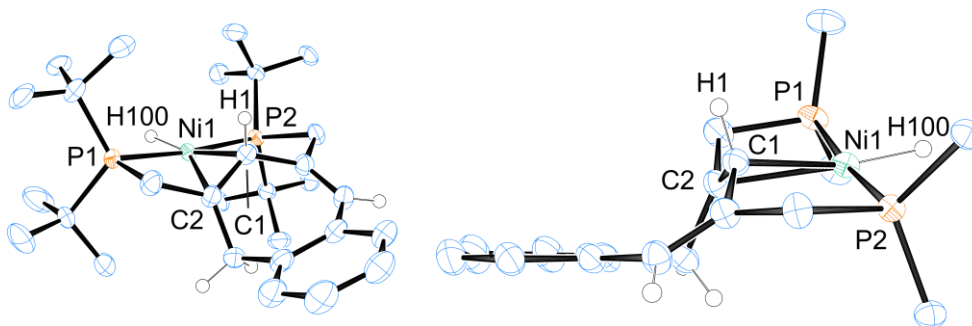
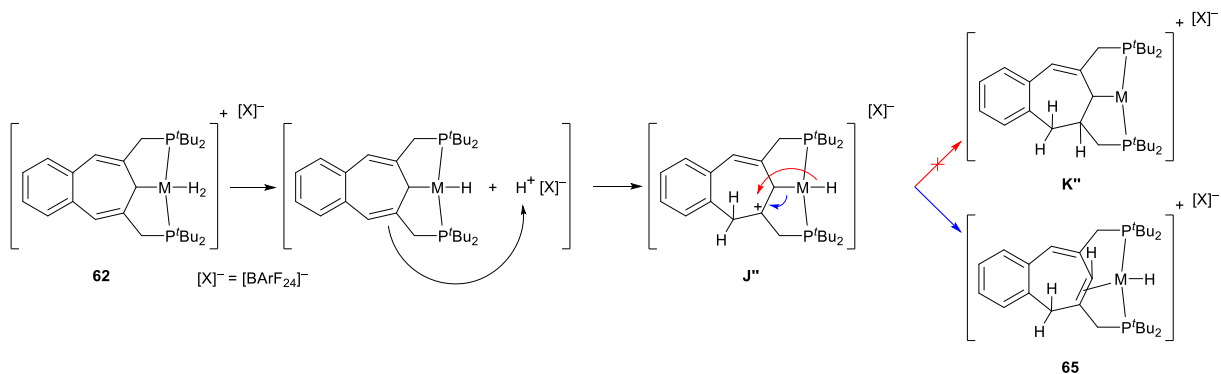


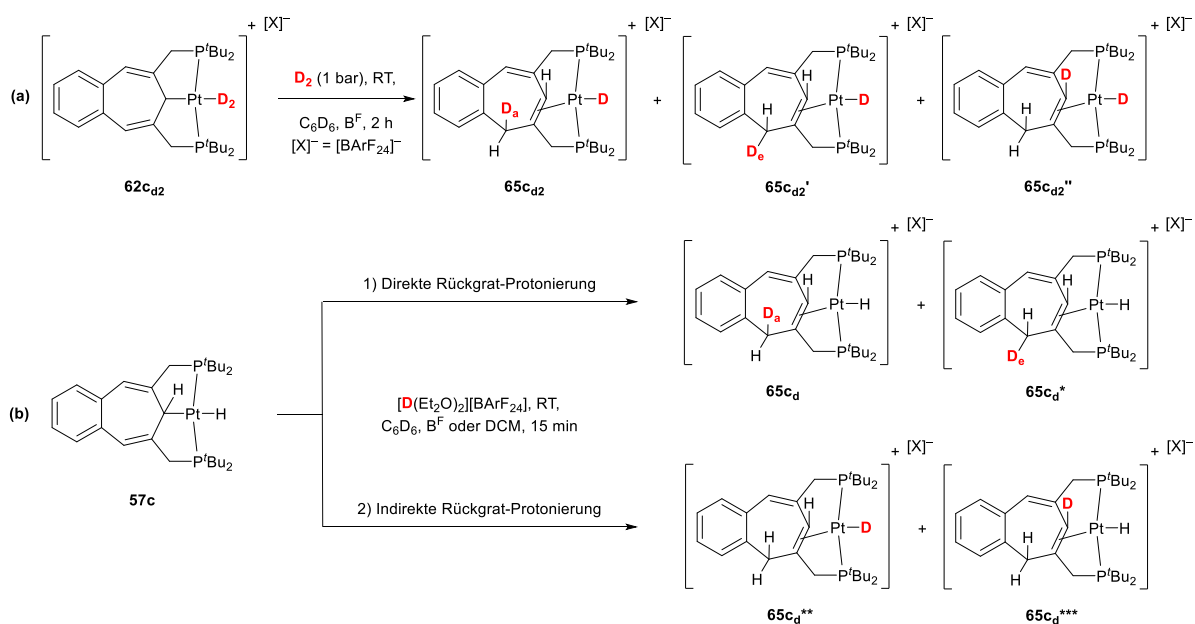
Abbildung 39: ORTEP Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) mit ausgewählten Beschriftungen von **65a** in zwei Betrachtungsweisen. Die Wasserstoffatome (außer H100 und die des siebengliedrigen Rings) und das Gegenion ([BArF₂₄]⁻) werden zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **65a**: C1-Ni1 2.105(2), C2-Ni1 2.383(2), Ni1-P1 2.1759(6), Ni1-P2 2.1871(5), Ni1-H100 1.49(3), C1-Ni1-H100 165.6(12), H1-C1-Ni1 111.0, P1-Ni1-P2 173.93(2).

Erklären lässt sich die Bildung von **65** durch die Heterolyse eines Wasserstoffmoleküls am kationischen Metallzentrum, wobei ein Metallhydrid sowie ein intermediäres Proton entstehen, welches das Liganden-Rückgrat attackiert (Schema 47). Durch die Protonierung einer Doppelbindung im siebengliedrigen-Ring des BCHT-Liganden wird kurzfristig ein Carbenium-Ion **J**⁺ gebildet, dessen Elektronendefizit durch Spaltung der *ipso*-C-M-Bindung ausgeglichen wird (Schema 47, blau). Hierbei wird die kationische Ladung aus dem Ligandensystem erneut auf das Metallzentrum verlagert und der asymmetrische Komplex **65** erhalten. Dieser Reaktionsweg unterscheidet sich somit von der bereits beschriebenen stufenweisen Hydrierung des Liganden-Rückgrats in den Eisen- und Ruthenium-basierten Carbonyl-Komplexen *syn-2* und *syn-11* (Kapitel 3.1.1 und 3.1.3), wobei nach erfolgter Protonierung des Pincer-Liganden (**J**⁺) ein Hydrid-Shift vom Metall auf das kationische Rückgrat zu **K**⁺ stattfindet, wodurch eine Doppelbindung hydriert wird (Schema 47, rot).



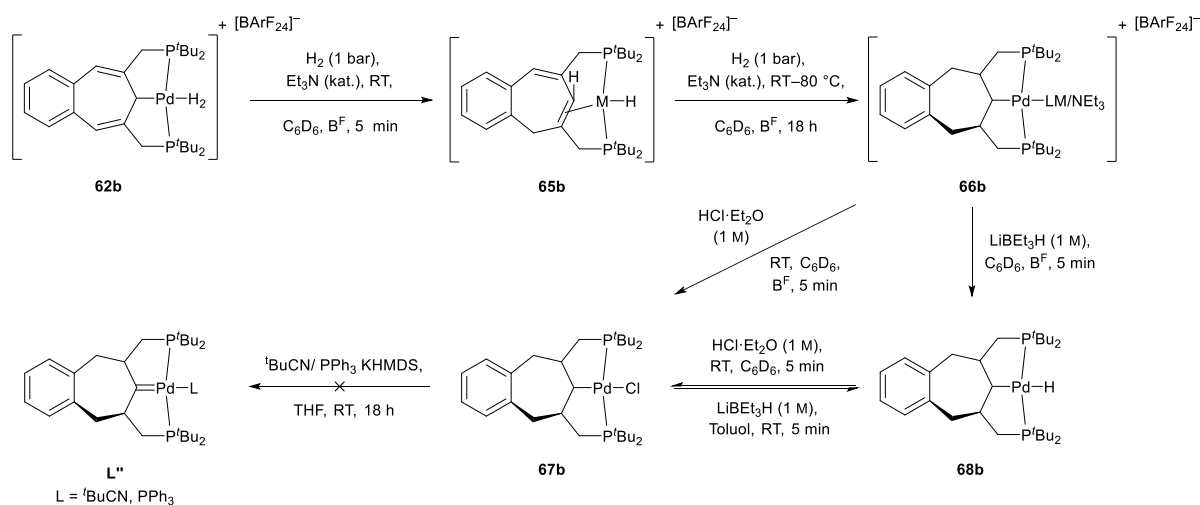
Schema 47: Postulierter Reaktionsmechanismus zur Synthese von **65**.

Um einen Einblick in den Mechanismus des Isomerisationsprozesses des Liganden-Rückgrats in der Synthese von **65** zu erlangen, wurde der Wasserstoff-Komplex **62c** mit Deuterium-Gas anstelle von Wasserstoff zur Reaktion gebracht. Zudem wurde das entsprechende Metallhydrid **57c** mit Hilfe der deuterierten Supersäure $[D(Et_2O)_2][BARF_{24}]$ protoniert, um die erste Angriffsstelle des Elektrophils zu ermitteln (Schema 48a, b). Nach der Umsetzung von **62c_{d2}** mit D_2 -Gas lässt sich im 2H NMR-Spektrum eine Deuterium-Verteilung entlang der neu gebildeten Methylen-Gruppe im Liganden-Rückgrat lokalisieren (**65c_{d2}** und **65c_{d2}'**). Zusätzlich wird die *ipso*-CH-Gruppe im Laufe der Reaktion vollständig deuteriert, was vermutlich auf einen schnellen H-D-Austauschprozess mit dem η^2 - D_2 -koordinierten-Ligand in **62c_{d2}** zurückgeführt werden kann (= **65c_{d2}''**). Logischerweise besitzt das asymmetrische Reaktionsprodukt **65c_{d2}-65c_{d2}''** eine vollständig deuterierte Metallhydrid-Einheit (Schema 48a).



Schema 48: Deuterium-Verteilung bei der Synthese **65c**.

Eine Protonierung des Hydrids **57c** mit D^+ resultiert ausschließlich in einem geringen Deuterierungsgrad der *ipso*-CH Einheit (**65c_d^{***}**), da die direkte Protonierung des Liganden-Rückgrats als primärer Reaktionsweg bevorzugt wird (Schema 48b). Daher lässt sich ein hoher Anteil an Deuterium in der neu gebildeten Methylengruppe des siebengliedrigen Rings wiederfinden (**65c_d**, **65c_d^{*}**). Die Detektion einer partiell-deuterierten Platinhydrid-Spezies in **65c_d^{**}** lässt auf eine Protonierung der Hydrid-Einheit in **57c** unter Bildung eines intermediären Pt-HD-Komplexes als alternativen Reaktionsweg schließen (Schema 48b). Aufgrund des schnellen Reaktionsfortschritts von **57c** zu **65c** wird keine Hydridresonanz für die postulierte Pt-HD-Spezies NMR-spektroskopisch beobachtet.^[216]



Schema 49: Hydrierung des Liganden-Rückgrats in **62b**.

In den folgenden Ergebnissen handelt es sich zum Teil lediglich um NMR-spektroskopische Beobachtungen. Die Verifizierung der genannten Verbindungen ist Gegenstand zukünftiger Arbeiten. Falls bei der Synthese des asymmetrischen Palladiumhydrids **65b** das Lösemittel sowie die Wasserstoffatmosphäre nicht nach einer kurzen Reaktionszeit von fünf Minuten entfernt werden, so findet eine weiterführende Reaktion unter vollständiger Hydrierung des Liganden-Rückgrats statt. Nach 18 h unter einer Wasserstoffatmosphäre wird das asymmetrische Hydrid **65b** nicht länger beobachtet. Stattdessen wird eine neue symmetrische Spezies **66b** erhalten, die eine vollständige Hydrierung der Doppelbindungen im siebengliedrigen Ring des Pincer-Liganden aufweist. Das kationische Palladium-Zentrum wird hierbei von dem verwendeten Lösemittel oder auch Et_3N koordiniert. Dieses *in situ* generierte symmetrische Kation **66b** kann durch Umsetzung mit $\text{HCl}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ zum Palladiumchlorid **67b** oder mittels einer Hydridquelle, wie LiBEt_3H zum entsprechenden Palladiumhydrid **68b** umgesetzt werden (Schema 49). Das bestehende Gleichgewicht zwischen den Komplexen **67b** und **68b** basiert auf der Protonierung bzw. Hydrierung des entsprechenden Komplexes mit $\text{HCl}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ oder LiBEt_3H . Als problematischer stellte sich die Aufarbeitung der Komplexe **67b** und **68b** heraus. Die Abtrennung des entstehenden Salzes $[\text{NH}_4]/[\text{Li}][\text{BArF}_{24}]$ gelang aufgrund dessen guter Löslichkeit lediglich durch mehrmaliges Umkristallisieren des Rohproduktes aus einer Toluol:Hexan Mischung.

Auf diese Weise lässt sich das Palladiumchlorid **67b** in einer Ausbeute von 50 % erhalten. Die NMR-spektroskopischen Daten bestätigen die Bildung von ausschließlich einem symmetrischen Isomer des Komplexes **67b** mit gesättigtem BCH-Rückgrat. Anschließende Versuche, in Anlehnung an die Literatur, einen entsprechenden Metall-Carben-Komplex **L** darzustellen blieben erfolglos.^[74, 218, 223-224] Die Umsetzung von **67b** mit der sterisch anspruchsvollen Base KHMDS zur HCl-Eliminierung in Gegenwart eines Donor-Liganden wie ^tBuCN oder PPh₃ führten zur Zersetzung des Startmaterials. Eine Optimierung der gegebenen Reaktionsbedingungen wird Gegenstand zukünftiger Arbeiten sein.

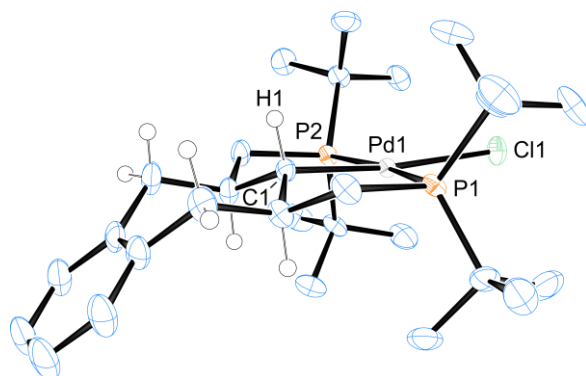
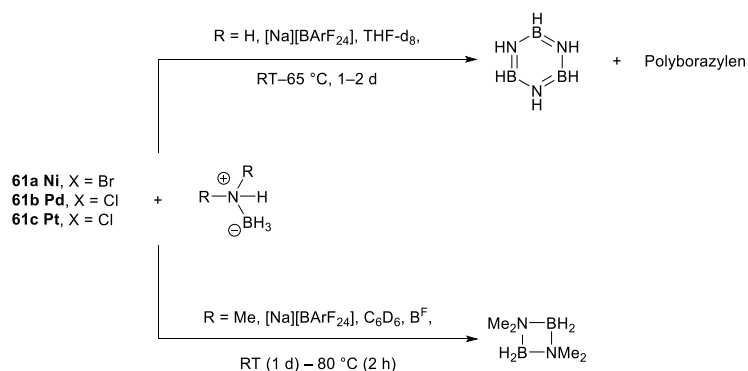


Abbildung 40: ORTEP Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) mit ausgewählten Beschriftungen von **67b**. Die Wasserstoffatome (außer die des siebengliedrigen Rings) und das Gegenion ([BArF₂₄]⁻) werden zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **67b**: Pd1-Cl1 2.4327(6), Pd1-C1 2.100(2), Pd1-P1 2.3002(6), Pd1-P2 2.2947(6), C1-Pd1-Cl1 173.35(7), H1-C1-Pd1 104.8, P1-Pd1-P2 169.40(2).

Die Festkörperstruktur des Palladiumchlorid-Komplexes **67b** konnte über Röntgendiffraktometrie an geeigneten Einkristallen bestimmt werden (Abbildung 40). Neben der persistenten quadratisch-planaren Koordination um das Palladiumzentrum wird die Sessel-Konformation des Liganden-Rückgrats deutlich. Die Hydrierung des Pincer-Liganden basiert somit auf derselben Stereochemie wie in den vorherigen Kapiteln bereits beschrieben (Kapitel 3.1 und 3.2). Die Bindungslängen und -winkel stehen im Einklang mit vergleichbaren Palladium-Komplexen.^[195, 218, 368, 370]



Schema 50: Katalytische Dehydrierung von Aminboranen.

Eine Anwendung finden die kationischen Pincer-Komplexe **61** der Gruppe 10 Metalle in der katalytischen Dehydrierung von Aminboranen. Hierbei wurde mit einer Katalysatorbeladung von 20 mol% gearbeitet und die Dehydrierung der Aminborane NH_3BH_3 und Me_2NHBH_3 genauer untersucht (Schema 50). Die Katalysatoren **61** wurden *in situ* aus **56** mit $[\text{Na}][\text{BArF}_{24}]$ dargestellt. Aufgrund der schlechten Löslichkeiten der Edukte und Dehydrierungsprodukte wurde die Dehydrierung von NH_3BH_3 in THF-d_8 durchgeführt. Zunächst wird eine Koordinationsverbindung M-L ($\text{L} = \text{NH}_3\text{BH}_3$) zwischen den Kationen **61** und dem Aminboran gebildet, welche nach 30 Minuten bei Raumtemperatur im ^{11}B NMR-Spektrum beobachtet werden kann. Die darauffolgende Dehydrierung liefert primär Borazin und Polyborazylen als BN-haltige Dehydrierungsprodukte.^[371-372] Ein vollständiger Umsatz wird nach 1–2 Tagen bei 65 °C erhalten, wobei die Nickel-katalysierte Reaktion eine doppelt so lange Reaktionszeit benötigt, als die durch Palladium und Platin katalysierte Reaktion (Abbildung 41a, b).

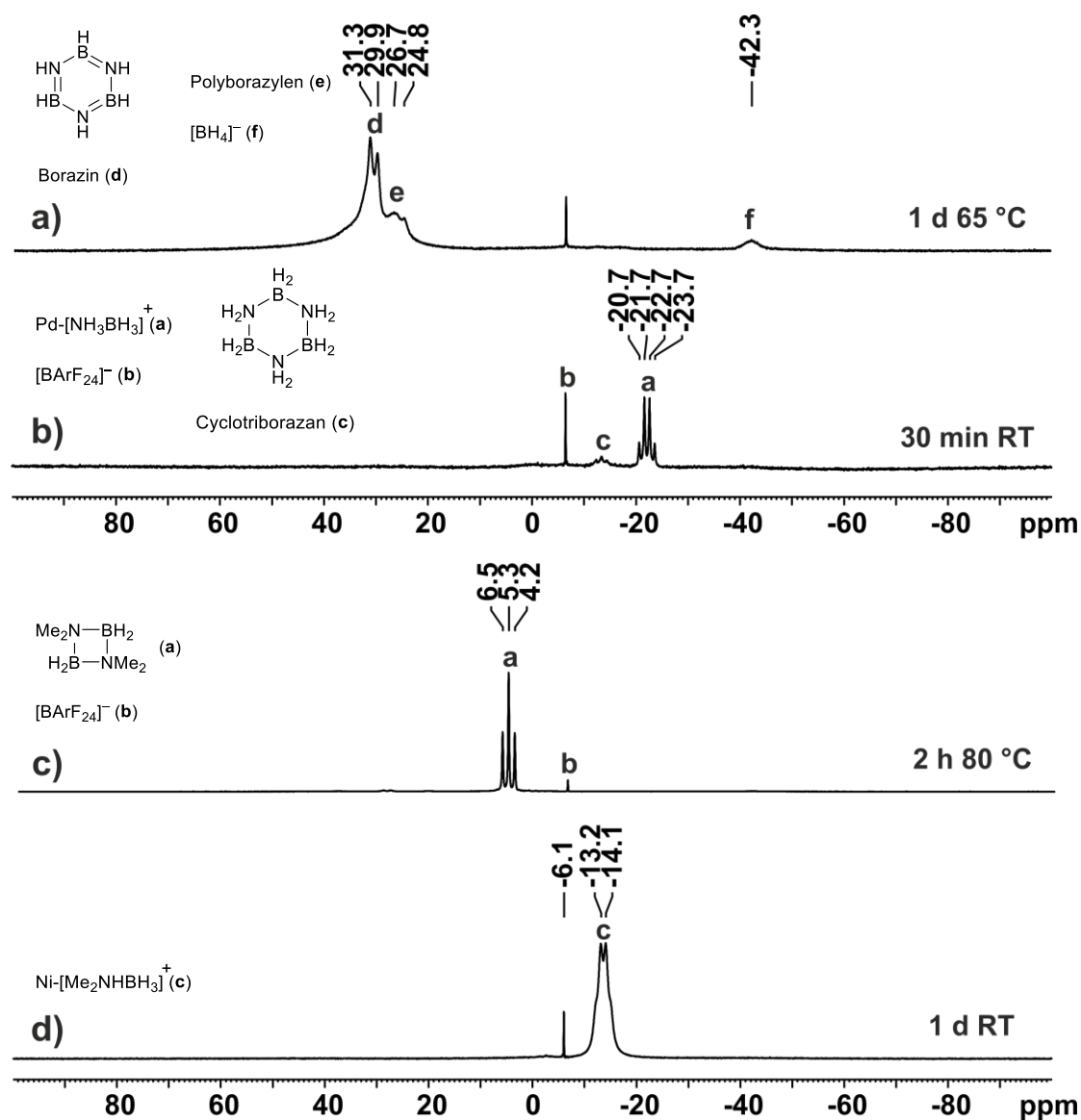


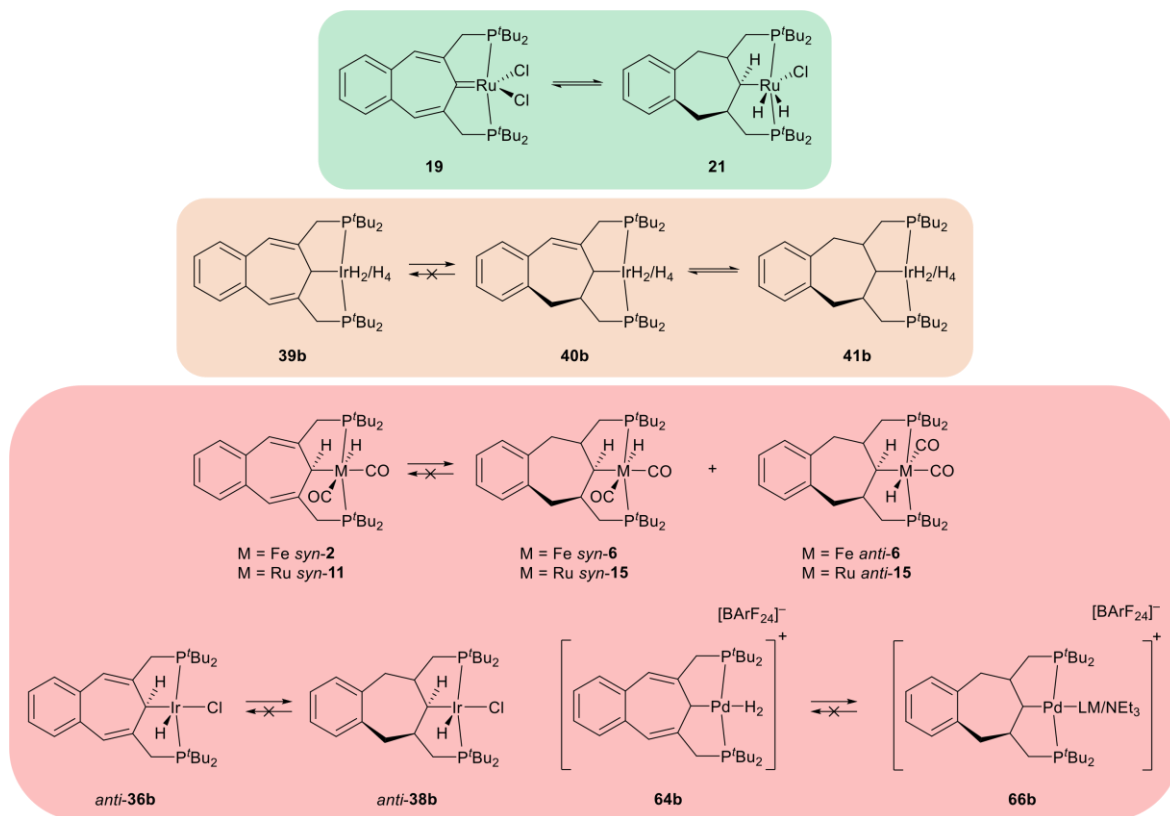
Abbildung 41: ^{11}B NMR-Spektren der Dehydrierung von NH_3BH_3 durch **61b** in THF-d_8 (a, b) und Me_2NHBH_3 durch **61a** in C_6D_6 und BF (c, d).

Die Dehydrierung des Me_2NHBH_3 wurde in C_6D_6 und *o*-Difluorbenzol durchgeführt. Für den Nickel-Komplex **61a** wurde keine Reaktion bei Raumtemperatur beobachtet, währenddessen der analoge Palladium-Komplex **61b** innerhalb eines Tages bei Raumtemperatur zu einem vollständigen Umsatz des Aminborans führt und selektiv das entsprechende Dimer ($[\text{Me}_2\text{NBH}_2]_2$) liefert (Abbildung 41c, d). Der Platin-Komplex **61c** kann hinsichtlich der Dehydrierungsaktivität zwischen den zwei leichteren Homologen **61a** und **61b** eingeordnet werden. Eine teilweise Dehydrierung wird bereits bei Raumtemperatur beobachtet. Durch Erhitzen der Reaktionsmischung aus **61a**, **61c** und Aminboran für zwei Stunden auf 80 °C wird ein vollständiger Umsatz zu ausschließlich dem Aminboran-Dimer erhalten.^[140, 213, 298-299]

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Metallhalogenide **56** sowie deren Hydride **57** dargestellt werden konnten. Zudem wurde über Hydrid-Abstraktion an der *ipso*-CH-Einheit des BCHT-Liganden eine Reihe kationischer, aromatischer Tropylium-Kationen **58** synthetisiert. Die Halogenid-Abstraktion mittels des schwach koordinierenden Anions $[\text{BArF}_{24}]^-$ liefert multiple kationische Metall-Komplexe **59–63** der Gruppe 10 in Abhängigkeit des verwendeten Lösemittels sowie der Reaktionsatmosphäre. Acetonitril und Dichlormethan führen zu den entsprechenden kationischen Adukten **59**, während Stickstoff als schwach koordinierender Ligand mit Nickel **60a** und Platin **60c** Komplexverbindungen ausbildet. Eine Wasserstoffatmosphäre ergibt die $\eta^2\text{-H}_2$ -koordinierten Komplexe **62** und Kohlenstoffmonoxid führt zu den vakuumstabilen Koordinationsverbindungen **63**. Die Komplexe **60** und **62** stehen aufgrund ihrer Vakuumlabilität im Gleichgewicht mit den entsprechenden koordinativ ungesättigten, T-förmigen Komplexen **61**. Der neuartige Platin-Stickstoff-Komplex **60c** wurde über Röntgendiffraktometrie und ^{15}N NMR-Spektroskopie charakterisiert. Des Weiteren wurde eine irreversible Liganden-Rückgrat-Beteiligung bei verschiedenen Reaktionsbedingungen beobachtet, wobei die asymmetrischen Metall-Hydride **65** isoliert wurden. Durch die (thermische) Zersetzung des Wasserstoff-Komplexes **62c**, den Zusatz von katalytischen Mengen Base zu **62a** und **62b** oder die Protonierung der Metallhydride **57** wurde die Isomerisierung des Pincer-Rückgrats zu **65** induziert. Hierfür konnten zudem Aminborane als Wasserstoffquelle verwendet werden. Für das asymmetrische Palladiumhydrid **65b** wurde als einziger Vertreter der Gruppe 10 Metalle eine weiterführende Reaktion unter vollständiger Hydrierung des siebengliedrigen Rings zu **67** beobachtet. Eine katalytische Dehydrierung von Aminboranen durch die kationischen Komplexe **61** war ebenfalls erfolgreich. Die Darstellung zweiwertiger Kationen durch die Halogenid-Abstraktion aus den Tropylium-Kationen **58** sowie deren Untersuchung hinsichtlich der Reaktion gegenüber Wasserstoff und kleinen Molekülen sollte für künftige Arbeiten angestrebt werden. Des Weiteren wäre die Synthese der analogen CHT-basierten Pincer-Komplexe der Gruppe 10 für einen Reaktivitätsvergleich mit den beschriebenen BCHT-Systemen erstrebenswert.

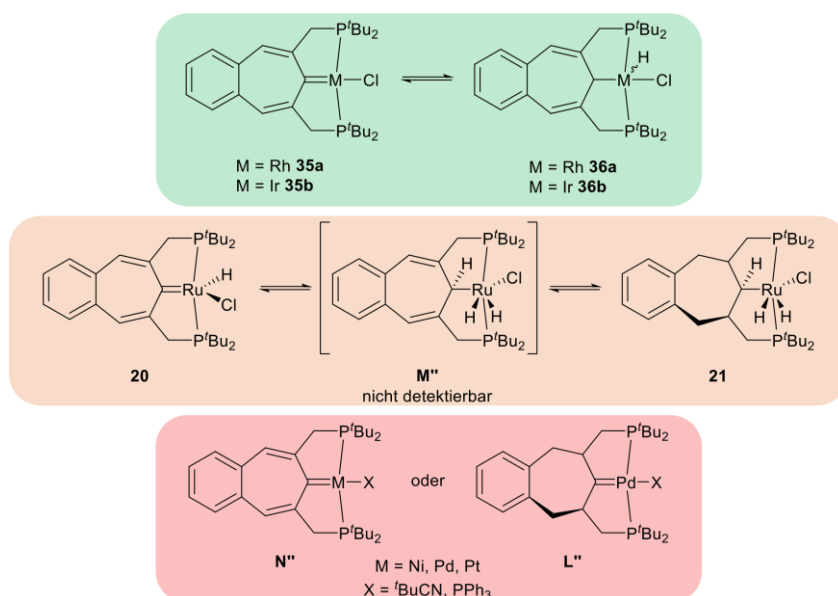
3.4 Gruppenübergreifender Vergleich: Gemeinsamkeiten und Unterschiede

Um die Hydrierbarkeit des BCHT-Liganden in den Komplexen der Gruppe 8–10 der Übergangsmetalle zu vergleichen, müssen diese gegenübergestellt werden. Die Ruthenium-Carbene **19** und **20** lassen sich vollständig reversibel über Metall-Ligand-Kooperation zu **21** hydrieren sowie erneut dehydrieren (Schema 51, grün). Das Chlorid-substituierte Iridium-Analogon **36b** zeigt ebenfalls eine vollständige Hydrierung des Pincer-Liganden über MLK zu **38b**. Eine reversible Dehydrierung bleibt dennoch aus (Schema 51, rot). Durch die Substitution des Chlorid-Liganden durch ein Hydrid (**36b** zu **39b**) gelingt neben der vollständigen Hydrierung des BCHT-Rückgrats zu **41b** zumindest die teilweise Dehydrierung zum asymmetrischen BCHD-PCP-Komplex **40b** (Schema 51, orange). Die quadratisch-planaren Metall-Halogenide **56** zeigen im neutralen Zustand keinerlei Tendenz zur Hydrierung des BCHT-Rückgrats im Pincer-Liganden. Ausschließlich durch das Bereitstellen einer freien Koordinationsstelle konnte für den kationischen $\eta^2\text{-H}_2$ -Palladium-Komplex **62b** als einzigen Vertreter der Gruppe 10 eine vollständige Rückgrat-Hydrierung über das intermediär entstehende asymmetrische Hydrid **65b** hin zu **66b–68b** beobachtet werden. Eine reversible Dehydrierung der neutralen Komplexe **67b** und **68b** war, vermutlich aufgrund einer fehlenden vakanten Koordinationsstelle, nicht möglich. Auch der kationische, vollständig hydrierte Palladium-Komplex **66b** zeigt, trotz freier Koordinationsstelle, keine Reversibilität der Pincer-Rückgrat-Hydrierung. Dies ist auf die Instabilität der $[\text{BArF}_{24}]^-$ -Salze bei erhöhten Temperaturen zurückzuführen (Schema 51, rot).



Schema 51: Reversibilität der BCHT-Rückgrat-Hydrierung.

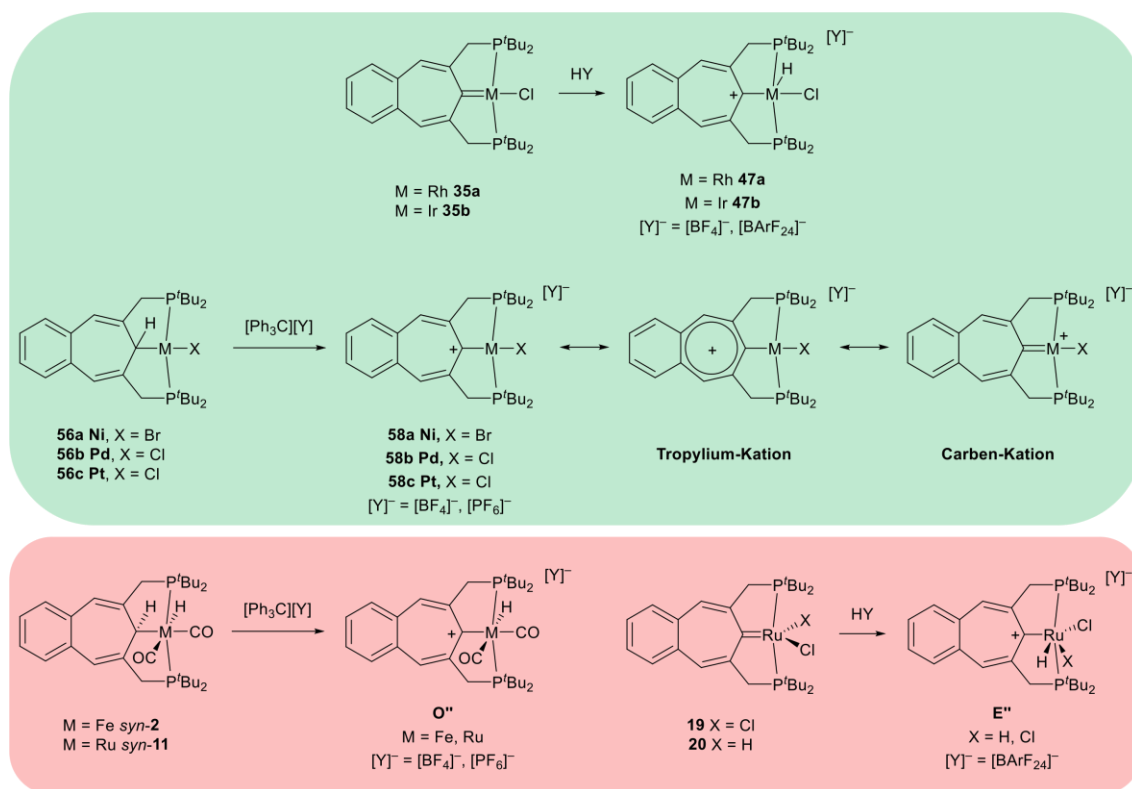
Die carbonyl-basierten Metall-Komplexe der Gruppe 8, *syn-2* und *syn-11*, zeigen im Vergleich zum carbonyl-freien Ruthenium-Komplex **19**, eine stufenweise Hydrierbarkeit des BCHT-Rückgrats zu *syn-* und *anti-6*, **15**. Durch die Erniedrigung der Reaktivität aufgrund der eingeführten Carbonyl-Liganden war die Isolierung und Charakterisierung asymmetrischer Zwischenprodukte möglich. Eine reversible Dehydrierung war zudem aufgrund der niedrigeren Reaktivität der Carbonyl-Komplexe nicht möglich (Schema 51, rot). Überraschenderweise zeigt der Rhodium-Carben-Komplex **35a** keinerlei Bestreben eine Hydrierung des Pincer-Liganden durchzuführen. Auch der chlorid-freie η^2 -H₂-Komplex **39a** führt zu keiner Hydrierung des Pincer-Rückgrats, sondern stellt sich lediglich als temperaturempfindliche Verbindung heraus. Dies spricht gegen die Erwartung, dass das kleinere Homologe innerhalb einer Gruppe der Übergangsmetalle normalerweise eine höhere Reaktivität aufweist. Eine mögliche Erklärung basiert auf den erreichbaren und bevorzugten Oxidationsstufen der jeweilig betrachteten Metalle. Generell gilt, dass für größere Übergangsmetalle höhere Oxidationsstufen besser zugänglich sind und diese umso besser stabilisiert werden können.^[320-321] Diese Eigenschaft könnte für die Aktivierung eines Wasserstoff-Moleküls, welches die Hydrierung des siebengliedrigen Rings in **36b** aber nicht **36a** induziert, ausschlaggebend sein. Ebenso verwunderlich ist, dass ausschließlich der Palladium-Komplex **62b** eine Hydrierbarkeit des Liganden-Rückgrats zeigt (Schema 51, rot). Weder das reaktivere Nickel-Analogon **62a**, noch das größere Platin-Analogon **62c** zeigen ein Bestreben zur Hydrierung des BCHT-Liganden.



Schema 52: Darstellbarkeit von Carben-Komplexen sowie deren Reaktivität gegenüber H₂.

Ein weiteres gruppenübergreifendes Merkmal betrifft die Darstellbarkeit von Carben-Komplexen sowie deren Reaktion gegenüber Wasserstoff. Im Vergleich mit der Literatur reagieren M-C-Carben-Einheiten meist reversibel mit Wasserstoff und bilden somit ein thermisches Gleichgewicht mit den entsprechenden Hydrid-Komplexen.^[21, 60, 122]

Diese Beobachtung trifft für die Carben-Komplexe **35** der Gruppe 9 zu, welche reversibel zu den BCHT-PCP-Pincer-Hydriden **36** umgesetzt werden können (Schema 52, grün). Erst durch erhöhte Temperaturen wird eine weiterführende, irreversible Hydrierung des BCHT-Rückgrats beobachtet. Für das Ruthenium-Carben **20** lässt sich kein ungesättigtes Rutheniumdihydrid **M''** als Produkt der H₂-Addition an die Carben-Einheit detektieren. Stattdessen findet zugleich eine Hydrierung der Doppelbindungen im siebengliedrigen Ring statt, sodass nur das im Rückgrat gesättigte Dihydrid **21** isoliert werden kann (Schema 52, orange). Da dennoch eine Hin- und Rückreaktion zwischen Carben und Dihydrid besteht, lässt sich diese Reaktivität als eine durch das Pincer-Rückgrat erweiterte Reversibilität der Metall-Carben-Einheit gegenüber Wasserstoff bezeichnen. Die Aktivierungsbarriere zwischen der Hydrierung der Carben-Einheit und der Hydrierung des BCHT-Rückgrats scheint somit für Ruthenium kleiner auszufallen als für die Metalle der Gruppe 9. Für Nickel, Palladium und Platin lassen sich erstaunlicherweise keine Carben-Komplexe **N''**, analog zur Literatur, darstellen.^[74, 218, 223-224] Auch aus dem im Rückgrat vollständig hydrierten Palladium-Komplex **67b** lässt sich kein Carben **L''** durch HCl-Eliminierung darstellen (Schema 52, rot).



Schema 53: Darstellbarkeit von Tropylium-Kationen.

Aromatisch stabilisierte Tropylium-Kationen lassen sich für die Gruppe 8 Metalle weder carbonyl-substituiert durch Hydridabstraktion aus *syn-2* und *syn-11* zu **O''**, noch durch Protonierung der Ruthenium-Carbene **19**, **20** zu **E''** darstellen (Schema 53, rot). Ersteres könnte aufgrund einer Konkurrenz-Reaktion mit dem metallgebundenen Hydrid-Liganden zum Scheitern der Komplexsynthese führen.

Die Protonierung der Ruthenium-Carbene **19** und **20** mit der Supersäure $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{BArF}_{24}]$ zu den gewünschten Tropylium-Kationen E^{+} würde als Beweis für die postulierte, inverse Polarität der Metall-Carben-Einheit dienen. Möglicherweise führt jedoch eine Protonierung der Doppelbindungen des siebengliedrigen Rings zu den verschiedenen, teilweise asymmetrischen Reaktionsprodukten. Für die Metalle der Gruppe 9 und 10 verläuft die Synthese über die Protonierung der Rhodium- und Iridium-Carbene **35** oder die Hydridabstraktion in den Halogenid-Komplexen **56** erfolgreich (Schema 53, grün). Hierdurch lässt sich die inverse Polarität der Carben-Einheit in **35** bestätigen, da das Proton als Elektrophil gezielt das nucleophile Metallzentrum, unter Bildung eines Metallhydrids **47**, attackiert. Die Isolierung der quadratisch-planaren Tropylium-Kationen **58** durch Hydridabstraktion aus **56** gelingt vermutlich nur, da keine zweite reaktive Position, wie ein Hydrid-Ligand in **2** und **11**, im Komplex **56** vorhanden ist. Bestätigen lässt sich diese Hypothese durch die gescheiterten Versuche, Tropylium-Kationen aus den entsprechenden Hydriden **57** der Gruppe 10 Metalle durch Hydridabstraktion darzustellen. Hierbei wird, analog zu **2** und **11**, ausschließlich eine Zersetzung der Startmaterialien beobachtet.

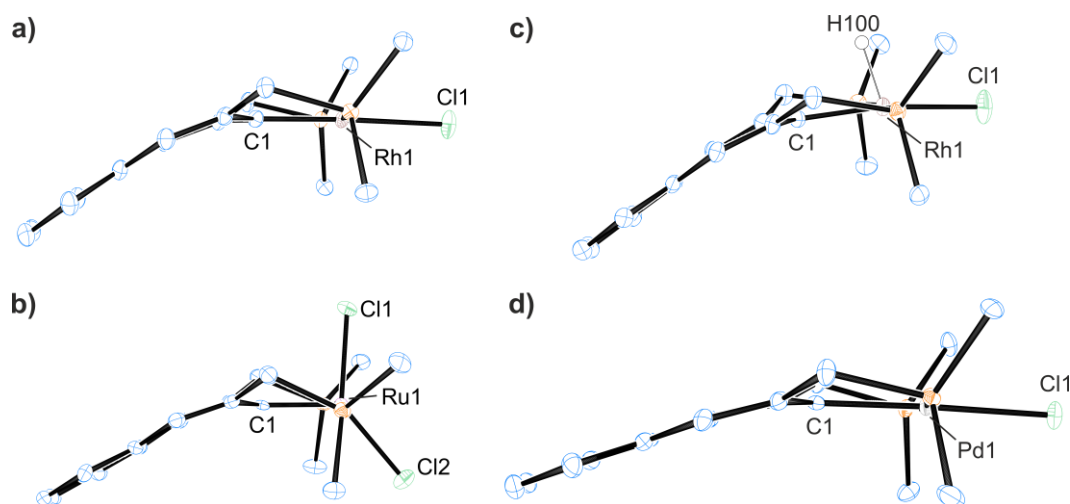
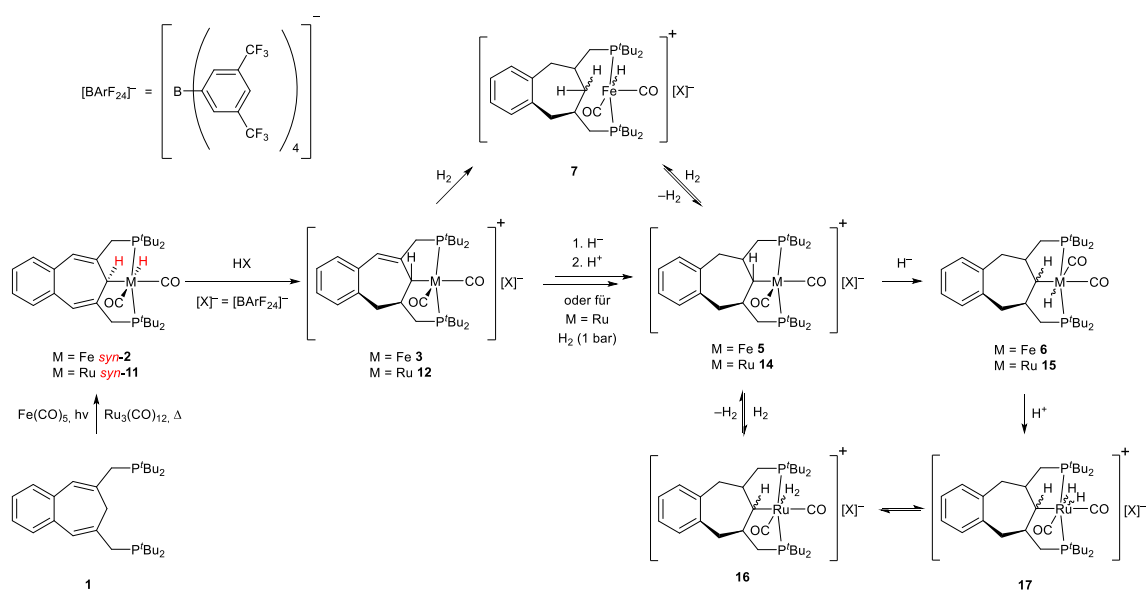


Abbildung 42: ORTEP Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) mit ausgewählten Beschriftungen von den Carbene **35a** (a) und **19** (b) sowie den Tropylium-Kationen **47a** (c) und **58b** (d). Die Wasserstoffatome, $t\text{Bu}$ -Gruppen der Phosphan-Einheiten und die Gegenionen ($[\text{BArF}_{24}]^{-}$, $[\text{BF}_4]^{-}$) werden zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Bei Betrachtung der Kristallstrukturen der Carbene **19** und **35a**, im Vergleich zu den Tropylium-Kationen **47a** und **58b**, wird ein struktureller Unterschied deutlich (Abbildung 42). Aus dem gekreuzt-konjugierten System der Carbene resultieren Ringspannungen sowie ein leicht anti-aromatischer Charakter, welcher eine Konformationsänderung des siebengliedrigen Rings in eine leichte Wannenförmigkeit nach sich zieht.^[291-296] Die Tropylium-Kationen weisen hingegen eine nahezu vollständig planare Ausrichtung des CHT-Rückgrats auf, die auf dessen aromatischen Charakter zurückzuführen ist.^[18, 46, 257, 349]

4 Zusammenfassung

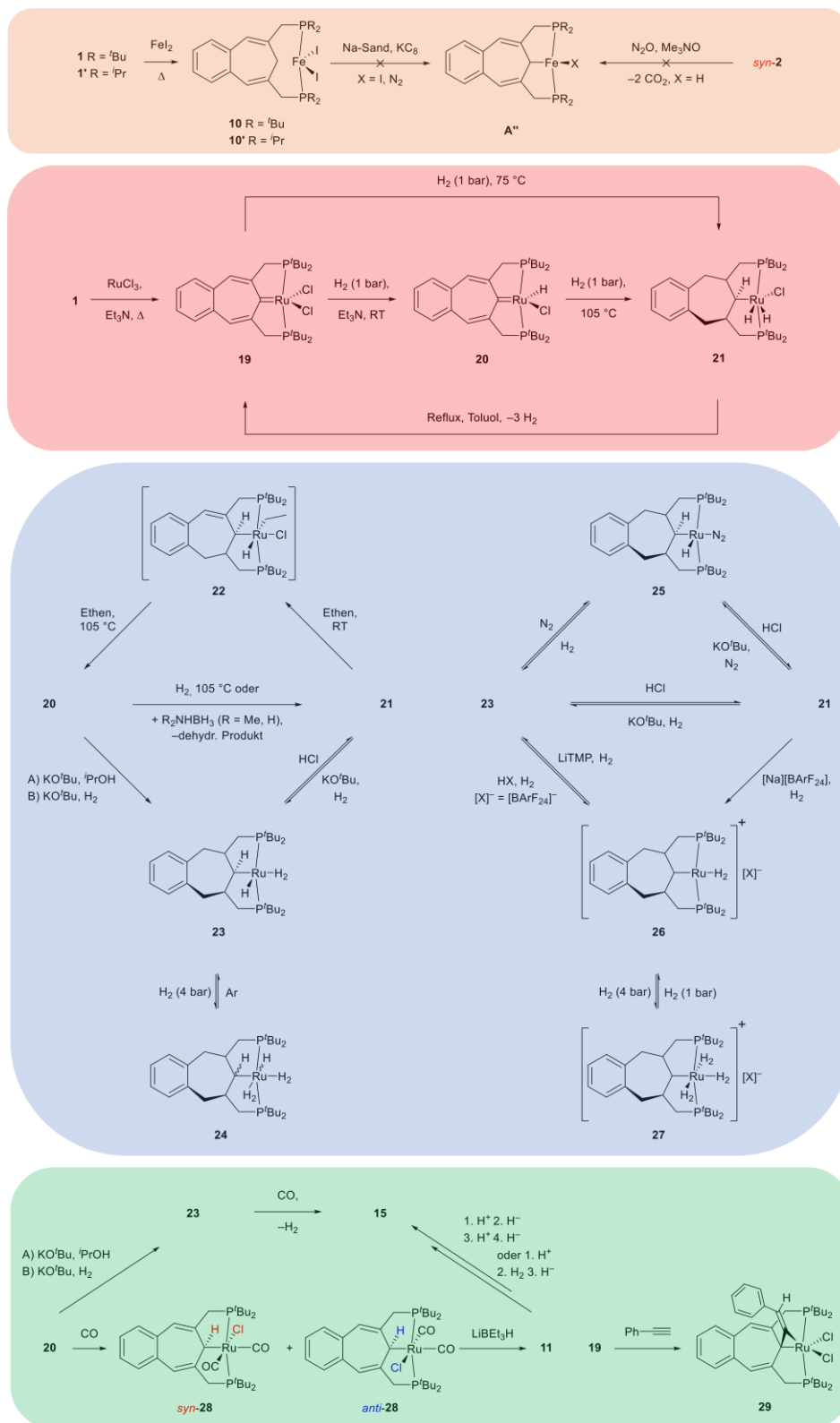
Im Rahmen dieser Arbeit wurden diverse BCHT-(= Benzocycloheptatrien)-PCP-Pincer-Komplexe unter Verwendung der Metalle der Gruppe 8–10 dargestellt. Neben der Synthese einer Vielzahl von (Poly-) Hydrid- und Carben-Komplexen konnte deren Reaktivität gegenüber Protonensäuren und der Aktivierung kleiner Moleküle wie elementarem Wasserstoff genauer untersucht werden. Zudem spielten (isolierbare) kationische Zwischenstufen, sowie eine neuartige Form der Metall-Ligand-Kooperation im BCHT-Pincer-System im Zuge dieser Arbeit eine essentielle Rolle.



Scheme 54: Übersicht zur Synthese & Reaktivität der Gruppe 8 Carbonyl-Pincer-Komplexe.

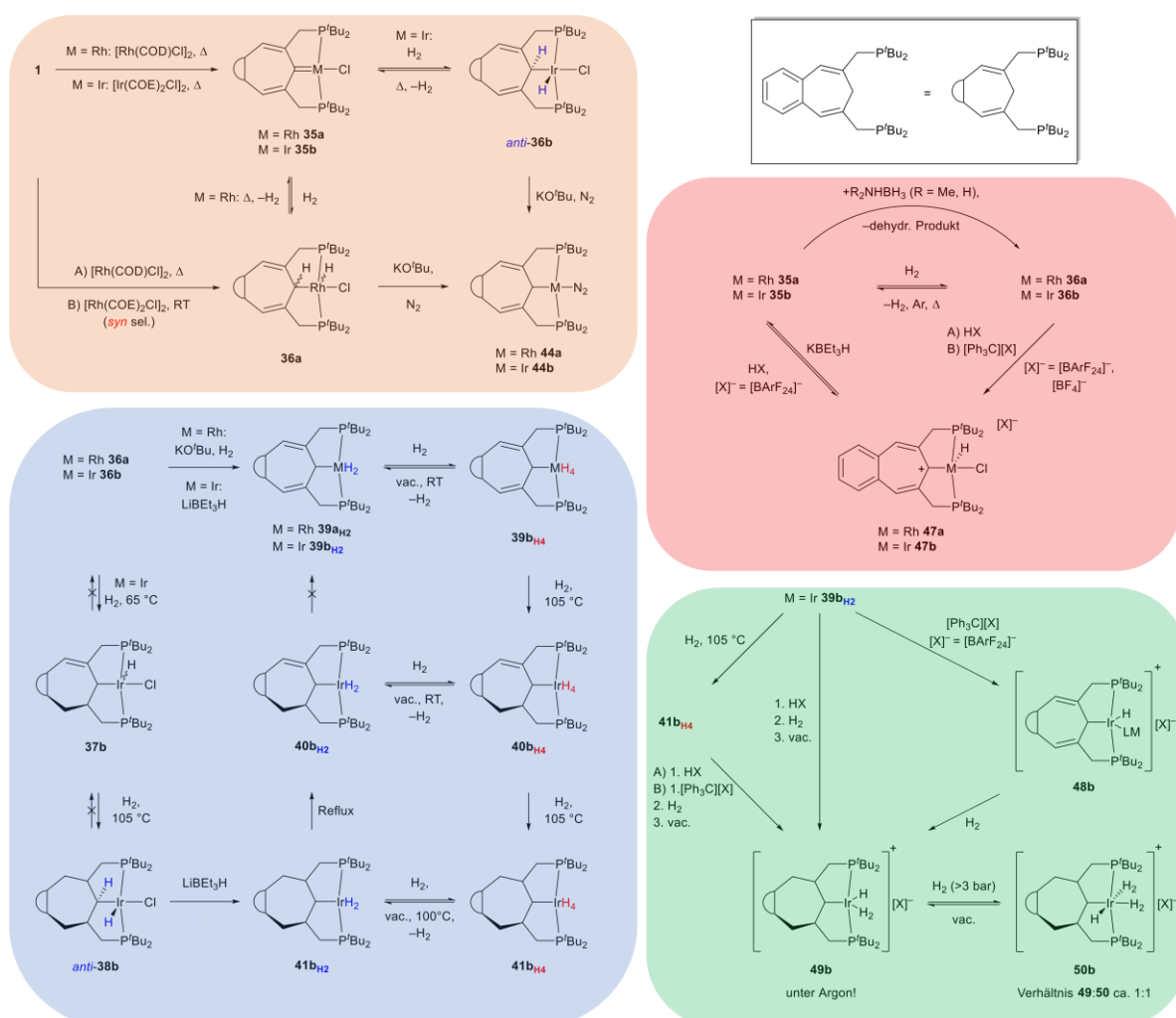
Die dicarbonyl-substituierten Eisen- und Rutheniumhydride *syn-2* und *syn-11* weisen eine stufenweisen Hydrierbarkeit des BCHT-Pincer-Rückgrats über wiederholte Protonierungs- und Hydrierungsschritte mit der Supersäure $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{BARF}_{24}]$ und dem Hydrierungsmittel LiAlH_4 auf. Hierbei lassen sich die kationischen 16-Elektronen-Dicarbonyl-Komplexe **3**, **5** und **12**, **14** isolieren (Schema 54). Die irreversible Hydrierung des Liganden-Rückgrats verläuft konformationsgesteuert mit hoher Stereoselektivität zu lediglich einem Isomer wobei der Benzocyclohepten-Ligand eine twisted-chair Konformation einnimmt. Hierdurch werden jegliche Winkel- und Torsionsspannungen innerhalb des Pincer-Liganden minimiert. Des Weiteren konnte eine Aktivierung von elementarem Wasserstoff an den kationischen Metall-Komplexen beobachtet werden. Unter Hydrierung der verbleibenden Doppelbindung in den asymmetrischen Kationen **3** und **12** findet für Eisen aufgrund der höheren Reaktivität zudem eine reversible Spaltung der *ipso*-C-Fe-Bindung zu **7** statt, während für Ruthenium die Bildung eines komplexen $\eta^2\text{-H}_2$ -Dihydrid-Gleichgewichts am kationischen Metallzentrum von **14** zu **16** und **17** nachgewiesen werden konnte (Schema 54).

Anschließend wurden carbonyl-freie Pincer-Komplexe der Gruppe 8 synthetisiert um eine Steigerung der Reaktivität zu erhalten. Für Eisen blieb, neben der Darstellung eines lediglich chelatisierten paramagnetischen Eisen(II)-Halogenids **10** und **10'**, die Isolierung eines aktivierten Pincer-Komplexes **A''** durch Reduktion oder Decarbonylierung von *syn-2* erfolglos (Schema 55).



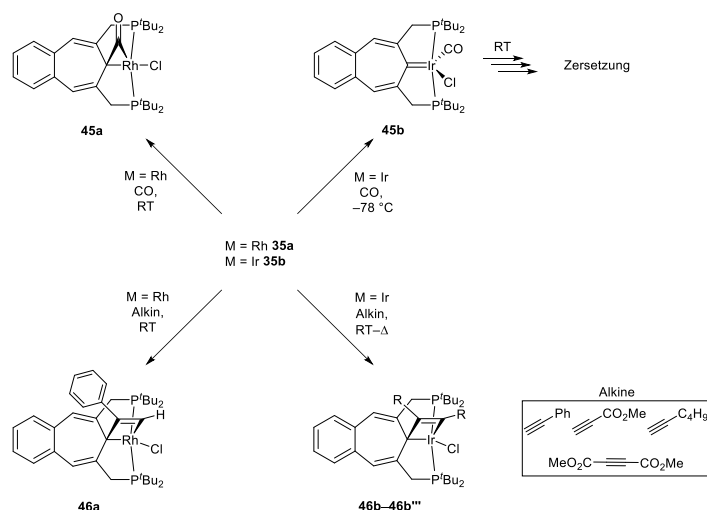
Schema 55: Übersicht zur Synthese & Reaktivität carbonyl-freier Pincer-Komplexe der Gruppe 8.

Auf Basis von Ruthenium konnten diverse carbonyl-freie Pincer-Komplexe dargestellt werden. Die neuartigen Carben-Komplexe **19** und **20** zeigen eine reversible Hydrierbarkeit des BCHT-Rückgrats über Metall-Ligand-Kooperation. Als Wasserstoffquelle können neben elementarem Wasserstoff auch *iso*-Propanol und Aminborane verwendet werden (Schema 55). Zudem konnte ein Reaktivitätsunterschied der Hydrierungsbedingungen von protisch, neutral zu basisch festgestellt werden. Eine signifikante Beeinflussung der Dehydrierung des Rutheniumdihydrids **21** zum Carben **19** durch die Zugabe verschiedener Chlorid-Zusätze wurde beobachtet. Durch die Reaktion von **21** mit Ethen findet eine teilweise Dehydrierung des Pincer-Liganden zum asymmetrischen Hydrid **22** statt. Im Zuge der Liganden-Hydrierung konnten die neuartigen Polyhydride **23**, **24** isoliert werden, die eine Koordination von bis zu zwei intakten η^2 -H₂-Molekülen aufweisen. Kationische Polyhydride **26** und **27** waren durch Protonierung von **23** sowie durch Halogenid-Abstraktion an **21** zugänglich (Schema 55). Bei allen Polyhydriden handelt es sich um vakuumlabile Verbindungen. Reaktivitätsuntersuchungen gegenüber den kleinen Molekülen CO und elementarem Stickstoff lieferten die bekannten Carbonyl-Komplexe **11** und **15** sowie den neuartigen end-on koordinierten N₂-Komplex **25**. Die Reaktion des Carbens **19** mit Phenylacetylen resultiert in dem [2+1]-Additionsprodukt **29** (Schema 55).



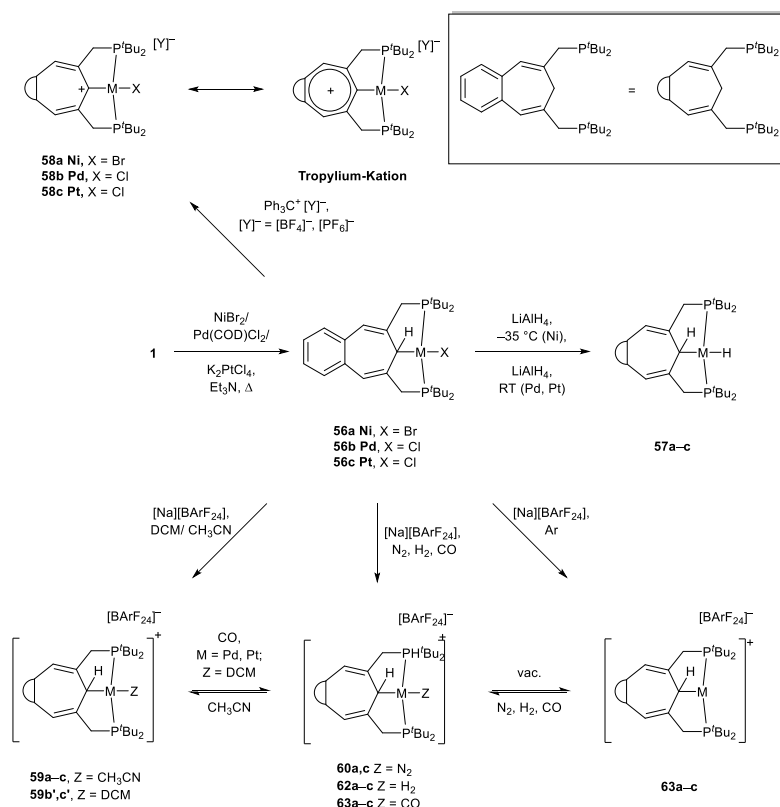
Schema 56: Übersicht zur Reaktivität der Gruppe 9 Carbene **35** gegenüber Protonen und H₂.

Für die Gruppe 9 Metalle Rhodium und Iridium konnten ebenfalls die Carben-Komplexe **35** dargestellt werden. Diese befinden sich unter einer H₂-Atmosphäre in einem thermischen Gleichgewicht mit den analogen Metallhydriden **36**. Durch eine HCl-Eliminierung unter Wasserstoff oder einen Halogen-Hydrid-Austausch lassen sich die entsprechenden Polyhydride **39** darstellen. Eine Hydrierung des Liganden-Rückgrats über Metall-Ligand-Kooperation, analog zum Ruthenium-Komplex **20**, wird lediglich für das Iridiumhydrid **36b** und Polyhydrid **39b**, nicht aber für die entsprechenden Rhodium-Komplexe **36a** und **39a** beobachtet (Schema 56). Der Hydrierungsprozess verläuft für das Hydridochlorid **36b** irreversibel und für das entsprechende Polyhydrid **39b** teilweise reversibel. Bei Letzterem wird unter erhöhten Temperaturen ausschließlich das asymmetrische Polyhydrid **40b** erhalten. Eine vollständige Dehydrierung zu **39b** konnte nicht erreicht werden. Die Iridium-basierten Polyhydride **39b–41b** stehen stets in einem Wasserstoff induzierten Dihydrid-Tetrahydrid-Gleichgewicht. Das Koordinationsverhalten der Metall-gebundenen Wasserstoffatome wurde über NMR-spektroskopische Methoden genauer untersucht, wobei sich für Rhodium **39a** ein klassischer η^2 -H₂-Charakter und für Iridium **39b–41b** ein gemischter η^2 -H₂-Hydrid-Charakter annehmen lässt. Durch HCl-Eliminierung aus **36** unter einer Stickstoff-Atmosphäre konnten die end-on koordinierten N₂-Komplexe **45** dargestellt werden, welche NMR-spektroskopisch, eine rigide Stickstoff-Koordination aufweisen (Schema 56). Aromatisch stabilisierte Tropylium-Kationen **47** konnten durch Protonierung der Carbene **35** oder die Hydridabstraktion an der *ipso*-CH-Einheit in **36** erhalten werden. Auf diese Weise konnte die inverse Polarität der BCHT-Metall-Carben-Einheit gegenüber den bekannten Metall-Carben-Komplexen bestätigt werden. Des Weiteren konnten die kationischen Polyhydrid-Komplexe **49b** und **50b** durch Protonierung der neutralen Analoga **39b** und **41b** unter einer Wasserstoffatmosphäre dargestellt werden. Es ist anzumerken, dass das kationische Polyhydrid **39b** vakuumstabil ist und unter einer Argon-Atmosphäre unbegrenzt gelagert werden kann. Eine Anwendung finden die Carben-Komplexe **35** bzw. ihre Hydrid-Analoga **36** in der katalytischen Dehydrierung von Aminboranen (Schema 56).



Schema 57: Übersicht zur Reaktivität der Gruppe 9 Carbene **35** gegenüber Alkinen und CO.

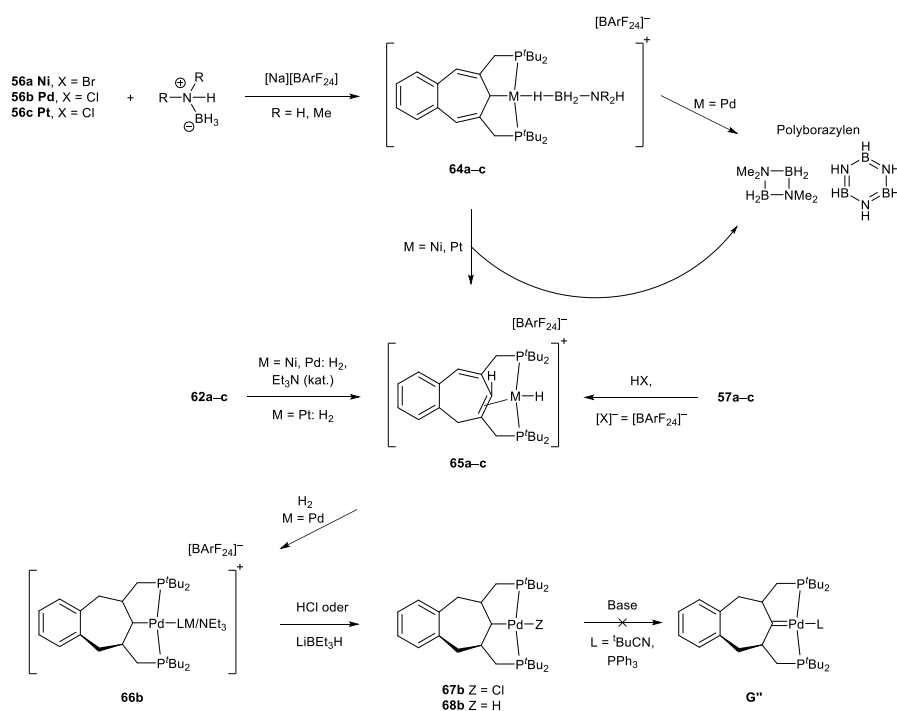
Im weiteren Verlauf wurde die Reaktivität der Metall-Carben-Einheit in **35** gegenüber Kohlenstoffmonoxid und verschiedenen Alkinen untersucht. Ersteres liefert für Rhodium das [2+1]-Additionsprodukt **45a**, während für Iridium lediglich eine Koordination an das Metallzentrum bei tiefen Temperaturen beobachtet wird. Bei Raumtemperatur tritt innerhalb weniger Tage eine Zersetzung von **45b** statt. Gegenüber der Reaktion mit Alkinen weisen die Carbene **35** eine Affinität zur [2+2]-Addition unter Bildung entsprechender Metallacyclobutene **46** auf (Schema 57).



Schema 58: Übersicht zur Synthese (kationischer) Pincer-Komplexe der Gruppe 10.

Für die Metalle der gesamten Gruppe 10 konnten die Halogenid- **56** und Hydrid-Komplexe **57**, sowie die aromatischen Tropylium-Kationen **58** durch Hydrid-Abstraktion der *ipso*-CH-Einheit in **56** dargestellt werden. Über die Halogenid-Abstraktion in **56** mit dem schwach koordinierenden Anion $[\text{BARF}_{24}]^-$ wurden diverse kationische Metall-Komplexe **59–63** in Abhängigkeit des verwendeten Lösemittels und der verwendeten Reaktionsatmosphäre synthetisiert (Schema 58). Die Verwendung von Acetonitril und Dichlormethan liefert die entsprechenden kationischen Addukte **59**, während Stickstoff als schwach koordinierender Ligand an das kationische Metallzentrum in **60a** und **60c** bindet. Eine Wasserstoff-Atmosphäre liefert die vakuumlabilen $\eta^2\text{-H}_2$ -koordinierten Komplexe **62**, wobei Kohlenstoffmonoxid die vakuumstabilen Addukte **63** ausbildet. Die N_2 -Komplexe **60** sowie die $\eta^2\text{-H}_2$ -Komplexe **62** stehen in einem vakuuminduzierten Gleichgewicht mit den koordinativ ungesättigten, T-förmigen Komplexen **61** mit vollkommen freier Koordinationsstelle am Metallzentrum (Schema 58).

Der neuartige Platin-Stickstoff-Komplex **60c** wurde röntgendiffraktometrisch sowie NMR-spektroskopisch über Markierungsexperimente mit ^{15}N -markiertem Stickstoff charakterisiert. Im Weiteren wurde eine irreversible Liganden-Rückgrat-Beteiligung der Wasserstoff-Komplexe **62** unter Zugabe katalytischer Mengen Base, zu den asymmetrischen Metall-Hydriden **65** beobachtet (Schema 59). Analogerweise resultiert die Protonierung der Metallhydride **57** für Nickel und Platin in den asymmetrischen Produkten **65a,c**. Als Wasserstoffquelle können ebenfalls Aminborane verwendet werden. Diese werden durch die kationischen Metall-Komplexe **61** der Gruppe 10 zudem katalytisch dehydriert. Für das asymmetrische Palladium-Hydrid **65b** wird eine weiterführende Reaktion unter vollständiger Hydrierung des Liganden-Rückgrats zu **66b** beobachtet. Eine Protonierung mit $\text{HCl}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ oder die Hydrierung mit LiBEt_3H liefert die entsprechenden symmetrisch hydrierten Palladium-Komplexe **67b**, **68b**. Die Darstellung eines zur Literatur analogen Palladium-Carben-Komplexes blieb erfolglos (Schema 59).



Schema 59: Übersicht zur Reaktivität kationischer Pincer-Komplexe der Gruppe 10 gegenüber H_2 .

Gruppenübergreifend lässt sich zusammenfassen, dass neuartige Carben-Komplexe der Gruppe 8 und 9 der Übergangsmetalle auf Basis des BCHT-PCP-Pincer-Systems dargestellt werden konnten. Zudem wurde eine Vielzahl an, teilweise kationischen (Poly-) Hydrid-Komplexen der Gruppe 8–10 synthetisiert. Zusätzlich konnte eine neuartige Metall-Ligand-Kooperation (MLK) anhand des BCHT-PCP-Liganden für die Metall-Komplexe der Gruppe 8–10 gefunden werden. Eine Reversibilität der beobachteten Metall-Ligand-Beteiligung besteht lediglich für bestimmte Komplexe der Metalle Ruthenium und Iridium. Des Weiteren war die Synthese aromatischer Tropylium-Kationen für die Gruppe 9 und 10 der Übergangsmetalle erfolgreich.

5 Experimenteller Teil

5.1 Geräte- und Materialübersicht

5.1.1 Arbeitsmethoden und Chemikalien

Alle Arbeiten wurden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Argon Atmosphäre (99.999%) unter Verwendung von Standard-Schlenktechniken und in einer Glovebox der Firma *MBraun* durchgeführt. Belichtungen wurden mit einer Quecksilberdampflampe der Firma *Heraeus Noblelight*, Begasungsreaktionen an einer im Arbeitskreis Wesemann entwickelten Apparatur unter Verwendung von Standard-Schlenktechniken und mehrerer Freeze-Pump-Thaw-Zyklen durchgeführt. *n*-Hexan und *n*-Pentan wurden ohne zusätzliche Trocknung aus einem *MBraun* SPS System (= solvent purification system) entnommen. Toluol, Diethylether und Tetrahydrofuran wurden über Natrium oder NaK getrocknet. Benzol wurde langsam über eine mit aktiviertem Aluminiumoxid gepackte Säule geleitet. Dichlormethan wurde über Phosphorpentoxid getrocknet. Alle Lösemittel wurden anschließend durch drei Freeze-Pump-Thaw-Zyklen entgast unter Argon gelagert. Alle verwendeten Chemikalien und Gase wurden kommerziell von *Sigma-Aldrich*, *abcr*, *Acros Organics* und *Westfalen* erworben und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Der (B)CHT-P'Bu₂ Ligand **1** und **8** sowie die Supersäure [H(Et₂O)₂][BArF₂₄] wurden gemäß der Literatur synthetisiert.^[17-18, 247-248] Die Komplexe BCHT-P'Bu₂-FeH(CO)₂ (*syn-2*), BCHT-P'Bu₂-RuH(CO)₂ (*syn-11*), BCHT-P'Bu₂-RhHCl (**36a**), BCHT-P'Bu₂-MX (**56a-c**) und BCHT-P'Bu₂-MH (**57a-c**) wurden erstmals von *H. F. Speth*,^[2] *R. Baur*^[3] und *F. Henke*^[5] dargestellt und im Rahmen dieser Arbeit optimiert.

5.1.2 Kernresonanzspektroskopie (NMR)

NMR-Spektren wurden, sofern nicht anders vermerkt, bei Raumtemperatur (25 °C/ 298 K) an einem *Bruker* DRX-250 NMR-Spektrometer mit einem 5 mm ATM Probenkopf, einem *Bruker* AvanceIII-300 NanoBay NMR-Spektrometer mit einem 5 mm BBFO Probenkopf, einem *Bruker* AvanceII+400 NMR-Spektrometer mit einem 5 mm QNP Probenkopf, einem AvanceII-500 NMR-Spektrometer mit 5 mm ATM Probenkopf für variable Temperatur, einem *Bruker* AvanceIII HDX-600 NMR-Spektrometer mit 5 mm BBOCryo Probenkopf und einem *Bruker* AvanceIII HDX-700 mit 5 mm TCI-Cryo-Probenkopf aufgenommen. Die chemische Verschiebung δ wird in ppm, relativ zu einem externen Standard (Tabelle 1) unter Verwendung der chemischen Verschiebung des Restprotonensignals des deuterierten Lösemittels angegeben. Die Angabe der Multiplizität der NMR-Signale erfolgt über die folgenden Abkürzungen: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, sept = Septett, m = Multipllett und br = breites Signal. Axial (a) und äquatorial (e) bezeichnen die räumliche Anordnung von Wasserstoffatomen in Ringsystemen. Unterschiedliche Kopplungswege bei chemisch äquivalenten Kernen resultieren in magnetischer Inäquivalenz und führen zu Spektren höherer Ordnung (*N*-Linien-Spektren). Definierbare *N*-Linien werden als Betrag der verschiedenen Kopplungswege vermerkt.

Tabelle 12: Allgemeine Eigenschaften NMR-aktiver Kerne.^[373]

Kern	Natürliche Häufigkeit [%]	Referenz	Frequenzverhältnis Ξ [%]	Spektrometer Frequenzen [MHz]					
				250	300	400	500	600	700
¹ H	99.9885	SiMe ₄	100.00	250.13	300.13	400.11	500.13	600.13	700.29
² H	0.0115	(CD ₃) ₄ Si	15.350609	-	-	-	76.77	92.12	-
¹³ C	1.07	SiMe ₄	25.145020	62.90	75.47	100.61	125.76	150.90	176.09
¹¹ B	19.9	BF ₃ ×Et ₂ O	32.083974	-	96.29	-	-	-	-
¹⁵ N	0.368	MeNO ₂	10.136767	-	-	-	50.68	-	-
¹⁹ F	100	CCl ₃ F	94.094011	-	-	376.48	-	-	-
³¹ P	100	85% H ₃ PO ₄	40.480742	101.25	121.50	161.97	202.46	242.94	-
¹⁹⁵ Pt	33.832	Na ₂ PtCl ₆	21.496784	-	64.52	-	107.51	-	-

Die Zuordnung der ¹H und ¹³C NMR-Signale erfolgte durch die Analyse von ¹H; ²H; ¹³C{¹H}; ¹³C{¹H} UDEFT;^[374] ¹³C{¹H} DEPT-135; ¹H, ¹H COSY; ¹H, ¹H *anti-z*-COSY;^[375] ¹H, ¹H NOESY; ¹H, ¹H EXSY; ¹H, ¹³C HSQC; ¹H, ¹³C HMBC Spektren. Die Bestimmung der ¹J_{CH} Kopplungskonstanten wurde mittels speziellen ¹H, ¹³C HMBC Spektren durchgeführt. T₁ Relaxationszeiten wurden mithilfe von „inversion recovery“ Methoden aufgenommen.^[245, 351-352]

5.1.3 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Kristallstrukturdaten wurden mithilfe eines *Bruker* Smart APEX II Diffraktometers mit Graphit-Monochromator oder einem *Bruker* APEX II Duo Diffraktometer mit Mikrofokus-Röntgenröhre und TRIUMPH Monochromator erfasst. Als Strahlungsquelle dient Mo-K_α-Strahlung. Zur Aufnahme, Prozessierung und Auswertung der Daten wurden folgende Programme verwendet: *Bruker* APEX2 v2011.8-0, einschließlich SADABS zur Absorptionskorrektur, SAINT zur Datenreduktion, SHELXS zur Strukturlösung, sowie das WinGX Programmpaket v1.70.01 oder GUI ShelXle, einschließlich SHELXL zur Strukturverfeinerung.^[376-384] Die Darstellung der Molekülstrukturen wurde mit ORTEP-3 v2013.1 durchgeführt.^[385]

5.1.4 Infrarotspektroskopie (IR)

IR-Spektren mit ausgeheiztem KBr als Trägermaterial wurden an einem *Bruker* Vertex 70 Spektrometer gemessen. IR Spektren in Lösung wurden an einem ReactIR 15 Spektrometer mit DST Serie 6.3 mm AgX Faserkanal aufgenommen.

5.1.5 Elementaranalyse (EA)

Elementaranalysen wurden von Herrn W. Bock am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen unter Verwendung eines vario MICRO cube Analyzers durchgeführt.

5.2 Synthetisierte Verbindungen – Eisen

5.2.1 BCHT-P'Bu₂-FeH(CO)₂ (2)

Die Synthese von Verbindung **2** wurde erstmals von *R. Baur*^[3] beschrieben und im Rahmen dieser Arbeit optimiert. Eine Lösung von BCHT-P'Bu₂ **1** (1.38 g, 3.00 mmol) und Fe(CO)₅ (600 mg, 3.00 mmol) in Toluol (350 mL) wurde mit einer Quecksilberdampfampe für 20 h belichtet. Anschließend wird das Lösemittel am Vakuum entfernt und **2** als orangefarbener Feststoff erhalten (1.32 g, 1.32 mmol, 77 %). **EA** für **2**: C₃₁H₄₈FeO₂P₂ ber. C 65.26, H 8.48; exp. C 65.14, H 8.67. **IR** (KBr): $\nu(\text{FeH}) = 2021 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{CO}) = 1965 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{CO}) = 1893 \text{ cm}^{-1}$. **¹H NMR** (400.11 MHz, C₆D₆): $\delta = 6.84\text{--}6.80$ (m, 2H, CH_{*o*}-Benzo), $6.77\text{--}6.74$ (m, 2H, CH_{*m*}-Benzo), $5.31\text{--}5.29$ (m, 2H, CH), 3.32 (m, 1H, CH-Fe), 2.20 (AB[X]₂, $^2J_{\text{HH}} = 14.5 \text{ Hz}$, $N = |^2J_{\text{PH}} + ^4J_{\text{PH}}| = 8.1 \text{ Hz}$, 2H, CHHP), 1.88 (AB[X]₂, $^2J_{\text{HH}} = 14.3 \text{ Hz}$, $N = |^2J_{\text{PH}} + ^4J_{\text{PH}}| = 8.8 \text{ Hz}$, 2H, CHHP), 1.30 ([A₉X]₂, $N = |^3J_{\text{PH}} + ^5J_{\text{PH}}| = 12.4 \text{ Hz}$, 18H, C(CH₃)₃), 1.21 ([A₉X]₂, $N = |^3J_{\text{PH}} + ^5J_{\text{PH}}| = 12.3 \text{ Hz}$, 18H, C(CH₃)₃), -7.89 (t, $^2J_{\text{PH}} = 58.3 \text{ Hz}$, 1H, FeH). **¹³C{¹H} NMR** (100.61 MHz, C₆D₆): $\delta = 219.1$ (t, $^2J_{\text{PC}} = 10.6 \text{ Hz}$, CO), 218.8 (t, $^2J_{\text{PC}} = 15.2 \text{ Hz}$, CO), 148.0 (AXX', $N = |^2J_{\text{PC}} + ^4J_{\text{PC}}| = 10.6 \text{ Hz}$, C), 137.2 (s, C_{Benzo}), 131.0 (s, CH_{*o*}-Benzo), 126.8 (s, CH_{*m*}-Benzo), 123.0 (AXX', $N = |^3J_{\text{PC}} + ^5J_{\text{PC}}| = 12.9 \text{ Hz}$, CH), 42.4 (t, $^2J_{\text{PC}} = 3.8 \text{ Hz}$, CH-Fe), 39.6 (AXX', $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 5.7 \text{ Hz}$, C(CH₃)₃), 37.4 (AXX', $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 16.3 \text{ Hz}$, CH₂P), $30.8\text{--}30.7$ (m, C(CH₃)₃), $30.3\text{--}30.2$ (m, C(CH₃)₃). **³¹P{¹H} NMR** (161.97 MHz, C₆D₆): $\delta = 113.0$ (s).

5.2.2 [BCHD-P'Bu₂-Fe(CO)₂][BArF₂₄] (3)

Zu einer Lösung aus BCHT-P'Bu₂-FeH(CO)₂ **2** (20.0 mg, 35.0 μmol) in DCM (2 mL) wird [H(Et₂O)₂][BArF₂₄] (35.5 mg, 35.0 μmol), ebenfalls in DCM (1 mL) gelöst, bei Raumtemperatur zugegeben. Die Reaktionslösung färbt sich schlagartig dunkelblau. Das Lösemittel wird am Vakuum entfernt und **3** als dunkelblauer Feststoff erhalten (50.6 mg, 35.0 μmol , quant.). **EA** für **3**: C₆₃H₆₁FeO₂P₂BF₂₄ ber. C 52.74, H 4.29; exp. C 53.18; H 4.54. **IR** (KBr): $\nu(\text{CH}_2) = 2362 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{CO}) = 1997 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{CO}) = 1946 \text{ cm}^{-1}$. **¹H NMR** (500.13 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 7.74\text{--}7.72$ (m, 8H, *o*-CH-[BArF₂₄]⁻), $7.57\text{--}7.56$ (m, 4H, *p*-CH-[BArF₂₄]⁻), $7.39\text{--}7.38$ (m, 1H, CH_{*o*}-Benzo), $7.34\text{--}7.29$ (m, 2H, CH_{*m*}-Benzo), $7.23\text{--}7.22$ (m, 1H, CH_{*o*}-Benzo), $6.93\text{--}6.92$ (m, 1H, CH_{CHD}), 3.28 (d, $^2J_{\text{HH}} = 14.2 \text{ Hz}$, 1H, CH_{*e*}H), $3.14\text{--}3.11$ (m, 2H, CH₂P), $3.09\text{--}3.05$ (m, 1H, CH), 3.01 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 13.7 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 10.6 \text{ Hz}$, 1H, CHH_{*a*}), 2.63 (ddd, $^2J_{\text{HH}} = 14.5 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{PH}} = 11.3 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 5.3 \text{ Hz}$, 1H, CH_{*e*}HP), 1.81 (ddd, $^2J_{\text{HH}} = 14.5 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{PH}} = 12.7 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.0 \text{ Hz}$, 1H, CHH_{*a*}P), 1.42 (d, $^3J_{\text{PH}} = 14.8 \text{ Hz}$, 9H, C(CH₃)₃), 1.39 (d, $^3J_{\text{PH}} = 14.6 \text{ Hz}$, 9H, C(CH₃)₃), 1.32 (d, $^3J_{\text{PH}} = 14.0 \text{ Hz}$, 9H, C(CH₃)₃), 1.24 (d, $^3J_{\text{PH}} = 14.0 \text{ Hz}$, 9H, C(CH₃)₃), -3.40 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7.9 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{PH}} = 5.9 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{PH}} = 5.9 \text{ Hz}$, 1H, CH-Fe). **¹³C{¹H} NMR** (125.76 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 215.5$ (dd, $^2J_{\text{PC}} = 20.5 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{PC}} = 20.0 \text{ Hz}$, CO), 205.4 (dd, $^2J_{\text{PC}} = 17.7 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{PC}} = 17.7 \text{ Hz}$, CO), 162.2 (q, $^1J_{\text{CB}} = 49.9 \text{ Hz}$, *i*-C-[BArF₂₄]⁻), 149.3 (dd, $^2J_{\text{PC}} = 8.2 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{PC}} = 6.6 \text{ Hz}$, C), $140.3\text{--}140.2$ (m, CH-Fe), 139.5 (s, C_{Benzo}),

135.8 (s, C_{Benzo}), 135.2 (m, *o*-CH-[BArF₂₄]⁻), 132.3 (s, CH_{*o*-Benzo}), 129.0 (qq, ²J_{FC} = 31.7 Hz, ³J_{BC} = 2.9 Hz, *m*-C-[BArF₂₄]⁻), 129.3 (s, CH_{*o*-Benzo}), 129.2 (s, CH_{*m*-Benzo}), 127.7 (s, CH_{*m*-Benzo}), 127.3 (d, ³J_{PC} = 13.4 Hz, CH_{CHD}), 125.0 (q, ¹J_{FC} = 272.4 Hz, *m*-CF₃-[BArF₂₄]⁻), 117.9 (sept, ³J_{FC} = 4.1 Hz, *p*-CH-[BArF₂₄]⁻), 53.2 (dd, ²J_{PC} = 8.1 Hz, ³J_{PC} = 4.1 Hz, CH), 41.9 (d, ³J_{PC} = 16.8 Hz, CH₂), 39.8 (d, ¹J_{PC} = 15.1 Hz, C(CH₃)₃), 38.6 (d, ¹J_{PC} = 17.2 Hz, C(CH₃)₃), 37.9 (d, ¹J_{PC} = 16.0 Hz, C(CH₃)₃), 37.1 (d, ¹J_{PC} = 16.4 Hz, C(CH₃)₃), 35.9 (d, ¹J_{PC} = 19.1 Hz, CH₂P), 30.8 (d, ¹J_{PC} = 17.3 Hz, CH₂P), 30.0–29.9 (m, C(CH₃)₃), 29.8 (d, ²J_{PC} = 1.7 Hz, C(CH₃)₃), 29.3 (d, ²J_{PC} = 1.8 Hz, C(CH₃)₃), 29.0 (d, ²J_{PC} = 1.7 Hz, C(CH₃)₃). ¹⁹F{¹H} NMR (376.48 MHz, CD₂Cl₂): δ = -62.8 (s, [BArF₂₄]⁻). ³¹P{¹H} NMR (161.97 MHz, CD₂Cl₂): δ = 100.6 (d, ²J_{PP} = 82.3 Hz, CH₂P), 88.8 (d, ²J_{PP} = 82.3 Hz, CH₂P[′]).

5.2.3 BChD-P'Bu₂-FeH(CO)₂ (4)

[BChD-P'Bu₂-Fe(CO)₂][BArF₂₄] **3** (52.0 mg, 79.0 μmol) wird in THF (5 mL) suspendiert und bei Raumtemperatur mit LiAlH₄ (3.00 mg, 79.0 μmol) versetzt. Nach 1 h bei RT färbt sich die Reaktionsmischung lila, woraufhin weitere 15 h gerührt wird. Anschließend wird filtriert und das Lösemittel am Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird mit *n*-Hexan (3×3 mL) extrahiert und erneut filtriert. Entfernen des Lösemittels am Vakuum liefert **4** als blasslila Feststoff (44.0 mg, 77.0 μmol, 97 %). EA für **4**: C₃₁H₅₀FeO₂P₂ ber. C 65.03, H 8.8; exp. C 64.58, H 8.41. IR (KBr): ν(CH₂) = 2945 cm⁻¹; ν(CO) = 1953, 1885 cm⁻¹; ν(CO) = 1926, 1854 cm⁻¹. Syn-**4**: ¹H NMR (500.13 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.04–6.91 (m, 4H, CH_{*o,m*-Benzo}), 5.82–5.78 (m, 1H, CH_{CHD}), 3.02 (d, ²J_{HH} = 13.9 Hz, 1H, CH_{*e*H}), 2.87–2.81 (m, 2H, CHH_{*a*P}, CH-Fe), 2.76–2.69 (m, 1H, CH_{*e*HP}), 2.56 (dd, ²J_{HH} = 13.4 Hz, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 1H, CHH_{*a*}), 2.14 (ddd, ²J_{HH} = 14.0 Hz, ²J_{PH} = 7.2 Hz, ³J_{HH} = 6.3 Hz, 1H, CH_{*e*HP}), 2.00 (m, 1H, CH), 1.61 (ddd, ²J_{HH} = 13.6 Hz, ²J_{PH} = 12.8 Hz, ³J_{HH} = 8.8 Hz, 1H, CHH_{*a*P}), 1.42 (d, ³J_{PH} = 11.0 Hz, 18H, C(CH₃)₃), 1.40 (d, ³J_{PH} = 10.6 Hz, 9H, C(CH₃)₃), 1.34 (d, ³J_{PH} = 12.2 Hz, 9H, C(CH₃)₃), -7.81 (dd, ²J_{PH} = 57.4 Hz, ²J_{PH} = 57.4 Hz, 1H, FeH). ¹³C{¹H} NMR (125.76 MHz, CD₂Cl₂): δ = 220.1 (dd, ²J_{PC} = 10.3 Hz, ²J_{PC} = 10.3 Hz, CO), 218.9 (dd, ²J_{PC} = 15.0 Hz, ²J_{PC} = 15.0 Hz, CO), 154.2 (dd, ²J_{PC} = 8.9 Hz, ³J_{PC} = 6.6 Hz, C), 139.7 (s, C_{Benzo}), 137.9–137.8 (m, C_{Benzo}), 130.0 (s, CH_{*o,m*-Benzo}), 129.0 (s, CH_{*o,m*-Benzo}), 125.8 (s, CH_{*o,m*-Benzo}), 124.7 (s, CH_{*o,m*-Benzo}), 118.6 (d, ³J_{PC} = 14.3 Hz, CH_{CHD}), 52.6 (dd, ²J_{PC} = 8.0 Hz, ²J_{PC} = 8.0 Hz, CH-Fe), 50.3 (dd, ²J_{PC} = 12.2 Hz, ³J_{PC} = 3.0 Hz CH), 44.7 (d, ³J_{PC} = 18.5 Hz, CH₂), 39.6 (d, ¹J_{PC} = 18.7 Hz, CH₂P), 39.4 (d, ¹J_{PC} = 8.4 Hz, C(CH₃)₃), 38.9 (d, ¹J_{PC} = 9.8 Hz, C(CH₃)₃), 37.4 (d, ¹J_{PC} = 20.3 Hz, C(CH₃)₃), 32.4 (d, ¹J_{PC} = 16.8 Hz, CH₂P), 30.8 (d, ²J_{PC} = 3.3 Hz, C(CH₃)₃), 30.6 (d, ²J_{PC} = 3.0 Hz, C(CH₃)₃), 30.4–30.3 (m, C(CH₃)₃), 30.2–30.1 (m, C(CH₃)₃). ³¹P{¹H} NMR (161.97 MHz, CD₂Cl₂): δ = 114.0 (d, ²J_{PP} = 88.6 Hz, CH₂P), 111.2 (d, ²J_{PP} = 89.3 Hz, CH₂P[′]).

5.2.4 [BCH-P^tBu₂-Fe(CO)₂][BArF₂₄] (5)

Methode A: Eine Lösung aus BCHD-P^tBu₂-FeH(CO)₂ **4** (11.0 mg, 19.0 μmol) in DCM (2 mL) wird mit [H(Et₂O)₂][BArF₂₄] (19.5 mg, 19.0 μmol), gelöst in DCM (1 mL), bei Raumtemperatur versetzt. Die Reaktionslösung färbt sich schlagartig dunkellila. Entfernen des Lösemittels am Vakuum liefert **5** als dunkellila Feststoff (25.0 mg, 17.0 μmol, 91 %). **Methode B:** BCH-P^tBu₂-FeH(CO)₂ **6** (10.0 mg, 17.0 μmol) wird in DCM (2 mL) gelöst und [H(Et₂O)₂][BArF₂₄] (17.5 mg, 17.0 μmol) wird zugegeben. Die Reaktionsmischung färbt sich schlagartig dunkellila. Entfernen des Lösemittels am Vakuum liefert **5** (23.5 mg, 16.0 μmol, 94 %). **Methode C:** [BCH-P^tBu₂-CH₂FeH(CO)₂][BArF₂₄] **7** (20.0 mg, 14.0 μmol) wird in einer Mischung aus C₆D₆ (0.15 mL) und *o*-Difluorbenzol (0.35 mL) gelöst und in ein J. Young NMR-Rohr überführt. Die grüne Lösung wird für 3 h auf 75 °C erhitzt. Hierbei tritt eine Farbänderung zu dunkellila ein. Filtrieren und Entfernen des Lösemittels am Vakuum liefert **5** (18.0 mg, 12.0 μmol, 86 %). **Methode D:** [BCH-P^tBu₂-CH₂FeH(CO)₂][BArF₂₄] **7** (10.0 mg, 7.00 μmol) wird in CD₂Cl₂ (0.5 mL) gelöst und in ein J. Young NMR-Rohr überführt. Anschließend wird mit einer Quecksilberdampfampe für 7 d belichtet, wobei ein Farbumschlag der grünen Lösung zu dunkellila eintritt. Filtrieren und Entfernen des Lösemittels am Vakuum liefert **5** (5.00 mg, 3.00 μmol, 49 %). **EA** für **5**: C₆₃H₆₃FeO₂P₂BF₂₄ ber. C 52.67, H 4.42; exp. C 53.03, H 4.76. **IR** (KBr): ν(CH₂) = 2976, 2953 cm⁻¹; ν(CO) = 2014 cm⁻¹, ν(CO) = 1949 cm⁻¹. **¹H NMR** (600.13 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.74–7.70 (m, 8H, *o*-CH-[BArF₂₄]⁻), 7.57–7.55 (m, 4H, *p*-CH-[BArF₂₄]⁻), 7.26–7.22 (m, 4H, CH_{*o,m*}-Benzo), 3.29 (d, ²J_{HH} = 14.1 Hz, 2H, CH_{*e*}H), 3.18 (dd, ²J_{HH} = 14.1 Hz, ³J_{HH} = 10.1 Hz, 2H, CHH_{*a*}), 2.99–2.98 (m, 2H, CH), 2.69–2.68 (m, 2H, CH₂P), 2.10–2.06 (m, 2H, CH₂P), 1.40 ([A₉X]₂, N = |³J_{PH} + ⁵J_{PH}| = 13.8 Hz, 18H, C(CH₃)₃), 1.09 ([A₉X]₂, N = |³J_{PH} + ⁵J_{PH}| = 11.4 Hz, 18H, C(CH₃)₃), 0.93 (t, ³J_{PH} = 7.4 Hz, 1H, CH-Fe). **¹³C{¹H} NMR** (150.90 MHz, CD₂Cl₂): δ = 214.7 (t, ²J_{PC} = 23.1 Hz, CO), 204.1 (t, ²J_{PC} = 14.2 Hz, CO), 162.2 (q, ¹J_{CB} = 49.8 Hz, *i*-C-[BArF₂₄]⁻), 140.1 (s, C), 135.3–135.1 (m, *o*-CH-[BArF₂₄]⁻), 129.3 (qq, ²J_{FC} = 31.3 Hz, ³J_{CB} = 2.6 Hz, *m*-C-[BArF₂₄]⁻), 129.3 (s, CH_{*o,m*}-Benzo), 127.7 (s, CH_{*o,m*}-Benzo), 125.0 (q, ¹J_{FC} = 270.3 Hz, *m*-CF₃-[BArF₂₄]⁻), 118.0–117.8 (m, *p*-CH-[BArF₂₄]⁻), 112.6–112.5 (m, CH-Fe), 51.4 (AXX', N = |²J_{PC} + ³J_{PC}| = 14.0 Hz, CH), 43.0 (AXX', N = |³J_{PC} + ⁴J_{PC}| = 16.3 Hz, CH₂), 38.8 (AXX', |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 18.1 Hz, C(CH₃)₃), 37.4 (AXX', N = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 16.2 Hz, C(CH₃)₃), 34.0 (AXX', |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 18.3 Hz, CH₂P), 29.7 (s, C(CH₃)₃), 29.5 (s, C(CH₃)₃). **¹⁹F{¹H} NMR** (376.48 MHz, CD₂Cl₂): δ = -62.8 (s, [BArF₂₄]⁻). **³¹P{¹H} NMR** (161.97 MHz, CD₂Cl₂): δ = 93.8 (s).

5.2.5 BCH-P^tBu₂-FeH(CO)₂ (6)

[BCH-P^tBu₂-Fe(CO)₂][BArF₂₄] **5** (286 mg, 199 μmol) wird in THF (3 mL) suspendiert und mit LiAlH₄ (7.63 mg, 199 μmol) bei Raumtemperatur versetzt. Die Reaktionsmischung färbt sich direkt grün und wird daraufhin weitere 18 h gerührt. Anschließend wird filtriert und das Lösemittel am Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird mit *n*-Hexan (3×3 mL) extrahiert und filtriert. Entfernen des

Lösemittels am Vakuum liefert **6** als blassgrünen Feststoff (97.0 mg, 169 μmol , 85 %). **EA** für **6**: $\text{C}_{31}\text{H}_{52}\text{FeO}_2\text{P}_2$ ber. C 64.81, H 9.12; exp. C 64.96, H 8.79. **IR** (KBr): $\nu(\text{CH}_2) = 2902 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{CO}) = 1918 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{CO}) = 1845 \text{ cm}^{-1}$. **^1H NMR** (500.13 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.06\text{--}7.03$ (m, 4H, $\text{CH}_{o,m}\text{-Benzo}$), 2.95 (d, $^2J_{\text{HH}} = 13.2 \text{ Hz}$, 2H, CH_eH), 2.67 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 13.2 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 8.8 \text{ Hz}$, 2H, CHH_a), 2.23–2.19 (m, 2H, CH), 1.88–1.81 (m, 2H, CHHP), 1.73–1.67 (m, 2H, CHHP), 1.53–1.51 (m, 1H, CH-Fe), 1.39–1.28 (m, 36H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), –8.18 (t, $^2J_{\text{PH}} = 58.6 \text{ Hz}$, 1H, FeH). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR** (125.76 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 142.6$ (s, C), 129.0 (s, $\text{CH}_o\text{-Benzo}$), 126.1 (s, $\text{CH}_m\text{-Benzo}$), 50.2–50.0 (m, CH), 45.0–44.7 (m, CH_2), 37.8–37.6 (m, CH_2P), 30.8–30.7 (m, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 30.4–30.3 (m, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR** (161.97 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 115.4$ (s). Notiz: Die quartären C-Atome und die *ipso*-CH-Fe-Einheit sind im ^{13}C NMR-Spektrum aufgrund von paramagnetischen Verunreinigungen nicht sichtbar.

5.2.6 [BCH-P'Bu₂-CH₂FeH(CO)₂][BArF₂₄] (**7**)

Methode A: [BCHD-P'Bu₂-Fe(CO)₂][BArF₂₄] **3** (100 mg, 70.0 μmol) wird in CD_2Cl_2 (0.5 mL) gelöst und in ein für erhöhten Druck geeignetes NMR-Rohr überführt. Die dunkelblaue Lösung wird durch einen Freeze-Pump-Thaw-Zyklus entgast und anschließend mit Wasserstoff (5 bar) begast. Nach 7 d bei Raumtemperatur mit unregelmäßigem Schütteln des NMR-Rohrs färbt sich die Lösung grün. Daraufhin wird filtriert und das Lösemittel am Vakuum entfernt, wobei **7** als grüner Feststoff (85.0 mg, 59.0 μmol , 85 %) erhalten wird. **Methode B:** Eine Lösung aus [BCHD-P'Bu₂-Fe(CO)₂][BArF₂₄] **3** (20.0 mg, 14.0 μmol) in C_6D_6 (0.15 mL) und *o*-Difluorbenzol (0.35 mL) wird in ein J. Young NMR-Rohr überführt und durch einen Freeze-Pump-Thaw-Zyklus entgast. Anschließend wird mit Wasserstoff (1 bar) begast und für 18 h auf 75 °C erhitzt. Hierbei tritt eine Farbänderung von dunkelblau nach grün ein. Filtration und Entfernen des Lösemittels am Vakuum liefert **7** (16.0 mg, 11.0 μmol , 79 %). **Methode C:** [BCH-P'Bu₂-Fe(CO)₂][BArF₂₄] **5** (20.0 mg, 12.0 μmol) wird in CD_2Cl_2 (0.5 mL) gelöst und in ein für erhöhten Druck geeignetes NMR-Rohr überführt. Die dunkellila Lösung wird durch einen Freeze-Pump-Thaw-Zyklus entgast und anschließend mit Wasserstoff (5 bar) begast. Nach 3 d bei Raumtemperatur wird ein Farbumschlag zu grün beobachtet. Filtration und Entfernen des Lösemittels am Vakuum liefert **7** (15.0 mg, 10.0 μmol , 83 %). **Methode D:** Eine Lösung aus [BCH-P'Bu₂-Fe(CO)₂][BArF₂₄] **5** (15.0 mg, 9.00 μmol) in C_6D_6 (0.15 mL) und *o*-Difluorbenzol (0.35 mL) wird in ein J. Young NMR-Rohr überführt und durch einen Freeze-Pump-Thaw-Zyklus entgast. Anschließend wird mit Wasserstoff (1 bar) begast und die Reaktionsmischung für 6 h auf 75 °C erhitzt. Daraufhin tritt ein Farbumschlag zu grün ein. Filtrieren und Entfernen des Lösemittels am Vakuum liefert **7** (10.0 mg, 7.00 μmol , 78 %). **EA** für **7**: $\text{C}_{63}\text{H}_{65}\text{FeO}_2\text{P}_2\text{BF}_{24}$ ber. C 52.59, H 4.55; exp. C 52.55, H 4.39. **IR** (KBr): $\nu(\text{CH}_2) = 2920 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{FeH}) = 2361 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{CO}) = 2036 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{CO}) = 1967 \text{ cm}^{-1}$. **^1H NMR** (500.13 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.83\text{--}7.70$ (m, 8H, *o*-CH-[BArF₂₄][–]), 7.64–7.55 (m, 4H, *p*-CH-[BArF₂₄][–]), 7.18–7.13 (m, 4H, $\text{CH}_{o,m}\text{-Benzo}$), 3.30–3.27 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-Fe}$),

2.99–2.95 (m, 2H, CHH), 2.74–2.64 (m, 2H, CHH), 2.64–2.63 (m, 1H, CHHP), 2.45–2.39 (m, 1H, CHHP), 1.99–1.95 (m, 2H, CH), 1.82–1.74 (m, 2H, CHHP), 1.49–1.48 (m, 36H, C(CH₃)₃), –8.05 bis –8.56 (m, 1H, FeH). ¹³C{¹H} NMR (125.76 MHz, CD₂Cl₂): δ = 213.1 (t, ²J_{PC} = 17.9 Hz, CO), 212.8 (t, ²J_{PC} = 17.3 Hz, CO), 212.6 (t, ²J_{PC} = 8.8 Hz, CO), 211.9 (t, ²J_{PC} = 9.6 Hz, CO), 162.2 (q, ¹J_{CB} = 49.8 Hz, *i*-C-[BArF₂₄][–]), 138.7 (s, C), 138.5 (s, C), 135.3–135.2 (m, *o*-CH-[BArF₂₄][–]), 130.5 (s, CH_{*o,m*}-Benzo), 130.5 (s, CH_{*o,m*}-Benzo), 129.3 (q, ²J_{FC} = 31.4 Hz, *m*-C-[BArF₂₄][–]), 128.1 (s, CH_{*o,m*}-Benzo), 128.1 (s, CH_{*o,m*}-Benzo), 125.1 (q, ¹J_{FC} = 273.2 Hz, *m*-CF₃-[BArF₂₄][–]), 118.0–117.9 (m, *p*-CH-[BArF₂₄][–]), 41.9 (AXX', *N* = |³J_{PC} + ⁵J_{PC}| = 8.7 Hz, CH₂), 41.0 (AXX', |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 12.5 Hz, CH₂P), 40.2–40.1 (m, CH), 39.8 (AXX', |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 15.1 Hz, C(CH₃)₃), 39.4 (AXX', *N* = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 21.8 Hz, C(CH₃)₃), 38.8 (AXX', |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 15.6 Hz, CH₂P), 38.7 (AXX', *N* = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 14.3 Hz, C(CH₃)₃), 38.1 (AXX', *N* = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 21.5 Hz, C(CH₃)₃), 30.7 (s, C(CH₃)₃), 30.3 (s, C(CH₃)₃), 30.2 (s, C(CH₃)₃), 29.9 (s, C(CH₃)₃), 25.9–25.7 (m, CH₂-Fe). ¹⁹F{¹H} NMR (376.48 MHz, CD₂Cl₂): δ = –62.7 (s, [BArF₂₄][–]). ³¹P{¹H} NMR (202.46 MHz, CD₂Cl₂): δ = 102.3 (s), 100.7 (s). Notiz: Zwei Isomere (*syn*-/ *anti*-**7**) sind im ¹³C und ³¹P NMR-Spektrum unterscheidbar.

5.2.7 CHT-P^tBu₂-FeH(CO)₂ (**9**)

Eine Lösung aus CHT-P^tBu₂ **8** (200 mg, 489 μmol) und Fe(CO)₅ (96.4 mg, 489 μmol) in THF (160 mL) wird für 48 h mit einer Quecksilberdampfampe belichtet. Entfernen des Lösemittels am Vakuum liefert einen orangefarbenen Feststoff. Das Rohprodukt wird mit *n*-Pentan (5×3 mL) extrahiert und über Nacht bei –35 °C gelagert. Es werden gelbe Kristalle von **9** (100 mg, 192 μmol, 39 %) erhalten, welche am Vakuum getrocknet werden. EA für **9**: C₂₇H₄₆FeO₂P₂ ber. C 62.31, H 8.91; exp. C 62.37, H 8.46. IR (KBr): ν(CO) = 1957 cm^{–1}, ν(FeH) = 1938 cm^{–1}, ν(CO) = 1878 cm^{–1}. *Anti*-**9**: ¹H NMR (300.13 MHz, C₆D₆): δ = 6.45 (AA'XX', *N* = |³J_{HH} + ⁴J_{HH}| = 6.5 Hz, 2H, *m*-CH), 6.19–6.15 (m, 2H, *o*-CH), 2.98–2.95 (m, 1H, CH-Fe), 2.85 (ddd, ²J_{HH} = 15.5 Hz, ²J_{PH} = 7.9 Hz, ⁴J_{HH} = 3.0 Hz, 2H, CH_{*e*}HP), 2.75–2.67 (m, 2H, CHH_{*a*}P), 1.30 ([A₉X]₂, *N* = |³J_{PH} + ⁵J_{PH}| = 12.2 Hz, 18H, C(CH₃)₃), 1.20 ([A₉X]₂, *N* = |³J_{PH} + ⁵J_{PH}| = 12.0 Hz, 18H, C(CH₃)₃), –8.95 (dt, ²J_{PH} = 60.7 Hz, ³J_{HH} = 2.7 Hz, 1H, FeH). ¹³C{¹H} NMR (75.47 MHz, C₆D₆): δ = 222.2 (t, ²J_{PC} = 9.8 Hz, CO), 218.0 (t, ²J_{PC} = 19.1 Hz, CO), 147.8 (AXX', *N* = |²J_{PC} + ⁴J_{PC}| = 16.7 Hz, C), 129.2 (s, *m*-CH), 120.3 (AXX', *N* = |³J_{PC} + ⁴J_{PC}| = 12.1 Hz, *o*-CH), 49.0 (t, ²J_{PC} = 11.9 Hz, CH-Fe), 45.3 (AXX', *N* = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 28.8 Hz, CH₂P), 38.4 (AXX', *N* = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 3.5 Hz, C(CH₃)₃), 36.2 (AXX', *N* = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 22.9 Hz, C(CH₃)₃), 31.2–31.1 (m, C(CH₃)₃), 29.5–29.4 (m, C(CH₃)₃). ³¹P{¹H} NMR (161.97 MHz, C₆D₆): δ = 115.5 (s).

5.2.8 BCHT-PR₂-FeI₂ (R = ^tBu: **10**, R = ⁱPr: **10'**)

Zu einer Lösung aus BCHA-PR₂ **1** (R = ^tBu: 231 mg, 504 μmol, R = ⁱPr: 203 mg, 504 μmol) in Toluol (7 mL) wird FeI₂ (209 mg, 675 μmol). Die Reaktionsmischung wird auf 60 °C für 2 h erhitzt. Daraufhin wird die braune Suspension filtriert und das Lösemittel am Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird aus DCM (4 mL) bei -35 °C kristallisiert. Die Komplexe **10** und **10'** werden als braun kristalline Feststoffe (R = ^tBu 43.0 mg, 56.0 μmol, 11 %, R = ⁱPr: 80.0 mg, 112 μmol, 22 %) erhalten.

5.3 Synthetisierte Verbindungen – Ruthenium

5.3.1 BCHA-P^tBu₂-RuH(CO)₂ (**11**)

Die Synthese von Verbindung **11** wurde bereits publiziert und hier durch einen zusätzlichen Syntheseweg erweitert.^[1] **Methode A:** Eine Lösung aus BCHA-P^tBu₂ **1** (200 mg, 436 μmol) und Ru₃(CO)₁₂ (116 mg, 182 μmol) in THF (25 mL) wird für 20 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Lösemittel am Vakuum entfernt, wobei **2** als orangefarbener Feststoff (266 mg, 431 μmol, 99 %) erhalten wird. **Methode B:** BCHA-P^tBu₂-Ru(CO)₂Cl **28** (27.3 mg, 42.0 μmol) wird in C₆D₆ (0.5 mL) gelöst und LiBEt₃H (42.0 μL, 42.0 μmol, 1M in THF) wird zugegeben. Das Produkt **11** kann nach 2 h bei Raumtemperatur als Isomergemisch aus *syn*-**11** und *anti*-**11** NMR-spektroskopisch mit quantitativer Ausbeute (25.9 mg, 42.0 μmol) beobachtet werden. **EA** für **11**: C₃₁H₄₈RuO₂P₂ ber. C 60.47, H 7.86; exp. C 60.32, H 7.74. **IR** (KBr): ν(RuH) = 1997 cm⁻¹, ν(CO) = 1969 cm⁻¹, ν(CO) = 1908 cm⁻¹. *Syn*-**11**: **¹H NMR** (400.11 MHz, C₆D₆): δ = 6.80–6.77 (m, 2H, CH_{*m*}-Benzo), 6.70–6.67 (m, 2H, CH_{*o*}-Benzo), 5.17–5.14 (m, 2H, CH), 3.19 (br. s, 1H, CH-Ru), 2.18 (AB[X]₂, ²J_{HH} = 14.4 Hz, 2H, CHHP), 1.87 (AB[X]₂, ²J_{HH} = 14.4 Hz, 2H, CHHP), 1.27–1.24 ([A₉X]₂, N = |³J_{PH} + ⁵J_{PH}| = 13.3 Hz, 18H, C(CH₃)₃), 1.21–1.15 ([A₉X]₂, N = |³J_{PH} + ⁵J_{PH}| = 12.8 Hz, 18H, C(CH₃)₃), -7.03 (dt, ²J_{PH} = 22.4 Hz, ³J_{HH} = 1.1 Hz, 1H, RuH). **¹³C{¹H} NMR** (100.61 MHz, C₆D₆): δ = 206.0 (br. s, CO), 203.7 (t, ²J_{PC} = 10.1 Hz, CO), 149.2 (AXX', N = |²J_{PC} + ⁴J_{PC}| = 8.1 Hz, C), 137.4 (s, C_{Benzo}), 130.8 (s, CH_{*o*}-Benzo), 126.7 (s, CH_{*m*}-Benzo), 122.1 (AXX', N = |³J_{PC} + ⁵J_{PC}| = 14.5 Hz, CH), 38.6 (s, CH-Ru), 37.9 (AXX', N = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 9.8 Hz, C(CH₃)₃), 37.4 (AXX', N = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 17.3 Hz, CH₂P), 36.0 (AXX', N = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 20.2 Hz, C(CH₃)₃), 30.5 (AXX', N = |²J_{PC} + ⁴J_{PC}| = 5.2 Hz, C(CH₃)₃), 30.2–30.1 (m, C(CH₃)₃). **³¹P{¹H} NMR** (161.97 MHz, C₆D₆): δ = 91.2 (s).

5.3.2 [BCHD-P'Bu₂-Ru(CO)₂][BArF₂₄] (12)

Die Synthese von Verbindung **12** wurde bereits publiziert.^[1] Zu einer Lösung aus BCHT-P'Bu₂-RuH(CO)₂ **11** (21.6 mg, 35.0 μmol) in DCM (2 mL) wird [H(Et₂O)₂][BArF₂₄] (35.5 mg, 35.0 μmol), gelöst in DCM (1 mL) bei Raumtemperatur zugegeben. Die Lösung färbt sich schlagartig dunkelrot und wird für weitere 18 h gerührt. Anschließend wird das Lösemittel am Vakuum entfernt und **12** als dunkelroter Feststoff (51.4 mg, 31.5 μmol, 90 %) erhalten. **EA** für **12**: C₆₃H₆₁RuO₂P₂BF₂₄ ber. C 51.13, H 4.15; exp. C 51.02, H 4.01. **IR** (KBr): ν(CH₂) = 2955 cm⁻¹, ν(CO) = 2052 cm⁻¹, ν(CO) = 1973 cm⁻¹. **¹H NMR** (400.11 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.74–7.73 (m, 8H, *o*-CH-[BArF₂₄]⁻), 7.58–7.56 (m, 4H, *p*-CH-[BArF₂₄]⁻), 7.20–7.10 (m, 4H, CH_{*o,m*}-Benzo), 6.39–6.38 (m, 1H, CH_{CHD}), 3.28 (d, ²J_{HH} = 14.2 Hz, 1H, CH_{*e*}H), 3.20–3.16 (m, 2H, CH₂P), 2.91 (dd, ²J_{HH} = 14.0 Hz, ²J_{HH} = 8.9 Hz, 1H, CHH_{*a*}), 2.63–2.62 (m, ³J_{HH} = 8.8 Hz, ³J_{HH} = 9.9 Hz, ³J_{HH} = 13.2 Hz, 1H, CH), 2.59–2.58 (m, ³J_{HH} = 14.4 Hz, ³J_{HH} = 4.9 Hz, 1H, CH_{*e*}HP), 2.52 (ddd, ³J_{HH} = 9.9 Hz, ³J_{PH} = 4.5 Hz, ³J_{PH} = 1.9 Hz, 1H, CH-Ru), 2.06 (ddd, ²J_{HH} = 14.4 Hz, ³J_{HH} = 13.2 Hz, ²J_{PH} = 7.4 Hz, 1H, CHH_{*a*}P), 1.44 (d, ²J_{PH} = 14.7 Hz, 9H, C(CH₃)₃), 1.37 (d, ²J_{PH} = 14.8 Hz, 9H, C(CH₃)₃), 1.21 (d, ²J_{PH} = 13.8 Hz, 9H, C(CH₃)₃), 1.14 (d, ²J_{PH} = 13.7 Hz, 9H, C(CH₃)₃). **¹³C{¹H} NMR** (100.61 MHz, CD₂Cl₂): δ = 198.5 (dd, ²J_{PC} = 10.2 Hz, ²J_{PC} = 10.2 Hz, CO), 195.5 (dd, ²J_{PC} = 8.4 Hz, ²J_{PC} = 7.1 Hz, CO), 162.2 (q, ¹J_{CB} = 49.9 Hz, *i*-C-[BArF₂₄]⁻), 147.0 (dd, ²J_{PC} = 5.3 Hz, ³J_{PC} = 3.9 Hz, C), 139.5–139.4 (m, C_{Benzo}), 135.4 (d, ⁴J_{PC} = 1.9 Hz, C_{Benzo}CH₂), 135.3–135.1 (m, *o*-CH-[BArF₂₄]⁻), 131.8 (s, CH_{*o*}-Benzo), 131.8 (s, CH_{*m*}-Benzo), 129.0 (qq, ²J_{FC} = 31.5 Hz, ³J_{CB} = 2.9 Hz, *m*-C-[BArF₂₄]⁻), 127.7 (s, CH_{*m*}-Benzo), 127.1 (s, CH_{*m*}-Benzo), 125.2 (d, ³J_{PC} = 15.0 Hz, CH_{CHD}), 125.0 (q, ¹J_{FC} = 270.0 Hz, *m*-CF₃-[BArF₂₄]⁻), 117.9 (sept, ³J_{FC} = 4.5 Hz, *p*-CH-[BArF₂₄]⁻), 86.2 (s, CH-Ru), 51.8 (dd, ²J_{PC} = 8.3 Hz, ³J_{PC} = 2.3 Hz, CH), 43.2 (d, ¹J_{PC} = 19.8 Hz, CH₂P), 39.1 (dd, ¹J_{PC} = 15.1 Hz, ³J_{PC} = 1.4 Hz, C(CH₃)₃), 38.2 (dd, ¹J_{PC} = 16.5 Hz, ³J_{PC} = 2.5 Hz, C(CH₃)₃), 37.7 (dd, ¹J_{PC} = 17.1 Hz, ³J_{PC} = 1.7 Hz, C(CH₃)₃), 37.1 (dd, ¹J_{PC} = 15.6 Hz, ³J_{PC} = 2.5 Hz, C(CH₃)₃), 37.0 (d, ³J_{PC} = 21.7 Hz, CH₂), 31.0 (d, ¹J_{PC} = 20.5 Hz, CH₂P), 29.6 (d, ²J_{PC} = 2.7 Hz, C(CH₃)₃), 29.2 (d, ²J_{PC} = 2.3 Hz, 2 C(CH₃)₃), 29.1 (d, ²J_{PC} = 2.5 Hz, C(CH₃)₃). **¹⁹F{¹H} NMR** (376.48 MHz, CD₂Cl₂): δ = -62.8 (s, [BArF₂₄]⁻). **³¹P{¹H} NMR** (161.97 MHz, CD₂Cl₂): δ = 80.0 (d, ²J_{PP} = 180.6 Hz), 75.3 (d, ²J_{PP} = 180.6 Hz).

5.3.3 [BCHD^D-P'Bu₂-Ru(CO)₂][BArF₂₄] (12D, 12D', 12D'')

Die Synthese der Verbindung wurde bereits publiziert.^[1] Die Synthese erfolgt gemäß Komplex **12**, mit der Ausnahme, dass die deuterierte Supersäure [D(Et₂O)₂][BArF₂₄] verwendet wird. **²H NMR** (76.77 MHz, CD₂Cl₂): δ = 3.28 (br. s, CD_{*e*}H), 2.93 (br. s, CHD_{*a*}), 2.62 (br. s, CD).

5.3.4 BChD-P'Bu₂-RuH(CO)₂ (**13**)

Die Synthese von Verbindung **13** wurde bereits publiziert.^[1] [BChD-P'Bu₂-Ru(CO)₂][BArF₂₄] **12** (129 mg, 87.0 μmol) wird in THF (5 mL) suspendiert und mit LiAlH₄ (3.31 mg, 87.0 μmol) bei Raumtemperatur versetzt. Nach 30 min färbt sich die Reaktionsmischung orange und wird weitere 18 h gerührt. Anschließend wird filtriert und das Lösemittel am Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird mit *n*-Hexan (3×3 mL) extrahiert und filtriert. Letztlich wird das Lösemittel am Vakuum entfernt und **13** als blassorangefarbener Feststoff (36.3 mg, 0.059 mmol, 68 %) erhalten. **EA** für **4**: C₃₁H₅₀RuO₂P₂ ber. C 60.27, H 8.16; exp. C 60.76, H 8.08. **IR** (KBr): ν(CH₂) = 2946 cm⁻¹, ν(RuH) = 2361 cm⁻¹, ν(CO) = 1967 cm⁻¹, ν(CO) = 1905 cm⁻¹. **Syn-13**: **¹H NMR** (600.13 MHz, C₆D₆): δ = 7.27–7.26 (m, 1H, CH_o-Benzo), 7.15–7.11 (m, 3H, CH_{o,m}-Benzo), 5.94–5.92 (m, 1H, CH_{CHD}), 3.14 (d, ²J_{HH} = 13.9 Hz, 1H, CH_eH), 2.81 (dd, ²J_{HH} = 13.9 Hz, ³J_{HH} = 8.7 Hz, 1H, CHH_a), 2.78 (br. d, ³J_{HH} = 9.4 Hz, 1H, CH-Ru), 2.64 (dd, ²J_{HH} = 15.1 Hz, ²J_{PH} = 1.5 Hz, 1H, CHHP), 2.50 (dd, ²J_{HH} = 15.1 Hz, ²J_{PH} = 7.9 Hz, 1H, CHHP), 2.34–2.26 (m, ³J_{HH} = 13.5 Hz, ³J_{HH} = 9.4 Hz, ³J_{HH} = 8.7 Hz, 1H, CH), 1.95 (ddd, ²J_{HH} = 14.0 Hz, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ²J_{PH} = 13.5 Hz, 1H, CHHP), 1.51 (ddd, ²J_{HH} = 14.0 Hz, ²J_{PH} = 7.9 Hz, ³J_{HH} = 13.5 Hz, 1H, CHHP), 1.31 (d, ³J_{PH} = 12.8 Hz, 9H, C(CH₃)₃), 1.26 (d, ³J_{PH} = 12.5 Hz, 9H, C(CH₃)₃), 1.22 (d, ³J_{PH} = 12.8 Hz, 9H, C(CH₃)₃), 1.11 (d, ³J_{PH} = 12.7 Hz, 9H, C(CH₃)₃), -6.91 (ddd, ²J_{PH} = 22.0 Hz, ²J_{PH} = 22.0 Hz, ³J_{HH} = 1.8 Hz, 1H, RuH). **¹³C{¹H} NMR** (100.61 MHz, C₆D₆): δ = 206.7 (dd, ²J_{PC} = 7.0 Hz, ²J_{PC} = 7.0 Hz, CO), 203.6 (dd, ²J_{PC} = 9.1 Hz, ²J_{PC} = 9.1 Hz, CO), 154.4–154.3 (m, C), 140.1 (s, C_{Benzo}CH), 138.2 (m, C_{Benzo}CH₂), 131.0 (s, CH_o-Benzo), 128.8 (s, CH_o-Benzo), 126.3 (s, CH_m-Benzo), 125.1 (s, CH_m-Benzo), 118.9 (d, ³J_{PC} = 15.2 Hz, CH_{CHD}), 52.6 (dd, ²J_{PC} = 11.7 Hz, ³J_{PC} = 2.6 Hz, CH), 48.2–48.1 (m, CH-Ru), 45.5 (d, ³J_{PC} = 20.8 Hz, CH₂), 39.8 (d, ¹J_{PC} = 19.9 Hz, CCH₂P), 37.6 (d, ¹J_{PC} = 9.4 Hz, C(CH₃)₃), 36.9 (d, ¹J_{PC} = 10.2 Hz, C(CH₃)₃), 35.7–35.6 (m, C(CH₃)₃), 35.4 (d, ¹J_{PC} = 18.8 Hz, C(CH₃)₃), 32.8 (d, ¹J_{PC} = 18.8 Hz, CHCH₂P), 30.4 (d, ²J_{PC} = 4.3 Hz, C(CH₃)₃), 30.2 (d, ²J_{PC} = 4.8 Hz, C(CH₃)₃), 30.2–30.1 (m, C(CH₃)₃), 30.0–29.9 (m, C(CH₃)₃). **³¹P{¹H} NMR** (161.97 MHz, C₆D₆): δ = 92.9 (d, ²J_{PP} = 203.7 Hz, CH₂P), 87.8 (d, ²J_{PP} = 202.6 Hz, CH₂P').

Anti-13: **¹H NMR** (600.13 MHz, C₆D₆): δ = 7.20–7.19 (m, 1H, CH_o-Benzo), 7.09–7.04 (m, 3H, CH_{o,m}-Benzo), 5.66–5.65 (m, 1H, CH_{CHD}), 3.26–3.25 (m, 1H, CH-Ru), 3.01 (d, ²J_{HH} = 13.4 Hz, 1H, CH_eH), 2.92 (dd, ²J_{HH} = 13.4 Hz, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 1H, CHH_a), 2.72 (dd, ²J_{HH} = 15.3 Hz, ²J_{PH} = 10.7 Hz, 1H, CHHP), 2.55–2.50 (m, 1H, CH), 2.40 (dd, ²J_{HH} = 15.5 Hz, ²J_{PH} = 9.2 Hz, 1H, CHHP), 1.72–1.66 (m, 1H, CHHP), 1.27–1.22 (m, 27H, C(CH₃)₃), 1.12–1.06 (m, 1H, CHHP), 0.97 (d, ³J_{PH} = 12.5 Hz, 9H, C(CH₃)₃), -7.24 (dd, ²J_{PH} = 20.0 Hz, ²J_{PH} = 20.0 Hz, 1H, RuH). **¹³C{¹H} NMR** (100.61 MHz, C₆D₆): δ = 208.1 (dd, ²J_{PC} = 6.0 Hz, ²J_{PC} = 6.0 Hz, CO), 203.0 (dd, ²J_{PC} = 10.0 Hz, ²J_{PC} = 10.0 Hz, CO), 159.7 (d, ²J_{PC} = 6.0 Hz, C), 139.2 (s, C_{Benzo}CH₂), 137.3–137.2 (m, C_{Benzo}CH), 130.1 (s, CH_o-Benzo), 129.2 (s, CH_o-Benzo), 126.1 (s, CH_m-Benzo), 124.7 (s, CH_m-Benzo), 113.3 (d, ³J_{PC} = 14.6 Hz, CH_{CHD}), 47.5–47.4 (m, CH-Ru), 46.2 (dd, ²J_{PC} = 14.0 Hz, ³J_{PC} = 3.5 Hz, CH), 42.3 (d, ³J_{PC} = 19.3 Hz, CH₂), 37.5 (d, ¹J_{PC} = 21.9 Hz, CCH₂P), 34.3 (d, ¹J_{PC} = 22.4 Hz, CHCH₂P), 37.0 (d, ¹J_{PC} = 18.2 Hz, C(CH₃)₃), 36.6

(d, $^1J_{PC} = 9.8$ Hz, C(CH₃)₃), 36.0 (d, $^1J_{PC} = 7.5$ Hz, C(CH₃)₃), 35.7–35.6 (m, C(CH₃)₃), 30.9–30.8 (m, C(CH₃)₃), 30.7 (d, $^2J_{PC} = 3.5$ Hz, C(CH₃)₃), 30.1 (d, $^2J_{PC} = 5.0$ Hz, C(CH₃)₃), 29.8 (d, $^2J_{PC} = 4.9$ Hz, C(CH₃)₃). **³¹P{¹H} NMR** (161.97 MHz, C₆D₆): $\delta = 103.6$ (d, $^2J_{PP} = 196.8$ Hz, CH₂P), 91.4 (d, $^2J_{PP} = 199.3$ Hz, CH₂P').

5.3.5 [BCH-P'Bu₂-Ru(CO)₂][BArF₂₄] (14)

Die Synthese von Verbindung **14** wurde bereits publiziert und hier durch einen zusätzlichen Syntheseweg erweitert.^[1] **Methode A:** Zu einer Lösung aus BCHD-P'Bu₂-RuH(CO)₂ **13** (15.8 mg, 26.0 μ mol) in DCM (3 mL) wird [H(Et₂O)₂][BArF₂₄] (25.8 mg, 26.0 μ mol), gelöst in DCM (1 mL), bei Raumtemperatur zugegeben. Die Reaktionslösung färbt sich schlagartig intensiv orange und wird für weitere 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wird das Lösemittel am Vakuum entfernt und **14** als orangefarbener Feststoff (37.5 mg, 25.0 μ mol, 99 %) erhalten. **Methode B:** In einem für erhöhten Druck ausgelegten NMR-Rohr wird [BCHD-P'Bu₂-Ru(CO)₂][BArF₂₄] **12** (44.2 mg, 30.0 μ mol) gelöst in CD₂Cl₂ (0.5 mL) vorgelegt. Die dunkelrote Lösung wird durch einen Freeze-Pump-Thaw-Zyklus entgast und anschließend mit Wasserstoff (1 bar) begast. Nach 24 h bei Raumtemperatur mit unregelmäßigem Schütteln des NMR-Rohrs wird eine orangefarbene Lösung erhalten. Entfernen des Lösemittels am Vakuum liefert **14** als orangefarbenen Feststoff (41.0 mg, 28.0 μ mol, 93 %). **Methode C:** BCH-P'Bu₂-RuH(CO)₂ **15** (10.0 mg, 16.0 μ mol) wird in DCM (2 mL) gelöst und [H(Et₂O)₂][BArF₂₄] (15.9 mg, 16.0 μ mol), gelöst in DCM (1 mL), wird zugegeben. Die Reaktionslösung färbt sich schlagartig intensiv orange und wird für weitere 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösemittel am Vakuum entfernt und **14** als orangefarbener Feststoff (24.0 mg, 16.0 μ mol, 99 %) erhalten. **EA** für **14**: C₆₃H₆₃RuO₂P₂BF₂₄ ber. C 51.06, H 4.28; exp. C 50.99, H 4.40. **IR** (KBr): $\nu(\text{CH}_2) = 2939$ cm⁻¹, $\nu(\text{CO}) = 2046$ cm⁻¹, $\nu(\text{CO}) = 1970$ cm⁻¹. **¹H NMR** (400.11 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 7.77$ – 7.75 (m, 8H, *o*-CH-[BArF₂₄]⁻), 7.61–7.59 (m, 4H, *p*-CH-[BArF₂₄]⁻), 7.21–7.17 (m, 4H, CH_{*o,m*}-Benzo), 3.22 (d, $^2J_{HH} = 14.0$ Hz, 2H, CH_{*e*}H), 3.03 (dd, $^2J_{HH} = 13.8$ Hz, $^3J_{HH} = 10.2$ Hz, 2H, CHH_{*a*}), 2.64–2.58 (m, 2H, CHHP), 2.55–2.46 (m, 2H, CH), 2.23–2.15 (m, 2H, CHHP), 2.12–2.07 (m, 1H, CH-Ru), 1.42 ([A₉X]₂, $N = |^3J_{PH} + ^5J_{PH}| = 15.0$ Hz, 18H, C(CH₃)₃), 1.15 ([A₉X]₂, $N = |^3J_{PH} + ^5J_{PH}| = 13.9$ Hz, 18H, C(CH₃)₃). **¹³C{¹H} NMR** (100.61 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 199.7$ (t, $^2J_{PC} = 11.0$ Hz, CO), 195.1 (t, $^2J_{PC} = 7.5$ Hz, CO), 162.2 (q, $^1J_{CB} = 49.7$ Hz, *i*-C-[BArF₂₄]⁻), 140.6 (s, C_{Benzo}), 135.3–135.1 (m, *o*-CH-[BArF₂₄]⁻), 129.8–128.7 (m, *m*-C-[BArF₂₄]⁻), 129.2 (s, CH_{*o,m*}-Benzo), 127.4 (s, CH_{*o,m*}-Benzo), 125.0 (q, $^1J_{FC} = 272.5$ Hz, *m*-CF₃-[BArF₂₄]⁻), 117.9 (sept, $^3J_{FC} = 4.2$ Hz, *p*-CH-[BArF₂₄]⁻), 87.1 (s, CH-Ru), 51.6 (AXX', $N = |^2J_{PC} + ^3J_{PC}| = 12.5$ Hz, CH), 43.6 (AXX', $N = |^3J_{PC} + ^4J_{PC}| = 19.8$ Hz, CH₂), 37.8–37.6 (m, 2 C(CH₃)₃), 34.9 (AXX', $N = |^1J_{PC} + ^3J_{PC}| = 21.1$ Hz, CH₂P), 29.3–29.2 (m, C(CH₃)₃), 29.2–29.1 (m, C(CH₃)₃). **¹⁹F{¹H} NMR** (376.48 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = -62.8$ (s, [BArF₂₄]⁻). **³¹P{¹H} NMR** (161.97 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 78.1$ (s).

5.3.6 [BCH^{D2}-P^tBu₂-Ru(CO)₂][BArF₂₄] (14D*, 14D**)

Die Synthese der Verbindung wurde bereits publiziert.^[1] Die Synthese erfolgt gemäß Komplex **14 Methode A**, mit der Ausnahme, dass die deuterierte Supersäure [D(Et₂O)₂][BArF₂₄] verwendet wird. ²H NMR (76.77 MHz, CD₂Cl₂): δ = 3.22 (br. s, CD_eH), 3.01 (br. s, CHD_a).

5.3.7 [BCH^{D2}-P^tBu₂-Ru(CO)₂][BArF₂₄] (14D, 14D', 14D'')

Die Synthese der Verbindung wurde bereits publiziert.^[1] Die Synthese erfolgt gemäß Komplex **14 Methode B**, mit der Ausnahme, dass Deuterium anstatt Wasserstoff verwendet wird. ²H NMR (76.77 MHz, CD₂Cl₂): δ = 3.01 (br. s, CHD_a), 2.46 (br. s, CD), 2.11 (br. s, CD-Ru).

5.3.8 BCH-P^tBu₂-RuH(CO)₂ (15)

Die Synthese von Verbindung **15** wurde bereits publiziert und hier durch einen zusätzlichen Syntheseweg erweitert.^[1] **Methode A:** [BCH-P^tBu₂-Ru(CO)₂][BArF₂₄] **14** (145 mg, 98.0 μmol) wird in THF (5 mL) suspendiert und mit LiAlH₄ (3.72 mg, 98.0 μmol) bei Raumtemperatur versetzt. Die Reaktionsmischung wird für 18 h gerührt, filtriert und das Lösemittel am Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird mit *n*-Hexan (3×3 mL) extrahiert und filtriert. Entfernen des Lösemittels am Vakuum liefert **15** als blass orangefarbenen Feststoff (48.0 mg, 77.0 μmol, 79 %). **Methode B:** BCH-P^tBu₂-Ru(H)₂ **23** (11.3 mg, 20.0 μmol) wird *in situ* in C₆D₆ (0.5 mL) hergestellt und in ein J. Young NMR-Rohr überführt. Die Reaktionslösung wird durch einen Freeze-Pump-Thaw-Zyklus entgast. Anschließend wird mit Kohlenstoffmonoxid (1 bar) begast und mehrmals geschüttelt. Es tritt eine Farbänderung von braunrot zu orange ein. Das Produkt **15** kann nach 15 min bei Raumtemperatur als Isomergemisch *syn*-**15** und *anti*-**15** NMR-spektroskopisch mit quantitativer Ausbeute (12.5 mg, 20.0 μmol) beobachtet werden. **EA** für **15**: C₃₁H₅₂RuO₂P₂ ber. C 60.08, H 8.46; exp. C 59.98, H 8.15. **IR** (KBr): ν(CH₂) = 2927 cm⁻¹, ν(CO) = 1968 cm⁻¹, ν(CO) = 1898 cm⁻¹. *Syn*-**15**: ¹H NMR (400.11 MHz, C₆D₆): δ = 7.14–7.07 (m, 4H, CH_{o,m}-Benzo), 3.01 (d, ²J_{HH} = 13.4 Hz, 2H, CH_eH), 2.90–2.76 (m, 2H, CHH_a), 2.19–2.09 (m, 2H, CH), 2.06–2.02 (m, 2H, CHHP), 1.86–1.81 (m, 1H, CH-Ru), 1.69–1.60 (m, 2H, CHHP), 1.30–1.26 ([A₉X]₂, N = |³J_{PH} + ⁵J_{PH}| = 12.5 Hz, 18H, C(CH₃)₃), 1.23–1.20 ([A₉X]₂, N = |³J_{PH} + ⁵J_{PH}| = 12.8 Hz, 18H, C(CH₃)₃), -7.06 (br. t, ²J_{PH} = 22.5 Hz, 1H, RuH). ¹³C{¹H} NMR (100.61 MHz, C₆D₆): δ = 208.6–208.4 (m, CO), 203.7 (t, ²J_{PC} = 8.4 Hz, CO), 142.6 (s, C_{Benzo}), 129.1 (s, CH_o-Benzo), 126.4 (s, CH_m-Benzo), 55.0–54.8 (m, CH-Ru), 52.1–51.8 (m, CH), 45.6–45.3 (m, CH₂), 38.2–37.9 (m, CH₂P), 36.8 (AXX', N = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 13.0 Hz, C(CH₃)₃), 35.7 (AXX', N = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 21.9 Hz, C(CH₃)₃), 30.4–30.3 (m, C(CH₃)₃), 30.3–30.1 (m, C(CH₃)₃). ³¹P{¹H} NMR (161.97 MHz, C₆D₆): δ = 94.3 (s).

5.3.9 CHT-P'Bu₂-RuH(CO)₂ (18)

Eine Suspension aus CHT-P'Bu₂ **8** (180 mg, 441 μmol) und Ru₃(CO)₁₂ (93.9 mg, 147 μmol) in THF (20 mL) wird für 16 h unter Rückfluss erhitzt. Entfernen des Lösemittels am Vakuum liefert einen orangefarbenen Feststoff. Das Rohprodukt wird aus Diethylether bei Raumtemperatur kristallisiert. Die orangefarbenen Kristalle werden mit *n*-Pentan (3×2 mL) gewaschen und anschließend am Vakuum getrocknet. Das Produkt **18** wird als orangefarbener Feststoff (40.0 mg, 71.0 μmol, 16 %) erhalten. **IR** (KBr): $\nu(\text{RuH}) = 1995 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{CO}) = 1958 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{CO}) = 1888 \text{ cm}^{-1}$. **¹H NMR** (700.29 MHz, C₆D₆): $\delta = 6.44$ (AA'XX', $N = |^3J_{\text{HH}} + ^4J_{\text{HH}}| = 6.4 \text{ Hz}$, 2H, *m*-CH), 6.25–6.23 (m, 2H, *o*-CH), 3.04–3.02 (m, 1H, CH-Ru), 2.92 (ddd, $^2J_{\text{HH}} = 15.4 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{PH}} = 7.3 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 3.3 \text{ Hz}$, 2H, CHHP), 2.80–2.76 (m, 2H, CHHP), 1.26 ([A₉X]₂, $N = |^3J_{\text{PH}} + ^5J_{\text{PH}}| = 12.8 \text{ Hz}$, 18H, C(CH₃)₃), 1.18 ([A₉X]₂, $N = |^3J_{\text{PH}} + ^5J_{\text{PH}}| = 12.6 \text{ Hz}$, 18H, C(CH₃)₃), -7.45 (dt, $^2J_{\text{PH}} = 23.8 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 1.5 \text{ Hz}$, 1H, RuH). **¹³C{¹H} NMR** (176.09 MHz, C₆D₆): $\delta = 208.0$ (t, $^2J_{\text{PC}} = 6.5 \text{ Hz}$, CO), 203.3 (t, $^2J_{\text{PC}} = 9.4 \text{ Hz}$, CO), 149.1 (AXX', $N = |^2J_{\text{PC}} + ^4J_{\text{PC}}| = 14.9 \text{ Hz}$, C), 129.2 (s, *m*-CH), 121.3 (AXX', $N = |^3J_{\text{PC}} + ^4J_{\text{PC}}| = 13.0 \text{ Hz}$, *o*-CH), 45.8 (AXX', $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 27.6 \text{ Hz}$, CH₂P), 41.3 (t, $^2J_{\text{PC}} = 5.5 \text{ Hz}$, CH-Ru), 37.0 (AXX', $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 8.6 \text{ Hz}$, C(CH₃)₃), 35.3 (AXX', $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 22.1 \text{ Hz}$, C(CH₃)₃), 31.1 (s, C(CH₃)₃), 29.4 (AXX', $N = |^2J_{\text{PC}} + ^4J_{\text{PC}}| = 5.2 \text{ Hz}$, C(CH₃)₃). **³¹P{¹H} NMR** (161.97 MHz, C₆D₆): $\delta = 95.9$ (s).

5.3.10 BCHT-P'Bu₂-RuCl₂ (19)

Eine Suspension aus BCHT-P'Bu₂ **1** (500 mg, 1.09 mmol), RuCl₃ (675 mg, 3.26 mmol) und Et₃N (0.59 mL, 4.18 mmol) in Toluol (30 mL) wird für 24 h unter Rückfluss erhitzt. Die dunkelrot-braune Reaktionsmischung wird filtriert und das Lösemittel am Vakuum entfernt. Anschließend wird mit *n*-Pentan (1×5 mL) koevaporiert und **19** als dunkelroter Feststoff (685 mg, 1.09 mmol, quant.) erhalten. **EA** für **19**: C₂₉H₄₆Cl₂P₂Ru ber. C 55.41, H 7.38; exp. C 55.69, H 7.37. **¹H NMR** (600.13 MHz, C₆D₆): $\delta = 7.12$ –7.11 (m, 2H, CH_{*o*-Benzo}), 7.07–7.06 (m, 2H, CH_{*m*-Benzo}), 6.73–6.72 (m, 2H, CH), 3.42 (A₂XX', $N = |^2J_{\text{PH}} + ^4J_{\text{PH}}| = 8.2 \text{ Hz}$, 4H, CH₂P), 1.43 ([A₁₈X]₂, $N = |^3J_{\text{PH}} + ^5J_{\text{PH}}| = 12.4 \text{ Hz}$, 36H, C(CH₃)₃). **¹³C{¹H} NMR** (150.90 MHz, C₆D₆): $\delta = 282.7$ (t, $^2J_{\text{PC}} = 4.4 \text{ Hz}$, C-Ru), 166.1 (AXX', $N = |^2J_{\text{PC}} + ^4J_{\text{PC}}| = 15.6 \text{ Hz}$, C), 137.8 (s, C_{Benzo}), 131.6 (s, CH_{*o*-Benzo}), 128.4 (s, CH_{*m*-Benzo}), 111.3 (AXX', $N = |^3J_{\text{PC}} + ^5J_{\text{PC}}| = 12.2 \text{ Hz}$, CH), 41.2 (AXX', $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 11.1 \text{ Hz}$, CH₂P), 37.1 (AXX', $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 11.1 \text{ Hz}$, C(CH₃)₃), 31.4–31.3 (m, C(CH₃)₃). **³¹P{¹H} NMR** (242.94 MHz, C₆D₆): $\delta = 44.8$ (s).

5.3.11 BCHT-P'Bu₂-RuHCl (20)

Eine Lösung von BHT-P'Bu₂-RuCl₂ **19** (250 mg, 400 μmol) und Et₃N (0.17 mL, 1.19 mmol) in Toluol (15 mL) wird über einen Freeze-Pump-Thaw-Zyklus entgast und anschließend mit Wasserstoff (1 bar) begast. Die dunkelrot-braune Reaktionsmischung wird für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Filtrieren und Entfernen des Lösemittels am Vakuum liefert **20** als dunkelbraunen Feststoff (238 mg, 400 μmol, quant.). **EA** für **20**: C₂₉H₄₇ClP₂Ru ber. C 58.62, H 7.97; exp. C 58.74, H 7.82. **IR** (KBr): ν(RuH) = 2047 cm⁻¹. **¹H NMR** (600.13 MHz, C₆D₆): δ = 7.09–7.07 (m, 2H, CH_o-Benzo), 7.07–7.05 (m, 2H, CH_m-Benzo), 6.85–6.83 (m, 2H, CH), 3.19 (ABM[X]₂, ²J_{HH} = 14.2 Hz, N = |²J_{PH} + ⁴J_{PH}| = 9.8 Hz, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, 2H, CHHP), 2.77 (AB[X]₂, ²J_{HH} = 14.2 Hz, N = |²J_{PH} + ⁴J_{PH}| = 7.1 Hz, 2H, CHHP), 1.40 ([A₉X]₂, N = |³J_{PH} + ⁵J_{PH}| = 12.4 Hz, 18H, C(CH₃)₃), 1.34 ([A₉X]₂, N = |³J_{PH} + ⁵J_{PH}| = 12.6 Hz, 18H, C(CH₃)₃), -13.39 (t, ²J_{PH} = 17.9 Hz, 1H, RuH). **¹³C{¹H} NMR** (150.90 MHz, C₆D₆): δ = 166.1 (AXX', N = |²J_{PC} + ⁴J_{PC}| = 19.1 Hz, C), 137.6 (s, C_{Benzo}), 131.5 (s, CH_o-Benzo), 128.0 (s, CH_m-Benzo), 112.2 (AXX', N = |³J_{PC} + ⁵J_{PC}| = 12.2 Hz, CH), 42.1 (AXX', N = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 15.3 Hz, CH₂P), 37.3 (AXX', N = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 9.5 Hz, C(CH₃)₃), 34.3 (AXX', N = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 13.2 Hz, C(CH₃)₃), 30.7 (AXX', N = |²J_{PC} + ⁴J_{PC}| = 4.7 Hz, C(CH₃)₃), 30.4 (AXX', N = |²J_{PC} + ⁴J_{PC}| = 5.0 Hz, C(CH₃)₃). **¹³C{¹H} NMR** (100.61 MHz, C₆D₆): δ = 278.7 (t, ²J_{PC} = 10.0 Hz, C=Ru). **³¹P{¹H} NMR** (161.97 MHz, C₆D₆): δ = 62.1 (s).

5.3.12 BCH-P'Bu₂-Ru(H)₂Cl (21)

Methode A: BHT-P'Bu₂-RuHCl **20** (250 mg, 420 μmol) wird in Toluol (10 mL) gelöst und die Argon-Atmosphäre wird durch Wasserstoff (1 bar) über einen Freeze-Pump-Thaw-Zyklus ersetzt. Die dunkelbraune Lösung wird auf 105 °C für 48 h erhitzt. Daraufhin wird das Lösemittel am Vakuum entfernt und **21** als brauner Feststoff (252 mg, 420 μmol, quant.) erhalten. **Methode B:** BHT-P'Bu₂-RuHCl **20** (20 mg, 33.0 μmol) wird in Toluol-d₈ (0.5 mL) gelöst und in ein für erhöhten Druck geeignetes NMR-Rohr überführt. Die dunkelbraune Lösung wird über einen Freeze-Pump-Thaw-Zyklus entgast und mit Wasserstoff (3 bar) begast. Daraufhin wird für 24 h auf 105 °C erhitzt, wobei das NMR-Rohr unregelmäßig geschüttelt wird. Anschließend wird das Lösemittel am Vakuum entfernt und **21** als brauner Feststoff (19.8 mg, 33.0 μmol, quant.) erhalten. **Methode C:** BHT-P'Bu₂-RuCl₂ **19** (100 mg, 160 μmol) wird in Toluol (10 mL) gelöst und mit Wasserstoff (1 bar) über einen Freeze-Pump-Thaw-Zyklus begast. Die dunkelrote Reaktionslösung wird für 24 h auf 75 °C erhitzt. Anschließend wird das Lösemittel am Vakuum entfernt und **21** als brauner Feststoff (96 mg, 160 μmol, quant.) erhalten. **Methode D:** BCH-P'Bu₂-RuN₂H **25** (15 mg, 25.0 μmol) wird *in situ* hergestellt und mit HCl-Etherat (12.5 μL, 25.0 μmol, 2M in Et₂O) versetzt. Nach 5 Minuten bei Raumtemperatur wird filtriert und das Lösemittel am Vakuum entfernt. Das Produkt **21** wird als brauner Feststoff erhalten (15 mg, 25.0 μmol, quant.). **EA** für **21**: C₂₉H₅₃ClP₂Ru ber. C 58.03, H 8.90; exp. C 57.66, H 8.74. **IR** (KBr): ν(RuH) = 1917 cm⁻¹.

¹H NMR (400.11 MHz, C₆D₆): δ = 7.15–7.14 (m, 4H, CH_{*o,m*}-Benzo), 2.98 (d, ²J_{HH} = 13.4 Hz, 2H, CH_{*e*}H), 2.90 (dd, ²J_{HH} = 13.6 Hz, ³J_{HH} = 9.7 Hz, 2H, CHH_{*a*}), 2.35–2.28 (m, 1H, CH-Ru), 2.05–1.98 (m, 2H, CH), 1.97–1.91 (m, 2H, CHHP), 1.58–1.53 (m, 2H, CHHP), 1.40–1.38 (m, 18H, C(CH₃)₃), 1.08 ([A₉X]₂, N = |³J_{PH} + ⁵J_{PH}| = 12.7 Hz, 18H, C(CH₃)₃), –15.76 (t, ²J_{PH} = 13.8 Hz, 2H, RuH). **¹H NMR** (500.13 MHz, Tol-d₈, –80 °C): δ = –14.89 (br. s, RuH), –16.69 (br. s, RuH). **¹³C{¹H} NMR** (100.61 MHz, C₆D₆): δ = 142.1 (s, C_{Benzo}), 129.0 (s, CH_{*o*}-Benzo), 126.9 (s, CH_{*m*}-Benzo), 88.4–88.1 (m, CH-Ru), 54.5 (s, CH), 44.5–44.1 (m, CH₂), 36.2 (AXX', N = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 14.6 Hz, C(CH₃)₃), 35.9 (AXX', N = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 14.4 Hz, CH₂P), 34.1 (AXX', N = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 15.8 Hz, C(CH₃)₃), 29.4 (AXX', N = |²J_{PC} + ⁴J_{PC}| = 5.9 Hz, C(CH₃)₃), 29.3–29.2 (m, C(CH₃)₃). **³¹P{¹H} NMR** (161.97 MHz, C₆D₆): δ = 71.4(s).

5.3.13 BCHD-P'Bu₂-RuHCl(Et) (22)

BCH-P'Bu₂-Ru(H)₂Cl **21** (100 mg, 170 μmol) wird in Benzol (5 mL) gelöst und die Argon-Atmosphäre wird durch einen Freeze-Pump-Thaw-Zyklus entfernt. Daraufhin wird mit Ethen (1 bar) begast und die Reaktionsmischung wird für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wird am Vakuum entfernt, wobei **22** als rot-brauner Feststoff (95.0 mg, 160 μmol, 96 %) erhalten wird. **EA** für **22**: C₃₁H₅₅ClP₂Ru ber. C 59.46, H 8.85; exp. C 59.44, H 8.44. **IR** (KBr): ν(RuH) = 1916 cm⁻¹. **¹H NMR** (300.13 MHz, C₆D₆): δ = 7.14–7.03 (m, 4H, CH_{*o,m*}-Benzo), 6.99–6.97 (m, 1H, CH_{CHD}), 3.94 (d, ³J_{PH} = 7.5 Hz, 1H, CH-Ru), 3.40–3.31 (m, 1H, CHHP), 3.05 (d, ²J_{HH} = 15.1 Hz, 1H, CH_{*e*}H), 2.99–2.87 (m, 2H, CHHP, CHHP), 2.82–2.77 (m, 1H, CHH_{*a*}), 2.59 (dd, ²J_{HH} = 15.2 Hz, ²J_{PH} = 7.9 Hz, 1H, CHHP), 1.96–1.84 (m, 1H, CH), 1.50 (d, ³J_{PH} = 11.6 Hz, 9H, C(CH₃)₃), 1.49 (d, ³J_{PH} = 12.8 Hz, 9H, C(CH₃)₃), 1.29–1.28 (m, 2H, CH₂CH₃), 1.21 (d, ³J_{PH} = 11.7 Hz, 9H, C(CH₃)₃), 0.95 (d, ³J_{PH} = 13.2 Hz, 9H, C(CH₃)₃), 0.88 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 3H, CH₂CH₃), –24.65 (ddd, ²J_{PH} = 22.4 Hz, ²J_{PH} = 15.2 Hz, ³J_{HH} = 2.5 Hz, 1H, RuH). **¹³C{¹H} NMR** (75.47 MHz, C₆D₆): δ = 139.5 (s, C_{Benzo}), 137.9 (d, ²J_{PC} = 3.4 Hz, C), 132.3 (s, CH_{*m*}-Benzo), 130.0 (s, CH_{*o*}-Benzo), 128.6 (s, C_{Benzo}), 126.5 (s, CH_{*m*}-Benzo), 125.8 (s, CH_{*o*}-Benzo), 75.7 (s, CH-Ru), 49.5 (d, ³J_{PC} = 6.0 Hz, CH₂), 38.0 (dd, ¹J_{PC} = 6.4 Hz, ³J_{PC} = 2.8 Hz, C(CH₃)₃), 37.7 (d, ²J_{PC} = 12.2 Hz, CH), 36.6 (d, ¹J_{PC} = 14.6 Hz, CH₂P), 34.2 (dd, ¹J_{PC} = 12.9 Hz, ³J_{PC} = 3.7 Hz, C(CH₃)₃), 33.7–33.5 (m, C(CH₃)₃), 33.2 (d, ¹J_{PC} = 22.6 Hz, CH₂P'), 30.8 (d, ²J_{PC} = 4.3 Hz, C(CH₃)₃), 30.3 (d, ²J_{PC} = 4.9 Hz, C(CH₃)₃), 29.6 (d, ²J_{PC} = 6.0 Hz, C(CH₃)₃), 29.4 (d, ²J_{PC} = 3.7 Hz, C(CH₃)₃). **³¹P{¹H} NMR** (161.97 MHz, C₆D₆): δ = 79.1 (d, ²J_{PP} = 296.1 Hz, ²J_{PH} = 20.8 Hz, CH₂P), –16.2 (d, ²J_{PP} = 296.1 Hz, ²J_{PH} = 14.8 Hz, CH₂P'). **Notiz:** Die beobachtete ²J_{PH}-Kopplung im ³¹P{¹H} NMR-Spektrum resultiert aus einer Phosphor-Hydrid-Kopplung, aufgrund einer unvollständigen Entkopplung des Hydridbereichs bei bei –24.65 ppm.

5.3.14 BCH-P'Bu₂-RuH₂H (23)

Methode A: BCHT-P'Bu₂-RuHCl **20** (10.0 mg, 17.0 μmol) und KO'Bu (2.97 mg, 25.0 μmol, 95%) werden vorgelegt und eine Lösung aus ⁱPrOH (12.8 μL, 17.0 μmol) und Tol-d₈ (0.5 mL) wird zugegeben. Die Reaktionsmischung wird in ein J. Young NMR-Rohr überführt und der Reaktionsfortschritt wird durch NMR-Spektroskopie verfolgt. Nach 48 h bei Raumtemperatur wird **23** als rot-braune Lösung NMR-spektroskopisch in quantitativer Ausbeute (9.62 mg, 17.0 μmol) erhalten. **Methode B:** BCHT-P'Bu₂-RuHCl **20** (25.5 mg, 43.0 μmol) und KO'Bu (6.32 mg, 54.0 μmol, 95 %) werden vorgelegt und durch drei Schlenk-Zyklen unter eine Wasserstoffatmosphäre (1 bar) gesetzt. Das Reaktionsgemisch wird in THF-d₈ (0.5 mL) gelöst und unter Wasserstoff (1 bar) für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird in ein J. Young NMR-Rohr überführt. Daraufhin wird die Lösung durch drei Freeze-Pump-Thaw-Zyklen entgast und anschließend mit Argon (1 bar) gefüllt. Das Produkt **23** kann NMR-spektroskopisch in 95%-iger Ausbeute (23.1 mg, 41.0 μmol) unter einer persistenten Argonatmosphäre beobachtet werden. **Methode C:** BCH-P'Bu₂-Ru(H)₂Cl **21** (25.0 mg, 42.0 μmol) wird in THF-d₈ gelöst und in ein J. Young NMR-Rohr überführt. Daraufhin wird die Lösung durch drei Freeze-Pump-Thaw-Zyklen entgast und mit Wasserstoff (1 bar) begast. Nun wird KO'Bu (6.13 mg, 52.0 μmol, 95 %) zugegeben und die Reaktionsmischung wird erneut unter Wasserstoff (1 bar) gesetzt. Nach 2 h bei Raumtemperatur wird die Wasserstoffatmosphäre über einen Freeze-Pump-Thaw-Zyklus durch Argon ersetzt. Anschließend kann das Produkt **23** NMR-spektroskopisch in 95%-iger Ausbeute (22.6 mg, 40.0 μmol) beobachtet werden. **Methode D:** [BCH-P'Bu₂-RuH₂][BArF₂₄] **26** (10.0 mg, 7.00 μmol), *in situ* dargestellt in THF-d₈ (0.5 mL) unter H₂ (1 bar), wird mit LiTMP (1.03 mg, 7.00 μmol) umgesetzt. Das Produkt **23** kann nach 5 Minuten bei Raumtemperatur NMR-spektroskopisch in quantitativer Ausbeute (3.96 mg, 7.00 μmol) beobachtet werden. Entfernen des Lösemittels am Vakuum führt zur Zersetzung von Komplex **23**. Die Lagerung unter eine Wasserstoffatmosphäre von < 4 bar liefert ein Gemisch der Polyhydride **23** und **24**. **¹H NMR** (300.13 MHz, THF-d₈): δ = 7.00–6.92 (m, 4H, CH_{o,m}-Benzo), 3.15 (d, ²J_{HH} = 13.6 Hz, 2H, CH_eH), 2.89 (dd, ²J_{HH} = 13.4 Hz, ³J_{HH} = 9.2 Hz, 2H, CHH_a), 2.35–2.27 (m, 2H, CHHP), 2.09–2.01 (m, 2H, CH), 2.01–1.89 (m, 2H, CHHP), 1.44–1.41 (m, 1H, CH-Ru), 1.16 ([A₉X]₂, N = |³J_{PH} + ⁵J_{PH}| = 12.3 Hz, 18H, C(CH₃)₃), 1.10 ([A₉X]₂, N = |³J_{PH} + ⁵J_{PH}| = 11.8 Hz, 18H, C(CH₃)₃), -14.76 (br. s, 3H, RuH₂H). **¹H NMR** (500.13 MHz, THF-d₈, -80 °C): δ = -5.42 (s, RuH₂), -33.56 (t, ²J_{PH} = 15.4 Hz, RuH). **¹³C{¹H} NMR** (75.47 MHz, THF-d₈): δ = 144.0–143.8 (m, C_{Benzo}), 128.9 (s, CH_o-Benzo), 125.9 (s, CH_m-Benzo), 78.0–77.3 (m, CH-Ru), 52.3–51.7 (m, CH), 46.7–46.2 (m, CH₂), 38.4 (AXX', N = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 15.5 Hz, CH₂P), 35.7–35.4 (m, C(CH₃)₃), 33.6 (AXX', N = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 16.0 Hz, C(CH₃)₃), 29.4 (AXX', N = |²J_{PC} + ⁴J_{PC}| = 6.9 Hz, C(CH₃)₃), 29.2 (AXX', N = |²J_{PC} + ⁴J_{PC}| = 6.1 Hz, C(CH₃)₃). **³¹P{¹H} NMR** (121.50 MHz, THF-d₈): δ = 92.7 (br. s).

5.3.15 BCH-P'Bu₂-Ru(H₂)₂H (24)

Methode A: BCH-P'Bu₂-Ru(H)₂Cl **21** (25.0 mg, 42.0 μmol) wird in THF-d₈ gelöst und mit KO'Bu (4.90 mg, 42.0 μmol, 95 %) versetzt. Die Reaktionsmischung wird in ein für erhöhten Druck geeignetes NMR-Rohr überführt und durch drei Freeze-Pump-Thaw-Zyklen entgast. Daraufhin wird mit Wasserstoff (4 bar) aufgefüllt. Das Produkt **24** kann unter einer persistenten Wasserstoffatmosphäre (4 bar) nach 30 Minuten bei Raumtemperatur NMR-spektroskopisch in quantitativer Ausbeute (23.9 mg, 42.0 μmol) beobachtet werden. **Methode B:** BCH-P'Bu₂-RuH₂H **23** (19.4 mg, 42.0 μmol) wurde *in situ* in THF-d₈ hergestellt und über drei Freeze-Pump-Thaw-Zyklen entgast. Daraufhin wurde mit Wasserstoff (4 bar) begast. Das Produkt **24** kann direkt NMR-spektroskopisch in quantitativer Ausbeute (19.3 mg, 34.0 μmol) beobachtet werden. Durch die Lagerung bei Raumtemperatur über mehrere Tage wird ein Gemisch aus **23** und **24** erhalten, da die vorhandene Wasserstoffatmosphäre (4 bar) durch Diffusionsprozesse abnimmt. Die Detektion des *syn*- und *anti*-Isomers von **24** erfolgte durch Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie bei -80 °C. Eine genaue Differenzierung der beiden Isomere war nicht möglich. ¹H NMR (500.13 MHz, THF-d₈): δ = 6.96–6.92 (m, 4H, CH_{o,m}-Benzo), 3.05 (d, ²J_{HH} = 13.0 Hz, 2H, CH_eH), 2.80 (dd, ²J_{HH} = 10.6 Hz, ³J_{HH} = 10.0 Hz, 2H, CHH_a), 2.24–2.22 (m, 2H, CHHP), 1.93–1.83 (m, 2H, CH), 1.86–1.76 (m, 2H, CHHP), 1.22–1.17 (m, 36H, C(CH₃)₃), -0.03 bis -0.08 (m, 1H, CH-Ru), -7.76 (br. s, Ru(H₂)₂H). ¹H NMR (500.13 MHz, THF-d₈, -80 °C): 2×**24** Ru(H₂)₂H-Einheit *syn*- und *anti*-Isomer δ = -5.26 (br. s, 2H, RuH₂), -5.57 (br. s, 2H, RuH₂), -8.07 (br. s, 2H, RuH₂), -8.47 (br. s, 2H, RuH₂), -10.84 (br. s, 1H, RuH), -11.17 (br. s, 1H, RuH). ¹³C{¹H} NMR (125.76 MHz, THF-d₈): δ = 143.8 (s, C_{Benzo}), 128.9 (s, CH_o-Benzo), 125.9 (s, CH_m-Benzo), 52.8–52.3 (m, CH), 46.6–46.1 (m, CH₂), 38.5 (AXX', N = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 15.3 Hz, CH₂P), 38.1 (AXX', N = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 16.0 Hz, C(CH₃)₃), 33.7 (AXX', N = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 16.5 Hz, C(CH₃)₃), 29.9–29.7 (m, C(CH₃)₃), 29.7–29.5 (m, C(CH₃)₃), 19.0–17.8 (m, CH-Ru). ³¹P{¹H} NMR (202.46 MHz, THF-d₈): δ = 99.3 (br. s). ³¹P NMR (202.46 MHz, THF-d₈, -80 °C): 2×**24** *syn*- und *anti*-Isomer δ = 99.2 (br. s), 98.4 (br. s).

5.3.16 BCH-P'Bu₂-RuN₂H (25)

Methode A: BCH-P'Bu₂-RuH₂H **23** (15.0 mg, 27.0 μmol) wurde *in situ* in THF-d₈ hergestellt und durch drei Freeze-Pump-Thaw-Zyklen entgast. Anschließend wird mit Stickstoff (1 bar) begast und die Reaktionslösung wird für 1 min geschüttelt. Das Produkt **25** kann NMR-spektroskopisch in quantitativer Ausbeute (16.0 mg, 27.0 μmol) beobachtet werden. Daraufhin wird filtriert und das Lösemittel am Vakuum entfernt. Anschließend wird mit *n*-Hexan (3×2 mL) extrahiert und nochmals filtriert. Das Lösemittel des Filtrats wird am Vakuum entfernt, wobei das Produkt **25** als brauner Feststoff erhalten wird. **Methode B:** BCH-P'Bu₂-Ru(H)₂Cl **21** (25.0 mg, 42.0 μmol) und KO'Bu (4.90 mg, 27.0 μmol, 95 %) werden durch drei Schlenk-Zyklen unter eine N₂-Atmosphäre (1 bar) gesetzt. Anschließend wird THF-d₈ (0.5 mL) zugegeben und die Reaktionsmischung wird für 2 h bei RT unter N₂ (1 bar) gerührt.

Die braune Reaktionslösung wird in ein J. Young NMR-Rohr überführt. Das Produkt **25** wird NMR-spektroskopisch in 95%-iger Ausbeute (23.6 mg, 40.0 μmol) erhalten. Exzessives Trocknen am Vakuum führt zum Verlust von Stickstoff und somit zur Zersetzung von Komplex **25**. **EA** für **25**: $\text{C}_{29}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{P}_2\text{Ru}$ ber. C 58.86, H 8.86, N 4.73; exp. C 58.81, H 8.67, N 3.03. **IR** (KBr): $\nu(\text{RuH}) = 1888 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{N}_2) = 2073 \text{ cm}^{-1}$. **^1H NMR** (400.11 MHz THF- d_8): $\delta = 6.94\text{--}6.93$ (m, 4H, $\text{CH}_{o,m}\text{-Benzo}$), 3.04 (d, $^2J_{\text{HH}} = 13.3 \text{ Hz}$, 2H, CH_eH), 2.78 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 13.4 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 8.8 \text{ Hz}$, 2H, CHH_a), 2.27–2.22 (m, 2H, CHHP), 1.85–1.82 (m, 2H, CH), 1.85–1.82 (m, 2H, CHHP), 1.26 ($[\text{A}_9\text{X}]_2$, $N = |^3J_{\text{PH}} + ^5J_{\text{PH}}| = 12.6 \text{ Hz}$, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.21 ($[\text{A}_9\text{X}]_2$, $N = |^3J_{\text{PH}} + ^5J_{\text{PH}}| = 11.8 \text{ Hz}$, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.98–0.95 (m, 1H, CH-Ru), –30.69 (t, $^2J_{\text{PH}} = 18.8 \text{ Hz}$, 1H, RuH). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR** (100.61 MHz, THF- d_8): $\delta = 143.8\text{--}143.5$ (m, C_{Benzo}), 128.8 (s, $\text{CH}_{o}\text{-Benzo}$), 126.0 (s, $\text{CH}_{m}\text{-Benzo}$), 72.6–72.3 (m, CH-Ru), 51.4–51.1 (m, CH), 46.7–46.3 (m, CH_2), 38.1 (AXX', $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 16.7 \text{ Hz}$, CH_2P), 36.9 (AXX', $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 11.6 \text{ Hz}$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.7 (AXX', $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 15.6 \text{ Hz}$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 29.6 (AXX', $N = |^2J_{\text{PC}} + ^4J_{\text{PC}}| = 5.9 \text{ Hz}$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 29.0 (AXX', $N = |^2J_{\text{PC}} + ^4J_{\text{PC}}| = 5.3 \text{ Hz}$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). **$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ NMR** (50.68 MHz, Tol- d_8): $\delta = 329.4$ (d, $^2J_{\text{NH}} = 4.7 \text{ Hz}$, Ru-N-N), 310.6 (d, $^2J_{\text{NH}} = 3.3 \text{ Hz}$, Ru-N-N). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR** (161.97 MHz, THF- d_8): $\delta = 79.6$ (br. s).

5.3.17 [BCH-P'Bu₂-RuH₂][BArF₂₄] (**26**)

Methode A: BCH-P'Bu₂-RuN₂H **25** (23.7 mg, 40.0 μmol) wird in THF- d_8 (0.5 mL) gelöst und in ein J. Young NMR-Rohr überführt. Die Argonatmosphäre wird durch Wasserstoff (1 bar) über drei Freeze-Pump-Thaw-Zyklen ersetzt. Nach 2 h bei Raumtemperatur mit unregelmäßigen Schüttel-Intervallen des NMR-Rohrs wird BCH-P'Bu₂-RuH₂H **23** (23.0 mg, 40.0 μmol) NMR-spektroskopisch in quantitativer Ausbeute erhalten. Nun wird $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{BArF}_{24}]$ (40.9 mg, 40.0 μmol) zugegeben, wobei nur ein geringer Farbumschlag der Reaktionslösung von braun zu gelb-braun beobachtet werden kann. Nach 5 Minuten bei Raumtemperatur wird das Produkt **26** NMR-spektroskopisch in quantitativer Ausbeute (57.1 mg, 40.0 μmol) erhalten. **Methode B:** BCH-P'Bu₂-RuH₂Cl **21** (10.0 mg, 17.0 μmol) und $[\text{Na}][\text{BArF}_{24}]$ (15.1 mg, 17.0 μmol) werden in C_6D_6 (0.15 mL) und Difluorbenzol (0.35 mL) gelöst und in ein J. Young NMR-Rohr überführt. Anschließend wird die Argonatmosphäre durch Wasserstoff (1 bar) über einen Freeze-Pump-Thaw-Zyklus ersetzt. Nach 5 min bei Raumtemperatur wird **26** NMR-spektroskopisch in quantitativer Ausbeute (24.3 mg, 17.0 μmol) erhalten. Der Komplex **26** ist lediglich unter einer permanenten Wasserstoffatmosphäre (1 bar) stabil. **^1H NMR** (400.11 MHz, THF- d_8): $\delta = 7.81\text{--}7.78$ (m, 8H, $o\text{-CH-}[\text{BArF}_{24}]^-$), 7.59–7.57 (m, 4H, $p\text{-CH-}[\text{BArF}_{24}]^-$), 7.17–7.15 (m, 4H, $\text{CH}_{o,m}\text{-Benzo}$), 3.15–3.05 (m, 3H, CH_eH , CH-Ru), 2.87–2.85 (m, 2H, CHH_a), 2.50–2.40 (m, 2H, CHHP), 2.01–1.95 (m, 2H, CH), 1.50–1.45 (m, 2H, CHHP), 1.27–1.21 (m, 36H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), –13.00 (br. s, 2H, RuH₂). **^1H NMR** (500.13 MHz, THF- d_8 , –60 °C): $\delta = 4.46$ (br. s, CH-Ru), –13.69 (br. s, 2H, RuH₂). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR** (125.76 MHz, THF- d_8): $\delta = 162.6$ (q, $^1J_{\text{CB}} = 49.9 \text{ Hz}$, $i\text{-C-}[\text{BArF}_{24}]^-$), 140.2–139.9 (m, C_{Benzo}), 135.5–135.3 (m, $o\text{-CH-}[\text{BArF}_{24}]^-$), 130.0 (s, $\text{CH}_{o}\text{-Benzo}$), 130.2–129.5 (m, $m\text{-C-}[\text{BArF}_{24}]^-$),

127.9 (s, CH_m-Benzo), 125.3 (q, ¹J_{FC} = 272.2 Hz, *m*-CF₃-[BArF₂₄]⁻), 118.0 (sept, ³J_{FC} = 4.2 Hz, *p*-CH-[BArF₂₄]⁻), 46.7–46.1 (m, CH-Ru), 44.9–44.4 (m, CH), 40.9–40.3 (m, CH₂), 37.9–37.5 (m, CH₂P), 36.6 (AXX', *N* = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 19.5 Hz, C(CH₃)₃), 35.4 (AXX', *N* = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 20.4 Hz, C(CH₃)₃), 28.7–28.4 (m, C(CH₃)₃). ³¹P{¹H} NMR (161.97 MHz, THF-d₈): δ = 92.8 (s).

5.3.18 BCH-P'Bu₂-Ru(CO)₂Cl (**28**)

BCHT-P'Bu₂-RuHCl **20** (25.0 mg, 42.0 μmol) wird in C₆D₆ (0.5 mL) gelöst und in ein J. Young NMR-Rohr überführt. Die Argonatmosphäre wird durch Kohlenstoffmonoxid (1 bar) über drei Freeze-Pump-Thaw-Zyklen ersetzt. Die dunkelbraune Reaktionslösung wird in unregelmäßigen Zeitabständen geschüttelt. Nach 15 min bei Raumtemperatur beginnt sich das Produkt **28** aus der Lösung abzuscheiden. Der Überstand wird abgenommen und der Rückstand am Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wird in CD₂Cl₂ (0.5 mL) gelöst. NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigen die Bildung eines *syn*- und *anti*-Isomerengemisches von Komplex **28**. Entfernen des Lösemittels am Vakuum liefert **28** als blassorangefarbenen Feststoff (27.3 mg, 42.0 μmol, quant.). *Syn*- und *anti*-**28**: ¹H NMR (400.11 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.12–7.10 (m, 8H, CH_{*o,m*}-Benzo), 6.77–6.75 (m, 2H, CH), 6.75–6.73 (m, 2H, CH), 4.64–4.57 (m, 2H, CHHP), 4.13–4.10 (m, 1H, CH-Ru), 3.61–3.58 (m, 1H, CH-Ru), 3.50–3.46 (m, 2H, CHHP), 3.27 (AB[X]₂, ²J_{HH} = 16.1 Hz, *N* = |²J_{PH} + ⁴J_{PH}| = 8.8 Hz, 2H, CHHP), 3.06 (AB[X]₂, ²J_{HH} = 15.3 Hz, *N* = |²J_{PH} + ⁴J_{PH}| = 9.3 Hz, 2H, CHHP), 1.51 ([A₉X]₂, *N* = |³J_{PH} + ⁵J_{PH}| = 12.9 Hz, 36H, C(CH₃)₃), 1.46 ([A₉X]₂, *N* = |³J_{PH} + ⁵J_{PH}| = 12.9 Hz, 18H, C(CH₃)₃), 1.42 ([A₉X]₂, *N* = |³J_{PH} + ⁵J_{PH}| = 12.8 Hz, 18H, C(CH₃)₃). ¹³C{¹H} NMR (100.61 MHz, CD₂Cl₂): δ = 203.8 (t, ²J_{PC} = 11.9 Hz, CO), 202.5 (t, ²J_{PC} = 12.0 Hz, CO), 197.4 (t, ²J_{PC} = 6.7 Hz, CO), 196.6 (t, ²J_{PC} = 7.4 Hz, CO), 154.3 (AXX', *N* = |²J_{PC} + ⁴J_{PC}| = 11.9 Hz, C), 153.2 (AXX', *N* = |²J_{PC} + ⁴J_{PC}| = 13.0 Hz, C), 137.5 (s, C_{Benzo}), 137.3 (s, C_{Benzo}), 130.0 (s, CH_{*o*}-Benzo), 129.9 (s, CH_{*o*}-Benzo), 126.2 (AXX', *N* = |³J_{PC} + ⁵J_{PC}| = 13.9 Hz, CH), 126.1 (AXX', *N* = |³J_{PC} + ⁵J_{PC}| = 14.5 Hz, CH), 125.9 (s, CH_{*m*}-Benzo), 125.5 (s, CH_{*m*}-Benzo), 49.4 (t, ²J_{PC} = 3.7 Hz, CH-Ru), 44.9 (t, ²J_{PC} = 4.5 Hz, CH-Ru), 44.0 (AXX', *N* = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 24.7 Hz, CH₂P), 40.9 (AXX', *N* = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 24.5 Hz, CH₂P), 40.4 (AXX', *N* = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 13.2 Hz, C(CH₃)₃), 38.6 (AXX', *N* = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 15.9 Hz, C(CH₃)₃), 38.2 (AXX', *N* = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 17.3 Hz, C(CH₃)₃), 37.6 (AXX', *N* = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 16.3 Hz, C(CH₃)₃), 31.7–31.6 (m, C(CH₃)₃), 31.1–31.0 (m, C(CH₃)₃), 30.6–30.5 (m, C(CH₃)₃), 30.4–30.3 (m, C(CH₃)₃). ³¹P{¹H} NMR (161.97 MHz, CD₂Cl₂): δ = 70.2 (br. s), 62.3 (br. s).

5.3.19 BCHT-P'Bu₂-RuCl₂(PhCCH) (29)

BCHT-P'Bu₂-RuCl₂ **19** (19.7 mg, 32.0 μmol) wird in THF-d₈ (0.5 mL) gelöst und mit Phenylacetylen (3.60 μL, 32.0 μmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wird in ein J. Young NMR-Rohr überführt und auf 65 °C für 16 h erhitzt. Hierbei tritt ein Farbumschlag von Dunkelrot nach Braun ein. Das Lösemittel wird am Vakuum entfernt und der Rückstand wird mit *n*-Pentan (1×2 mL) koevaporiert. Das Produkt **29** wird als brauner Feststoff (21.0 mg, 29.0 μmol, 91 %) erhalten. **EA** für **29**: C₃₇H₅₂Cl₂P₂Ru ber. C 60.82, H 7.17; exp. C 60.37, H 7.18. **¹H NMR** (400.11 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.38–7.33 (m, 4H, CH_{*o,m*}-Phenyl), 7.31–7.28 (m, 2H, CH_{*m*}-Benzo), 7.20–7.18 (m, 2H, CH_{*o*}-Benzo), 7.14–7.12 (m, 2H, CH), 7.04–7.00 (m, 1H, CH_{*p*}-Phenyl), 5.15 (s, 1H, PhCH=C-Ru), 3.21–3.17 (m, 2H, CHHP), 2.64 (AXX', ²J_{HH} = 13.6 Hz, N = |²J_{PH} + ⁴J_{PH}| = 6.7 Hz, 2H, CHHP), 1.30 ([A₉X]₂, N = |³J_{PH} + ⁵J_{PH}| = 12.8 Hz, 18H, C(CH₃)₃), 1.25–1.15 (m, 18H, C(CH₃)₃). **¹³C{¹H} NMR** (100.61 MHz, CD₂Cl₂): δ = 175.4 (t, ²J_{PC} = 5.7 Hz, PhCH=C-Ru), 141.6 (s, C), 136.2 (s, C_{*ipso*}-Phenyl), 135.7 (s, C_{Benzo}), 133.8 (AXX', N = |³J_{PC} + ⁵J_{PC}| = 7.8 Hz, CH), 132.9 (s, CH_{*o*}-Benzo), 129.4 (s, CH_{*m*}-Benzo), 128.7 (s, CH_{*m*}-Phenyl), 127.5 (s, CH_{*o*}-Phenyl), 126.5 (s, CH_{*p*}-Phenyl), 122.2 (s, PhCH=C-Ru), 87.6 (t, ²J_{PC} = 2.7 Hz, C-Ru), 39.3 (AXX', N = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 9.2 Hz, C(CH₃)₃), 38.6 (AXX', N = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 11.4 Hz, C(CH₃)₃), 32.5 (AXX', N = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 13.2 Hz, CH₂P), 31.9–31.4 (m, C(CH₃)₃), 29.8–29.5 (m, C(CH₃)₃). **³¹P{¹H} NMR** (161.97 MHz, CD₂Cl₂): δ = 13.7 (s).

5.3.20 CHT-P'Bu₂-RuCl₂ (30)

Eine Suspension aus CHT-P'Bu₂ **8** (100 mg, 250 μmol), RuCl₃ (152 mg, 734 μmol) und Et₃N (130 μL, 940 μmol) in Toluol (15 mL) wird unter Rückfluss für 24 h erhitzt. Die dunkelrot-braune Reaktionsmischung wird filtriert und das Lösemittel wird am Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit *n*-Pentan (5 mL) koevaporiert. Das Produkt **30** wird als dunkelrot-brauner Feststoff (145 mg, 250 μmol, quant.) erhalten. **¹H NMR** (400.11 MHz, C₆D₆): δ = 6.10–6.08 (m, 2H, *o*-CH), 6.00–5.98 (m, 2H, *m*-CH), 3.24 (A₂XX', N = |²J_{PH} + ⁴J_{PH}| = 9.5 Hz, 4H, CH₂P), 1.42 ([A₁₈X]₂, N = |³J_{PH} + ⁵J_{PH}| = 12.7 Hz, 36H, C(CH₃)₃). **¹³C{¹H} NMR** (100.61 MHz, C₆D₆): δ = 282.9 (t, ²J_{PC} = 4.4 Hz, C=Ru), 172.3 (AXX', N = |²J_{PC} + ³J_{PC}| = 16.0 Hz, C), 132.6 (s, *m*-CH), 110.7 (AXX', N = |³J_{PC} + ⁴J_{PC}| = 10.7 Hz, *o*-CH), 42.0 (AXX', N = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 9.7 Hz, CH₂P), 37.0 (AXX', N = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 10.1 Hz, C(CH₃)₃), 31.3–31.2 (m, C(CH₃)₃). **³¹P{¹H} NMR** (161.97 MHz, C₆D₆): δ = 46.5 (s).

5.3.21 CHT-P'Bu₂-RuHCl (31)

Zu einer Lösung aus CHT-P'Bu₂-RuHCl **30** (22.0 mg, 38.0 μmol) in C₆D₆ (0.5 mL) wird Et₃N (15.8 μL, 114 μmol) gegeben. Anschließend wird die Reaktionsmischung in ein J. Young NMR-Rohr überführt, durch einen Freeze-Pump-Thaw-Zyklus entgast und mit Wasserstoff (1 bar) begast. Nach 18 h bei Raumtemperatur mit unregelmäßigem Schütteln des NMR-Rohrs wird die braune

Reaktionsmischung filtriert und das Lösemittel am Vakuum entfernt. Das Produkt **31** wird als brauner Feststoff (20.7 mg, 38.0 μmol , quant.) erhalten. ^1H NMR (400.11 MHz, C_6D_6): δ = 6.20–6.18 (m, 2H, *o*-CH), 6.00–5.98 (m, 2H, *m*-CH), 2.79 (ABXX', $^2J_{\text{HH}} = 14.4$ Hz, $N = |^2J_{\text{PH}} + ^4J_{\text{PH}}| = 9.3$ Hz, 2H, CHHP), 2.63 (ABXX', $^2J_{\text{HH}} = 14.4$ Hz, $N = |^2J_{\text{PH}} + ^4J_{\text{PH}}| = 7.6$ Hz, 2H, CHHP), 1.41 ($[\text{A}_9\text{X}]_2$, $N = |^3J_{\text{PH}} + ^5J_{\text{PH}}| = 12.4$ Hz, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.31 ($[\text{A}_9\text{X}]_2$, $N = |^3J_{\text{PH}} + ^5J_{\text{PH}}| = 12.6$ Hz, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.61 MHz, C_6D_6): δ = 277.1–277.0 (m, C=Ru), 170.6 (AXX', $N = |^2J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 19.8$ Hz, C), 131.2 (s, *m*-CH), 111.6 (AXX', $N = |^3J_{\text{PC}} + ^4J_{\text{PC}}| = 11.7$ Hz, *o*-CH), 42.8 (AXX', $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 14.4$ Hz, CH₂P), 37.4 (AXX', $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 8.5$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.1 (AXX', $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 13.1$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 30.6–30.5 (m, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 30.3–30.2 (m, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161.97 MHz, C_6D_6): δ = 61.9 (s).

5.3.22 Generelle Durchführung zur Dehydrierung von BCH-P'Bu₂-Ru(H)₂Cl (**21**)

Methode A: BCH-P'Bu₂-Ru(H)₂Cl **21** (20.0 mg, 33.0 μmol) wird in Toluol (20 mL) gelöst und mit oder ohne einen weiteren externen Chlorid-haltigen Zusatz (NaCl (100 Äq.), Me₄NCl (100 Äq.) oder HCl·Et₂O (Äq.)) für mehrere Tage unter Rückfluss erhitzt. Das Lösemittel wird am Vakuum entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan (1×5 mL) koevaporiert. **Methode B:** BCHD-P'Bu₂-RuHCl(Et) **22** (10.0 mg, 17.0 μmol) wird in Toluol (3 mL) gelöst. Die Argonatmosphäre wird durch einen Freeze-Pump-Thaw-Zyklus durch Ethen (1 bar) ersetzt. Die Reaktionsmischung wird für 3 d auf 105 °C erhitzt. Anschließend wird das Lösemittel am Vakuum entfernt und mit *n*-Pentan (1×3 mL) koevaporiert. Das Verhältnis der Dehydrierungsprodukte wird über die ^1H und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektren ermittelt.

5.3.23 Generelle Durchführung zur (katalytischen) Dehydrierung von Aminboranen

BCHT-P'Bu₂-RuHCl **20** (20.0 mg, 33.0 μmol) und das entsprechende Aminboran (1–5 Äq. von NH₃BH₃, Me₂NHBH₃ oder Me₃NBH₃) werden in C_6D_6 (0.5 mL) oder THF-d₈ (0.5 mL, im Fall von NH₃BH₃) gelöst und in ein J. Young NMR-Rohr überführt. Der Reaktionsfortschritt wird NMR-spektroskopisch verfolgt.

5.3.24 Katalytische Transferhydrierung von Aminboranen und Ethen

BCHT-P'Bu₂-RuHCl **20** (10.0 mg, 17.0 μmol , 20 mol%) und NH₃BH₃ (2.60 mg, 84.0 μmol) werden in einem J. Young NMR-Rohr vorgelegt. Anschließend wird THF-d₈ (0.5 mL) zugegeben und die Reaktionsmischung direkt in flüssigem Stickstoff eingefroren, um die Dehydrierung des Aminborans zu verhindern. Daraufhin wird die Argonatmosphäre durch einen Freeze-Pump-Thaw-Zyklus durch Ethen (1 bar) ersetzt. Das NMR-Rohr wird mehrmals intensiv geschüttelt und der Reaktionsfortschritt NMR-spektroskopisch verfolgt.

5.4 Synthetisierte Verbindungen – Rhodium

5.4.1 BCHT-P'Bu₂-RhCl (35a)

Methode A: *syn-/ anti*-BCHT-P'Bu₂-RhHCl **36a** (150 mg, 250 μmol) wird am Hochvakuum (4×10^{-1} mbar) bei 195 °C für 9 h sublimiert. Der Sublimationsrückstand und das Sublimat werden vereinigt und liefern **35a** als rot-braunen Feststoff (149 mg, 250 μmol, quant.). **Methode B:** *syn-/ anti*-BCHT-P'Bu₂-RhHCl **36a** (150 mg, 250 μmol) wird in Toluol (5 mL) gelöst und für 39 h unter Rückfluss erhitzt. Entfernen des Lösemittels am Vakuum liefert **35a** in quantitativer Ausbeute (149 mg, 250 μmol). **Methode C:** *syn*-BCHT-P'Bu₂-RhHCl *syn*-**36a** (94.5 mg, 158 μmol) wird in Benzol (170 mL) gelöst und mit einer Quecksilberdampfampe für 47 h belichtet. Entfernen des Lösemittels am Vakuum liefert **35a** als dunkelrotes Pulver (57.4 mg, 96.0 μmol, 61 %). **Methode D:** [BCHT-P'Bu₂-RhHCl][BF₄] **47a'** (13.5 mg, 20.0 μmol) wird in CD₂Cl₂ (0.5 mL) gelöst und in ein J. Young NMR-Rohr überführt. Festes KBEt₃H (2.76 mg, 20.0 μmol) wird direkt zur Lösung gegeben. Die klare rote Reaktionslösung färbt sich instantan dunkelrot. Das Produkt **35a** wird über NMR-Spektroskopie in 56 %-iger Ausbeute (6.70 mg, 11.0 μmol) erhalten. **EA** für **35a**: C₂₉H₄₆ClRhP₂ ber. C 58.54, H 7.79; exp. C 58.67, H 7.94. **¹H NMR** (400.11 MHz, C₆D₆): δ = 7.67–7.65 (m, 2H, CH), 7.20–7.18 (m, 2H, CH_{*m*-Benzo}), 7.08–7.06 (m, 2H, CH_{*o*-Benzo}), 3.32 (A₂XX', $N = |^2J_{PH} + ^4J_{PH}| = 8.7$ Hz, 4H, CH₂P), 1.56 ([A₁₈X]₂, $N = |^3J_{PH} + ^5J_{PH}| = 12.9$ Hz, 36H, C(CH₃)₃). **¹³C{¹H} NMR** (100.61 MHz, C₆D₆): δ = 199.5 (dt, $^1J_{RhC} = 55.5$ Hz, $^2J_{PC} = 4.3$ Hz, C=Rh), 171.6 (AMXX', $^2J_{RhC} = 3.5$ Hz, $N = |^2J_{PC} + ^3J_{PC}| = 22.8$ Hz, C), 139.5 (s, C_{Benzo}), 131.9 (s, CH_{*o*-Benzo}), 128.9 (s, CH_{*m*-Benzo}), 122.4 (AXX', $N = |^3J_{PC} + ^4J_{PC}| = 16.4$ Hz, CH), 39.7 (AMXX', $^2J_{RhC} = 2.5$ Hz, $N = |^1J_{PC} + ^3J_{PC}| = 14.4$ Hz, CH₂P), 36.1 (AXX', $N = |^1J_{PC} + ^3J_{PC}| = 13.0$ Hz, C(CH₃)₃), 30.4 (AXX', $N = |^2J_{PC} + ^4J_{PC}| = 5.4$ Hz, C(CH₃)₃). **³¹P{¹H} NMR** (161.97 MHz, C₆D₆): δ = 56.0 (d, $^1J_{RhP} = 155.1$ Hz).

5.4.2 BCHT-P'Bu₂-RhHCl (36a)

Die Synthese von Verbindung **36a** wurde erstmals von *H. F. Speth*^[2] beschrieben und im Rahmen dieser Arbeit optimiert. **Methode A:** BCHT-P'Bu₂ **1** (250 mg, 545 μmol) und [Rh(COD)Cl]₂ (184 mg, 378 μmol) werden in Benzol (20 mL) gelöst und für 24 h auf 75 °C erhitzt. Die Reaktionslösung wird filtriert und das Lösemittel am Vakuum entfernt. Das Produkt **36a** wird als *syn-/ anti*-Isomerengemisch als orangefarbener Feststoff (301 mg, 505 μmol, 93%, *syn:anti* = 72:28) erhalten. **Methode B:** BCHT-P'Bu₂ **1** (100 mg, 218 μmol) und [Rh(COE)₂Cl]₂ (77.3 mg, 109 μmol) werden in Benzol (5 mL) suspendiert und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wird filtriert und das Lösemittel am Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird mit *n*-Hexan (3×2 mL) gewaschen und anschließend am Vakuum getrocknet. Es wird ausschließlich das *syn*-Isomer des Produkts **36a** als orangefarbener Feststoff (58.0 mg, 97.0 μmol, 38 %) erhalten.

Methode C: BCHT-P^tBu₂-RhCl **35a** (20.0 mg, 34.0 μmol) wird in C₆D₆ (0.5 mL) gelöst und in ein J. Young NMR-Rohr überführt. Die dunkelrote Lösung wird durch einen Freeze-Pump-Thaw-Zyklus entgast und anschließend mit Wasserstoff (1 bar) begast. Daraufhin wird die Reaktionsmischung für 16 h auf 80 °C erhitzt, wobei ein Farbumschlag von dunkelrot zu orange eintritt. Entfernen des Lösemittels am Vakuum liefert **36a** als orangefarbenen Feststoff (20.3 mg, 34.0 μmol, quant.). **EA** für **36a**: C₂₉H₄₈ClRhP₂ ber. C 58.34, H 8.10; exp. C 58.34, H 8.09. **IR** (KBr): ν(Rh-H) = 2181 cm⁻¹. **Syn-36a**: ¹H NMR (500.13 MHz, Tol-d₈): δ = 6.83–6.81 (m, 2H, CH_m-Benzo), 6.67–6.66 (m, 2H, CH_o-Benzo), 5.60–5.58 (m, 2H, CH), 2.17 (A₂XX', N = |²J_{PH} + ⁴J_{PH}| = 8.8 Hz, 2H, CH₂P), 1.23 ([A₁₈X]₂, N = |³J_{PH} + ⁵J_{PH}| = 13.4 Hz, 36H, C(CH₃)₃). ¹H NMR (500.13 MHz, Tol-d₈, -80 °C): δ = 4.32–4.28 (m, 1H, CH-Rh), -28.15 (dt, ¹J_{RhH} = 49.9 Hz, ²J_{PH} = 7.6 Hz, RhHCl). ¹³C{¹H} NMR (125.76 MHz, Tol-d₈): δ = 149.3 (AXX', N = |²J_{PC} + ³J_{PC}| = 8.2 Hz, C), 136.2 (s, C_{Benzo}), 131.0 (s, CH_o-Benzo), 127.1 (s, CH_m-Benzo), 125.2 (AXX', N = |³J_{PC} + ⁴J_{PC}| = 14.5 Hz, CH), 41.7 (d, ¹J_{RhC} = 20.2 Hz, CH-Rh), 38.1 (AXX', N = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 17.7 Hz, CH₂P), 36.4 (AXX', N = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 15.0 Hz, C(CH₃)₃), 29.2–29.1 (m, C(CH₃)₃). ³¹P{¹H} NMR (161.97 MHz, Tol-d₈): δ = 63.9 (d, ¹J_{RhP} = 119.5 Hz).

Anti-36a: ¹H NMR (500.13 MHz, Tol-d₈): δ = 7.10–7.08 (m, 2H, CH_m-Benzo), 7.02–7.01 (m, 2H, CH_o-Benzo), 6.47–6.44 (m, 2H, CH), 3.59–3.55 (m, 1H, CH-Rh), 2.82–2.75 (m, ²J_{HH} = 14.5 Hz, 2H, CHHP), 2.56–2.50 (m, ²J_{HH} = 14.5 Hz, 2H, CHHP), 1.72–1.66 (m, 18H, C(CH₃)₃), 1.36–1.32 (m, 18H, C(CH₃)₃), -20.72 (dt, ¹J_{RhH} = 29.0 Hz, ²J_{PH} = 14.5 Hz, 1H, RhHCl). ¹³C{¹H} NMR (125.76 MHz, Tol-d₈): δ = 153.9 (AXX', N = |²J_{PC} + ³J_{PC}| = 15.5 Hz, C), 129.6 (s, CH_o-Benzo), 128.5 (s, C_{Benzo}), 125.4 (s, CH_m-Benzo), 121.3 (AXX', N = |³J_{PC} + ⁴J_{PC}| = 14.7 Hz, CH), 78.1–77.6 (m, ¹J_{RhC} = 56.5 Hz, CH-Rh), 42.5 (AMXX', ²J_{RhC} = 4.4 Hz, N = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 23.1 Hz, CH₂P), 38.0 (AXX', N = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 8.6 Hz, C(CH₃)₃), 35.6 (AXX', N = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 18.1 Hz, C(CH₃)₃), 31.0–30.9 (m, C(CH₃)₃), 30.2–30.1 (m, C(CH₃)₃). ³¹P{¹H} NMR (121.50 MHz, Tol-d₈): δ = 62.3 (d, ¹J_{RhP} = 115.2 Hz).

5.4.3 BCHT-P^tBu₂-RhH₂ (**39a**)

Eine Suspension aus BCHT-P^tBu₂-RhHCl **36a** (20.0 mg, 33.0 μmol) und KO^tBu (3.94 mg, 33.0 μmol) in Tol-d₈ (0.5 mL) wird in ein J. Young NMR-Rohr überführt und durch einen Freeze-Pump-Thaw-Zyklus entgast. Anschließend wird mit Wasserstoff (1 bar) begast und die Reaktionsmischung wird in unregelmäßigen Abständen geschüttelt. Hierbei findet ein Farbumschlag von dunkelbraun zu orange statt. Nach 16 h bei Raumtemperatur wird ein vollständiger Umsatz zu **39a** (18.6 mg, 33.0 μmol) NMR-spektroskopisch beobachtet. Komplex **39a** ist lediglich unter einer Wasserstoffatmosphäre (1 bar) stabil. Entfernen des Lösemittels am Vakuum führt zur Zersetzung von **39a**. ¹H NMR (500.13 MHz, Tol-d₈, 0 °C): δ = 6.56–6.55 (m, 4H, CH_{o,m}-Benzo), 5.28–5.26 (m, 2H, CH), 3.24–3.19 (m, 1H, CH-Rh), 2.26–2.23 (m, 2H, CHHP), 2.04–2.01 (m, 2H, CHHP), 1.29 ([A₉X]₂, N = |³J_{PH} + ⁵J_{PH}| = 11.0 Hz, 18H,

$C(CH_3)_3$, 1.05 ($[A_9X]_2$, $N = |^3J_{PH} + ^5J_{PH}| = 11.0$ Hz, 18H, $C(CH_3)_3$), -8.62 (br. d, 2H, $^1J_{RhH} = 13.1$ Hz, RhH₂). **$^{13}C\{^1H\}$ NMR** (125.76 MHz, Tol-d₈, 0 °C): $\delta = 151.2$ (AXX', $N = |^2J_{PC} + ^3J_{PC}| = 10.3$ Hz, C), 146.1 (s, C_{Benzo}), 138.1 (s, C_{Benzo}), 130.1 (s, CH_{*o,m*-Benzo}), 123.0 (AXX', $N = |^3J_{PC} + ^4J_{PC}| = 15.4$ Hz, CH), 61.0 (d, $^1J_{RhC} = 21.2$ Hz, CH-Rh), 37.4 (AXX', $N = |^1J_{PC} + ^3J_{PC}| = 14.8$ Hz, CH₂P), 36.0–35.9 (m, $C(CH_3)_3$), 33.3–33.1 (m, $C(CH_3)_3$), 30.4–30.2 (m, $C(CH_3)_3$), 29.6–29.3 (m, $C(CH_3)_3$). **$^{31}P\{^1H\}$ NMR** (202.46 MHz, Tol-d₈, 0 °C): $\delta = 78.7$ (d, $^1J_{RhP} = 143.6$ Hz). Notiz: Starke Linienverbreiterung der NMR-Signale bei RT.

5.4.4 BCHT-P'Bu₂-RhOPh (42a)

BCHT-P'Bu₂-RhCl **35a** (20.0 mg, 34.0 μ mol) und NaOPh (5.80 mg, 50.0 μ mol) werden in C₆D₆ (0.5 mL) gelöst und in ein J. Young NMR-Rohr überführt. Die dunkelrote Reaktionsmischung wird für 18 h auf 80 °C erhitzt. Anschließend wird das Lösemittel der dunkelrot-braunen Suspension am Vakuum entfernt, der Rückstand mit *n*-Hexan (3×3 mL) extrahiert und filtriert. Entfernen des Lösemittels am Vakuum liefert **42a** als dunkelrot-braunen Feststoff (11.5 mg, 18.0 μ mol, 52 %). **1H NMR** (400.11 MHz, C₆D₆): $\delta = 7.38$ –7.37 (m, 2H, CH), 7.30–7.22 (m, 2H, CH_{*o*-Ph}), 7.17–7.14 (m, 2H, CH_{*m*-Benzo}), 7.07–7.04 (m, 2H, CH_{*o*-Benzo}), 6.73–6.62 (m, 2H, CH_{*p*-Ph}), 6.53–6.42 (m, 2H, CH_{*m*-Ph}), 3.19 (A₂XX', $N = |^2J_{PH} + ^4J_{PH}| = 8.7$ Hz, 4H, CH₂P), 1.41 ($[A_{18}X]_2$, $N = |^3J_{PH} + ^5J_{PH}| = 12.8$ Hz, 36H, $C(CH_3)_3$). **$^{13}C\{^1H\}$ NMR** (100.61 MHz, C₆D₆): $\delta = 211.8$ (dt, $^1J_{RhC} = 45.5$ Hz, $^2J_{PC} = 5.0$ Hz, C=Rh), 172.0–171.8 (m, C_{*i*-Ph}), 171.1 (AMXX', $^2J_{RhC} = 3.1$ Hz, $N = |^2J_{PC} + ^3J_{PC}| = 21.7$ Hz, C), 139.3 (s, C_{Benzo}), 131.5 (s, CH_{*o*-Benzo}), 129.1 (s, CH_{*o*-Ph}), 128.5 (s, CH_{*m*-Benzo}), 121.4–121.1 (m, CH_{*m*-Ph}), 119.1 (AXX', $N = |^3J_{PC} + ^4J_{PC}| = 15.7$ Hz, CH), 113.0–112.8 (m, CH_{*p*-Ph}), 38.4 (AXX', $N = |^1J_{PC} + ^3J_{PC}| = 13.7$ Hz, CH₂P), 35.3 (AXX', $N = |^1J_{PC} + ^3J_{PC}| = 12.3$ Hz, $C(CH_3)_3$), 30.3 (AXX', $N = |^2J_{PC} + ^4J_{PC}| = 6.2$ Hz, $C(CH_3)_3$). **$^{31}P\{^1H\}$ NMR** (161.97 MHz, C₆D₆): $\delta = 57.6$ (d, $^1J_{RhP} = 163.6$ Hz).

5.4.5 BCHT-P'Bu₂-RhN₂ (44a)

Eine Suspension aus BCHT-P'Bu₂-RhHCl **36a** (20.0 mg, 33.0 μ mol) und KO'Bu (3.94 mg, 33.0 μ mol) in C₆D₆ (0.5 mL) wird in ein J. Young NMR-Rohr überführt und durch einen Freeze-Pump-Thaw-Zyklus entgast. Anschließend wird Stickstoff (1 bar) eingeleitet und die Reaktionsmischung wird in unregelmäßigen Abständen geschüttelt. Hierbei findet ein Farbumschlag von dunkelbraun zu gelborange statt. Nach 16 h bei Raumtemperatur wird ein vollständiger Umsatz zu **44a** (19.4 mg, 33.0 μ mol) NMR-spektroskopisch beobachtet. Komplex **44a** ist lediglich unter einer Stickstoffatmosphäre (1 bar) stabil. Entfernen des Lösemittels am Vakuum führt zur Zersetzung von **44a**. **1H NMR** (500.13 MHz, C₆D₆): $\delta = 7.17$ –7.15 (m, 2H, CH_{*m*-Benzo}), 6.65–6.64 (m, 2H, CH_{*o*-Benzo}), 5.39–5.36 (m, 2H, CH), 2.26–2.23 (m, 2H, CHHP), 1.98–1.94 (m, 2H, CHHP), 1.44 (d, $^2J_{RhH} = 12.5$ Hz, 1H, CH-Rh), 1.38 ($[A_9X]_2$, $N = |^3J_{PH} + ^5J_{PH}| = 13.6$ Hz, 18H, $C(CH_3)_3$), 1.19 ($[A_9X]_2$,

$N = |^3J_{\text{PH}} + ^5J_{\text{PH}}| = 12.3 \text{ Hz}$, 18H, C(CH₃)₃). **¹³C{¹H} NMR** (125.76 MHz, C₆D₆): $\delta = 150.9$ (AXX', $N = |^2J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 10.8 \text{ Hz}$, C), 137.6 (s, C_{Benzo}), 130.3 (s, CH_{*o,m*}-Benzo), 128.3 (s, CH_{*o,m*}-Benzo), 123.8 (AXX', $N = |^3J_{\text{PC}} + ^4J_{\text{PC}}| = 15.9 \text{ Hz}$, CH), 37.5 (AXX', $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 10.3 \text{ Hz}$, C(CH₃)₃), 37.2 (AXX', $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 16.6 \text{ Hz}$, CH₂P), 35.0 (AXX', $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 12.4 \text{ Hz}$, C(CH₃)₃), 30.4 (AXX', $N = |^2J_{\text{PC}} + ^4J_{\text{PC}}| = 4.2 \text{ Hz}$, C(CH₃)₃), 29.8 (AXX', $N = |^2J_{\text{PC}} + ^4J_{\text{PC}}| = 3.8 \text{ Hz}$, C(CH₃)₃), 29.5 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 6.8 \text{ Hz}$, CH-Rh). **¹⁵N{¹H} NMR** (50.68 MHz, C₆D₆): $\delta = 328.0$ (dd, $^1J_{\text{NN}} = 3.6 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{RhN}} = 3.6 \text{ Hz}$, Rh-N-N), 298.9 (ddt, $^1J_{\text{RhN}} = 18.7 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{NN}} = 3.6 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{PN}} = 4.1 \text{ Hz}$, Rh-N-N). **³¹P{¹H} NMR** (202.46 MHz, C₆D₆): $\delta = 66.9$ (d, $^1J_{\text{RHP}} = 152.2 \text{ Hz}$).

5.4.6 BCHT-P^tBu₂-Rh(CO)Cl (45a)

BCHT-P^tBu₂-RhCl **35a** (21.0 mg, 35.0 μmol) wird in CD₂Cl₂ (0.5 mL) gelöst und in ein J. Young NMR-Rohr überführt. Die Argonatmosphäre wird durch Kohlenstoffmonoxid über einen Freeze-Pump-Thaw-Zyklus ersetzt. Die Reaktionsmischung wird für 1 min bei Raumtemperatur geschüttelt, wobei ein Farbumschlag von dunkelrot zu hellorange eintritt. Entfernen des Lösemittels am Vakuum liefert **45a** in quantitativer Ausbeute (21.8 mg, 35.0 μmol). **EA** für **45a**: C₃₀H₄₆ClP₂Rh ber. C 57.84, H 7.44; exp. C 57.98, H 7.50. **IR** (KBr): $\nu(\text{CO}) = 1761 \text{ cm}^{-1}$. **¹H NMR** (400.11 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 6.94\text{--}6.91$ (m, 2H, CH_{*m*}-Benzo), 6.69–6.67 (m, 2H, CH_{*o*}-Benzo), 5.79–5.75 (m, 2H, CH), 2.40–2.36 (m, 2H, CH₂P), 2.11–2.08 (m, 2H, CH₂P), 1.57 ([A₉X]₂, $N = |^3J_{\text{PH}} + ^5J_{\text{PH}}| = 13.2 \text{ Hz}$, 18H, C(CH₃)₃), 1.39 ([A₉X]₂, $N = |^3J_{\text{PH}} + ^5J_{\text{PH}}| = 13.7 \text{ Hz}$, 18H, C(CH₃)₃). **¹³C{¹H} NMR** (100.61 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 224.5$ (dt, $^1J_{\text{RhC}} = 25.7$, $^2J_{\text{PC}} = 5.0$, CO), 139.3–139.2 (m, C), 135.7 (s, C_{Benzo}), 131.5 (s, CH_{*o*}-Benzo), 128.8 (AXX', $N = |^3J_{\text{PC}} + ^4J_{\text{PC}}| = 13.3 \text{ Hz}$, CH), 128.1 (s, CH_{*m*}-Benzo), 38.0 (AXX', $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 11.8 \text{ Hz}$, C(CH₃)₃), 37.0 (AXX', $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 15.1 \text{ Hz}$, C(CH₃)₃), 33.1 (AXX', $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 15.3 \text{ Hz}$, CH₂P), 30.8–30.6 (m, C(CH₃)₃), 29.7–29.5 (m, C(CH₃)₃), 27.8 (dt, $^1J_{\text{RhC}} = 9.1$, $^2J_{\text{PC}} = 4.5$, C-Rh). **³¹P{¹H} NMR** (161.97 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 61.0$ (d, $^1J_{\text{RHP}} = 127.3$).

5.4.7 BCHT-P^tBu₂-RhCl(PhCCH) (46a)

Eine Lösung aus BCHT-P^tBu₂-RhCl **35a** (23.0 mg, 39.0 μmol) und Phenylacetylen (4.02 μL , 39.0 μmol) in C₆D₆ (0.5 mL) wird für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Entfernen des Lösemittels der rot-braunen Lösung am Vakuum liefert **46a** als roten Feststoff (27.2 mg, 39.0 μmol , quant.). **EA** für **46a**: C₃₇H₅₂ClP₂Rh ber. C 63.75, H 7.52; exp. 63.41, H 7.28. **¹H NMR** (300.13 MHz, C₆D₆): $\delta = 7.95$ (dt, $^3J_{\text{RH}} = 1.5 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{PH}} = 2.2 \text{ Hz}$, 1H, PhC=CH), 7.82–7.79 (m, 2H, CH_{*o*}-Ph), 7.11–7.06 (m, 2H, CH_{*m*}-Ph), 6.96–6.93 (m, 1H, CH_{*p*}-Ph), 6.91–6.87 (m, 2H, CH_{*m*}-Benzo), 6.83–6.78 (m, 2H, CH_{*o*}-Benzo), 5.93–5.90 (m, 2H, CH), 2.79–2.70 (m, 2H, CH_{HP}), 2.10–2.05 (m, 2H, CH_{HP}), 1.46 ([A₉X]₂, $N = |^3J_{\text{PH}} + ^5J_{\text{PH}}| = 12.8 \text{ Hz}$, 18H, C(CH₃)₃), 1.24 ([A₉X]₂, $N = |^3J_{\text{PH}} + ^5J_{\text{PH}}| = 13.1 \text{ Hz}$, 18H, C(CH₃)₃). **¹³C{¹H} NMR** (75.47 MHz, C₆D₆): $\delta = 146.1$ (s, C_{Benzo}), 138.1 (dt, $^1J_{\text{RhC}} = 7.5 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{PC}} = 3.8 \text{ Hz}$,

PhC=CH), 136.4 (s, C), 135.1 (d, $^2J_{\text{RhC}} = 4.0$ Hz, $C_{\text{ipso-Ph}}$), 131.4 (s, $\text{CH}_{o\text{-Benzo}}$), 129.0 (s, $\text{CH}_{m\text{-Ph}}$), 127.9 (AXX', $N = |^3J_{\text{PC}} + ^4J_{\text{PC}}| = 13.8$ Hz, CH), 127.8 (s, $\text{CH}_{m\text{-Benzo}}$), 126.1 (s, $\text{CH}_{p\text{-Ph}}$), 124.5 (dt, $^2J_{\text{RhC}} = 28.2$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 9.1$ Hz, PhC=CH), 122.9 (s, $\text{CH}_{o\text{-Ph}}$), 37.3 (AXX', $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 12.7$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 36.0 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 15.1$ Hz, C-Rh), 35.8 (AXX', $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 11.6$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.7 (AXX', $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 15.5$ Hz, CH_2P), 31.5–31.4 (m, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 30.0–29.8 (m, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121.50 MHz, C_6D_6): $\delta = 48.4$ (d, $^1J_{\text{RHP}} = 121.9$ Hz).

5.4.8 [BCHT-P'Bu₂-RhHCl][X] ([X] = [BArF₂₄], [BF₄]) (47a, 47a')

Methode A: BCHT-P'Bu₂-RhCl **35a** (43.5 mg, 73.0 μmol) wird in DCM (2 mL) gelöst und $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{BArF}_{24}]$ (73.8 mg, 73.0 μmol) wird als Feststoff zugegeben. Die dunkelrot-braune Reaktionsmischung wird für 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Entfernen des Lösemittels am Vakuum liefert den Komplex **47a** als rot-braunen Feststoff in quantitativer Ausbeute (107 mg, 73.0 μmol). **Methode B:** BCHT-P'Bu₂-RhHCl **36a** (20.0 mg, 33.0 μmol) wird in DCM (2 mL) gelöst und $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BF}_4]$, gelöst in DCM (2 mL), wird tropfenweise zugegeben. Die dunkelrot-braune Reaktionsmischung wird für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösemittel am Vakuum entfernt und das Rohprodukt wird mit *n*-Hexan (3 \times 2 mL) gewaschen. Das Produkt **47a'** wird als rot-brauner Feststoff (13.5 mg, 20.0 μmol , 60 %) erhalten. **EA** für **47a**: $\text{C}_{61}\text{H}_{59}\text{BClF}_{24}\text{P}_2\text{Rh}$ ber. C 50.21, H 4.08; exp. C 50.57, H 3.76. **IR** (KBr): $\nu(\text{Rh-H}) = 2359$ cm^{-1} . **47a**: ^1H NMR (300.13 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.60$ (s, 2H, CH), 8.17–8.14 (m, 2H, $\text{CH}_{m\text{-Benzo}}$), 8.08–8.05 (m, 2H, $\text{CH}_{o\text{-Benzo}}$), 7.78–7.74 (m, 8H, *o*-CH-[BArF₂₄][−]), 7.59–7.55 (m, 4H, *p*-CH-[BArF₂₄][−]), 3.97–3.93 (m, 4H, CH_2P), 1.52 ([A₉X]₂, $N = |^3J_{\text{PH}} + ^5J_{\text{PH}}| = 15.0$ Hz, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.42 ([A₉X]₂, $N = |^3J_{\text{PH}} + ^5J_{\text{PH}}| = 14.2$ Hz, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), −22.65 (dt, $^1J_{\text{RHH}} = 53.0$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 10.0$ Hz, 1H, RhH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.47 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 248.6$ (d, $^1J_{\text{RhC}} = 30.2$ Hz, C⁺-Rh), 165.6 (AXX', $N = |^2J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 16.2$ Hz, C), 162.3 (q, $^1J_{\text{CB}} = 49.8$ Hz, *i*-C-[BArF₂₄][−]), 139.2 (s, C_{Benzo}), 138.4 (AXX', $N = |^3J_{\text{PC}} + ^4J_{\text{PC}}| = 13.7$ Hz, CH), 135.8 (s, $\text{CH}_{o\text{-Benzo}}$), 135.8–135.7 (m, $\text{CH}_{m\text{-Benzo}}$), 135.4–135.2 (m, *o*-CH-[BArF₂₄][−]), 129.4 (q, $^2J_{\text{FC}} = 31.2$ Hz, *m*-C-[BArF₂₄][−]), 125.1 (q, $^1J_{\text{FC}} = 272.4$ Hz, *m*-CF₃-[BArF₂₄][−]), 118.0 (sept, $^3J_{\text{FC}} = 3.9$ Hz, *p*-CH-[BArF₂₄][−]), 43.1 (AXX', $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 19.5$ Hz, CH_2P), 38.5 (AXX', $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 15.2$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 36.4 (AXX', $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 18.5$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 30.3–30.2 (m, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 29.8–29.7 (m, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (376.48 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -62.7$ (s). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161.97 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 59.4$ (d, $^1J_{\text{RHP}} = 104.1$ Hz).

5.4.9 CHT-P'Bu₂-RhCl (51a)

Eine Lösung aus CHT-P'Bu₂ **8** (200 mg, 487 μmol), wasserfreiem RhCl₃ (102 mg, 487 μmol) und Et₃N (530 μL, 3.75 mmol) in Toluol (20 mL) wird für 24 h unter Rückfluss gerührt. Die dunkelrote Reaktionsmischung wird filtriert und das Lösemittel wird am Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird mit *n*-Hexan (3×3 mL) gewaschen und erneut am Vakuum getrocknet. Komplex **51a** wird als dunkelroter Feststoff (120 mg, 220 μmol, 45 %) erhalten. **¹H NMR** (600.13 MHz, C₆D₆): δ = 6.88–6.86 (m, 2H, *o*-CH), 6.28–6.26 (m, 2H, *m*-CH), 2.88 (A₂XX^c, $N = |^2J_{\text{PH}} + ^4J_{\text{PH}}| = 8.6$ Hz, 4H, CH₂P), 1.52 ([A₁₈X]₂, $N = |^3J_{\text{PH}} + ^5J_{\text{PH}}| = 12.8$ Hz, 36H, C(CH₃)₃). **¹³C{¹H} NMR** (150.90 MHz, C₆D₆): δ = 206.3 (dt, ¹J_{RhC} = 54.1 Hz, ²J_{PC} = 4.8 Hz, C=Rh), 171.6 (AMXX^c, ²J_{RhC} = 3.3 Hz, $N = |^2J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 23.7$ Hz, C), 133.9 (s, *m*-CH), 122.2 (AXX^r, $N = |^3J_{\text{PC}} + ^4J_{\text{PC}}| = 14.7$ Hz, *o*-CH), 41.3 (AMXX^r, ²J_{RhC} = 2.8 Hz, $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 13.4$ Hz, CH₂P), 36.0 (AXX^r, $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 12.3$ Hz, C(CH₃)₃), 30.2 (AXX^r, $N = |^2J_{\text{PC}} + ^4J_{\text{PC}}| = 6.1$ Hz, C(CH₃)₃). **³¹P{¹H} NMR** (202.46 MHz, C₆D₆): δ = 55.6 (d, ¹J_{RhP} = 157.3 Hz).

5.5 Synthetisierte Verbindungen – Iridium

5.5.1 BCHT-P'Bu₂-IrCl (35b)

Methode A: Eine Lösung aus BCHT-P'Bu₂ **1** (250 mg, 545 μmol) und [Ir(COE)₂Cl]₂ (242 mg, 272 μmol) in Toluol (10 mL) wird für 24 h auf 100 °C erhitzt. Die dunkelgrüne Reaktionsmischung wird filtriert und das Lösemittel am Vakuum entfernt. Das Produkt **35b** wird als dunkelgrüner Feststoff (373 mg, 545 μmol, quant.) erhalten. **Methode B:** BCHT-P'Bu₂-IrHCl **36b** (21.3 mg, 31.0 μmol), gelöst in C₆D₆ (0.5 mL), wird unter einer Argonatmosphäre für 24 h auf 75 °C erhitzt. Hierbei tritt ein Farbumschlag der orange-roten Reaktionslösung zu dunkelgrün ein. Das Produkt **35b** wird NMR-spektroskopisch in quantitativer Ausbeute (21 mg, 31.0 μmol) erhalten. **Methode C:** [BCHT-P'Bu₂-IrHCl][BF₄] **47b'** (17.8 mg, 23.0 μmol) wird in CD₂Cl₂ (0.5 mL) gelöst und in ein J. Young NMR-Rohr überführt. Festes KBET₃H (3.18 mg, 23.0 μmol) wird direkt zugegeben, wobei sich die Reaktionsmischung instantan dunkelgrün färbt. Das Produkt **35b** wird NMR-spektroskopisch in einer Ausbeute von 43 % (6.80 mg, 10.0 μmol) erhalten. **EA** für **35b**: C₂₉H₄₆ClIrP₂ ber. C 50.9, H 6.78; exp. C 50.66, H 6.91. **¹H NMR** (300.13 MHz, C₆D₆): δ = 7.76–7.74 (m, 2H, CH), 7.25–7.19 (m, 2H, CH_{*m*-Benzo}), 7.09–7.04 (m, 2H, CH_{*o*-Benzo}), 3.35 (A₂XX^c, $N = |^2J_{\text{PH}} + ^4J_{\text{PH}}| = 9.1$ Hz, 4H, CH₂P), 1.55 ([A₁₈X]₂, $N = |^3J_{\text{PH}} + ^5J_{\text{PH}}| = 13.0$ Hz, 36H, C(CH₃)₃). **¹³C{¹H} NMR** (75.47 MHz, C₆D₆): δ = 188.6 (t, ²J_{PC} = 3.5 Hz, C=Ir), 177.0 (AXX^c, $N = |^2J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 18.8$ Hz, C), 140.6 (s, C_{Benzo}), 132.0 (s, CH_{*o*-Benzo}), 128.9 (s, CH_{*m*-Benzo}), 119.5 (AXX^c, $N = |^3J_{\text{PC}} + ^4J_{\text{PC}}| = 14.8$ Hz, CH), 39.0 (AXX^r, $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 22.9$ Hz, CH₂P), 36.6 (AXX^r, $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 20.6$ Hz, C(CH₃)₃), 30.7–30.5 (m, C(CH₃)₃). **³¹P{¹H} NMR** (121.50 MHz, C₆D₆): δ = 43.0 (s).

5.5.2 BCHT-P'Bu₂-IrHCl (36b)

BCHT-P'Bu₂-IrCl **35b** (21.0 mg, 31.0 μmol) wird in C₆D₆ (0.5 mL) gelöst und in ein J. Young NMR-Rohr überführt. Die Argonatmosphäre wird durch einen Freeze-Pump-Thaw-Zyklus entfernt. Daraufhin wird mit Wasserstoff (1 bar) begast und für 15 min bei Raumtemperatur stehen gelassen. Hierbei tritt eine Farbänderung von dunkelgrün nach rot ein. Das Produkt *anti*-**36b** wird in quantitativer Ausbeute als roter Feststoff (21.3 mg, 31.0 μmol) erhalten, welcher bereits aus der Reaktionsmischung nach wenigen Stunden bei Raumtemperatur auskristallisiert. (Achtung: Durch Lagerung unter einer Argonatmosphäre oder zu exzessiver Trocknung am Vakuum tritt bereits die Rückreaktion zu **35b** ein). **EA** für **36b**: C₂₉H₄₈ClIrP₂×THF ber. C 52.26, H 7.44; exp. C 52.36, H 7.36. **IR** (KBr): $\nu(\text{Ir-H}) = 1647 \text{ cm}^{-1}$. *Anti*-**36b**: **¹H NMR** (400.11 MHz, C₆D₆): $\delta = 6.92\text{--}6.89$ (m, 2H, CH_{*m*}-Benzo), 6.81–6.79 (m, 2H, CH_{*o*}-Benzo), 5.79–5.76 (m, 2H, CH), 4.90–4.86 (m, 1H, CH-Ir), 2.45 (ABXX', ²J_{HH} = 14.5 Hz, *N* = |²J_{PH} + ⁴J_{PH}| = 6.6 Hz, 2H, CHHP), 2.19 (ABXX', ²J_{HH} = 12.5 Hz, *N* = |²J_{PH} + ⁴J_{PH}| = 12.6 Hz, 2H, CHHP), 1.29 ([A₉X]₂, *N* = |³J_{PH} + ⁵J_{PH}| = 13.3 Hz, 18H, C(CH₃)₃), 1.29 ([A₉X]₂, *N* = |³J_{PH} + ⁵J_{PH}| = 12.7 Hz, 18H, C(CH₃)₃), –43.61 (br. s, 1H, IrH). **¹H NMR** (500.13 MHz, Tol-d₈, –80 °C): $\delta = -29.5$ bis –29.8 (m, IrHCl). **¹³C{¹H} NMR** (75.47 MHz, C₆D₆): $\delta = 151.2$ (AXX', *N* = |²J_{PC} + ³J_{PC}| = 7.7 Hz, C), 136.3 (s, C_{Benzo}), 131.0 (s, CH_{*o*}-Benzo), 127.0 (s, CH_{*m*}-Benzo), 122.9 (AXX', *N* = |³J_{PC} + ⁴J_{PC}| = 12.7 Hz, CH), 39.5 (AXX', *N* = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 23.9 Hz, CH₂P), 36.7 (AXX', *N* = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 19.5 Hz, C(CH₃)₃), 36.4 (AXX', *N* = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 20.7 Hz, C(CH₃)₃), 29.5–29.3 (m, C(CH₃)₃), 29.1–29.0 (m, C(CH₃)₃), 23.3–23.2 (m, CH-Ir). **³¹P{¹H} NMR** (161.97 MHz, C₆D₆): $\delta = 49.8$ (s).

5.5.3 BCHD-P'Bu₂-IrHCl (37b)

BCHT-P'Bu₂-IrHCl **36b** (20 mg, 29.0 μmol) wird in C₆D₆ (0.5 mL) gelöst und in ein J. Young NMR-Rohr überführt. Die Argonatmosphäre wird durch Wasserstoff (1 bar) über einen Freeze-Pump-Thaw-Zyklus ersetzt. Die rote Reaktionsmischung wird, mit unregelmäßigem Schütteln, für 16 h auf 65 °C erhitzt. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen die Bildung verschiedener asymmetrischer Spezies, neben einem geringen Anteil vollständig hydrierten Komplexes **38b** (14 %). Entfernen des Lösemittels am Vakuum und Kristallisation aus Et₂O bei –35 °C liefert das *anti*-Isomer **37b** als roten Feststoff (7.00 mg, 10.0 μmol, 35 %). **EA** für **37b**: C₂₉H₅₀ClIrP₂ ber. C 50.6, H 7.32; exp. C 50.72, H 7.17. **IR** (KBr): $\nu(\text{Ir-H}) = 2329 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{Ir-H}) = 2279 \text{ cm}^{-1}$. *Anti*-**37b**: **¹H NMR** (300.13 MHz, C₆D₆): $\delta = 7.12\text{--}7.09$ (m, 4H, CH_{*o,m*}-Benzo), 6.28–6.27 (m, 1H, CH), 3.98–3.93 (m, ³J_{HH} = 11.0 Hz, 1H, CH-Ir), 3.07 (d, ²J_{HH} = 13.5 Hz, 1H, CH_{*e*}H), 2.84–2.82 (m, 2H, CHH_{*a*}, CHHP), 2.62 (dd, ²J_{HH} = 15.8 Hz, ²J_{PH} = 8.4 Hz, 1H, CHHP), 2.12–2.02 (m, 1H, CHHP), 1.96–1.85 (m, 1H, CH), 1.45–1.41 (m, 1H, CHHP), 1.37–1.30 (m, 27H, C(CH₃)₃), 1.09 (d, ³J_{PH} = 11.8 Hz, 9H, C(CH₃)₃), –43.94 (ddd, ²J_{PH} = 11.3 Hz, ²J_{PH} = 11.3 Hz, ³J_{HH} = 2.1 Hz, 1H, IrHCl). **¹³C{¹H} NMR** (75.47 MHz, C₆D₆): $\delta = 156.9\text{--}156.8$ (m, C), 140.1 (s, C_{Benzo}), 137.6 (s, C_{Benzo}), 131.1 (s, CH_{*o*}-Benzo),

129.0 (s, CH_m-Benzo), 126.6 (s, CH_o-Benzo), 125.8 (s, CH_m-Benzo), 120.0 (d, ³J_{PC} = 12.5 Hz, CH), 53.7 (dd, ²J_{PC} = 8.5 Hz, ³J_{PC} = 3.4 Hz, CH), 43.1 (d, ³J_{PC} = 17.7 Hz, CH₂), 40.3 (d, ¹J_{PC} = 24.5 Hz, CH₂P), 36.9–36.3 (m, C(CH₃)₃), 35.2–34.9 (m, C(CH₃)₃), 32.9–32.8 (m, CH-Ir), 32.6 (d, ¹J_{PC} = 23.2 Hz, CH₂P), 29.4–29.1 (m, 4×C(CH₃)₃). ³¹P{¹H} NMR (121.50 MHz, C₆D₆): δ = 55.3 (dd, ²J_{PP} = 336.6 Hz, ²J_{PH} = 7.3 Hz, CH₂P), 50.0 (dd, ²J_{PP} = 336.6 Hz, ²J_{PH} = 8.2 Hz, CH₂P').

5.5.4 BCH-P'Bu₂-IrHCl (38b)

BCHT-P'Bu₂-IrHCl **36b** (21.1 mg, 31.0 μmol) wird in Tol-d₈ (0.5 mL) gelöst und in ein J. Young NMR-Rohr überführt. Die Argonatmosphäre wird durch Wasserstoff (1 bar) über einen Freeze-Pump-Thaw-Zyklus ersetzt. Die rote Reaktionsmischung wird, mit unregelmäßigem Schütteln, für 42 h auf 105 °C erhitzt. Anschließend wird das Lösemittel am Vakuum entfernt und Komplex *anti*-**38b** in quantitativer Ausbeute als orange-roter Feststoff (21.4 mg, 31.0 μmol) erhalten. EA für **38b**: C₂₉H₅₂ClIrP₂×THF ber. C 51.98, H 7.93; exp. C 52.02; H 7.50. IR (KBr): ν(Ir-H) = 2322 cm⁻¹. *Anti*-**38b**: ¹H NMR (500.13 MHz, Tol-d₈): δ = 7.06–7.04 (m, 4H, CH_{o,m}-Benzo), 2.92 (d, ²J_{HH} = 14.2 Hz, 2H, CH₂H), 2.79 (dd, ²J_{HH} = 14.2 Hz, ³J_{HH} = 9.4 Hz, 2H, CHH_a), 2.55 (t, ³J_{PH} = 8.0 Hz, 1H, CH-Ir), 2.11–2.09 (m, 2H, CHHP), 1.61–1.57 (m, 2H, CHHP), 1.56–1.51 (m, 2H, CH), 1.35 ([A₉X]₂, N = |³J_{PH} + ⁵J_{PH}| = 12.8 Hz, 18H, C(CH₃)₃), 1.17 ([A₉X]₂, N = |³J_{PH} + ⁵J_{PH}| = 13.3 Hz, 18H, C(CH₃)₃), –42.67 (t, ²J_{PH} = 11.3 Hz, 1H, IrH). ¹³C{¹H} NMR (125.76 MHz, Tol-d₈): δ = 142.5 (s, C_{Benzo}), 128.9 (s, CH_o-Benzo), 126.5 (s, CH_m-Benzo), 53.7–53.4 (m, CH), 43.2–43.0 (m, CH₂), 38.4–38.2 (m, CH-Ir), 36.7 (AXX', N = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 24.4 Hz, CH₂P), 36.5 (AXX', N = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 21.7 Hz, C(CH₃)₃), 34.9 (AXX', N = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 22.0 Hz, C(CH₃)₃), 29.5–29.4 (m, C(CH₃)₃), 29.3–29.2 (m, C(CH₃)₃). ³¹P{¹H} NMR (202.46 MHz, Tol-d₈): δ = 56.1 (d, ²J_{PH} = 10.7 Hz).

5.5.5 BCHT-P'Bu₂IrH₂ (39bH₂)

BCHT-P'Bu₂-IrHCl **36b** (102 mg, 149 μmol) wird in Toluol (3 mL) gelöst und mit LiBEt₃H (17.7 μL, 149 μmol, 1M in THF) per Mikroliterspritze versetzt. Die Farbe der Reaktionsmischung schlägt instantan von rot nach orange um. Anschließend wird für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wird am Vakuum entfernt und **39bH₂** als orangener Feststoff (90.0 mg, 138 μmol, 93 %) erhalten. EA für **39bH₂**: C₂₉H₄₉IrP₂ ber. C 53.43, H 7.58; exp. C 53.28, H 7.46. IR (KBr): ν(Ir-H) = 2070 cm⁻¹. ¹H NMR (500.13 MHz, Tol-d₈): δ = 6.68–6.67 (m, 2H, CH_m-Benzo), 6.52–6.51 (m, 2H, CH_o-Benzo), 5.36–5.34 (m, 2H, CH), 3.39–3.29 (m, 1H, CH-Ir), 2.36–2.31 (m, 4H, CH₂P), 1.19 ([A₁₈X]₂, N = |³J_{PH} + ⁵J_{PH}| = 12.9 Hz, 36H, C(CH₃)₃). ¹H NMR (500.13 MHz, Tol-d₈, –40 °C): –24.48 (br. s, 2H, IrH₂). ¹³C{¹H} NMR (125.76 MHz, Tol-d₈): δ = 152.4 (AXX', N = |²J_{PC} + ³J_{PC}| = 10.0 Hz, C), 138.1 (s, C_{Benzo}), 130.4 (s, C_o-Benzo), 126.4 (s, CH_m-Benzo), 120.9 (AXX',

$N = |^3J_{PC} + ^4J_{PC}| = 13.4$ Hz, CH), 85.3–85.0 (m, CH-Ir), 39.4 (AXX', $N = |^1J_{PC} + ^3J_{PC}| = 22.8$ Hz, CH₂P), 35.1–34.8 (m, C(CH₃)₃), 29.9–29.6 (m, C(CH₃)₃). **³¹P{¹H} NMR** (202.46 MHz, Tol-d₈): $\delta = 73.1$ (s).

5.5.6 BCHT-P'Bu₂IrH₄ (39b_{H4})

BCHT-P'Bu₂-IrH₂ **39b_{H2}** (25.0 mg, 38.0 μ mol) wird in Tol-d₈ (0.5 mL) gelöst und in ein J. Young NMR-Rohr überführt. Die Argonatmosphäre wird durch einen Freeze-Pump-Thaw-Zyklus entfernt und durch Wasserstoff (1 bar) ersetzt. Die intensiv orangefarbene Lösung wird für 1 min bei Raumtemperatur geschüttelt, wobei ein Farbumschlag zu blassorange stattfindet. NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigen einen vollständigen Umsatz (25.0 mg, 38.0 μ mol) zu **39b_{H4}**. Der Komplex **39b_{H4}** ist lediglich unter einer Wasserstoffatmosphäre (1 bar) stabil. Entfernen des Lösemittels am Vakuum resultiert in einem Wasserstoffverlust unter Bildung von **39b_{H2}**. **¹H NMR** (500.13 MHz, Tol-d₈): $\delta = 6.79$ – 6.77 (m, 2H, CH_{*m*}-Benzo), 6.67 – 6.64 (m, 2H, CH_{*o*}-Benzo), 5.41 – 5.39 (m, 2H, CH), 4.69 – 4.65 (m, 1H, CH-Ir), 2.60 – 2.57 (m, 2H, CHHP), 2.06 – 2.05 (m, 2H, CHHP), 1.25 – 1.21 (m, 18H, C(CH₃)₃), 1.15 – 1.13 (m, 18H, C(CH₃)₃), -9.78 (t, $^2J_{PH} = 10.2$ Hz, 4H, IrH₄). **¹³C{¹H} NMR** (125.76 MHz, Tol-d₈): $\delta = 152.0$ – 151.9 (m, C), 137.1 (s, C_{Benzo}), 130.7 (s, CH_{*o*}-Benzo), 126.5 (s, CH_{*m*}-Benzo), 121.5 (AXX', $N = |^3J_{PC} + ^4J_{PC}| = 11.3$ Hz, CH), 44.7 (AXX', $N = |^1J_{PC} + ^3J_{PC}| = 17.8$ Hz, C(CH₃)₃), 42.4 (AXX', $N = |^1J_{PC} + ^3J_{PC}| = 23.6$ Hz, CH₂P), 41.0 (AXX', $N = |^1J_{PC} + ^3J_{PC}| = 24.5$ Hz, C(CH₃)₃), 30.1 – 29.9 (m, C(CH₃)₃), 29.7 – 29.5 (m, C(CH₃)₃), 18.4 – 18.3 (m, CH-Ir). **³¹P{¹H} NMR** (202.46 MHz, Tol-d₈): $\delta = 59.9$ (s).

5.5.7 BCHD-P'Bu₂IrH₂ (40b_{H2})

Methode A: BCH-P'Bu₂-IrH_{2/4} **41b_{H2/H4}** (20.0 mg, 30.0 μ mol) wird in Toluol (15 mL) gelöst und für 24 h unter Rückfluss erhitzt. Die orangene Lösung färbt sich während der Reaktion braun. Entfernen des Lösemittels am Vakuum liefert **40b_{H2}** als braunen Feststoff (18 mg, 27.0 μ mol, 90 %). **Methode B:** BCHD-P'Bu₂-IrH₄ **40b_{H4}** (25.0 mg, 38.0 μ mol) wird für 18 h am Hochvakuum getrocknet, währenddessen mehrfach mit *n*-Pentan koevaporiert. Das Produkt **40b_{H2}** wird in quantitativer Ausbeute als brauner Feststoff (25.0 mg, 38.0 μ mol) erhalten. **EA** für **40b_{H2}**: C₂₉H₅₁IrP₂ ber. C 53.27, H 7.86; exp. C 53.27, H 7.45. **IR** (KBr): $\nu(\text{Ir-H}) = 1976$ cm⁻¹. **¹H NMR** (500.13 MHz, Tol-d₈): $\delta = 7.18$ – 7.16 (m, 1H, CH_{*o,m*}-Benzo), 7.08 – 7.05 (m, 2H, CH_{*o,m*}-Benzo), 7.01 – 6.99 (m, 1H, CH_{*o,m*}-Benzo), 6.31 – 6.29 (m, 1H, CH), 3.50 (d, $^2J_{HH} = 13.9$ Hz, 1H, CH_{*e*}H), 3.23 – 3.14 (m, 2H, CHHP, CH-Ir), 2.99 – 2.89 (m, 3H, CHH_{*a*}, CHHP), 2.52 – 2.46 (m, 1H, CHHP), 2.41 – 2.37 (m, 1H, CH), 1.80 – 1.74 (m, 1H, CHHP), 1.27 (d, $^3J_{PH} = 12.6$ Hz, 9H, C(CH₃)₃), 1.19 – 1.16 (m, 18H, C(CH₃)₃), 1.07 (d, $^3J_{PH} = 12.9$ Hz, 9H, C(CH₃)₃), -24.30 (br. s, 2H, IrH₂). **¹³C{¹H} NMR** (75.47 MHz, Tol-d₈): $\delta = 158.0$ – 157.9 (m, C), 139.8 (s, C_{Benzo}), 139.0 (s, C_{Benzo}), 130.8 (s, CH_{*o*}-Benzo), 129.2 (s, CH_{*o*}-Benzo), 128.2 (s, C), 126.2 (s, CH_{*m*}-Benzo), 124.4 (s, CH_{*m*}-Benzo), 117.4 (d, $^3J_{PC} = 13.2$ Hz, CH), 87.1 (s, CH-Ir),

51.5–51.3 (m, CH), 45.1 (d, $^3J_{PC} = 17.5$ Hz, CH₂), 42.4 (d, $^1J_{PC} = 25.3$ Hz, C(CH₃)₃), 41.7 (d, $^1J_{PC} = 24.5$ Hz, CH₂P), 40.6 (d, $^1J_{PC} = 24.6$ Hz, C(CH₃)₃), 39.1 (d, $^1J_{PC} = 14.2$ Hz, C(CH₃)₃), 34.5–34.4 (m, CH₂P), 29.8–29.4 (m, 4×C(CH₃)₃). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202.46 MHz, Tol-d₈): $\delta = 73.6$ (d, $^2J_{PP} = 316.8$ Hz, CH₂P), 64.1 (d, $^2J_{PP} = 316.8$ Hz, CH₂P').

5.5.8 BCHD-P'Bu₂IrH₄ (40b_{H4})

BCHD-P'Bu₂-IrH₂ **40b_{H2}** (25.0 mg, 38.0 μmol) wird in Tol-d₈ (0.5 mL) gelöst und in ein J. Young NMR-Rohr überführt. Die Reaktionslösung wird durch einen Freeze-Pump-Thaw-Zyklus entgast und anschließend mit Wasserstoff (1 bar) begast. Hierbei tritt innerhalb 1 min bei Raumtemperatur ein Farbumschlag der orange-roten Lösung zu orange ein. NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigen die quantitative Bildung von **40b_{H4}** (25.0 mg, 38.0 μmol). Komplex **40b_{H4}** ist lediglich unter einer Wasserstoffatmosphäre (1 bar) stabil, da Entfernen des Lösemittels am Vakuum zum H₂-Verlust unter Bildung von **40b_{H2}** führt. ^1H NMR (300.13 MHz, Tol-d₈): $\delta = 7.12$ – 6.98 (m, 4H, CH_{*o,m*}-Benzo), 6.07–6.04 (m, 1H, CH), 3.94 (d, $^3J_{HH} = 10.9$ Hz, 1H, CH-Ir), 3.19 (d, $^2J_{HH} = 14.2$ Hz, 1H, CH_{*e*}H), 2.87–2.79 (m, 3H, CHH_{*a*}, CH₂P), 2.42–2.31 (m, 1H, CH), 2.25–2.15 (m, 1H, CHHP), 1.62–1.50 (m, 1H, CHHP), 1.27 (d, $^3J_{PH} = 12.3$ Hz, 9H, C(CH₃)₃), 1.20 (d, $^3J_{PH} = 11.8$ Hz, 9H, C(CH₃)₃), 1.16 (d, $^3J_{PH} = 11.1$ Hz, 9H, C(CH₃)₃), 1.07 (d, $^3J_{PH} = 12.2$ Hz, 9H, C(CH₃)₃), –10.07 (t, $^2J_{PH} = 10.5$ Hz, 4H, IrH₄). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.47 MHz, Tol-d₈): $\delta = 156.8$ – 156.7 (m, C), 139.9 (s, C_{Benzo}), 138.1 (s, C_{Benzo}), 131.3 (s, CH_{*o*}-Benzo), 129.2 (s, CH_{*o*}-Benzo), 129.0 (s, CH_{*m*}-Benzo), 126.2 (s, CH_{*m*}-Benzo), 119.4 (d, $^3J_{PC} = 13.5$ Hz, CH), 54.5 (dd, $^2J_{PC} = 7.8$ Hz, $^3J_{PC} = 3.2$ Hz, CH), 45.0 (d, $^3J_{PC} = 19.4$ Hz, CH₂), 44.3 (d, $^1J_{PC} = 25.4$ Hz, CH₂P), 35.6 (d, $^1J_{PC} = 26.4$ Hz, CH₂P), 33.6–33.3 (m, C(CH₃)₃), 32.8–32.4 (m, C(CH₃)₃), 31.9–31.5 (m, 2×C(CH₃)₃), 29.9–29.5 (m, 4×C(CH₃)₃), 29.2–29.0 (m, CH-Ir). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121.50 MHz, Tol-d₈): $\delta = 61.6$ (d, $^2J_{PP} = 319.2$ Hz, CH₂P), 54.1 (d, $^2J_{PP} = 319.2$ Hz, CH₂P').

5.5.9 BCH-P'Bu₂-IrH₂ (41b_{H2})

Methode A: BCH-P'Bu₂-IrH₄ **41b_{H4}** (25.0 mg, 38.0 μmol) wird für 10 min auf 100 °C unter Vakuum erhitzt und liefert hierbei **41b_{H2}** in quantitativer Ausbeute (25.0 mg, 38.0 μmol) als dunkelorange Feststoff. **Methode B:** BCH-P'Bu₂-IrHCl *anti-38b* (15.0 mg, 22.0 μmol) wird in Toluol (2 mL) gelöst und LiBEt₃H (22.0 μL , 22.0 μmol , 1M in THF) wird zugegeben. Die orangefarbene Reaktionsmischung wird für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Entfernen des Lösemittels am Vakuum liefert **41b_{H2}** als dunkelorange Feststoff (14.5 mg, 22.0 μmol) in quantitativer Ausbeute. **EA** für **41b_{H2}**: C₂₉H₅₃IrP₂ ber. C 53.11, H 8.14; exp. C 52.95, H 8.16. **IR** (KBr): $\nu(\text{Ir-H}) = 2157$ cm⁻¹. ^1H NMR (400.11 MHz, C₆D₆): $\delta = 7.22$ – 7.19 (m, 2H, CH_{*o*}-Benzo), 7.14–7.12 (m, 2H, CH_{*m*}-Benzo), 3.43 (d, $^2J_{HH} = 13.3$ Hz, 2H, CH_{*e*}H), 2.97 (dd, $^2J_{HH} = 13.3$ Hz, $^3J_{HH} = 9.6$ Hz, 2H, CHH_{*a*}), 2.67–2.57 (m, 2H, CHHP), 2.30–2.21 (m, 2H, CH), 2.02–1.93 (m, 2H, CHHP), 1.22 ([A₉X]₂,

$N = |^3J_{\text{PH}} + ^5J_{\text{PH}}| = 13.1 \text{ Hz}$, 18H, C(CH₃)₃, 1.20–1.19 (m, CH-Ir), 1.17 ([A₉X]₂), $N = |^3J_{\text{PH}} + ^5J_{\text{PH}}| = 12.7 \text{ Hz}$, 18H, C(CH₃)₃, -24.02 (dt, $^2J_{\text{PH}} = 8.6 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 9.3 \text{ Hz}$, 2H, IrH). ¹³C{¹H} NMR (100.61 MHz, C₆D₆): $\delta = 143.3$ (s, C_{Benzo}), 129.5 (s, CH_o-Benzo), 126.3 (s, CH_m-Benzo), 87.8–87.4 (m, CH-Ir), 51.1–50.6 (m, CH), 45.3–44.7 (m, CH₂), 40.6 (AXX', $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 21.3 \text{ Hz}$, CH₂P), 34.7–34.4 (m, C(CH₃)₃), 29.8–29.7 (m, C(CH₃)₃), 29.7–29.5 (m, C(CH₃)₃). ³¹P{¹H} NMR (161.97 MHz, C₆D₆): $\delta = 77.6$ (s).

5.5.10 BCH-P'Bu₂-IrH₄ (41b_{H4})

Methode A: BCHT-P'Bu₂-IrOPh **42b** (27.1 mg, 36.0 μmol) wird in C₆D₆ (0.5 mL) gelöst und in ein J. Young NMR-Rohr überführt. Die dunkelgrün-braune Reaktionsmischung wird durch drei Freeze-Pump-Thaw-Zyklen entgast. Anschließend wird Wasserstoff (1 bar) eingeleitet und die Reaktionsmischung wird für 5 h auf 80 °C mit unregelmäßigem Schütteln erhitzt. Hierbei tritt ein Farbumschlag zu blassgelb ein. Komplex **41b_{H4}** wird in quantitativer Ausbeute (23.7 mg, 36.0 μmol) erhalten und ist lediglich unter einer Wasserstoffatmosphäre (1 bar) stabil. Entfernen des Lösemittels am Vakuum resultiert in einer (reversiblen) Reaktion mit dem, während der Hydrierung entstandenen, Phenol zu **43b**. **Methode B:** BCHT-P'Bu₂-IrH₄ **39b_{H4}** (25.0 mg, 38.0 μmol) wird in Tol-d₈ (0.5 mL) gelöst und in ein J. Young NMR-Rohr überführt. Die Argonatmosphäre wird durch Wasserstoff (1 bar) ersetzt. Anschließend wird die Reaktionsmischung, mit unregelmäßigem Schütteln, für 16 h auf 105 °C erhitzt. Komplex **41b_{H4}** wird in quantitativer Ausbeute (25.0 mg, 38.0 μmol) erhalten, ist jedoch lediglich unter einer Wasserstoffatmosphäre (1 bar) stabil. Entfernen des Lösemittels am Vakuum resultiert in einem Wasserstoffverlust unter Bildung von Komplex **41b_{H2}**. **Methode C:** BCH-P'Bu₂-IrH₂ **41b_{H2}** (25.0 mg, 38.0 μmol), gelöst in C₆D₆ (0.5 mL) wird in ein J. Young NMR-Rohr überführt und durch einen Freeze-Pump-Thaw-Zyklus entgast. Daraufhin wird mit Wasserstoff (1 bar) aufgefüllt und für 1 min bei Raumtemperatur geschüttelt. Komplex **41b_{H4}** wird NMR-spektroskopisch in quantitativer Ausbeute (25.0 mg, 38.0 μmol) erhalten. ¹H NMR (300.13 MHz, THF-d₈): $\delta = 6.95$ (s, 4H, CH_{o,m}-Benzo), 3.04 (d, $^2J_{\text{HH}} = 13.6 \text{ Hz}$, 2H, CH_eH), 2.87 (t, $^3J_{\text{PH}} = 9.6 \text{ Hz}$, 1H, CH-Ir), 2.69 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 13.6 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 9.6 \text{ Hz}$, 2H, CHH_a), 2.48–2.42 (m, 2H, CHHP), 1.94–1.84 (m, 2H, CH), 1.78–1.68 (m, 2H, CHHP), 1.27 ([A₉X]₂, $N = |^3J_{\text{PH}} + ^5J_{\text{PH}}| = 12.5 \text{ Hz}$, 18H, C(CH₃)₃), 1.25 ([A₉X]₂, $N = |^3J_{\text{PH}} + ^5J_{\text{PH}}| = 12.7 \text{ Hz}$, 18H, C(CH₃)₃), -10.43 (t, $^2J_{\text{PH}} = 10.7 \text{ Hz}$, 4H, IrH). ¹³C{¹H} NMR (75.47 MHz, THF-d₈): $\delta = 143.2$ (s, C_{Benzo}), 129.4 (s, CH_o-Benzo), 126.2 (s, CH_m-Benzo), 54.8 (AXX', $N = |^2J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 13.9 \text{ Hz}$, CH), 44.7 (AXX', $N = |^3J_{\text{PC}} + ^4J_{\text{PC}}| = 17.7 \text{ Hz}$, CH₂), 41.1 (AXX', $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 25.2 \text{ Hz}$, CH₂P), 37.7–37.6 (m, CH-Ir), 33.0–32.6 (m, C(CH₃)₃), 32.4–32.0 (m, C(CH₃)₃), 30.2–30.0 (m, C(CH₃)₃), 29.8–29.7 (m, C(CH₃)₃). ³¹P{¹H} NMR (121.49 MHz, THF-d₈): $\delta = 63.4$ (s).

5.5.11 BCHT-P^tBu₂-IrOPh (42b)

BCHT-P^tBu₂-IrCl **35b** (50.0 mg, 73.0 μmol) und NaOPh (44.5 mg, 365 μmol) wird in C₆D₆ (0.5 mL) suspendiert und in ein J. Young NMR-Rohr überführt. Die dunkelgrüne Reaktionsmischung wird für 18 h auf 80 °C erhitzt. Anschließend wird das Lösemittel der grün-braunen Suspension am Vakuum entfernt, der Rückstand mit *n*-Hexan (3×3 mL) extrahiert und filtriert. Das Lösemittel wird am Vakuum entfernt und **42b** als grün-brauner Feststoff (35.2 mg, 48.0 μmol, 65 %) erhalten. **¹H NMR** (500.13 MHz, C₆D₆): δ = 7.52–7.51 (m, 2H, CH), 7.29–7.26 (m, 2H, CH_{*o*-Ph}), 7.19–7.17 (m, 2H, CH_{*m*-Benzo}), 7.08–7.06 (m, 2H, CH_{*o*-Benzo}), 6.68–6.65 (m, 2H, CH_{*p*-Ph}), 6.47–6.45 (m, 2H, CH_{*m*-Ph}), 3.24 (A₂XX^c, $N = |^2J_{\text{PH}} + ^4J_{\text{PH}}| = 8.8$ Hz, 4H, CH₂P), 1.40 ([A₁₈X]₂, $N = |^3J_{\text{PH}} + ^5J_{\text{PH}}| = 13.0$ Hz, 36H, C(CH₃)₃). **¹³C{¹H} NMR** (125.76 MHz, C₆D₆): δ = 195.7 (t, ²J_{PC} = 2.3 Hz, C=Ir), 177.4 (AXX^c, $N = |^2J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 17.8$ Hz, C), 173.0 (s, C_{*i*-Ph}), 140.4 (s, C_{Benzo}), 131.5 (s, CH_{*o*-Benzo}), 129.1 (s, CH_{*o*-Ph}), 128.4 (s, CH_{*m*-Benzo}), 122.1–122.0 (m, CH_{*m*-Ph}), 115.7 (AXX^c, $N = |^3J_{\text{PC}} + ^4J_{\text{PC}}| = 14.6$ Hz, CH), 114.7–114.6 (m, CH_{*p*-Ph}), 38.3 (AXX^r, $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 23.8$ Hz, CH₂P), 35.7 (AXX^r, $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 19.9$ Hz, C(CH₃)₃), 30.4 (AXX^r, $N = |^2J_{\text{PC}} + ^4J_{\text{PC}}| = 4.6$ Hz, C(CH₃)₃). **³¹P{¹H} NMR** (202.46 MHz, C₆D₆): δ = 47.4 (s).

5.5.12 BCHT-P^tBu₂-IrN₂ (44b)

Eine Suspension aus BCHT-P^tBu₂-IrHCl **36b** (17.5 mg, 26.0 μmol) und KO^tBu (2.92 mg, 26.0 μmol) in C₆D₆ (0.5 mL) wird in ein J. Young NMR-Rohr überführt. Die Reaktionsmischung wird durch einen Freeze-Pump-Thaw-Zyklus entgast, woraufhin Stickstoff (1 bar) eingeleitet wird. Die Reaktionsmischung wird in unregelmäßigen Abständen geschüttelt, wobei ein Farbumschlag von rot zu gelbbraun stattfindet. Nach 16 h bei Raumtemperatur wird NMR-spektroskopisch ein vollständiger Umsatz (17.6 mg, 26.0 μmol) beobachtet. Komplex **44b** ist lediglich unter einer Stickstoffatmosphäre (1 bar) stabil. Entfernen des Lösemittels am Vakuum resultiert in einer Zersetzung von **44b**. **¹H NMR** (500.13 MHz, C₆D₆): δ = 6.85–6.82 (m, 2H, CH_{*m*-Benzo}), 6.73–6.71 (m, 2H, CH_{*o*-Benzo}), 5.63–5.60 (m, 2H, CH), 2.05 (ABXX^r, ²J_{HH} = 14.5 Hz, $N = |^2J_{\text{PH}} + ^4J_{\text{PH}}| = 6.5$ Hz, 2H, CHHP), 1.98–1.94 (m, 2H, CHHP), 1.39 ([A₉X]₂, $N = |^3J_{\text{PH}} + ^5J_{\text{PH}}| = 13.3$ Hz, 18H, C(CH₃)₃), 1.21 ([A₉X]₂, $N = |^3J_{\text{PH}} + ^5J_{\text{PH}}| = 12.9$ Hz, 18H, C(CH₃)₃). **¹³C{¹H} NMR** (125.76 MHz, C₆D₆): δ = 151.7 (AXX^c, $N = |^2J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 11.3$ Hz, C), 137.0 (s, C_{Benzo}), 130.5 (s, CH_{*o,m*-Benzo}), 128.4 (s, CH_{*o,m*-Benzo}), 123.3 (AXX^c, $N = |^3J_{\text{PC}} + ^4J_{\text{PC}}| = 13.9$ Hz, CH), 38.4 (AXX^r, $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 17.0$ Hz, C(CH₃)₃), 38.4 (AXX^r, $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 23.7$ Hz, CH₂P), 35.4 (AXX^r, $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 20.4$ Hz, C(CH₃)₃), 30.2–30.0 (m, C(CH₃)₃), 29.7–29.5 (m, C(CH₃)₃), 29.5 (d, ¹J_{RhC} = 6.8 Hz, CH-Rh). **¹⁵N{¹H} NMR** (50.68 MHz, C₆D₆): δ = 320.5 (d, ¹J_{NN} = 4.4 Hz, Ir-N-N), 279.4 (dt, ¹J_{NN} = 4.4 Hz, ²J_{PN} = 3.4 Hz, Ir-N-N). **³¹P{¹H} NMR** (161.97 MHz, C₆D₆): δ = 54.8 (s).

5.5.13 BCHT-P^tBu₂-Ir(CO)Cl (45b)

BCHT-P^tBu₂-IrCl **35b** (21.0 mg, 31.0 μmol) wird in CD₂Cl₂ (0.5 mL) gelöst und in ein J. Young NMR-Rohr überführt. Die Argonatmosphäre wird durch Kohlenstoffmonoxid (1 bar) durch drei Freeze-Pump-Thaw-Zyklen ersetzt. Die Farbe der Reaktionsmischung schlägt innerhalb von 1 min bei Raumtemperatur schütteln von dunkelgrün zu dunkelblau um. Das Produkt **45b** kann NMR-spektroskopisch in 74 %-iger Reinheit identifiziert und charakterisiert werden. Des Weiteren muss Komplex **45b** bei -78 °C gelagert werden, um eine weitere Zersetzung zu vermeiden. (Notiz: Die Zersetzung ist mit einem Farbumschlag zu blassgelb verbunden). ¹H NMR (600.13 MHz, CD₂Cl₂, -40 °C): δ = 8.17–8.15 (m, 2H, CH), 7.65–7.63 (m, 4H, CH_{o,m}-Benzo), 3.98 ([AB]₂XX', N = |²J_{PH} + ⁴J_{PH}| = 7.3 Hz, 4H, CH₂P), 1.38 ([A₁₈X]₂, N = |³J_{PH} + ⁵J_{PH}| = 14.7 Hz, 36H, C(CH₃)₃). ¹³C{¹H} NMR (150.90 MHz, CD₂Cl₂, -40 °C): δ = 223.2–223.1 (m, CO), 183.2 (t, ²J_{PC} = 3.4 Hz, C=Ir), 162.5 (AXX', N = |²J_{PC} + ³J_{PC}| = 14.3 Hz, C), 138.2 (s, C_{Benzo}), 133.8 (s, CH_o-Benzo), 131.7 (s, CH_m-Benzo), 131.7 (AXX', N = |³J_{PC} + ⁴J_{PC}| = 16.2 Hz, CH), 44.1 (AXX', N = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 28.7 Hz, CH₂P), 38.8 (AXX', N = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 22.1 Hz, C(CH₃)₃), 28.9–28.7 (m, C(CH₃)₃). ³¹P{¹H} NMR (242.94 MHz, CD₂Cl₂, -40 °C): δ = 70.6 (s).

5.5.14 BCHT-P^tBu₂-IrCl(R) (46b-46b'')

46b (R = PhCCH): Eine Lösung aus BCHT-P^tBu₂-IrCl **35b** (26.8 mg, 39.0 μmol) und Phenylacetylen (4.38 μL, 39.0 μmol) in C₆D₆ (0.5 mL) wird für 1 h auf 80 °C erhitzt. Entfernen des Lösemittels der roten Reaktionsmischung am Vakuum liefert **46b** als roten Feststoff (30.7 mg, 39.0 μmol, quant.). **EA** für **46b**: C₃₇H₅₂ClIrP₂ ber. C 56.51, H 6.66; exp. C 56.45, H 6.53. ¹H NMR (300.13 MHz, C₆D₆): δ = 7.76–7.34 (m, 2H, CH_o-Ph), 7.23 (t, ³J_{PH} = 0.9 Hz, 1H, PhC=CH), 7.12–7.06 (m, 2H, CH_m-Ph), 6.95–6.90 (m, 3H, CH_p-Ph, CH_m-Benzo), 6.87–6.83 (m, 2H, CH_o-Benzo), 6.00–5.98 (m, 2H, CH), 2.94–2.85 (m, 2H, CHHP), 2.15 (ABXX', ²J_{HH} = 14.5 Hz, N = |²J_{PH} + ⁴J_{PH}| = 7.5 Hz, 2H, CHHP), 1.46 ([A₉X]₂, N = |³J_{PH} + ⁵J_{PH}| = 12.8 Hz, 18H, C(CH₃)₃), 1.22 ([A₉X]₂, N = |³J_{PH} + ⁵J_{PH}| = 12.8 Hz, 18H, C(CH₃)₃). ¹³C{¹H} NMR (75.47 MHz, C₆D₆): δ = 146.7 (s, C_{Benzo}), 143.7 (t, ³J_{PC} = 3.9 Hz, PhC=CH), 138.8 (s, C_{ipso}-Ph), 136.5 (s, C), 131.3 (s, CH_o-Benzo), 128.8 (s, CH_m-Ph), 127.6 (s, CH_m-Benzo), 125.7 (s, CH_p-Ph), 125.1 (AXX', N = |³J_{PC} + ⁴J_{PC}| = 12.0 Hz, CH), 122.6 (s, CH_o-Ph), 87.7 (t, ³J_{PC} = 7.6 Hz, PhC=CH), 37.6 (AXX', N = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 20.1 Hz, C(CH₃)₃), 34.7 (AXX', N = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 17.0 Hz, C(CH₃)₃), 33.8 (AXX', N = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 22.3 Hz, CH₂P), 31.7–31.6 (m, C(CH₃)₃), 29.9–29.8 (m, C(CH₃)₃), 15.6 (s, C-Ir). ³¹P{¹H} NMR (121.50 MHz, C₆D₆): δ = 31.6 (s).

46b' (R = (MeO₂C)CCH): BCHT-P^tBu₂-IrCl **35b** (20.0 mg, 29.0 μmol) wird in C₆D₆ (0.5 mL) gelöst und mit Propionsäuremethylester (2.59 μL, 29.0 μmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wird für 30 min bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein Farbumschlag von dunkelgrün nach rot eintritt. Das Lösemittel wird am Vakuum entfernt und das Rohprodukt wird mit *n*-Hexan (3×3 mL) gewaschen.

Komplex **46b'** wird als roter Feststoff (21.8 mg, 28.0 μmol , 97%) erhalten. $^1\text{H NMR}$ (300.13 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.70$ (t, $^3J_{\text{PH}} = 0.6$ Hz, 1H, $(\text{CH}_3\text{O}_2\text{C})\text{C}=\text{CH}$), 6.93–6.89 (m, 2H, $\text{CH}_{m\text{-Benzo}}$), 6.86–6.83 (m, 2H, $\text{CH}_{o\text{-Benzo}}$), 6.05–6.02 (m, 2H, CH), 3.46 (s, 3H, CO_2CH_3), 3.08 (ABMXX', $^2J_{\text{HH}} = 14.4$ Hz, $N = |^2J_{\text{PH}} + ^4J_{\text{PH}}| = 11.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, 2H, CHHP), 2.29 (ABXX', $^2J_{\text{HH}} = 14.4$ Hz, $N = |^2J_{\text{PH}} + ^4J_{\text{PH}}| = 7.6$ Hz, 2H, CHHP), 1.38 ($[\text{A}_9\text{X}]_2$, $N = |^3J_{\text{PH}} + ^5J_{\text{PH}}| = 13.2$ Hz, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.18 ($[\text{A}_9\text{X}]_2$, $N = |^3J_{\text{PH}} + ^5J_{\text{PH}}| = 13.3$ Hz, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.47 MHz, C_6D_6): $\delta = 161.9$ (s, CO_2CH_3), 144.7 (s, C), 139.7 (t, $^3J_{\text{PC}} = 3.0$ Hz, $(\text{CH}_3\text{O}_2\text{C})\text{C}=\text{CH}$), 136.5 (s, C_{Benzo}), 131.3 (s, $\text{CH}_{o\text{-Benzo}}$), 127.4 (s, $\text{CH}_{m\text{-Benzo}}$), 125.8 (AXX', $N = |^3J_{\text{PC}} + ^4J_{\text{PC}}| = 12.3$ Hz, CH), 117.6 (t, $^2J_{\text{PC}} = 13.0$ Hz, $(\text{CH}_3\text{O}_2\text{C})\text{C}=\text{CH}$), 50.2 (s, CO_2CH_3), 37.6 (AXX', $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 20.4$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.8 (AXX', $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 17.7$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.4 (AXX', $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 22.6$ Hz, CH_2P), 31.5–31.4 (m, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 29.8–29.7 (m, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 19.2 (s, C-Ir). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121.50 MHz, C_6D_6): $\delta = 33.6$ (s).

46b'' (R = $[(\text{MeO}_2\text{C})\text{C}]_2$): BCHT- $\text{P}^t\text{Bu}_2\text{-IrCl}$ **35b** (20.0 mg, 29.0 μmol) wird in C_6D_6 (0.5 mL) gelöst und mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (3.61 μL , 29.0 μmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wird für 48 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein Farbumschlag von dunkelgrün nach rot stattfindet. Das Lösemittel wird am Vakuum entfernt und das Rohprodukt wird mit *n*-Hexan (3 \times 3 mL) gewaschen. Komplex **46b''** wird als roter Feststoff (18.8 mg, 23.0 μmol , 78 %) erhalten. $^1\text{H NMR}$ (400.11 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.90$ –6.87 (m, 2H, $\text{CH}_{m\text{-Benzo}}$), 6.83–6.80 (m, 2H, $\text{CH}_{o\text{-Benzo}}$), 6.07–6.04 (m, 2H, CH), 3.55–3.48 (m, 2H, CHHP), 3.51 (s, 3H, CO_2CH_3), 3.42 (s, 3H, CO_2CH_3), 2.38 (ABXX', $^2J_{\text{HH}} = 14.6$ Hz, $N = |^2J_{\text{PH}} + ^4J_{\text{PH}}| = 7.3$ Hz, 2H, CHHP), 1.43 ($[\text{A}_9\text{X}]_2$, $N = |^3J_{\text{PH}} + ^5J_{\text{PH}}| = 13.2$ Hz, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.28 ($[\text{A}_9\text{X}]_2$, $N = |^3J_{\text{PH}} + ^5J_{\text{PH}}| = 13.5$ Hz, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.61 MHz, C_6D_6): $\delta = 166.7$ (s, CO_2CH_3), 161.8 (s, CO_2CH_3), 152.4 (t, $^3J_{\text{PC}} = 3.3$ Hz, $(\text{CH}_3\text{O}_2\text{C})\text{C}=\text{C-Ir}$), 143.8 (s, C), 135.9 (s, C_{Benzo}), 131.4 (s, $\text{CH}_{o\text{-Benzo}}$), 127.6 (s, $\text{CH}_{m\text{-Benzo}}$), 126.0 (AXX', $N = |^3J_{\text{PC}} + ^4J_{\text{PC}}| = 11.7$ Hz, CH), 87.4 (t, $^2J_{\text{PC}} = 7.2$ Hz, $(\text{CH}_3\text{O}_2\text{C})\text{C}=\text{C-Ir}$), 51.2 (s, $2\times\text{CO}_2\text{CH}_3$), 37.5 (AXX', $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 21.1$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.3 (AXX', $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 17.0$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.1 (AXX', $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 21.6$ Hz, CH_2P), 31.5–31.4 (m, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 30.0–29.9 (m, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 11.3 (s, C-Ir). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161.97 MHz, C_6D_6): $\delta = 26.8$ (s).

46b''' (R = $(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CCH}$): BCHT- $\text{P}^t\text{Bu}_2\text{-IrCl}$ **35b** (20.0 mg, 29.0 μmol) wird in Tol- d_8 (0.5 mL) gelöst und mit 1-Hexin (7.16 μL , 58.0 μmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wird für 5 d auf 105 $^\circ\text{C}$ erhitzt, wobei ein Farbumschlag von Dunkelgrün zu Orange stattfindet. Das Lösemittel wird am Vakuum entfernt und das Rohprodukt wird mit *n*-Hexan (3 \times 3 mL) gewaschen. Komplex **46b'''** wird als orangener Feststoff (14.5 mg, 19.0 μmol , 65 %) erhalten. $^1\text{H NMR}$ (300.13 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.90$ –6.86 (m, 2H, $\text{CH}_{m\text{-Benzo}}$), 6.83–6.79 (m, 2H, $\text{CH}_{o\text{-Benzo}}$), 6.00–5.97 (m, 2H, CH), 5.78–5.77 (m, 1H, $(\text{C}_4\text{H}_9)\text{C}=\text{CH}$), 3.46 (s, 3H, CO_2CH_3), 2.92 (ABMXX', $^2J_{\text{HH}} = 14.1$ Hz, $N = |^2J_{\text{PH}} + ^4J_{\text{PH}}| = 11.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 2H, CHHP), 2.25 (ABXX', $^2J_{\text{HH}} = 14.1$ Hz, $N = |^2J_{\text{PH}} + ^4J_{\text{PH}}| = 7.3$ Hz, 2H, CHHP),

2.02–1.95 (m, 2H, $(C_3H_7)CH_2C=CH$), 1.50–1.43 (m, 4H, $CH_3(C_2H_4)CH_2C=CH$), 1.46 ($[A_9X]_2$, $N = |^3J_{PH} + ^5J_{PH}| = 12.6$ Hz, 18H, $C(CH_3)_3$), 1.30 ($[A_9X]_2$, $N = |^3J_{PH} + ^5J_{PH}| = 12.8$ Hz, 18H, $C(CH_3)_3$), 0.87 (t, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, $CH_3(C_3H_6)C=CH$). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (75.47 MHz, C_6D_6): $\delta = 146.6$ (s, C), 143.7 (t, $^3J_{PC} = 3.2$ Hz, $(C_4H_9)C=CH$), 136.5 (s, C_{Benzo}), 131.1 (s, $CH_{o-Benzo}$), 127.2 (s, $CH_{m-Benzo}$), 125.1 (AXX', $N = |^3J_{PC} + ^4J_{PC}| = 12.0$ Hz, CH), 76.1 (t, $^2J_{PC} = 7.2$ Hz, $(C_4H_9)C=CH$), 37.7 (AXX', $N = |^1J_{PC} + ^3J_{PC}| = 20.1$ Hz, $C(CH_3)_3$), 34.9 (AXX', $N = |^1J_{PC} + ^3J_{PC}| = 17.1$ Hz, $C(CH_3)_3$), 34.0 (AXX', $N = |^1J_{PC} + ^3J_{PC}| = 22.5$ Hz, CH_2P), 33.8 (s, $(C_3H_7)CH_2C=CH$), 31.7–31.6 (m, $C(CH_3)_3$), 30.1–29.9 (m, $C(CH_3)_3$), 28.0 (s, $CH_3(C_2H_4)CH_2C=CH$), 23.4 (s, $CH_3(C_2H_4)CH_2C=CH$), 15.1 (s, C-Ir), 14.4 (s, $CH_3(C_3H_6)C=CH$). $^{31}P\{^1H\}$ NMR (121.50 MHz, C_6D_6): $\delta = 31.9$ (s).

5.5.15 [BCHT-P'Bu₂-IrHCl][X] ([X] = [BArF₂₄], [BF₄]) (47b, 47b')

Methode A: BCHT-P'Bu₂-IrCl **2b** (20.0 mg, 29.0 μ mol) wird in DCM (2 mL) gelöst und $[H(Et_2O)_2][BArF_{24}]$ (29.4 mg, 29.0 μ mol) wird zugegeben. Die Reaktionsmischung färbt sich instantan dunkelrot-braun und wird für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Entfernen des Lösemittels am Vakuum liefert den Komplex **47b** als rotbraunen Feststoff in quantitativer Ausbeute (44.9 mg, 29.0 μ mol).

Methode B: BCHT-P'Bu₂-IrHCl **36b** (20.1 mg, 29.0 μ mol) wird in DCM (2 mL) gelöst und $[Ph_3C][BF_4]$, gelöst in DCM (2 mL) wird tropfenweise zugegeben. Hierbei färbt sich die orangene Lösung dunkelrot-braun. Es wird für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Entfernen des Lösemittels am Vakuum liefert das Rohprodukt, welches mit *n*-Hexan (3×2 mL) gewaschen wird. Komplex **47b'** wird als rotbrauner Feststoff (17.8 mg, 23.0 μ mol, 80 %) erhalten. **EA** für **47b**: $C_{61}H_{59}BClF_{24}IrP_2 \times 0.5 CH_2Cl_2$ ber. C 46.63, H 3.79; exp. C 46.60, H 3.60. **IR** (KBr): $\nu(Ir-H) = 2322$ cm^{-1} . **47b**: 1H NMR (500.13 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.62$ (s, 2H, CH), 8.07–8.05 (m, 2H, $CH_{m-Benzo}$), 8.02–8.00 (m, 2H, $CH_{o-Benzo}$), 7.76–7.72 (m, 8H, *o*-CH-[BArF₂₄][−]), 7.58–7.54 (m, 4H, *p*-CH-[BArF₂₄][−]), 4.02 (ABXX', $^2J_{HH} = 16.5$ Hz, $N = |^2J_{PH} + ^4J_{PH}| = 6.6$ Hz, 2H, *CHHP*), 3.72 (ABXX', $^2J_{HH} = 16.6$ Hz, $N = |^2J_{PH} + ^4J_{PH}| = 10.0$ Hz, 2H, *CHHP*), 1.50 ($[A_9X]_2$, $N = |^3J_{PH} + ^5J_{PH}| = 14.8$ Hz, 18H, $C(CH_3)_3$), 1.42 ($[A_9X]_2$, $N = |^3J_{PH} + ^5J_{PH}| = 14.2$ Hz, 18H, $C(CH_3)_3$), −31.73 (br. s, 1H, IrH). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125.76 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 228.9$ –228.8 (m, C^+-Ir), 167.3 (AXX', $N = |^2J_{PC} + ^3J_{PC}| = 13.1$ Hz, C), 162.2 (q, $^1J_{CB} = 49.8$ Hz, *i*-C-[BArF₂₄][−]), 138.4 (s, C_{Benzo}), 135.2 (m, *o*-CH-[BArF₂₄][−]), 134.6 (AXX', $N = |^3J_{PC} + ^4J_{PC}| = 12.7$ Hz, CH), 135.3 (s, $CH_{o-Benzo}$), 134.3 (s, $CH_{m-Benzo}$), 129.6 (qq, $^2J_{FC} = 31.6$ Hz, $^3J_{CB} = 2.7$ Hz, *m*-C-[BArF₂₄][−]), 125.0 (q, $^1J_{FC} = 272.4$ Hz, *m*-CF₃-[BArF₂₄][−]), 117.9 (sept, $^3J_{FC} = 4.1$ Hz, *p*-CH-[BArF₂₄][−]), 43.3 (AXX', $N = |^1J_{PC} + ^3J_{PC}| = 25.5$ Hz, CH_2P), 39.5 (AXX', $N = |^1J_{PC} + ^3J_{PC}| = 21.2$ Hz, $C(CH_3)_3$), 36.5 (AXX', $N = |^1J_{PC} + ^3J_{PC}| = 23.2$ Hz, $C(CH_3)_3$), 30.4–30.2 (m, $C(CH_3)_3$), 29.9–29.8 (m, $C(CH_3)_3$). $^{19}F\{^1H\}$ NMR (376.48 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -62.8$ (s). $^{31}P\{^1H\}$ NMR (161.97 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 50.6$ (s).

5.5.16 [BCHT-P'Bu₂-IrH][BArF₂₄] (48b)

BCHT-P'Bu₂-IrH₂ **39b**_{H2} (10.0 mg, 15.0 μmol) und [Ph₃C][BArF₂₄] (16.9 mg, 15.0 μmol) werden in CD₂Cl₂ (0.5 mL) gelöst und in ein J. Young NMR-Rohr überführt. Nach 2 h bei Raumtemperatur wird das Lösemittel am Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird mit *n*-Hexan (3×3 mL) gewaschen und **48b** als dunkelroter Feststoff (14.8 mg, 10.0 μmol, 65 %, Reinheit: 60 %) erhalten. ¹H NMR (400.11 MHz, CD₂Cl₂): δ = -31.75 (t, ²J_{PH} = 10.6 Hz, 1H, IrH). ³¹P{¹H} NMR (161.97 MHz, CD₂Cl₂): δ = 50.7 (s).

5.5.17 [BCH-P'Bu₂-Ir(H₂)H][BArF₂₄] (49b)

Methode A: BCHT-P'Bu₂-IrH₂ **39b**_{H2} (10.0 mg, 15.0 μmol) und [H(Et₂O)₂][BArF₂₄] (15.5 mg, 15.0 μmol) werden in einer Mischung aus *o*-Difluorbenzol (0.35 mL) und C₆D₆ (0.15 mL) gelöst. Nach 10 min bei Raumtemperatur wird die dunkelbraune Reaktionsmischung in ein J. Young NMR-Rohr überführt und über einen Freeze-Pump-Thaw-Zyklus entgast. Daraufhin wird mit Wasserstoff (1 bar) aufgefüllt, wobei sich die Reaktionslösung innerhalb von 30 min bei Raumtemperatur rot-braun färbt. Entfernen des Lösemittels am Vakuum liefert **49b** als rot-braunen Feststoff (20.6 mg, 14.0 μmol, 90 %).

Methode B: BCH-P'Bu₂-IrH₂ **41b**_{H4} (10.0 mg, 15.0 μmol) und [H(Et₂O)₂][BArF₂₄] (15.3 mg, 15.0 μmol) werden in einer Mischung aus *o*-Difluorbenzol (0.35 mL) und C₆D₆ (0.15 mL) oder CD₂Cl₂ (0.5 mL) gelöst. Nach 10 min bei Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung in ein J. Young NMR-Rohr überführt und durch einen Freeze-Pump-Thaw-Zyklus entgast. Anschließend wird Wasserstoff (1 bar) eingeleitet und das NMR-Rohr wird für 10 min in unregelmäßigen Abständen geschüttelt. Entfernen des Lösemittels am Vakuum liefert **49b** in quantitativer Ausbeute (22.9 mg, 15.0 μmol). **Methode C:** BCH-P'Bu₂-IrH₂ **41b**_{H4} (16.6 mg, 25.0 μmol) und [Ph₃C][BArF₂₄] (27.8 mg, 25.0 μmol) werden in CD₂Cl₂ (0.5 mL) gelöst. Nach 1 h bei Raumtemperatur wird das Lösemittel am Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird mit *n*-Hexan (3×3 mL) gewaschen und erneut am Vakuum getrocknet. Das Produkt **49b** wird als rot-braunes Pulver (32.4 mg, 21.0 μmol, 85 %) erhalten. IR (KBr): ν(Ir-H) = 2034 cm⁻¹. ¹H NMR (500.13 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.75–7.72 (m, 8H, *o*-CH-[BArF₂₄]⁻), 7.58–7.56 (m, 4H, *p*-CH-[BArF₂₄]⁻), 7.15–7.09 (m, 4H, CH_{*o,m*}-Benzo), 3.75 (t, ³J_{PH} = 6.7 Hz, 1H, CH-Ir), 3.19 (d, ²J_{HH} = 13.5 Hz, 2H, CHH_{*o*}), 3.03–3.00 (m, 2H, CH_{*e*}H), 2.96–2.87 (m, 1H, CH), 2.75–2.67 (m, 2H, CHHP), 2.16–2.09 (m, 2H, CHHP), 1.90–1.87 (m, 1H, CH), 1.26–1.18 (m, 36H, C(CH₃)₃). ¹H NMR (500.13 MHz, CD₂Cl₂, -80 °C): δ = -1.05 (br. s, 2H, IrH₂), -44.47 (t, ²J_{PH} = 9.4 Hz, 1H, IrH). ¹³C{¹H} NMR (125.76 MHz, CD₂Cl₂): δ = 162.2 (q, ¹J_{CB} = 49.9 Hz, *i*-C-[BArF₂₄]⁻), 135.2 (m, *o*-CH-[BArF₂₄]⁻), 129.6 (qq, ²J_{FC} = 31.6 Hz, ³J_{CB} = 2.7 Hz, *m*-C-[BArF₂₄]⁻), 129.3–129.2 (m, CH_{*o,m*}-Benzo), 127.2 (s, C_{Benzo}), 125.0 (q, ¹J_{FC} = 272.4 Hz, *m*-CF₃-[BArF₂₄]⁻), 117.9 (sept, ³J_{FC} = 4.4 Hz, *p*-CH-[BArF₂₄]⁻), 69.0–68.8 (m, CH-Ir), 52.1–51.8 (m, CH), 42.6–42.3 (m, CH₂), 34.4–34.1 (m, CH₂P), 29.1–28.9 (m, C(CH₃)₃), 28.9–28.6 (m, C(CH₃)₃). ¹⁹F{¹H} NMR (376.48 MHz, CD₂Cl₂): δ = -62.8 (s). ³¹P{¹H} NMR (202.46 MHz, CD₂Cl₂): δ = 75.1 (s). ³¹P{¹H} NMR (202.46 MHz, CD₂Cl₂, -80 °C): δ = 74.3 (d, ²J_{PH} = 9.7 Hz).

5.5.18 [BCH-P'Bu₂-Ir(H₂)₂H][BArF₂₄] (50b)

[BCH-P'Bu₂-Ir(H₂)H][BArF₂₄] **49b** (22.9 mg, 15.0 μmol) wird in CD₂Cl₂ (0.5 mL) gelöst und in ein für erhöhten Druck geeignetes NMR-Rohr überführt. Die orangefarbene Lösung wird durch drei Freeze-Pump-Thaw-Zyklen entgast und anschließend mit Wasserstoff (3 bar) versetzt. Nach unregelmäßigem Schütteln des NMR-Rohrs wird durch NMR-spektroskopische Untersuchungen bei variabler Temperatur die Bildung von **50b**, neben dem Edukt **49b** bestätigt (Verhältnis **49b**:**50b** = 50:50). Der Anteil von **50b** in Lösung ist stark vom verwendeten Wasserstoffdruck abhängig. ¹H NMR (500.13 MHz, CD₂Cl₂, -80 °C): δ = -3.82 (br. s, 2H, IrH₂), -5.68 (br. s, 2H, IrH₂), -14.19 (t, ²J_{PH} = 11.5 Hz, 1H, IrH). ³¹P{¹H} NMR (202.46 MHz, CD₂Cl₂, -80 °C): δ = 63.7 (s).

5.5.19 CHT-P'Bu₂-IrCl (51b)

Eine Lösung aus CHT-P'Bu₂ **8** (100 mg, 244 μmol), getrocknetem IrCl₃ (72.7 mg, 244 μmol) und Et₃N (260 μL, 1.88 mmol) in Toluol (15 mL) wird für 24 h unter Rückfluss erhitzt. Die dunkelbraune Reaktionsmischung wird filtriert und das Lösemittel wird am Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird mit *n*-Hexan (3×3 mL) gewaschen. Komplex **51b** wird als dunkelbrauner Feststoff (15.0 mg, 24.0 μmol, 10 %) erhalten. ¹H NMR (300.13 MHz, C₆D₆): δ = 7.04–7.01 (m, 2H, *o*-CH), 6.29–6.26 (m, 2H, *m*-CH), 2.83 (A₂XX', *N* = |²J_{PH} + ⁴J_{PH}| = 8.9 Hz, 4H, CH₂P), 1.51 ([A₁₈X]₂, *N* = |³J_{PH} + ⁵J_{PH}| = 13.0 Hz, 36H, C(CH₃)₃). ¹³C{¹H} NMR (75.47 MHz, C₆D₆): δ = 191.0 (t, ²J_{PC} = 3.6 Hz, C=Ir), 181.2 (AXX', *N* = |²J_{PC} + ³J_{PC}| = 20.1 Hz, C), 134.3 (s, *m*-CH), 118.8 (AXX', *N* = |³J_{PC} + ⁴J_{PC}| = 13.4 Hz, *o*-CH), 40.3 (AXX', *N* = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 22.0 Hz, CH₂P), 36.5 (AXX', *N* = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 19.8 Hz, C(CH₃)₃), 30.4–30.3 (m, C(CH₃)₃). ³¹P{¹H} NMR (121.5 MHz, C₆D₆): δ = 43.5 (s).

5.5.20 Generelle Durchführung zur katalytischen Dehydrierung von Aminboranen

BCHT-P'Bu₂-MCl **35a,b** (20.0 mg) und das entsprechende Aminboran (5 Äq.) werden in C₆D₆ (0.5 mL) oder THF-d₈ (0.5 mL, im Fall von NH₃BH₃) gelöst und in ein J. Young NMR-Rohr überführt. Die Reaktionsmischung wird auf 80 °C bzw. 65 °C für 24–48 h erhitzt. Der Reaktionsfortschritt wird NMR-spektroskopisch verfolgt.

5.5.21 Generelle Durchführung zur Dehydrierung von *iso*-Propanol

BCHT-P'Bu₂-MHCl **36a,b** (10.0 mg) und KO^tBu (1 Äq.) werden in C₆D₆ (0.5 mL) gelöst und in ein J. Young NMR-Rohr überführt. Anschließend wird ⁱPrOH (10 Äq.) zugegeben. Die Reaktion wird NMR-spektroskopisch bei Raumtemperatur für 24 h beobachtet. Daraufhin wird die Reaktionsmischung für 24–48 h auf 80 °C erhitzt. NMR-spektroskopische Untersuchungen deuten auf keine vollständige Umsetzung des ⁱPrOH und somit keine katalytische Dehydrierung hin.

5.6 Synthetisierte Verbindungen – Nickel, Palladium, Platin

5.6.1 BCHT-P^tBu₂-MX (56a–c)

56a (M = Ni, X = Br): Die Synthese von Verbindung **56a** wurde erstmals von *R. Baur*^[31] beschrieben und durch *F. Henke*^[51] optimiert. Zu einer Suspension aus BCHT-P^tBu₂ **1** (100 mg, 218 μmol) und NiBr₂ (48.6 mg, 218 μmol) in Toluol (7 mL) wird Et₃N (240 μL, 1.68 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung wird für 16 h auf 80 °C erhitzt. Die dunkelrote Suspension wird filtriert und das Lösemittel am Vakuum entfernt. Das Produkt **56a** wird als dunkelroter Feststoff (124 mg, 208 μmol, 95 %) erhalten. **EA** für **56a**: C₂₉H₄₇BrNiP₂ ber. C 58.42, H 7.95; exp. C 58.15, H 7.74. **¹H NMR** (400.11 MHz, C₆D₆): δ = 6.87–6.85 (m, 2H, CH_o-Benzo), 6.72–6.70 (m, 2H, CH_m-Benzo), 5.67–5.64 (m, 2H, CH), 3.66 (t, ³J_{PH} = 1.0 Hz, 1H, CH-Ni), 2.07 (ABXX^c, ²J_{HH} = 14.3 Hz, N = |²J_{PH} + ⁴J_{PH}| = 8.1 Hz, 2H, CHHP), 1.82 (ABXX^c, ²J_{HH} = 14.3 Hz, 2H, CHHP), 1.57 ([A₉X]₂, N = |³J_{PH} + ⁵J_{PH}| = 12.9 Hz, 18H, C(CH₃)₃), 1.42 ([A₉X]₂, N = |³J_{PH} + ⁵J_{PH}| = 12.8 Hz, 18H, C(CH₃)₃). **¹³C{¹H} NMR** (100.61 MHz, C₆D₆): δ = 148.9 (AXX^c, N = |²J_{PC} + ³J_{PC}| = 11.5 Hz, C), 136.7 (s, C_{Benzo}), 131.0 (s, CH_o-Benzo), 127.3 (s, CH_m-Benzo), 125.8 (AXX^c, N = |³J_{PC} + ⁴J_{PC}| = 14.9 Hz, CH), 44.1 (t, ²J_{PC} = 2.6 Hz, CH-Ni), 37.0 (AXX^r, N = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 9.4 Hz, C(CH₃)₃), 35.7 (AXX^r, N = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 11.5 Hz, C(CH₃)₃), 35.6 (AXX^r, N = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 16.0 Hz, CH₂P), 31.0 (AXX^r, N = |²J_{PC} + ⁴J_{PC}| = 3.8 Hz, C(CH₃)₃), 29.9 (AXX^r, N = |²J_{PC} + ⁴J_{PC}| = 3.6 Hz, C(CH₃)₃). **³¹P{¹H} NMR** (161.97 MHz, C₆D₆): δ = 56.3 (s).

56b (M = Pd, X = Cl): Die Synthese von Verbindung **56b** wurde erstmals von *F. Henke*^[51] beschrieben. Zu einer Suspension aus BCHT-P^tBu₂ **1** (100 mg, 218 μmol) und Pd(COD)Cl₂ (62.3 mg, 218 μmol) in Toluol (7 mL) wird Et₃N (240 μL, 1.68 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung wird für 16 h auf 80 °C erhitzt. Die gelbe Suspension wird filtriert und das Lösemittel am Vakuum entfernt. Das Produkt **56b** wird als intensiv gelber Feststoff (115 mg, 191 μmol, 88 %) erhalten. **EA** für **56b**: C₂₉H₄₇ClP₂Pd ber. C 58.1, H 7.9; exp. C 58.29, H 7.59. **¹H NMR** (400.11 MHz, CD₂Cl₂): δ = 6.94–6.91 (m, 2H, CH_m-Benzo), 6.72–6.70 (m, 2H, CH_o-Benzo), 5.65 (AXX^c, N = |⁴J_{PH} + ⁵J_{PH}| = 7.6 Hz, 2H, CH), 4.63 (t, ³J_{PH} = 5.6 Hz, CH-Pd), 2.52 (ABXX^c, ²J_{HH} = 14.4 Hz, N = |²J_{PH} + ⁴J_{PH}| = 7.5 Hz, 2H, CHHP), 2.31 (ABXX^c, ²J_{HH} = 14.6 Hz, 2H, CHHP), 1.50 ([A₉X]₂, N = |³J_{PH} + ⁵J_{PH}| = 13.3 Hz, 18H, C(CH₃)₃), 1.43 ([A₉X]₂, N = |³J_{PH} + ⁵J_{PH}| = 13.4 Hz, 18H, C(CH₃)₃). **¹³C{¹H} NMR** (100.61 MHz, CD₂Cl₂): δ = 147.9 (AXX^c, N = |²J_{PC} + ³J_{PC}| = 4.3 Hz, C), 135.9 (AXX^c, N = |⁴J_{PC} + ⁵J_{PC}| = 2.8 Hz, C_{Benzo}), 131.1 (s, CH_o-Benzo), 127.4 (s, CH_m-Benzo), 126.7 (AXX^c, N = |³J_{PC} + ⁴J_{PC}| = 19.6 Hz, CH), 52.0 (t, ²J_{PC} = 7.0 Hz, CH-Pd), 37.8 (AXX^r, N = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 10.6 Hz, C(CH₃)₃), 36.2 (AXX^r, N = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 11.4 Hz, C(CH₃)₃), 35.8 (AXX^r, N = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 15.6 Hz, CH₂P), 30.4 (AXX^r, N = |²J_{PC} + ⁴J_{PC}| = 5.2 Hz, C(CH₃)₃), 29.6 (AXX^r, N = |²J_{PC} + ⁴J_{PC}| = 5.4 Hz, C(CH₃)₃). **³¹P{¹H} NMR** (161.97 MHz, CD₂Cl₂): δ = 65.2 (s).

56c (M = Pt, X = Cl): Die Synthese von Verbindung **56c** wurde erstmals von *F. Henke*^[5] beschrieben und im Rahmen dieser Arbeit durch einen alternativen Syntheseweg erweitert. Zu einer Suspension aus BCHT-P^tBu₂ **1** (100 mg, 218 μmol) und K₂PtCl₄ (90.5 mg, 218 μmol) in Toluol (7 mL) wird Et₃N (240 μL, 1.68 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung wird für 19 h unter Rückfluss erhitzt. Die gelbe Suspension wird filtriert und das Lösemittel am Vakuum entfernt. Das Produkt **56c** wird als blaugelber Feststoff (125 mg, 182 μmol, 83 %) erhalten. **EA** für **56c**: C₂₉H₄₇ClPt₂ ber. C 50.62, H 6.88; exp. C 50.64, H 6.91. **¹H NMR** (400.11 MHz, C₆D₆): δ = 6.91–6.89 (m, 2H, CH_m-Benzo), 6.78–6.76 (m, 2H, CH_o-Benzo), 5.76 (AMXX', N = |⁴J_{PH} + ⁵J_{PH}| = 3.0 Hz, ⁴J_{PH} = 18.3 Hz, 2H, CH), 4.37 (dm, ²J_{PH} = 206.7 Hz, 1H, CH-Pt), 2.33 (ABMXX', ²J_{HH} = 14.5 Hz, N = |²J_{PH} + ⁴J_{PH}| = 6.2 Hz, ³J_{PH} = 51.8 Hz, 2H, CHHP), 2.00 (ABMXX', ²J_{HH} = 14.3 Hz, ³J_{PH} < 30.2 Hz, 2H, CHHP), 1.45 ([A₉X]₂, N = |³J_{PH} + ⁵J_{PH}| = 13.5 Hz, 18H, C(CH₃)₃), 1.33 ([A₉X]₂, N = |³J_{PH} + ⁵J_{PH}| = 13.5 Hz, 18H, C(CH₃)₃). **¹³C{¹H} NMR** (100.61 MHz, C₆D₆): δ = 148.3 (AXX', N = |²J_{PC} + ³J_{PC}| = 6.6 Hz, C), 136.0 (s, C_{Benzo}), 131.1 (s, CH_o-Benzo), 127.2 (s, CH_m-Benzo), 124.6 (AMXX', N = |³J_{PC} + ⁴J_{PC}| = 14.5 Hz, ³J_{PC} = 42.0 Hz, CH), 37.9 (AXX', N = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 18.3 Hz, C(CH₃)₃), 37.3 (AXX', N = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 23.7 Hz, CH₂P), 37.1 (m, CH-Pt), 35.3 (AXX', N = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 20.9 Hz, C(CH₃)₃), 30.2–30.0 (m, C(CH₃)₃), 29.6–29.3 (m, C(CH₃)₃). **³¹P{¹H} NMR** (161.97 MHz, C₆D₆): δ = 50.3 (d, ¹J_{PtP} = 3020 Hz). **¹⁹⁵Pt{¹H} NMR** (64.52 MHz, C₆D₆): δ = –4045 (t, ¹J_{PtP} = 3020 Hz).

5.6.2 BCHT-P^tBu₂-MH (57a–c)

57a (M = Ni): Die Synthese von Verbindung **57a** wurde erstmals von *F. Henke*^[5] beschrieben und im Rahmen dieser Arbeit optimiert. BCHT-P^tBu₂-NiBr **56a** (100 mg, 168 μmol) wird in Diethylether (5 mL) suspendiert und auf –35 °C gekühlt. Anschließend wird LiAlH₄ (3.18 mg, 84.0 μmol) zugegeben und die Reaktionsmischung wird für 40 min bei –35 °C gerührt. Daraufhin wird die orangefarbene Suspension filtriert und das Lösemittel am Vakuum entfernt. Das Produkt **56a** wird als orangefarbener Feststoff (86.0 mg, 166 μmol, 99 %) erhalten. **EA** für **57a**: C₂₉H₄₈NiP₂×0.5 LiBr ber. C 62.11, H 8.63; exp. C 64.36, H 8.61. **¹H NMR** (500.13 MHz, Tol-d₈, 0 °C): δ = 6.72–6.70 (m, 2H, CH_m-Benzo), 6.56–6.54 (m, 2H, CH_o-Benzo), 5.25–5.22 (m, 2H, CH), 2.97–2.95 (m, 1H, CH-Ni), 2.17 (ABXX', ²J_{HH} = 14.7 Hz, N = |²J_{PH} + ⁴J_{PH}| = 7.1 Hz, 2H, CHHP), 2.11–2.07 (m, 2H, CHHP), 1.32 ([A₉X]₂, N = |³J_{PH} + ⁵J_{PH}| = 12.9 Hz, 18H, C(CH₃)₃), 1.09 ([A₉X]₂, N = |³J_{PH} + ⁵J_{PH}| = 12.7 Hz, 18H, C(CH₃)₃), –13.45 (dt, ²J_{PH} = 58.8 Hz, ³J_{HH} = 2.9 Hz, 1H, NiH). **¹³C{¹H} NMR** (125.76 MHz, Tol-d₈, 0 °C): δ = 151.1 (AXX', N = |²J_{PC} + ³J_{PC}| = 13.3 Hz, C), 138.1 (s, C_{Benzo}), 130.3 (s, CH_o-Benzo), 126.3 (s, CH_m-Benzo), 122.3 (AXX', N = |³J_{PC} + ⁴J_{PC}| = 13.1 Hz, CH), 60.4–60.3 (m, CH-Ni), 37.7 (AXX', N = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 15.1 Hz, CH₂P), 35.3 (AXX', N = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 14.2 Hz, C(CH₃)₃), 32.5 (AXX', N = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 17.9 Hz, C(CH₃)₃), 30.1 (AXX', N = |²J_{PC} + ⁴J_{PC}| = 4.8 Hz, C(CH₃)₃), 29.1 (AXX', N = |²J_{PC} + ⁴J_{PC}| = 4.8 Hz, C(CH₃)₃). **³¹P{¹H} NMR** (161.97 MHz, C₆D₆): δ = 83.5 (s). **Notiz:** Die Aufnahme eines IR-Spektrums ist aufgrund von Zersetzung beim Zerreiben nicht möglich.

57b (M = Pd): Die Synthese von Verbindung **57b** wurde erstmals von *F. Henke*^[51] beschrieben und im Rahmen dieser Arbeit durch einen alternativen Syntheseweg erweitert. BCHT-P^tBu₂-PdCl **56b** (150 mg, 250 μmol) wird in Toluol (7 mL) suspendiert und LiAlH₄ (190 mg, 5.00 mmol) wird zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wird filtriert und das Lösemittel am Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird mit *n*-Pentan (3×2 mL) gewaschen und am Vakuum getrocknet. Das Produkt **57b** wird als orangefarbener Feststoff (90.0 mg, 159 μmol, 64 %) erhalten. **EA** für **57b**: C₂₉H₄₈P₂Pd ber. C 61.64, H 8.56; exp. C 62.08, H 8.52. **IR** (KBr): ν(Pd-H) = 2361 cm⁻¹. **¹H NMR** (400.11 MHz, C₆D₆): δ = 6.75–6.73 (m, 2H, CH_{*m*}-Benzo), 6.60–6.58 (m, 2H, CH_{*o*}-Benzo), 5.24–5.21 (m, 2H, CH), 3.45–3.40 (m, 1H, CH-Pd), 2.34 (ABXX^c, ²J_{HH} = 14.5 Hz, *N* = |²J_{PH} + ⁴J_{PH}| = 6.3 Hz, 2H, CHHP), 2.17 (ABXX^c, ²J_{HH} = 14.5 Hz, *N* = |²J_{PH} + ⁴J_{PH}| = 10.3 Hz, 2H, CHHP), 1.32 ([A₉X]₂, *N* = |³J_{PH} + ⁵J_{PH}| = 13.4 Hz, 18H, C(CH₃)₃), 1.10 ([A₉X]₂, *N* = |³J_{PH} + ⁵J_{PH}| = 13.3 Hz, 18H, C(CH₃)₃), -6.20 (dt, ²J_{PH} = 15.9 Hz, ³J_{HH} = 6.2 Hz, 1H, PdH). **¹³C{¹H} NMR** (100.61 MHz, C₆D₆): δ = 150.2 (AXX^c, *N* = |²J_{PC} + ³J_{PC}| = 6.6 Hz, C), 138.3 (s, C_{Benzo}), 130.4 (s, CH_{*o*}-Benzo), 126.6 (s, CH_{*m*}-Benzo), 123.2 (AXX^c, *N* = |³J_{PC} + ⁴J_{PC}| = 15.9 Hz, CH), 61.2–61.1 (m, CH-Pd), 38.7 (AXX^r, *N* = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 14.4 Hz, CH₂P), 35.1 (AXX^r, *N* = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 13.3 Hz, C(CH₃)₃), 33.2 (AXX^r, *N* = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 14.6 Hz, C(CH₃)₃), 30.3 (AXX^r, *N* = |²J_{PC} + ⁴J_{PC}| = 6.6 Hz, C(CH₃)₃), 29.3 (AXX^r, *N* = |²J_{PC} + ⁴J_{PC}| = 7.0 Hz, C(CH₃)₃). **³¹P{¹H} NMR** (161.97 MHz, C₆D₆): δ = 82.0 (s).

57c (M = Pt): Die Synthese von Verbindung **3c** wurde erstmals von *H. J. Speth*^[2] beschrieben. Die analytischen Daten wurden durch *R. Baur*^[3] vervollständigt. Durch *F. Henke*^[51] wurde ein alternativer Syntheseweg etabliert, welcher im Rahmen dieser Arbeit optimiert wurde. BCHT-P^tBu₂-PtCl **56c** (123 mg, 179 μmol) wird in Toluol (7 mL) gelöst und LiAlH₄ (136 mg, 3.57 mmol) wird zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die schwarze Suspension filtriert und das Lösemittel am Vakuum entfernt. Das Produkt **57c** wird als orangefarbener Feststoff (110 mg, 168 μmol, 94%) erhalten. **EA** für **57c**: C₂₉H₄₈P₂Pt ber. C 53.28, H 7.4; exp. C 53.38, H 7.2. **IR** (KBr): ν(Pt-H) = 1966 cm⁻¹. **¹H NMR** (500.13 MHz, C₆D₆): δ = 6.82–6.80 (m, 2H, CH_{*m*}-Benzo), 6.71–6.70 (m, 2H, CH_{*o*}-Benzo), 5.51 (AMXX^c, ⁴J_{PH} = 12.5 Hz, *N* = |⁴J_{PH} + ⁵J_{PH}| = 3.3 Hz, 2H, CH), 3.52 (AMX₂, ²J_{PH} = 117.0 Hz, 1H, CH-Pt), 2.60 (ABMXX^c, ²J_{HH} = 14.6 Hz, *N* = |²J_{PH} + ⁴J_{PH}| = 5.8 Hz, ³J_{PH} = 53.8 Hz, 2H, CHHP), 2.23 (ABMXX^c, ²J_{HH} = 14.6 Hz, ³J_{PH} < 29.4 Hz, 2H, CHHP), 1.33 ([A₉X]₂, *N* = |³J_{PH} + ⁵J_{PH}| = 13.5 Hz, 18H, C(CH₃)₃), 1.14 ([A₉X]₂, *N* = |³J_{PH} + ⁵J_{PH}| = 13.7 Hz, 18H, C(CH₃)₃), -6.43 (ddt, ¹J_{PH} = 927.5 Hz, ²J_{PH} = 17.4 Hz, ³J_{HH} = 4.6 Hz, 1H, PtH). **¹³C{¹H} NMR** (125.76 MHz, C₆D₆): δ = 151.0 (AXX^c, *N* = |²J_{PC} + ³J_{PC}| = 7.5 Hz, C), 137.7 (d, ⁴J_{PC} = 5.8 Hz C_{Benzo}), 130.6 (s, CH_{*o*}-Benzo), 126.5 (s, CH_{*m*}-Benzo), 123.0 (AMXX^c, ³J_{PC} = 22.5 Hz, *N* = |³J_{PC} + ⁴J_{PC}| = 12.7 Hz, CH), 56.8 (d, ¹J_{PC} = 285.0 Hz, CH-Pt), 39.6 (AMXX^r, ²J_{PC} = 43.4 Hz, *N* = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 23.0 Hz, CH₂P), 35.5 (AMXX^r, ²J_{PC} = 31.8 Hz, *N* = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 21.0 Hz, C(CH₃)₃), 33.3 (AMXX^r, ²J_{PC} = 42.2 Hz, *N* = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 22.5 Hz, C(CH₃)₃), 30.3 (AMXX^r, ³J_{PC} = 17.3 Hz, *N* = |²J_{PC} + ⁴J_{PC}| = 6.0 Hz, C(CH₃)₃),

29.2 (AMXX', ${}^3J_{\text{PC}} = 22.8$ Hz, $N = |{}^2J_{\text{PC}} + {}^4J_{\text{PC}}| = 6.0$ Hz, C(CH₃)₃). **${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR** (202.46 MHz, C₆D₆): $\delta = 73.4$ (d, ${}^1J_{\text{PP}} = 2976$ Hz). **${}^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ NMR** (107.5 MHz, C₆D₆): $\delta = -4882$ (t, ${}^1J_{\text{PtP}} = 2976$ Hz).

5.6.3 [BCHT-P'Bu₂-MX][PF₆] (58a–c)

58a (M = Ni, X = Br): BCHT-P'Bu₂-NiBr **58a** (99.5 mg, 167 μmol) wird in Dichlormethan (5 mL) gelöst und Triphenylmethylhexafluorophosphat (64.8 mg, 167 μmol), gelöst in Dichlormethan (3 mL), wird tropfweise zugegeben. Die dunkelblaue Reaktionsmischung wird für 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert und das Lösemittel am Vakuum entfernt. Daraufhin wird Benzol (3 mL) zu dem öligen Rückstand gegeben, wobei die Kristallisation des Produkts erfolgt. Der Überstand wird abdekantiert und der kristalline Rückstand wird mit *n*-Pentan (3×3 mL) gewaschen. Letztlich wird am Vakuum getrocknet und das Produkt **58a** als blauer Feststoff (75.0 mg, 101 μmol , 61 %) erhalten. **EA** für **58a**: C₂₉H₄₆BrF₆NiP₃ ber. C 47.06, H 6.26; exp. C 47.31, H 5.94. **${}^1\text{H}$ NMR** (400.11 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 8.87$ (s, 2H, CH), 8.26–8.23 (m, 2H, CH_{*o*-Benzo}), 8.15–8.13 (m, 2H, CH_{*m*-Benzo}), 4.07 (A₂XX', $N = |{}^2J_{\text{PH}} + {}^4J_{\text{PH}}| = 8.5$ Hz, 4H, CH₂P), 1.57 ([A₁₈X]₂, $N = |{}^3J_{\text{PH}} + {}^5J_{\text{PH}}| = 14.1$ Hz, 18H, C(CH₃)₃). **${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR** (100.61 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 224.4$ (t, ${}^2J_{\text{PC}} = 10.8$ Hz, C⁺-Ni), 167.8 (AXX', $N = |{}^2J_{\text{PC}} + {}^3J_{\text{PC}}| = 21.5$ Hz, C), 141.4 (AXX', $N = |{}^3J_{\text{PC}} + {}^4J_{\text{PC}}| = 14.0$ Hz, CH), 140.3 (s, C_{Benzo}), 135.7 (s, CH_{*o*-Benzo}), 135.5 (s, CH_{*m*-Benzo}), 43.0 (AXX', $N = |{}^1J_{\text{PC}} + {}^3J_{\text{PC}}| = 22.5$ Hz, CH₂P), 37.8 (AXX', $N = |{}^1J_{\text{PC}} + {}^3J_{\text{PC}}| = 16.3$ Hz, C(CH₃)₃), 30.0 (s, C(CH₃)₃). **${}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR** (376.5 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = -72.0$ (d, ${}^1J_{\text{PF}} = 711.8$ Hz, [PF₆]⁻). **${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR** (161.97 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 58.1$ (s), -144.2 (sept, ${}^1J_{\text{PF}} = 711.8$ Hz, [PF₆]⁻).

58b (M = Pd, X = Cl): BCHT-P'Bu₂-PdCl **58b** (100 mg, 167 μmol) wird in Dichlormethan (5 mL) gelöst und Triphenylmethylhexafluorophosphat (64.8 mg, 167 μmol), gelöst in Dichlormethan (3 mL), wird zugetropft. Die Reaktionsmischung wird für 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert und das Lösemittel am Vakuum entfernt. Daraufhin wird Benzol (3 mL) zu dem öligen Rückstand gegeben, wobei die Kristallisation des Produkts erfolgt. Der Überstand wird abdekantiert und der kristalline Rückstand wird mit *n*-Pentan (3×3 mL) gewaschen. Letztlich wird am Vakuum getrocknet und das Produkt **58b** als orangefarbener Feststoff (76.8 mg, 103 μmol , 62 %) erhalten. **EA** für **58b**: C₂₉H₄₆ClF₆P₃Pd ber. C 46.85, H 6.24; exp. C 46.69, H 5.94. **${}^1\text{H}$ NMR** (400.11 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 9.24$ (s, 2H, CH), 8.44–8.40 (m, 2H, CH_{*o*-Benzo}), 8.28–8.20 (m, 2H, CH_{*m*-Benzo}), 4.19 (A₂XX', $N = |{}^2J_{\text{PH}} + {}^4J_{\text{PH}}| = 7.9$ Hz, 4H, CH₂P), 1.50 ([A₁₈X]₂, $N = |{}^3J_{\text{PH}} + {}^5J_{\text{PH}}| = 14.8$ Hz, 36H, C(CH₃)₃). **${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR** (100.61 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 218.0$ (t, ${}^2J_{\text{PC}} = 1.2$ Hz, C⁺-Pd), 166.9 (AXX', $N = |{}^2J_{\text{PC}} + {}^3J_{\text{PC}}| = 17.9$ Hz, C), 146.6 (AXX', $N = |{}^3J_{\text{PC}} + {}^4J_{\text{PC}}| = 17.4$ Hz, CH), 140.8 (s, C_{Benzo}), 136.5 (s, CH_{*m*-Benzo}), 136.3 (s, CH_{*o*-Benzo}), 43.5 (AXX', $N = |{}^1J_{\text{PC}} + {}^3J_{\text{PC}}| = 20.3$ Hz, CH₂P), 37.0 (AXX', $N = |{}^1J_{\text{PC}} + {}^3J_{\text{PC}}| = 17.0$ Hz, C(CH₃)₃), 29.4 (AXX', $N = |{}^2J_{\text{PC}} + {}^4J_{\text{PC}}| = 5.2$ Hz, C(CH₃)₃).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (376.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -72.0$ (d, $^1J_{\text{PF}} = 711.8$ Hz, $[\text{PF}_6]^-$). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR** (161.97 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 61.6$ (s), -144.2 (sept, $^1J_{\text{PF}} = 711.8$ Hz, $[\text{PF}_6]^-$).

58c (M = Pt, X = Cl): BCHT- $\text{P}^t\text{Bu}_2\text{-PtCl}$ **56c** (100 mg, 145 μmol) wurde in Dichlormethan (5 mL) gelöst und Triphenylmethylhexafluorophosphat (56.4 mg, 145 μmol), gelöst in Dichlormethan (3 mL), wird zugetropft. Die Reaktionsmischung wird für 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert und das Lösemittel am Vakuum entfernt. Daraufhin wird Benzol (3 mL) zu dem öligen Rückstand gegeben, wobei die Kristallisation des Produkts erfolgt. Der Überstand wird abdekantiert und der kristalline Rückstand wird mit *n*-Pentan (3×3 mL) gewaschen. Letztlich wird am Vakuum getrocknet und das Produkt **58c** als orange-roter Feststoff (89.0 mg, 107 μmol , 74 %) erhalten. **EA** für **58c**: $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{ClF}_6\text{P}_3\text{Pt}$ ber. C 41.86, H 5.57; exp. C 41.77, H 5.43. **^1H NMR** (400.11 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 9.24$ (d, $^4J_{\text{PH}} = 13.7$ Hz, 2H, CH), 8.34–8.32 (m, 2H, $\text{CH}_{o\text{-Benzo}}$), 8.21–8.19 (m, 2H, $\text{CH}_{m\text{-Benzo}}$), 4.05 ($\text{A}_2\text{MXX}'$, $^3J_{\text{PH}} = 26.4$ Hz, $N = |^2J_{\text{PH}} + ^4J_{\text{PH}}| = 8.4$ Hz, 4H, CH_2P), 1.50 ($[\text{A}_{18}\text{X}]_2$, $N = |^3J_{\text{PH}} + ^5J_{\text{PH}}| = 14.9$ Hz, 36H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR** (100.61 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 202.3$ (d, $^1J_{\text{PC}} = 1167.2$ Hz, $\text{C}^+\text{-Pt}$), 166.3 (AMXX' , $^2J_{\text{PC}} = 91.8$ Hz, $N = |^2J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 15.2$ Hz, C), 144.6 (AMXX' , $^3J_{\text{PC}} = 50.6$ Hz, $N = |^3J_{\text{PC}} + ^4J_{\text{PC}}| = 15.3$ Hz, CH), 140.3 (s, C_{Benzo}), 136.0 (s, $\text{CH}_{o\text{-Benzo}}$), 135.6 (s, $\text{CH}_{m\text{-Benzo}}$), 42.2 (AMXX' , $^2J_{\text{PC}} = 75.3$ Hz, $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 26.8$ Hz, CH_2P), 37.4 (AMXX' , $^2J_{\text{PC}} = 47.8$ Hz, $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 23.3$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 29.4 (m, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR** (376.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -72.0$ (d, $^1J_{\text{PF}} = 711.8$ Hz, $[\text{PF}_6]^-$). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR** (161.97 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 53.9$ (d, $^1J_{\text{PtP}} = 2522$ Hz), -144.2 (sept, AX_6 , $^1J_{\text{PF}} = 711.8$ Hz, $[\text{PF}_6]^-$). **$^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ NMR** (64.52 MHz, C_6D_6): $\delta = -2986$ (t, $^1J_{\text{PtP}} = 2522$ Hz).

5.6.4 [BCHT- $\text{P}^t\text{Bu}_2\text{-MZ}$][BArF_{24}] (**59a–c**, **59b'**, **c'**)

59a (M = Ni, Z = CH_3CN): Zu einer Lösung von BCHT- $\text{P}^t\text{Bu}_2\text{-NiBr}$ **56a** (25.0 mg, 42.0 μmol) in Dichlormethan (3 mL) und Acetonitril (1 mL) wird $[\text{Na}][\text{BArF}_{24}]$ (37.2 mg, 42.0 μmol) zugegeben. Die orange-rote Reaktionsmischung wird nach 5 h bei Raumtemperatur filtriert und das Lösemittel anschließend am Vakuum entfernt. Das Produkt **59a** wird als orange-roter Feststoff (57.5 mg, 41.0 μmol , 97 %) erhalten. **EA** für **59a**: $\text{C}_{63}\text{H}_{62}\text{BF}_{24}\text{NNiP}_2$ ber. C 53.27, H 4.40, N 0.99; exp. C 53.39, H 4.10, N 1.01. **^1H NMR** (400.11 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.76\text{--}7.75$ (m, 8H, *o*-CH- $[\text{BArF}_{24}]^-$), 7.61–7.58 (m, 4H, *p*-CH- $[\text{BArF}_{24}]^-$), 7.05–7.02 (m, 2H, $\text{CH}_{m\text{-Benzo}}$), 6.83–6.81 (m, 2H, $\text{CH}_{o\text{-Benzo}}$), 5.95–5.91 (m, 2H, CH), 4.10–4.08 (m, 1H, CH-Ni), 2.58 (ABXX' , $^2J_{\text{HH}} = 14.6$ Hz, $N = |^2J_{\text{PH}} + ^4J_{\text{PH}}| = 9.2$ Hz, 2H, *CHHP*), 2.35 (ABXX' , $^2J_{\text{HH}} = 14.6$ Hz, 2H, *CHHP*), 2.20 (t, $^5J_{\text{PH}} = 1.8$ Hz, 3H, Ni- NCCH_3), 1.50 ($[\text{A}_9\text{X}]_2$, $N = |^3J_{\text{PH}} + ^5J_{\text{PH}}| = 13.2$ Hz, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.43 ($[\text{A}_9\text{X}]_2$, $N = |^3J_{\text{PH}} + ^5J_{\text{PH}}| = 13.4$ Hz, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR** (100.61 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 162.2$ (q, AX, $^1J_{\text{CB}} = 49.8$ Hz, *i*-C- $[\text{BArF}_{24}]^-$), 146.0 (AXX' , $N = |^2J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 7.8$ Hz, C), 135.4 (s, C_{Benzo}), 135.3–135.2 (m, *o*-CH- $[\text{BArF}_{24}]^-$), 133.0 (t, $^3J_{\text{PC}} = 2.1$ Hz, Ni- NCCH_3), 131.7 (s, $\text{CH}_{o\text{-Benzo}}$), 129.0 (qq, $^2J_{\text{FC}} = 31.5$ Hz, $^3J_{\text{CB}} = 2.9$ Hz,

m-C-[BArF₂₄]⁻, 128.8 (AXX', $N = |^3J_{PC} + ^4J_{PC}| = 17.1$ Hz, CH), 128.3 (s, CH_{*m*-Benzo}), 125.1 (q, $^1J_{FC} = 275.4$ Hz, *m*-CF₃-[BArF₂₄]⁻), 117.9 (sept, $^3J_{FC} = 4.0$ Hz, *p*-CH-[BArF₂₄]⁻), 49.2 (t, $^2J_{PC} = 1.7$ Hz, CH-Ni), 37.8 (AXX', $N = |^1J_{PC} + ^3J_{PC}| = 10.4$ Hz, C(CH₃)₃), 36.1 (AXX', $N = |^1J_{PC} + ^3J_{PC}| = 11.3$ Hz, C(CH₃)₃), 34.1 (AXX', $N = |^1J_{PC} + ^3J_{PC}| = 20.3$ Hz, CH₂P), 30.4 (AXX', $N = |^2J_{PC} + ^4J_{PC}| = 3.4$ Hz, C(CH₃)₃), 29.6 (AXX', $N = |^2J_{PC} + ^4J_{PC}| = 3.6$ Hz, C(CH₃)₃), 4.5 (s, Ni-NCCH₃). ¹⁹F{¹H} NMR (376.5 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = -62.8$ (s). ³¹P{¹H} NMR (161.97 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 76.9$ (s).

59b (M = Pd, Z = CH₃CN): Zu einer Lösung von BCHT-P'Bu₂-PdCl **56b** (25.0 mg, 42.0 μ mol) in Dichlormethan (3 mL) und Acetonitrile (1 mL) wird [Na][BArF₂₄] (36.8 mg, 42.0 μ mol) zugegeben. Die gelbe Reaktionsmischung wird nach 5 h bei Raumtemperatur filtriert und das Lösemittel anschließend am Vakuum entfernt. Das Produkt **59b** wird als gelber Feststoff (60.0 mg, 41.0 μ mol, 98 %) erhalten. EA für **59b**: C₆₃H₆₂BF₂₄NP₂Pd ber. C 51.43, H 4.45, N 0.95; exp. C 51.44, H 4.33, N 1.20. ¹H NMR (500.13 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 7.75$ – 7.72 (m, 8H, *o*-CH-[BArF₂₄]⁻), 7.59 – 7.56 (m, 4H, *p*-CH-[BArF₂₄]⁻), 7.07 – 7.05 (m, 2H, CH_{*m*-Benzo}), 6.86 – 6.84 (m, 2H, CH_{*o*-Benzo}), 5.92 – 5.89 (m, 2H, CH), 4.95 (t, $^3J_{PH} = 5.2$ Hz, 1H, CH-Pd), 2.67 (ABXX', $^2J_{HH} = 14.7$ Hz, $N = |^2J_{PH} + ^4J_{PH}| = 8.4$ Hz, 2H, CHHP), 2.43 (ABXX', $^2J_{HH} = 14.7$ Hz, 2H, CHHP), 2.27 – 2.20 (m, 3H, Pd-NCCH₃), 1.43 ([A₉X]₂, $N = |^3J_{PH} + ^5J_{PH}| = 13.9$ Hz, 18H, C(CH₃)₃), 1.37 ([A₉X]₂, $N = |^3J_{PH} + ^5J_{PH}| = 13.7$ Hz, C(CH₃)₃). ¹³C{¹H} NMR (125.76 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 162.2$ (q, $^1J_{CB} = 49.6$ Hz, *i*-C-[BArF₂₄]⁻), 144.9 (s, C), 135.4 – 135.1 (m, *o*-CH-[BArF₂₄]⁻), 135.0 (s, C_{Benzo}), 131.8 (s, CH_{*o*-Benzo}), 129.7 (AXX', $N = |^3J_{PC} + ^4J_{PC}| = 21.0$ Hz, CH), 129.3 (qq, $^2J_{FC} = 31.8$ Hz, $^3J_{CB} = 2.8$ Hz, *m*-C-[BArF₂₄]⁻), 128.5 (s, CH_{*m*-Benzo}), 127.0 (s, Ni-NCCH₃), 125.1 (q, $^1J_{FC} = 272.4$ Hz, *m*-CF₃-[BArF₂₄]⁻), 117.9 (sept, $^3J_{FC} = 4.4$ Hz, *p*-CH-[BArF₂₄]⁻), 54.7 (t, $^2J_{PC} = 8.2$ Hz, CH-Pd), 38.1 (AXX', $N = |^1J_{PC} + ^3J_{PC}| = 10.9$ Hz, C(CH₃)₃), 36.4 (AXX', $N = |^1J_{PC} + ^3J_{PC}| = 10.2$ Hz, C(CH₃)₃), 34.5 (AXX', $N = |^1J_{PC} + ^3J_{PC}| = 18.8$ Hz, CH₂P), 30.2 (AXX', $N = |^2J_{PC} + ^4J_{PC}| = 4.1$ Hz, C(CH₃)₃), 29.5 (AXX', $N = |^2J_{PC} + ^4J_{PC}| = 4.3$ Hz, C(CH₃)₃), 3.5 (s, Ni-NCCH₃). ¹⁹F{¹H} NMR (376.5 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = -62.8$ (s). ³¹P{¹H} NMR (161.97 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 78.1$ (s).

59c (M = Pt, Z = CH₃CN): Zu einer Lösung von BCHT-P'Bu₂-PtCl **56c** (25.0 mg, 36.0 μ mol) in Dichlormethan (3 mL) und Acetonitril (1 mL) wird [Na][BArF₂₄] (32.1 mg, 36.0 μ mol) zugegeben. Die blassgelbe Reaktionsmischung wird nach 5 h bei Raumtemperatur filtriert und das Lösemittel anschließend am Vakuum entfernt. Das Produkt **59c** wird als blassgelber Feststoff (55.0 mg, 35.0 μ mol, 97 %) erhalten. EA für **59c**: C₆₃H₆₂BF₂₄NP₂Pt ber. C 48.51, H 4.2, N 0.9; exp. C 48.15, H 3.82, N 1.05. ¹H NMR (300.13 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 7.77$ – 7.71 (m, 8H, *o*-CH-[BArF₂₄]⁻), 7.60 – 7.56 (m, 4H, *p*-CH-[BArF₂₄]⁻), 7.04 – 7.01 (m, 2H, CH_{*m*-Benzo}), 6.84 – 6.81 (m, 2H, CH_{*o*-Benzo}), 5.96 (AMXX', $^4J_{PH} = 18.7$ Hz, $N = |^4J_{PH} + ^5J_{PH}| = 4.0$ Hz, 2H, CH), 5.13 – 4.40 (m, $^2J_{PH} = 207.1$ Hz, 1H, CH-Pt), 2.83 (ABMXX', $^2J_{HH} = 14.8$ Hz, $^3J_{PH} = 55.3$ Hz, $N = |^2J_{PH} + ^4J_{PH}| = 7.1$ Hz, 2H, CHHP), 2.83 (ABMXX',

$^2J_{\text{HH}} = 14.8$ Hz, $^3J_{\text{PH}} < 31.3$ Hz, 2H, *CHHP*), 2.30 (dt, $^4J_{\text{PH}} = 7.2$ Hz, $^5J_{\text{PH}} = 0.9$ Hz, 3H, Pt-NCCH₃), 1.44 ([A₉X]₂, $N = |^3J_{\text{PH}} + ^5J_{\text{PH}}| = 14.3$ Hz, 18H, C(CH₃)₃), 1.36 ([A₉X]₂, $N = |^3J_{\text{PH}} + ^5J_{\text{PH}}| = 14.4$ Hz, 18H, C(CH₃)₃). **¹³C{¹H} NMR** (75.47 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 162.2$ (q, $^1J_{\text{CB}} = 49.8$ Hz, *i*-C-[BArF₂₄]⁻), 144.8 (AMXX', $^2J_{\text{PC}} = 12.7$ Hz, $N = |^2J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 6.1$ Hz, C), 135.4–135.1 (m, *o*-CH-[BArF₂₄]⁻), 134.7 (d, $^4J_{\text{PC}} = 7.7$ Hz, C_{Benzo}), 131.7 (s, CH_{*o*-Benzo}), 129.3 (qq, $^2J_{\text{FC}} = 31.5$ Hz, $^3J_{\text{CB}} = 2.9$ Hz, *m*-C-[BArF₂₄]⁻), 128.1 (s, CH_{*m*-Benzo}), 127.0 (AXX', $N = |^3J_{\text{PC}} + ^4J_{\text{PC}}| = 15.2$ Hz, CH), 126.7 (s, Pt-NCCH₃), 125.0 (q, $^1J_{\text{FC}} = 275.4$ Hz, *m*-CF₃-[BArF₂₄]⁻), 117.9 (sept, $^3J_{\text{FC}} = 3.5$ Hz, *p*-CH-[BArF₂₄]⁻), 38.6 (AXX', $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 19.0$ Hz, C(CH₃)₃), 37.3 (s, CH-Pt), 36.2 (AXX', $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 20.9$ Hz, C(CH₃)₃), 35.7 (AMXX', $^2J_{\text{PC}} = 49.2$ Hz, $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 26.5$ Hz, CH₂P), 30.0–29.9 (m, C(CH₃)₃), 29.5–29.3 (m, C(CH₃)₃), 3.9 (s, Pt-NCCH₃). **¹⁹F{¹H} NMR** (376.5 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = -62.8$ (s). **³¹P{¹H} NMR** (161.97 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 62.1$ (d, $^1J_{\text{PtP}} = 2914$ Hz). **¹⁹⁵Pt{¹H} NMR** (64.52 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = -4282$ (t, $^1J_{\text{PtP}} = 2914$ Hz).

59b' (M = Pd, Z = CH₂Cl₂): Zu einer Lösung von BCHT-P^tBu₂-PdCl **56b** (25.0 mg, 42.0 μmol) in Dichlormethan (3 mL) wird [Na][BArF₂₄] (36.8 mg, 42.0 μmol) zugegeben. Hierbei tritt schlagartig eine Farbänderung gelb nach dunkelrot ein. Nach 1 h bei Raumtemperatur wird filtriert und das Lösemittel am Vakuum entfernt. Das Produkt **59b'** wird als dunkelroter Feststoff (51.0 mg, 34.0 μmol , 95 %) erhalten. **¹H NMR** (400.11 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 7.75$ –7.74 (m, 8H, *o*-CH-[BArF₂₄]⁻), 7.59–7.57 (m, 4H, *p*-CH-[BArF₂₄]⁻), 7.27–7.25 (m, 2H, CH_{*m*-Benzo}), 7.08–7.07 (m, 2H, CH_{*o*-Benzo}), 6.49 (AXX', $N = |^4J_{\text{PH}} + ^5J_{\text{PH}}| = 8.6$ Hz, 2H, CH), 6.45 (t, $^3J_{\text{PH}} = 3.4$ Hz, 1H, CH-Pd), 2.74 (ABXX', $^2J_{\text{HH}} = 14.5$ Hz, $N = |^2J_{\text{PH}} + ^4J_{\text{PH}}| = 8.6$ Hz, 2H, *CHHP*), 2.66 (ABXX', $^2J_{\text{HH}} = 14.5$ Hz, $N = |^2J_{\text{PH}} + ^4J_{\text{PH}}| = 10.7$ Hz, 2H, *CHHP*), 1.46 ([A₉X]₂, $N = |^3J_{\text{PH}} + ^5J_{\text{PH}}| = 14.1$ Hz, 18H, C(CH₃)₃), 1.43 ([A₉X]₂, $N = |^3J_{\text{PH}} + ^5J_{\text{PH}}| = 13.9$ Hz, 18H, C(CH₃)₃). **¹³C{¹H} NMR** (100.61 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 162.2$ (q, $^1J_{\text{CB}} = 49.9$ Hz, *i*-C-[BArF₂₄]⁻), 144.0 (s, C), 135.4–135.1 (m, *o*-CH-[BArF₂₄]⁻), 135.1 (s, C_{Benzo}), 133.2 (AXX', $N = |^3J_{\text{PC}} + ^4J_{\text{PC}}| = 20.1$ Hz, CH), 132.7 (s, CH_{*o*-Benzo}), 129.7 (s, CH_{*m*-Benzo}), 129.3 (qq, $^2J_{\text{FC}} = 32.0$ Hz, $^3J_{\text{CB}} = 2.9$ Hz, *m*-C-[BArF₂₄]⁻), 125.1 (q, $^1J_{\text{FC}} = 273.9$ Hz, *m*-CF₃-[BArF₂₄]⁻), 117.9 (sept, $^3J_{\text{FC}} = 4.0$ Hz, *p*-CH-[BArF₂₄]⁻), 64.2 (t, $^2J_{\text{PC}} = 6.6$ Hz, CH-Pd), 38.3 (AXX', $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 9.1$ Hz, C(CH₃)₃), 36.8 (AXX', $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 8.3$ Hz, C(CH₃)₃), 33.8 (AXX', $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 18.1$ Hz, CH₂P), 30.4 (AXX', $N = |^2J_{\text{PC}} + ^4J_{\text{PC}}| = 4.6$ Hz, C(CH₃)₃), 29.7 (AXX', $N = |^2J_{\text{PC}} + ^4J_{\text{PC}}| = 5.0$ Hz, C(CH₃)₃). **¹⁹F{¹H} NMR** (376.5 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = -62.8$ (s). **³¹P{¹H} NMR** (161.97 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 82.6$ (s). Notiz: Der DCM-Ligand ist im ¹H NMR-Spektrum nicht zu sehen, da es sich um deuteriertes DCM handelt.

59c' (M = Pt, Z = CH₂Cl₂): Zu einer Lösung von BCHT-P^tBu₂-PtCl **2c** (25.0 mg, 36.0 μmol) in Dichlormethan (3 mL) wird [Na][BArF₂₄] (32.1 mg, 36.0 μmol) zugegeben. Hierbei tritt eine Farbänderung innerhalb von 5 min von gelb nach rot ein. Nach 1 h bei Raumtemperatur wird filtriert und das Lösemittel am Vakuum entfernt. Das Produkt **59c'** wird als roter Feststoff (52.0 mg, 33.0 μmol ,

97 %) erhalten. **¹H NMR** (400.11 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.76–7.72 (m, 8H, *o*-CH-[BArF₂₄]⁻), 7.59–7.56 (m, 4H, *p*-CH-[BArF₂₄]⁻), 7.21–7.18 (m, 2H, CH_{*m*}-Benzo), 7.03–7.01 (m, 2H, CH_{*o*}-Benzo), 6.41 (AMXX', ⁴J_{PH} = 29.9 Hz, 2H, CH), 6.37–5.76 (m, ²J_{PH} = 242.6 Hz, 1H, CH-Pt), 2.89 (ABMXX', ²J_{HH} = 14.6 Hz, ³J_{PH} = 59.7 Hz, *N* = |²J_{PH} + ⁴J_{PH}| = 7.0 Hz, 2H, CHHP), 2.59 (ABMXX', ²J_{HH} = 14.6 Hz, ³J_{PH} < 31.3 Hz, 2H, CHHP), 1.49 ([A₉X]₂, *N* = |³J_{PH} + ⁵J_{PH}| = 14.7 Hz, 18H, C(CH₃)₃), 1.44 ([A₉X]₂, *N* = |³J_{PH} + ⁵J_{PH}| = 14.2 Hz, C(CH₃)₃). **¹³C{¹H} NMR** (100.61 MHz, CD₂Cl₂): δ = 162.2 (q, ¹J_{CB} = 49.9 Hz, *i*-C-[BArF₂₄]⁻), 142.0 (m, C), 135.3–135.1 (m, *o*-CH-[BArF₂₄]⁻), 134.5 (s, C_{Benzo}), 132.3 (s, CH_{*o*}-Benzo), 129.6 (qq, ²J_{FC} = 31.6 Hz, ³J_{CB} = 2.8 Hz, *m*-C-[BArF₂₄]⁻), 129.1 (m, CH), 129.0 (s, CH_{*m*}-Benzo), 125.1 (q, ¹J_{FC} = 274.8 Hz, *m*-CF₃-[BArF₂₄]⁻), 117.9 (sept, ³J_{FC} = 4.1 Hz, *p*-CH-[BArF₂₄]⁻), 40.8–40.6 (m, CH-Pt), 39.1 (AXX', *N* = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 18.8 Hz, C(CH₃)₃), 36.7 (AXX', *N* = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 20.5 Hz, C(CH₃)₃), 34.8 (AXX', *N* = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 26.1 Hz, CH₂P), 30.5 (AXX', *N* = |²J_{PC} + ⁴J_{PC}| = 4.1 Hz, C(CH₃)₃), 29.6 (AXX', *N* = |²J_{PC} + ⁴J_{PC}| = 4.5 Hz, C(CH₃)₃). **¹⁹F{¹H} NMR** (376.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = -62.8 (s). **³¹P{¹H} NMR** (161.97 MHz, CD₂Cl₂): δ = 68.0 (d, ¹J_{PP} = 3175 Hz). **¹⁹⁵Pt{¹H} NMR** (64.52 MHz, CD₂Cl₂): δ = -3919 (t, ¹J_{PP} = 3175 Hz). Notiz: Der DCM-Ligand ist im ¹H NMR-Spektrum nicht zu sehen da es sich um deuteriertes DCM handelt.

5.6.5 [BCHT-P^tBu₂-MN₂][BArF₂₄] (60a, c)

60a (M = Ni): Eine Mischung aus BCHT-P^tBu₂-NiBr **56a** (25.0 mg, 42.0 μmol) und [Na][BArF₂₄] (37.8 mg, 42.0 μmol) wird in *o*-Difluorbenzol (0.3 mL) und Toluol-d₈ (0.2 mL) gelöst. Die rot-braune Reaktionsmischung wird in ein J. Young NMR-Rohr überführt und durch drei Freeze-Pump-Thaw-Zyklen entgast. Daraufhin wird mit Stickstoff (1 bar) begast. Das Produkt **60a** kann *in situ* NMR-spektroskopisch unter einer persistenten Stickstoffatmosphäre in quantitativer Ausbeute (59.1 mg, 42.0 μmol) beobachtet werden. Entfernen des Lösemittels am Vakuum führt zum (reversiblen) Verlust der end-on N₂-Koordination unter der Bildung von **61a**. **¹H NMR** (500.13 MHz, Tol-d₈ + B^F, -35 °C): δ = 8.38–8.33 (m, 8H, *o*-CH-[BArF₂₄]⁻), 7.57–7.53 (m, 4H, *p*-CH-[BArF₂₄]⁻), 6.97–6.94 (m, 2H, CH_{*m*}-Benzo), 6.75–6.73 (m, 2H, CH_{*o*}-Benzo), 6.16 (m, 2H, CH), 3.99 (m, 1H, CH-Ni), 1.96–1.94 (m, 2H, CHHP), 1.87–1.81 (m, 2H, CHHP), 1.17–1.08 (m, 18H, C(CH₃)₃), 1.07–0.98 (m 18H, C(CH₃)₃). **¹³C{¹H} NMR** (125.76 MHz, Tol-d₈ + B^F): δ = 162.9 (q, ¹J_{CB} = 49.8 Hz, *i*-C-[BArF₂₄]⁻), 147.0 (s, C), 136.5 (s, C_{Benzo}), 135.7–135.5 (m, *o*-CH-[BArF₂₄]⁻), 132.6 (s, CH_{*o*}-Benzo), 130.7–130.5 (m, CH), 130.3 (qq, ²J_{FC} = 31.8 Hz, ³J_{CB} = 2.6 Hz, *m*-C-[BArF₂₄]⁻), 129.4 (s, CH_{*m*}-Benzo), 125.4 (q, ¹J_{FC} = 272.4 Hz, *m*-CF₃-[BArF₂₄]⁻), 118.3–118.0 (m, *p*-CH-[BArF₂₄]⁻), 37.5–37.3 (m, C(CH₃)₃), 35.2 (AXX', *N* = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 11.1 Hz, C(CH₃)₃), 32.9 (AXX', *N* = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 18.4 Hz, CH₂P), 29.8–29.6 (m, C(CH₃)₃), 29.1–29.0 (m, C(CH₃)₃). **¹⁵N{¹H} NMR** (376.48 MHz, Tol-d₈ + B^F, -35 °C): δ = 321.1 (br. s). **¹⁹F{¹H} NMR** (376.48 MHz, Tol-d₈ + B^F): δ = -67.8 (s, [BArF₂₄]⁻), -144.3 (s, C₆H₄F₂). **³¹P{¹H} NMR** (202.46 MHz, Tol-d₈ + B^F): δ = 75.1 (br. s). Notiz: Die *ipso*-CH-Einheit ist aufgrund von Koaleszenzprozessen im ¹H und ¹³C{¹H} NMR-Spektrum bei Raumtemperatur nicht beobachtbar.

60c (M = Pt): Eine Mischung aus BCHT-P^tBu₂-PtCl **2c** (25.0 mg, 36.0 μmol) und [Na][BArF₂₄] (32.8 mg, 36.0 μmol) wird in CD₂Cl₂ (0.5 mL) gelöst. Die rote Reaktionsmischung wird in ein J. Young NMR-Rohr überführt. Nach 6 h bei Raumtemperatur wird die Lösung durch drei Freeze-Pump-Thaw-Zyklen entgast und anschließend mit Stickstoff (1 bar) begast. Das Produkt **60c** kann *in situ* NMR-spektroskopisch unter einer persistenten Stickstoffatmosphäre in quantitativer Ausbeute (55.6 mg, 36.0 μmol) beobachtet werden. Entfernen des Lösemittels am Vakuum führt zum (reversiblen) Verlust der end-on N₂-Koordination unter der Bildung von **61c**. **¹H NMR** (500.13 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.75–7.74 (m, 8H, *o*-CH-[BArF₂₄]⁻), 7.59–7.57 (m, 4H, *p*-CH-[BArF₂₄]⁻), 7.20–7.19 (m, 2H, CH_{*m*-Benzo}), 7.03–7.01 (m, 2H, CH_{*o*-Benzo}), 6.41 (AMXX^c, ⁴J_{PH} = 28.6 Hz, 2H, CH), 6.06 (d, ²J_{PH} = 244.6 Hz, 1H, CH-Pt), 2.90 (ABMXX^c, ²J_{HH} = 14.8 Hz, ³J_{PH} = 61.2 Hz, *N* = |²J_{PH} + ⁴J_{PH}| = 7.2 Hz, 2H, CHHP), 2.59 (ABMXX^c, ²J_{HH} = 14.7 Hz, 2H, CHHP), 1.49 ([A₉X]₂, *N* = |³J_{PH} + ⁵J_{PH}| = 14.3 Hz, 18H, C(CH₃)₃), 1.44 ([A₉X]₂, *N* = |³J_{PH} + ⁵J_{PH}| = 14.3 Hz, 18H, C(CH₃)₃). **¹³C{¹H} NMR** (125.76 MHz, CD₂Cl₂): δ = 162.2 (q, ¹J_{CB} = 49.9 Hz, *i*-C-[BArF₂₄]⁻), 142.2–141.9 (m, C), 135.4–135.1 (m, *o*-CH-[BArF₂₄]⁻), 134.5 (s, C_{Benzo}), 132.3 (s, CH_{*o*-Benzo}), 129.3 (qq, ²J_{FC} = 31.6 Hz, ³J_{CB} = 2.8 Hz, *m*-C-[BArF₂₄]⁻), 129.0 (AXX^c, *N* = |³J_{PC} + ⁴J_{PC}| = 16.0 Hz, CH), 129.0 (s, CH_{*m*-Benzo}), 125.1 (q, ¹J_{FC} = 272.0 Hz, *m*-CF₃-[BArF₂₄]⁻), 117.9 (sept, ³J_{FC} = 4.0 Hz, *p*-CH-[BArF₂₄]⁻), 40.5–40.2 (m, CH-Pt), 39.1 (AXX^r, *N* = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 19.6 Hz, C(CH₃)₃), 36.8 (AXX^r, *N* = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 19.4 Hz, C(CH₃)₃), 34.8 (AMXX^r, ²J_{PC} = 54.8 Hz, *N* = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 27.2 Hz, CH₂P), 30.6–30.4 (m, C(CH₃)₃), 29.7–29.5 (m, C(CH₃)₃). **¹⁵N{¹H} NMR** (376.48 MHz, CD₂Cl₂, –80 °C): δ = 334.5 (br. s, Pt-N-N), 267.4 (br. s, Pt-N-N). **¹⁹F{¹H} NMR** (376.48 MHz CD₂Cl₂): δ = –62.8 (s, [BArF₂₄]⁻). **³¹P{¹H}** (202.46 MHz, CD₂Cl₂): δ = 68.0 (d, ¹J_{PtP} = 3177 Hz). **¹⁹⁵Pt{¹H} NMR** (107.51 MHz, CD₂Cl₂, –80 °C): δ = –4034.4 (t, ¹J_{PtP} = 3160.3 Hz). Notiz: Eine ¹⁹⁵Pt-¹⁵N-Kopplung im ¹⁹⁵Pt{¹H} NMR-Spektrum kann aufgrund der erhöhten Linienbreite (w_{h1/2} > 500 Hz) der ¹⁹⁵Pt-Resonanz nicht beobachtet werden (generell: ¹J_{PtN} = ca. 114 Hz).

5.6.6 [BCHT-P^tBu₂-M][BArF₂₄] (**61a–c**)

61a (M = Ni): Eine Mischung aus BCHT-P^tBu₂-NiBr **56a** (25.0 mg, 42.0 μmol) und [Na][BArF₂₄] (37.0 mg, 42.0 μmol) wird in *o*-Difluorbenzol (1 mL) gelöst. Die rot-braune Reaktionsmischung wird für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert und das Lösemittel am Vakuum entfernt. Das Produkt **61a** wird als rot-brauner Feststoff (57.0 mg, 41.0 μmol, 99 %) erhalten. **EA** für **61a**: C₆₁H₅₉BF₂₄NiP₂ ber. C 53.11, H 4.31; exp. C 52.85, H 4.49. **¹H NMR** (300.13 MHz, C₆D₆ + B^F): δ = 8.25–8.15 (m, 8H, *o*-CH-[BArF₂₄]⁻), 7.57–7.50 (m, 4H, *p*-CH-[BArF₂₄]⁻), 7.14–7.10 (m, 2H, CH_{*m*-Benzo}), 7.10–7.07 (m, 2H, CH_{*o*-Benzo}), 6.11–6.03 (m, 2H, CH), 4.27–4.20 (m, 1H, CH-Ni), 2.20 (ABXX^c, ²J_{HH} = 14.9 Hz, *N* = |²J_{PH} + ⁴J_{PH}| = 8.8 Hz, 2H, CHHP), 2.08 (ABXX^c, ²J_{HH} = 14.9 Hz, *N* = |²J_{PH} + ⁴J_{PH}| = 7.8 Hz, 2H, CHHP), 1.32 ([A₉X]₂, *N* = |³J_{PH} + ⁵J_{PH}| = 13.1 Hz, 18H, C(CH₃)₃), 1.25 ([A₉X]₂, *N* = |³J_{PH} + ⁵J_{PH}| = 13.1 Hz, C(CH₃)₃). **¹³C{¹H} NMR** (75.47 MHz, C₆D₆ + B^F): δ = 162.9 (q, ¹J_{CB} = 50.1 Hz, *i*-C-[BArF₂₄]⁻), 146.6–146.3 (m, C), 136.0 (s, C_{Benzo}), 135.6–135.3

(m, *o*-CH-[BArF₂₄]⁻), 131.9 (s, CH_{*o*}-Benzo), 130.0 (qq, ²J_{FC} = 31.6 Hz, ³J_{CB} = 2.7 Hz, *m*-C-[BArF₂₄]⁻), 129.2–129.0 (m, CH), 128.6 (s, CH_{*m*}-Benzo), 125.2 (q, ¹J_{FC} = 272.3 Hz, *m*-CF₃-[BArF₂₄]⁻), 118.0–117.8 (m, *p*-CH-[BArF₂₄]⁻), 36.9 (AXX', $N = |^1J_{PC} + ^3J_{PC}| = 10.2$ Hz, C(CH₃)₃), 36.0–35.9 (m, CH-Ni), 34.9 (AXX', $N = |^1J_{PC} + ^3J_{PC}| = 11.0$ Hz, C(CH₃)₃), 33.3 (AXX', $N = |^1J_{PC} + ^3J_{PC}| = 20.3$ Hz, CH₂P), 29.7 (AXX', $N = |^2J_{PC} + ^4J_{PC}| = 2.8$ Hz, C(CH₃)₃), 29.0 (AXX', $N = |^2J_{PC} + ^4J_{PC}| = 4.3$ Hz, C(CH₃)₃). ¹⁹F{¹H} NMR (282.40 MHz, C₆D₆ + B^F): δ = -62.8 (s, [BArF₂₄]⁻), -139.4 (s, C₆H₄F₂). ³¹P{¹H} NMR (121.50 MHz, C₆D₆ + B^F): δ = 68.7 (br. s).

61b (M = Pd): Eine Mischung aus BCHT-P'Bu₂-PdCl **56b** (50.0 mg, 83.0 μmol) und [Na][BArF₂₄] (73.9 mg, 83.0 μmol) wird in *o*-Difluorbenzol (1.5 mL) gelöst. Die Reaktionsmischung färbt sich schlagartig rot-lila und wird für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung mit Hilfe eines ⁱPrOH:Trockeneis-Bades eingefroren und *n*-Pentan (3 mL) zugegeben. Das Produkt kristallisiert über 2 d bei Raumtemperatur. Der Überstand wird abdekantiert und der kristalline Rückstand wird am Vakuum getrocknet. Das Produkt **61b** wird als dunkelroter Feststoff (85.0 mg, 60.0 μmol, 72 %) erhalten. EA für **61b**: C₆₁H₅₉BF₂₄P₂Pd ber. C 51.33, H 4.17; exp. C 51.00, H 3.88. ¹H NMR (400.11 MHz, C₆D₆ + B^F): δ = 8.20–8.17 (m, 8H, *o*-CH-[BArF₂₄]⁻), 7.55–7.53 (m, 4H, *p*-CH-[BArF₂₄]⁻), 7.06–7.03 (m, 2H, CH_{*m*}-Benzo), 6.91–6.89 (m, 2H, CH_{*o*}-Benzo), 6.53–6.52 (m, 2H, CH-Pd), 6.44 (AXX', $N = |^4J_{PH} + ^5J_{PH}| = 7.4$ Hz, 2H, CH), 2.45–2.33 (m, 4H, CH₂P), 1.19 ([A₉X]₂, $N = |^3J_{PH} + ^5J_{PH}| = 14.2$ Hz, 18H, C(CH₃)₃), 1.17 ([A₉X]₂, $N = |^3J_{PH} + ^5J_{PH}| = 14.2$ Hz, C(CH₃)₃). ¹³C{¹H} NMR (75.47 MHz, C₆D₆ + B^F): δ = 162.9 (q, ¹J_{CB} = 49.8 Hz, *i*-C-[BArF₂₄]⁻), 144.0–143.9 (m, C), 135.5–135.3 (m, *o*-CH-[BArF₂₄]⁻), 135.4 (s, C_{Benzo}), 134.2 (AXX', $N = |^3J_{PC} + ^4J_{PC}| = 18.2$ Hz, CH), 132.9 (s, CH_{*o*}-Benzo), 129.4 (qq, ²J_{FC} = 31.7 Hz, ³J_{CB} = 2.8 Hz, *m*-C-[BArF₂₄]⁻), 129.9 (s, CH_{*m*}-Benzo), 125.2 (q, ¹J_{FC} = 272.3 Hz, *m*-CF₃-[BArF₂₄]⁻), 118.1–117.8 (m, *p*-CH-[BArF₂₄]⁻), 65.2 (t, ²J_{PC} = 6.6 Hz, CH-Pd), 37.8 (AXX', $N = |^1J_{PC} + ^3J_{PC}| = 10.0$ Hz, C(CH₃)₃), 35.7 (AXX', $N = |^1J_{PC} + ^3J_{PC}| = 9.8$ Hz, C(CH₃)₃), 33.2 (AXX', $N = |^1J_{PC} + ^3J_{PC}| = 17.6$ Hz, CH₂P), 29.4 (AXX', $N = |^2J_{PC} + ^4J_{PC}| = 6.6$ Hz, C(CH₃)₃), 28.8 (AXX', $N = |^2J_{PC} + ^4J_{PC}| = 6.1$ Hz, C(CH₃)₃). ¹⁹F{¹H} NMR (376.48 MHz, C₆D₆ + B^F): δ = -62.9 (s, [BArF₂₄]⁻), -139.4 (s, C₆H₄F₂). ³¹P{¹H} NMR (161.97 MHz, C₆D₆ + B^F): δ = 82.0 (s).

61c (M = Pt): Eine Mischung aus BCHT-P'Bu₂-PtCl **56c** (50.0 mg, 72.0 μmol) und [Na][BArF₂₄] (64.2 mg, 72.0 μmol) wird in *o*-Difluorbenzol (1 mL) gelöst. Die Reaktionsmischung färbt sich schlagartig orange-rot und wird für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert und das Lösemittel am Vakuum entfernt. Das Produkt **61c** wird als orange-roter Feststoff (105 mg, 69.0 μmol, 96 %) erhalten. EA für **61c**: C₆₁H₅₉BF₂₄P₂Pt ber. C 48.33, H 3.92; exp. C 48.15, H 3.82. ¹H NMR (300.13 MHz, C₆D₆ + B^F): δ = 8.23–8.19 (m, 8H, *o*-CH-[BArF₂₄]⁻), 7.56–7.53 (m, 4H, *p*-CH-[BArF₂₄]⁻), 6.96–6.93 (m, 2H, CH_{*m*}-Benzo), 6.83–6.80 (m, 2H, CH_{*o*}-Benzo), 6.15 (AMXX', ⁴J_{PH} = 30.7 Hz, 2H, CH), 5.91–5.09 (m, ²J_{PH} = 224.5 Hz, 1H, CH-Pt), 2.48 (ABMXX', ²J_{HH} = 14.8 Hz, ³J_{PH} = 58.5 Hz, $N = |^2J_{PH} + ^4J_{PH}| = 7.4$ Hz, 2H, CHHP), 2.21 (ABMXX', ²J_{HH} = 14.8 Hz,

$^3J_{\text{PH}} < 29.9$ Hz, 2H, *CHHP*), 1.26 ([A₉X]₂, $N = |^3J_{\text{PH}} + ^5J_{\text{PH}}| = 14.1$ Hz, 18H, C(CH₃)₃), 1.19 ([A₉X]₂, $N = |^3J_{\text{PH}} + ^5J_{\text{PH}}| = 14.1$ Hz, 18H, C(CH₃)₃). **¹³C{¹H} NMR** (100.61 MHz, C₆D₆ + B^F): $\delta = 162.8$ (q, $^1J_{\text{CB}} = 49.8$ Hz, *i*-C-[BArF₂₄]⁻), 144.1 (AMXX', $^2J_{\text{PC}} = 28.4$ Hz, $N = |^2J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 4.9$ Hz, C), 135.6–135.3 (m, *o*-CH-[BArF₂₄]⁻), 135.2 (s, C_{Benzo}), 132.0 (s, CH_{*o*-Benzo}), 130.0 (qq, $^2J_{\text{FC}} = 31.5$ Hz, $^3J_{\text{CB}} = 2.8$ Hz, *m*-C-[BArF₂₄]⁻), 128.6 (s, CH_{*m*-Benzo}), 127.9–127.8 (m, CH), 125.2 (q, $^1J_{\text{FC}} = 272.3$ Hz, *m*-CF₃-[BArF₂₄]⁻), 118.1–117.8 (m, *p*-CH-[BArF₂₄]⁻), 38.5 (AXX', $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 18.8$ Hz, C(CH₃)₃), 37.5–37.3 (m, CH-Pt), 35.7 (AXX', $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 20.5$ Hz, C(CH₃)₃), 35.0 (AXX', $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 25.0$ Hz, CH₂P), 29.6 (AXX', $N = |^2J_{\text{PC}} + ^4J_{\text{PC}}| = 4.9$ Hz, C(CH₃)₃), 28.8 (AXX', $N = |^2J_{\text{PC}} + ^4J_{\text{PC}}| = 5.1$ Hz, C(CH₃)₃). **¹⁹F{¹H} NMR** (376.48 MHz, C₆D₆ + B^F): $\delta = -62.9$ (s, [BArF₂₄]⁻), -139.4 (s, C₆H₄F₂). **³¹P{¹H} NMR** (121.50 MHz, C₆D₆ + B^F): $\delta = 63.8$ (br. d, $^1J_{\text{PtP}} = 3164$ Hz). Notiz: Das ¹⁹⁵Pt{¹H} NMR-Signal konnte trotz Tieftemperatur bis -35 °C (Tol-d₈ + B^F) zwischen -3000 und -6000 ppm nicht detektiert werden.

5.6.7 [BCHT-P'Bu₂-MH₂][BArF₂₄] (62a–c)

62a (M = Ni): Eine Mischung aus BCHT-P'Bu₂-NiBr **56a** (25.0 mg, 42.0 μmol) und [Na][BArF₂₄] (37.8 mg, 42.0 μmol) wird in *o*-Difluorobenzol (0.3 mL) und Toluol-d₈ (0.2 mL) gelöst. Die rot-braune Reaktionsmischung wird nach 1 h bei Raumtemperatur in ein J. Young NMR-Rohr überführt und durch drei Freeze-Pump-Thaw-Zyklen entgast. Daraufhin wird mit Wasserstoff (1 bar) begast und mehrmals geschüttelt. Das Produkt **62a** kann *in situ* NMR-spektroskopisch unter einer persistenten Wasserstoffatmosphäre in quantitativer Ausbeute (58.0 mg, 42.0 μmol) beobachtet werden. Entfernen des Lösemittels am Vakuum führt zum (reversiblen) Verlust der η²-H₂-Koordination unter der Bildung von **61a**. **¹H NMR** (500.13 MHz, Tol-d₈ + B^F): $\delta = 8.27$ –8.07 (m, 8H, *o*-CH-[BArF₂₄]⁻), 7.62–7.46 (m, 4H, *p*-CH-[BArF₂₄]⁻), 6.97–6.92 (m, 2H, CH_{*m*-Benzo}), 6.76–6.70 (m, 2H, CH_{*o*-Benzo}), 6.22–6.08 (m, 2H, CH), 4.63–4.43 (m, 1H, CH-Ni), 2.26 (ABXX', $^2J_{\text{HH}} = 14.4$ Hz, $N = |^2J_{\text{PH}} + ^4J_{\text{PH}}| = 8.2$ Hz, 2H, *CHHP*), 2.16 (ABXX', $^2J_{\text{HH}} = 14.6$ Hz, 2H, *CHHP*), 1.18 ([A₉X]₂, $N = |^3J_{\text{PH}} + ^5J_{\text{PH}}| = 13.5$ Hz, 18H, C(CH₃)₃), 1.10 ([A₉X]₂, $N = |^3J_{\text{PH}} + ^5J_{\text{PH}}| = 13.5$ Hz, 18H, C(CH₃)₃), -2.69 (br. s, 2H, NiH₂). **¹³C{¹H} NMR** (125.76 MHz, Tol-d₈ + B^F): $\delta = 163.1$ (q, AX, $^1J_{\text{CB}} = 49.8$ Hz, *i*-C-[BArF₂₄]⁻), 146.2 (s, C), 136.0 (s, C_{Benzo}), 135.7 (m, *o*-CH-[BArF₂₄]⁻), 132.6 (s, CH_{*o*-Benzo}), 131.0 (AXX', $N = |^3J_{\text{PC}} + ^4J_{\text{PC}}| = 16.2$ Hz, CH), 130.3 (qq, $^2J_{\text{FC}} = 31.3$ Hz, $^3J_{\text{CB}} = 2.5$ Hz, *m*-C-[BArF₂₄]⁻), 129.4 (s, CH_{*m*-Benzo}), 125.5 (q, $^1J_{\text{FC}} = 272.3$ Hz, *m*-CF₃-[BArF₂₄]⁻), 118.4–118.1 (m, *p*-CH-[BArF₂₄]⁻), 47.7–47.0 (m, CH-Ni), 37.4 (AXX', $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 13.4$ Hz, C(CH₃)₃), 35.3 (AXX', $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 14.6$ Hz, C(CH₃)₃), 33.3 (AXX', $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 20.0$ Hz, CH₂P), 29.9–29.8 (m, C(CH₃)₃), 29.1–29.0 (m, C(CH₃)₃). **¹⁹F{¹H} NMR** (376.48 MHz, Tol-d₈ + B^F): $\delta = -67.8$ (s, [BArF₂₄]⁻), -144.3 (s, C₆H₄F₂). **³¹P{¹H} NMR** (202.46 MHz, Tol-d₈ + B^F): $\delta = 86.0$ (br. s).

62b (M = Pd): Eine Mischung aus BCHT-P'Bu₂-PdCl **56b** (50.0 mg, 83.0 μmol) und [Na][BArF₂₄] (75.2 mg, 83.0 μmol) wird in *o*-Difluorbenzol (0.3 mL) und Toluol-d₈ (0.2 mL) gelöst. Die lila Reaktionsmischung wird nach 1 h bei Raumtemperatur in ein für erhöhten Druck geeignetes NMR-Rohr überführt und durch drei Freeze-Pump-Thaw-Zyklen entgast. Daraufhin wird mit Wasserstoff (4 bar) begast und mehrmals geschüttelt. Das Produkt **62b** kann *in situ* NMR-spektroskopisch unter einer persistenten Wasserstoffatmosphäre in quantitativer Ausbeute (119 mg, 83.0 μmol) beobachtet werden. Entfernen des Lösemittels am Vakuum führt zum (reversiblen) Verlust der η²-H₂-Koordination unter der Bildung von **61b**. **¹H NMR** (500.13 MHz, Tol-d₈ + B^F): δ = 8.20–8.17 (m, 8H, *o*-CH-[BArF₂₄]⁻), 7.56–7.54 (m, 4H, *p*-CH-[BArF₂₄]⁻), 6.98–6.96 (m, 2H, CH_{*m*-Benzo}), 6.83–6.81 (m, 2H, CH_{*o*-Benzo}), 6.19–6.15 (m, 2H, CH), 5.89–5.85 (m, 1H, CH-Pd), 2.93 (br. s, 2H, PdH₂), 2.28 (ABXX', ²J_{HH} = 14.6 Hz, N = |²J_{PH} + ⁴J_{PH}| = 8.2 Hz, 2H, CHHP), 2.20 (ABXX', ²J_{HH} = 14.6 Hz, N = |²J_{PH} + ⁴J_{PH}| = 9.3 Hz, 2H, CHHP), 1.11 ([A₉X]₂, N = |³J_{PH} + ⁵J_{PH}| = 14.2 Hz, 18H, C(CH₃)₃), 1.08 ([A₉X]₂, N = |³J_{PH} + ⁵J_{PH}| = 14.0 Hz, 18H, C(CH₃)₃). **¹³C{¹H} NMR** (125.76 MHz, Tol-d₈ + B^F): δ = 163.1 (q, ¹J_{CB} = 49.8 Hz, *i*-C-[BArF₂₄]⁻), 144.2 (s, C), 138.0 (s, C_{Benzo}), 135.7 (s, *o*-CH-[BArF₂₄]⁻), 133.8 (AXX', N = |³J_{PC} + ⁴J_{PC}| = 17.8 Hz, CH), 133.0 (s, CH_{*o*-Benzo}), 130.3 (qq, ²J_{FC} = 31.2 Hz, ³J_{CB} = 2.8 Hz, *m*-C-[BArF₂₄]⁻), 130.0 (s, CH_{*m*-Benzo}), 125.5 (q, ¹J_{FC} = 272.4 Hz, *m*-CF₃-[BArF₂₄]⁻), 118.3–118.1 (m, *p*-CH-[BArF₂₄]⁻), 64.7–64.3 (m, CH-Pd), 37.9 (AXX', N = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 10.1 Hz, C(CH₃)₃), 36.0 (AXX', N = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 9.2 Hz, C(CH₃)₃), 33.5 (AXX', N = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 17.4 Hz, CH₂P), 29.7 (AXX', N = |²J_{PC} + ⁴J_{PC}| = 4.6 Hz, C(CH₃)₃), 29.1 (AXX', N = |²J_{PC} + ⁴J_{PC}| = 4.8 Hz, C(CH₃)₃). **¹⁹F{¹H} NMR** (376.48 MHz, Tol-d₈ + B^F): δ = -67.8 (s, [BArF₂₄]⁻), -144.3 (s, C₆H₄F₂). **³¹P{¹H} NMR** (161.97 MHz, Tol-d₈ + B^F): δ = 80.0 (br. s). Notiz: Komplex **62b** wird bereits bei einem Wasserstoffdruck von 1 bar gebildet, jedoch wird hierbei die Resonanz für die η²-H₂-Koordination im ¹H NMR-Spektrum von anderen Signalen überlagert.

62c (M = Pt): Eine Mischung aus BCHT-P'Bu₂-PtCl **56c** (25.0 mg, 36.0 μmol) und [Na][BArF₂₄] (32.8 mg, 36.0 μmol) wird in CD₂Cl₂ (0.5 mL) gelöst. Die rote Reaktionsmischung wird in ein J. Young NMR-Rohr überführt. Nach 6 h bei Raumtemperatur wird die Lösung durch drei Freeze-Pump-Thaw-Zyklen entgast und anschließend mit Wasserstoff (1 bar) begast. Das Produkt **62c** kann *in situ* NMR-spektroskopisch unter einer persistenten Wasserstoffatmosphäre in quantitativer Ausbeute (54.7 mg, 36.0 μmol) beobachtet werden. Entfernen des Lösemittels am Vakuum führt zum (reversiblen) Verlust der η²-H₂-Koordination unter der Bildung von **61c**. **¹H NMR** (400.11 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.76–7.72 (m, 8H, *o*-CH-[BArF₂₄]⁻), 7.59–7.56 (m, 4H, *p*-CH-[BArF₂₄]⁻), 7.11–7.09 (m, 2H, CH_{*m*-Benzo}), 6.93–6.91 (m, 2H, CH_{*o*-Benzo}), 6.13 (AMXX', ⁴J_{PH} = 22.2 Hz, 2H, CH), 5.12 (d, ²J_{PH} = 215.6 Hz, 1H, CH-Pt), 3.04 (ABMXX', ²J_{HH} = 14.9 Hz, ³J_{PH} = 55.3 Hz, N = |²J_{PH} + ⁴J_{PH}| = 7.2 Hz, 2H, CHHP), 2.65 (ABMXX', ²J_{HH} = 14.5 Hz, 2H, CHHP), 1.40 ([A₉X]₂, N = |³J_{PH} + ⁵J_{PH}| = 15.0 Hz, 18H, C(CH₃)₃), 1.34 ([A₉X]₂, N = |³J_{PH} + ⁵J_{PH}| = 14.9 Hz, 18H, C(CH₃)₃), -0.27 (br. s, 2H, PtH₂). **¹H NMR** (500.13 MHz, CD₂Cl₂, -35 °C): δ = -0.77 (d, ¹J_{PH} = 299.4 Hz, PtH₂). **¹³C{¹H} NMR** (100.61 MHz, CD₂Cl₂):

$\delta = 162.2$ (q, $^1J_{\text{CB}} = 50.0$ Hz, *i*-C-[BArF₂₄]⁻), 142.5–142.1 (m, C), 135.3 (m, *o*-CH-[BArF₂₄]⁻), 134.2 (s, C_{Benzo}), 132.2 (s, CH_{*o*-Benzo}), 129.5 (AXX', $N = |^3J_{\text{PC}} + ^4J_{\text{PC}}| = 16.0$ Hz, CH), 129.3 (qq, $^2J_{\text{FC}} = 32.0$ Hz, $^3J_{\text{CB}} = 2.7$ Hz, *m*-C-[BArF₂₄]⁻), 128.8 (s, CH_{*m*-Benzo}), 125.1 (q, $^1J_{\text{FC}} = 275.7$ Hz, *m*-CF₃-[BArF₂₄]⁻), 117.9 (sept, $^3J_{\text{FC}} = 4.0$ Hz, *p*-CH-[BArF₂₄]⁻), 54.1–53.9 (m, CH-Pt), 38.1 (AXX', $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 20.3$ Hz, C(CH₃)₃), 36.0 (AXX', $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 22.1$ Hz, C(CH₃)₃), 34.9 (AMXX', $^2J_{\text{PC}} = 49.5$ Hz, $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 26.2$ Hz, CH₂P), 30.3–30.1 (m, C(CH₃)₃), 29.4–29.2 (m, C(CH₃)₃). **¹⁹F{¹H} NMR** (376.48 MHz CD₂Cl₂): $\delta = -62.8$ (s, [BArF₂₄]⁻). **³¹P{¹H} NMR** (121.50 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 79.2$ (d, $^1J_{\text{PtP}} = 2754.5$ Hz). **¹⁹⁵Pt{¹H} NMR** (107.51 MHz, CD₂Cl₂, -35 °C): $\delta = -5062.4$ (t, $^1J_{\text{PtP}} = 2709.6$ Hz).

5.6.8 [BCHT-P'Bu₂-MCO][BArF₂₄] (63a–c)

63a (M = Ni): Zu einer Mischung aus BCHT-P'Bu₂-NiBr **56a** (20.0 mg, 33.0 μmol) und [Na][BArF₂₄] (30.2 mg, 33.0 μmol) wird *o*-Difluorbenzol (0.3 mL) und C₆D₆ (0.2 mL) gegeben. Die rot-braune Reaktionsmischung wird in ein J. Young NMR-Rohr überführt. Nach 1 h bei Raumtemperatur wird durch drei Freeze-Pump-Thaw-Zyklen entgast und anschließend mit Kohlenstoffmonoxid (1 bar) aufgefüllt. Hierbei tritt ein sofortiger Farbumschlag von dunkelrot nach orange ein. Filtrieren und Entfernen des Lösemittels am Vakuum liefert **63a** als orangefarbenen Feststoff (46.5 mg, 33.0 μmol, quant.). **EA** für **63a**: C₆₂H₅₉BF₂₄NiOP₂ ber. C 52.91, H 4.23; exp. C 52.83, H 4.15. **IR** (KBr): $\nu(\text{CO}) = 2052$ cm⁻¹. **¹H NMR** (400.11 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 7.78$ – 7.72 (m, 8H, *o*-CH-[BArF₂₄]⁻), 7.60–7.56 (m, 4H, *p*-CH-[BArF₂₄]⁻), 7.12–7.09 (m, 2H, CH_{*m*-Benzo}), 6.92–6.90 (m, 2H, CH_{*o*-Benzo}), 6.06–6.02 (m, 2H, CH), 4.02–3.99 (m, 1H, CH-Ni), 2.97 (ABXX', $^2J_{\text{HH}} = 14.9$ Hz, $N = |^2J_{\text{PH}} + ^4J_{\text{PH}}| = 10.1$ Hz, 2H, CHHP), 2.63–2.57 (m, 2H, CHHP), 1.47 ([A₉X]₂, $N = |^3J_{\text{PH}} + ^5J_{\text{PH}}| = 14.3$ Hz, 18H, C(CH₃)₃), 1.42 ([A₉X]₂, $N = |^3J_{\text{PH}} + ^5J_{\text{PH}}| = 14.2$ Hz, 18H, C(CH₃)₃). **¹³C{¹H} NMR** (100.61 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 193.0$ (t, $^2J_{\text{PC}} = 23.9$ Hz, CO), 162.2 (q, AX, $^1J_{\text{CB}} = 49.8$ Hz, *i*-C-[BArF₂₄]⁻), 143.6 (s, C), 135.4–135.1 (m, *o*-CH-[BArF₂₄]⁻), 134.6 (s, C_{Benzo}), 132.3 (s, CH_{*o*-Benzo}), 131.5 (AXX', $N = |^3J_{\text{PC}} + ^4J_{\text{PC}}| = 22.8$ Hz, CH), 129.3 (qq, $^2J_{\text{FC}} = 30.9$ Hz, $^3J_{\text{CB}} = 2.6$ Hz, *m*-C-[BArF₂₄]⁻), 129.1 (s, CH_{*m*-Benzo}), 125.0 (q, $^1J_{\text{FC}} = 271.8$ Hz, *m*-CF₃-[BArF₂₄]⁻), 118.1–117.8 (m, *p*-CH-[BArF₂₄]⁻), 71.8 (t, $^2J_{\text{PC}} = 6.4$ Hz, CH-Ni), 39.3 (AXX', $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 13.1$ Hz, C(CH₃)₃), 37.8 (AXX', $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 14.6$ Hz, C(CH₃)₃), 34.8 (AXX', $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 20.4$ Hz, CH₂P), 30.6 (s, C(CH₃)₃), 29.6 (s, C(CH₃)₃). **¹⁹F{¹H} NMR** (376.48 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = -62.8$ (s, [BArF₂₄]⁻). **³¹P{¹H} NMR** (161.97 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 107.0$ (s).

63b (M = Pd): Zu einer Mischung aus BCHT-P'Bu₂-PdCl **56b** (18.6 mg, 31.0 μmol) und [Na][BArF₂₄] (28.0 mg, 31.0 μmol) wird *o*-Difluorbenzol (0.3 mL) und C₆D₆ (0.2 mL) gegeben. Die dunkelrote Reaktionsmischung wird in ein J. Young NMR-Rohr überführt. Nach 10 min bei Raumtemperatur wird durch drei Freeze-Pump-Thaw-Zyklen entgast und anschließend mit Kohlenstoffmonoxid (1 bar) aufgefüllt. Hierbei tritt ein sofortiger Farbumschlag rot-lila nach orange ein. Filtrieren und Entfernen des Lösemittels am Vakuum liefert **63b** als orangefarbenen Feststoff (45.1 mg, 31.0 μmol, quant.). **EA** für **63b**: C₆₂H₅₉BF₂₄OP₂Pd ber. C 51.17, H 4.09; exp. C 51.58, H 4.15. **IR** (KBr): ν(CO) = 2107 cm⁻¹. **¹H NMR** (400.11 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.75–7.73 (m, 8H, *o*-CH-[BArF₂₄]⁻), 7.59–7.56 (m, 4H, *p*-CH-[BArF₂₄]⁻), 7.11–7.09 (m, 2H, CH_{*m*-Benzo}), 6.91–6.88 (m, 2H, CH_{*o*-Benzo}), 5.95 (AXX', *N* = |⁴J_{PH} + ⁵J_{PH}| = 6.7 Hz, 2H, CH), 4.72 (t, ³J_{PH} = 5.3 Hz, 1H, CH-Pd), 2.94 (ABXX', ²J_{HH} = 14.9 Hz, *N* = |²J_{PH} + ⁴J_{PH}| = 9.3 Hz, 2H, CHHP), 2.61–2.54 (m, 2H, CHHP), 1.42 ([A₉X]₂, *N* = |³J_{PH} + ⁵J_{PH}| = 14.7 Hz, 18H, C(CH₃)₃), 1.37 ([A₉X]₂, *N* = |³J_{PH} + ⁵J_{PH}| = 14.6 Hz, 18H, C(CH₃)₃). **¹³C{¹H} NMR** (100.61 MHz, CD₂Cl₂): δ = 184.1 (t, ²J_{PC} = 27.8 Hz, CO), 162.2 (q, AX, ¹J_{CB} = 49.9 Hz, *i*-C-[BArF₂₄]⁻), 143.3 (s, C), 135.4–135.1 (m, *o*-CH-[BArF₂₄]⁻), 134.4 (s, C_{Benzo}), 132.3 (s, CH_{*o*-Benzo}), 131.7 (AXX', *N* = |³J_{PC} + ⁴J_{PC}| = 22.2 Hz, CH), 129.3 (qq, ²J_{FC} = 31.5 Hz, ³J_{CB} = 2.8 Hz, *m*-C-[BArF₂₄]⁻), 129.1 (s, CH_{*m*-Benzo}), 125.1 (q, ¹J_{FC} = 275.1 Hz, *m*-CF₃-[BArF₂₄]⁻), 118.0–117.8 (m, *p*-CH-[BArF₂₄]⁻), 69.1 (t, ²J_{PC} = 9.8 Hz, CH-Pd), 38.8 (AXX', *N* = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 13.5 Hz, C(CH₃)₃), 37.4 (AXX', *N* = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 12.1 Hz, C(CH₃)₃), 34.9 (AXX', *N* = |¹J_{PC} + ³J_{PC}| = 18.7 Hz, CH₂P), 30.5–30.4 (m, C(CH₃)₃), 29.6–29.5 (m, C(CH₃)₃). **¹⁹F{¹H} NMR** (376.48 MHz, CD₂Cl₂): δ = -62.8 (s, [BArF₂₄]⁻). **³¹P{¹H} NMR** (161.97 MHz, CD₂Cl₂): δ = 99.7 (s).

63c (M = Pt): Zu einer Mischung aus BCHT-P'Bu₂-PtCl **56c** (18.8 mg, 27.0 μmol) und [Na][BArF₂₄] (24.6 mg, 27.0 μmol) wird *o*-Difluorbenzol (0.3 mL) und C₆D₆ (0.2 mL) gegeben. Die dunkelorangefarbene Reaktionsmischung wird in ein J. Young NMR-Rohr überführt. Nach 1 h bei Raumtemperatur wird durch drei Freeze-Pump-Thaw-Zyklen entgast und anschließend mit Kohlenstoffmonoxid (1 bar) aufgefüllt. Hierbei tritt ein leichter Farbumschlag orange-rot nach orange ein. Filtrieren und Entfernen des Lösemittels am Vakuum liefert **63c** als orangefarbenen Feststoff (41.7 mg, 27.0 μmol, quant.). **EA** für **63c**: C₆₂H₅₉BF₂₄OP₂Pt ber. C 48.23, H 3.85; exp. C 48.16, H 4.04. **IR** (KBr): ν(CO) = 2076 cm⁻¹. **¹H NMR** (300.13 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.75–7.73 (m, 8H, *o*-CH-[BArF₂₄]⁻), 7.59–7.56 (m, 4H, *p*-CH-[BArF₂₄]⁻), 7.07–7.04 (m, 2H, CH_{*m*-Benzo}), 6.88–6.85 (m, 2H, CH_{*o*-Benzo}), 6.00–5.97 (m, 2H, CH), 4.57–4.02 (m, ²J_{PH} = 156.6 Hz, 1H, CH-Pt), 3.19 (ABMXX', ²J_{HH} = 15.0 Hz, *N* = |²J_{PH} + ⁴J_{PH}| = 7.0 Hz, ³J_{PH} = 49.8 Hz, 2H, CHHP), 2.67–2.56 (m, 2H, CHHP), 1.44 ([A₉X]₂, *N* = |³J_{PH} + ⁵J_{PH}| = 15.3 Hz, 18H, C(CH₃)₃), 1.38 ([A₉X]₂, *N* = |³J_{PH} + ⁵J_{PH}| = 15.2 Hz, 18H, C(CH₃)₃). **¹³C{¹H} NMR** (75.47 MHz, CD₂Cl₂): δ = 179.9 (t, ²J_{PC} = 12.5 Hz, CO), 162.2 (q, AX, ¹J_{CB} = 49.8 Hz, *i*-C-[BArF₂₄]⁻), 142.3 (s, C), 135.4–135.1 (m, *o*-CH-[BArF₂₄]⁻), 134.1 (s, C_{Benzo}), 132.2 (s, CH_{*o*-Benzo}), 129.7 (AXX', *N* = |³J_{PC} + ⁴J_{PC}| = 17.1 Hz, CH), 129.3 (qq, ²J_{FC} = 30.5 Hz, ³J_{CB} = 2.9 Hz, *m*-C-[BArF₂₄]⁻), 128.7 (s, CH_{*m*-Benzo}), 125.0 (q, ¹J_{FC} = 272.4 Hz, *m*-CF₃-[BArF₂₄]⁻),

117.9 (sept, $^4J_{\text{FC}} = 3.8$ Hz, *p*-CH-[BArF₂₄]⁻), 60.4 (d, $^1J_{\text{PtC}} = 484.3$ Hz, CH-Pt), 39.3 (AXX', $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 19.8$ Hz, C(CH₃)₃), 37.3 (AXX', $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 21.6$ Hz, C(CH₃)₃), 35.8 (AMXX', $^2J_{\text{PtC}} = 34.9$ Hz, $N = |^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 26.7$ Hz, CH₂P), 30.2 (d, $^3J_{\text{PtC}} = 11.3$ Hz, C(CH₃)₃), 29.4 (d, $^3J_{\text{PtC}} = 13.6$ Hz, C(CH₃)₃). **¹⁹F{¹H} NMR** (282.4 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = -62.8$ (s, [BArF₂₄]⁻). **³¹P{¹H} NMR** (121.50 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 81.6$ (d, $^1J_{\text{PtP}} = 2538.4$ Hz). **¹⁹⁵Pt{¹H} NMR** (64.52 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = -4629.4$ (t, $^1J_{\text{PtP}} = 2540.3$ Hz).

5.6.9 asym. [BCHT-P'Bu₂-MH][BArF₂₄] (65a–c)

65a (M = Ni): Methode A: Zu einer Mischung aus BCHT-P'Bu₂-NiBr **2a** (20.0 mg, 33.0 μmol) und [Na][BArF₂₄] (30.2 mg, 33.0 μmol) wird *o*-Difluorbenzol (0.3 mL) und C₆D₆ (0.2 mL) gegeben. Die rot-braune Reaktionsmischung wird in ein J. Young NMR-Rohr überführt. Nach 1 h bei Raumtemperatur wird Et₃N (0.47 μL , 3.00 μmol) zugegeben und die Reaktionsmischung wird durch drei Freeze-Pump-Thaw-Zyklen entgast. Anschließend wird das NMR-Rohr mit Wasserstoff (1 bar) gefüllt. Die Reaktionslösung färbt sich innerhalb von 30 min bei Raumtemperatur orange. Filtrieren und Entfernen des Lösemittels am Vakuum liefert das Produkt **65a** als blassorangefarbener Feststoff (45.6 mg, 33.0 μmol , quant.). **Methode B:** Zu einer Lösung von BCHT-P'Bu₂-NiH **57a** (8.00 mg, 15.0 μmol) in *o*-Difluorbenzol (0.3 mL) und C₆D₆ (0.2 mL) wird [H(Et₂O)₂][BArF₂₄] (15.6 mg, 15.0 μmol) zugegeben. Das Produkt **65a** kann NMR-spektroskopisch nach 15 min bei Raumtemperatur in quantitativer Ausbeute (20.7 mg, 15.0 μmol) beobachtet werden. **Methode C:** Zu einer Mischung aus BCHT-P'Bu₂-NiBr **56a** (25.0 mg, 42.0 μmol) und [Na][BArF₂₄] (37.8 mg, 42.0 μmol) wird *o*-Difluorbenzol (2 mL) zugegeben. Die rot-braune Reaktionsmischung wird für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wird Dimethylaminboran (2.46 mg, 42.0 μmol) zugegeben, wobei das Addukt **64a** temporär NMR-spektroskopisch in quantitativer Ausbeute beobachtet kann. Die Reaktionsmischung wird für weitere 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die orangefarbene Suspension wird filtriert und das Lösemittel wird am Vakuum entfernt. Das Produkt **65a** wird als blassorangefarbener Feststoff (50 mg, 36.0 μmol , 86 %) erhalten. **EA** für **65a**: C₆₁H₆₁BF₂₄NiP₂ ber. C 53.03, H 4.45; exp. C 53.31, H 4.18. **IR** (KBr): $\nu(\text{Ni-H}) = 1913$ cm⁻¹. **¹H NMR** (300.13 MHz, C₆D₆ + B^F): $\delta = 8.23$ – 8.19 (m, 8H, *o*-CH-[BArF₂₄]⁻), 7.56–7.54 (m, 4H, *p*-CH-[BArF₂₄]⁻), 7.23–7.19 (m, 2H, CH_{*o,m*}-Benzo), 7.05–7.01 (m, 2H, CH_{*o,m*}-Benzo), 6.67 (überlagert von B^F, 1H, CH), 5.70–5.66 (m, 1H, CH-Ni), 3.23 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 13.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.41$ Hz, 1H, CH_{*e*}H), 3.14 (ddd, $^2J_{\text{PH}} = 16.2$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 10.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz, 1H, CH_{*e*}HP), 3.19–3.09 (m, $^2J_{\text{PH}} = 15.6$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 9.4$ Hz, 1H, CH_{*e*}HP), 2.84–2.78 (m, 1H, CHH_{*a*}P), 2.80–2.74 (m, 1H, CHH_{*a*}), 2.75–2.69 (m, 1H, CHH_{*a*}P), 1.25 (d, $^3J_{\text{PH}} = 15.9$ Hz, 9H, C(CH₃)₃), 1.10 (d, $^3J_{\text{PH}} = 14.7$ Hz, 9H, C(CH₃)₃), 1.00–0.96 (m, 18H, C(CH₃)₃), -18.36 (dd, $^2J_{\text{PH}} = 62.1$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 43.2$ Hz, 1H, NiH). **¹³C{¹H} NMR** (75.47 MHz, C₆D₆ + B^F): $\delta = 162.9$ (q, AX, $^1J_{\text{CB}} = 49.8$ Hz, *i*-C-[BArF₂₄]⁻), 137.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4.7$ Hz, C), 135.6 (s, C_{Benzo}), 135.6–135.3 (m, *o*-CH-[BArF₂₄]⁻), 133.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 2.9$ Hz, C), 131.1 (s, C_{Benzo}), 131.1–130.9 (m, CH), 130.0 (qq, $^2J_{\text{FC}} = 33.0$ Hz, $^3J_{\text{CB}} = 2.8$ Hz,

m-C-[BArF₂₄]⁻, 129.6 (s, CH_{*o,m*}-Benzo), 128.5 (s, CH_{*o,m*}-Benzo), 128.4 (s, CH_{*o,m*}-Benzo), 128.0 (s, CH_{*o,m*}-Benzo), 125.2 (q, ¹J_{FC} = 271.9 Hz, *m*-CF₃-[BArF₂₄]⁻), 118.1–117.9 (m, *p*-CH-[BArF₂₄]⁻), 103.8 (dd, ³J_{PC} = 6.4 Hz, ³J_{PC} = 4.9 Hz, CH-Ni), 44.3 (d, ³J_{PC} = 2.9 Hz, CH₂), 36.5 (dd, ¹J_{PC} = 18.6 Hz, ³J_{PC} = 3.9 Hz, CH₂P), 35.8 (d, ¹J_{PC} = 14.9 Hz, C(CH₃)₃), 33.9 (d, ¹J_{PC} = 20.8 Hz, C(CH₃)₃), 33.4 (d, ¹J_{PC} = 15.2 Hz, C(CH₃)₃), 33.3 (d, ¹J_{PC} = 14.9 Hz, C(CH₃)₃), 29.2 (d, ²J_{PC} = 3.7 Hz, C(CH₃)₃), 28.5 (d, ²J_{PC} = 5.7 Hz, C(CH₃)₃), 28.4–28.3 (m, CH₂P), 28.2 (d, ²J_{PC} = 3.7 Hz, C(CH₃)₃), 27.8 (d, ²J_{PC} = 4.4 Hz, C(CH₃)₃). ¹⁹F{¹H} NMR (376.48 MHz, C₆D₆ + B^F): δ = -62.8 (s, [BArF₂₄]⁻), -139.3 (s, C₆H₄F₂). ³¹P{¹H} NMR (121.50 MHz, C₆D₆ + B^F): δ = 70.0 (dd, ²J_{PP} = 174.5 Hz, ²J_{PH} = 19.0 Hz), -15.8 (dd, ²J_{PP} = 174.5 Hz, ²J_{PH} = 12.6 Hz).

65b (M = Pd): **Methode A:** Zu einer Mischung von BCHT-P^tBu₂-PdCl **56b** (10.0 mg, 17.0 μmol) und [Na][BArF₂₄] (15.0 mg, 17.0 μmol) wird *o*-Difluorbenzol (0.3 mL) und C₆D₆ (0.2 mL) zugegeben. Die rot-lila Reaktionsmischung wird in ein J. Young NMR-Rohr überführt. Nach 1 h bei Raumtemperatur wird Et₃N (0.23 μL, 2.00 μmol) zugegeben und die Reaktionsmischung färbt sich gelb. Anschließend wird die Reaktionslösung durch drei Freeze-Pump-Thaw-Zyklen entgast und mit Wasserstoff (1 bar) begast. Das Produkt **65b** kann nach 5 min bei Raumtemperatur beobachtet werden. Da unter einer persistenten Wasserstoffatmosphäre eine weiterführende Reaktion stattfindet, wird daraufhin die Reaktionsmischung filtriert. Anschließend wird das Lösemittel am Vakuum entfernt und **65b** als orangefarbener Feststoff (20.0 mg, 14.0 μmol, 84 %) erhalten. **Methode B:** Zu einer Lösung von BCHT-P^tBu₂-PdH **57b** (11.3 mg, 20.0 μmol) in *o*-Difluorbenzol (0.3 mL) und C₆D₆ (0.2 mL) wird [H(Et₂O)₂][BArF₂₄] (27.7 mg, 20.0 μmol) zugegeben. Das Produkt **65b** kann NMR-spektroskopisch nach 5 min bei Raumtemperatur nur in Spuren neben dem primären η²-H₂-Komplex **62b** beobachtet werden. ¹H NMR (400.11 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.76–7.71 (m, 8H, *o*-CH-[BArF₂₄]⁻), 7.59–7.55 (m, 4H, *p*-CH-[BArF₂₄]⁻), 7.41–7.38 (m, 1H, CH_{*o,m*}-Benzo), 7.35–7.32 (m, 2H, CH_{*o,m*}-Benzo), 7.28–7.26 (m, 1H, CH_{*o,m*}-Benzo), 7.13–7.10 (m, 1H, CH), 6.53–6.50 (m, 1H, CH-Pd), 3.85 (dd, ²J_{HH} = 15.2 Hz, ⁴J_{HH} = 9.6 Hz, 1H, CH_{*e*}H), 3.60–3.55 (m, 2H, 2×CH_{*e*}HP), 3.43–3.34 (m, 2H, CHH_{*a*}, CHH_{*a*}P), 3.27–3.24 (m, 1H, CHH_{*a*}P), 1.49 (d, ³J_{PH} = 16.4 Hz, 9H, C(CH₃)₃), 1.37 (d, ³J_{PH} = 15.2 Hz, 9H, C(CH₃)₃), 1.33 (d, ³J_{PH} = 16.2 Hz, 9H, C(CH₃)₃), 1.28 (d, ³J_{PH} = 14.8 Hz, 9H, C(CH₃)₃), -11.38 (dd, ²J_{PH} = 45.2 Hz, ²J_{PH} = 8.3 Hz, 1H, PdH). ¹³C{¹H} NMR (125.76 MHz, CD₂Cl₂): δ = 162.2 (q, AX, ¹J_{CB} = 49.9 Hz, *i*-C-[BArF₂₄]⁻), 136.1 (s, C_{Benzo}), 135.6 (d, ²J_{PC} = 2.3 Hz, C), 135.3–135.2 (m, *o*-CH-[BArF₂₄]⁻), 133.6 (d, ²J_{PC} = 2.7 Hz, C), 132.8–132.7 (m, CH), 130.6 (s, C_{Benzo}), 130.0 (s, CH_{*o,m*}-Benzo), 129.3 (qq, ²J_{FC} = 31.6 Hz, ³J_{BC} = 2.8 Hz, *m*-C-[BArF₂₄]⁻), 128.6 (s, CH_{*o,m*}-Benzo), 128.4 (s, CH_{*o,m*}-Benzo), 128.2 (s, CH_{*o,m*}-Benzo), 125.1 (q, ¹J_{FC} = 272.3 Hz, *m*-CF₃-[BArF₂₄]⁻), 117.9 (sept, ³J_{FC} = 3.9 Hz, *p*-CH-[BArF₂₄]⁻), 108.8 (dd, ³J_{PC} = 5.7 Hz, ³J_{PC} = 3.3 Hz, CH-Pd), 44.0 (d, ³J_{PC} = 2.4 Hz, CH₂), 39.4–39.2 (m, C(CH₃)₃), 38.7 (dd, ¹J_{PC} = 18.3 Hz, ³J_{PC} = 5.7 Hz, CH₂P), 36.7 (d, ¹J_{PC} = 14.6 Hz, C(CH₃)₃), 34.7 (d, ¹J_{PC} = 17.4 Hz, C(CH₃)₃), 34.4 (d, ¹J_{PC} = 12.6 Hz, C(CH₃)₃), 33.4 (d, ¹J_{PC} = 11.4 Hz, C(CH₃)₃), 33.4 (d, ¹J_{PC} = 10.8 Hz, C(CH₃)₃), 30.3 (d, ¹J_{PC} = 13.4 Hz, CH₂P), 30.0 (d, ²J_{PC} = 4.9 Hz,

C(CH₃)₃, 29.2 (d, ²J_{PC} = 7.0 Hz, C(CH₃)₃), 29.1 (d, ²J_{PC} = 4.8 Hz, C(CH₃)₃), 28.7 (d, ²J_{PC} = 5.5 Hz, C(CH₃)₃). ¹⁹F{¹H} NMR (376.48 MHz, CD₂Cl₂): δ = -62.8 (s, [BArF₂₄]⁻). ³¹P{¹H} NMR (161.97 MHz, CD₂Cl₂): δ = 68.0 (dd, ²J_{PP} = 287.1 Hz, ²J_{PH} = 2.1 Hz), -11.1 (dd, ²J_{PP} = 287.1 Hz, ²J_{PH} = 19.9 Hz).

65c (M = Pt): **Methode A:** Zu einer Mischung von BCHT-P^tBu₂-PtCl **56c** (22.9 mg, 33.0 μmol) und [Na][BArF₂₄] (29.5 mg, 33.0 μmol) wird *o*-Difluorbenzol (0.3 mL) und C₆D₆ (0.2 mL) zugegeben. Die orangefarbene Reaktionsmischung wird in ein J. Young NMR-Rohr überführt. Nach 1 h bei Raumtemperatur wird die Reaktionslösung durch drei Freeze-Pump-Thaw-Zyklen entgast. Anschließend wird mit Wasserstoff (1 bar) befüllt. Die Reaktionsmischung färbt sich innerhalb von 2 h bei Raumtemperatur blassgelb. Filtrieren und Entfernen des Lösemittels am Vakuum liefert Produkt **65c** als blassgelben Feststoff (50.1 mg, 33.0 μmol, quant.). **Methode B:** Zu einer Lösung von BCHT-P^tBu₂-PtH **57c** (22.0 mg, 34.0 μmol) in *o*-Difluorbenzol (0.3 mL) und C₆D₆ (0.2 mL) wird [H(Et₂O)₂][BArF₂₄] (34.0 mg, 34.0 μmol) zugegeben. Das Produkt **65c** kann NMR-spektroskopisch nach 15 min bei Raumtemperatur in quantitativer Ausbeute (51.6 mg, 34.0 μmol) beobachtet werden. **Methode C:** Zu einer Mischung aus BCHT-P^tBu₂-PtCl **56c** (15.0 mg, 22.0 μmol) und [Na][BArF₂₄] (19.8 mg, 22.0 μmol) wird C₆D₆ (0.15 mL) und *o*-Difluorbenzol (0.35 mL) zugegeben. Die orange-rote Reaktionsmischung wird nach 1 h bei Raumtemperatur mit Dimethylaminboran (1.29 mg, 22.0 μmol) versetzt, wobei das Addukt **64c** temporär NMR-spektroskopisch in quantitativer Ausbeute beobachtet werden kann. Die Reaktionsmischung wird für weitere 24 h bei Raumtemperatur stehen gelassen. Anschließend wird die blassgelbe Suspension filtriert und das Lösemittel wird am Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird mit *n*-Hexan (3×2 mL) gewaschen, erneut am Vakuum getrocknet und **65c** wird als blassgelber Feststoff (27.3 mg, 18.0 μmol, 82 %) erhalten. **EA** für **65c**: C₆₁H₆₁BF₂₄P₂Pt ber. C 48.27, H 4.05; exp. C 47.99, H 4.38. **IR** (KBr): ν(Pt-H) = 2164 cm⁻¹. ¹H NMR (300.13 MHz, C₆D₆ + B^F): δ = 8.22–8.18 (m, 8H, *o*-CH-[BArF₂₄]⁻), 7.54–7.51 (m, 4H, *p*-CH-[BArF₂₄]⁻), 7.21–7.18 (m, 2H, CH_{*o,m*}-Benzo), 7.14–7.13 (m, 1H, CH_{*o,m*}-Benzo), 7.04–7.02 (m, 1H, CH_{*o,m*}-Benzo), 6.67 (überlagert von B^F, 1H, CH), 5.53 (d, ¹J_{PH} = 58.3 Hz, 1H, CH-Pt), 3.54 (ddd, ²J_{PH} = 15.4 Hz, ²J_{HH} = 9.6 Hz, ⁴J_{HH} = 2.9 Hz, 1H, CH_{*e*}HP), 3.38 (dd, ²J_{PH} = 15.7 Hz, ²J_{HH} = 9.6 Hz, 1H, CHH_{*a*}P), 3.30 (d, ²J_{HH} = 12.0 Hz, 1H, CH_{*e*}H), 3.23–3.10 (m, 2H, CH₂P), 3.07–2.95 (m, 1H, CHH_{*a*}), 1.16 (d, ³J_{PH} = 16.1 Hz, 9H, C(CH₃)₃), 1.05 (d, ³J_{PH} = 14.7 Hz, 9H, C(CH₃)₃), 0.96 (d, ³J_{PH} = 14.7 Hz, 9H, C(CH₃)₃), 0.94 (d, ³J_{PH} = 15.6 Hz, 9H, C(CH₃)₃), -11.98 (ddd, ¹J_{PH} = 1593.0 Hz, ²J_{PH} = 12.9 Hz, ²J_{PH} = 8.7 Hz, 1H, PtH). ¹³C{¹H} NMR (75.47 MHz, C₆D₆ + B^F): δ = 162.9 (q, AX, ¹J_{CB} = 49.8 Hz, *i*-C-[BArF₂₄]⁻), 137.0 (s, C_{Benzo}), 135.7 (d, ²J_{PC} = 2.9 Hz, C), 135.6–135.3 (m, *o*-CH-[BArF₂₄]⁻), 133.6 (d, ²J_{PC} = 2.0 Hz, C), 131.4–131.2 (m, CH), 131.2 (s, C_{Benzo}), 130.0 (qq, ²J_{FC} = 31.4 Hz, ³J_{CB} = 3.0 Hz, *m*-C-[BArF₂₄]⁻), 129.6 (s, CH_{*o,m*}-Benzo), 128.6 (s, CH_{*o,m*}-Benzo), 128.5 (s, CH_{*o,m*}-Benzo), 128.2 (s, CH_{*o,m*}-Benzo), 125.3 (q, ¹J_{FC} = 272.5 Hz, *m*-CF₃-[BArF₂₄]⁻), 118.1–117.8 (m, *p*-CH-[BArF₂₄]⁻), 100.7 (dd, ³J_{PC} = 5.1 Hz, ³J_{PC} = 4.0 Hz, CH-Pt), 43.3 (d, ³J_{PC} = 2.6 Hz, CH₂), 39.7 (dd, ¹J_{PC} = 25.9 Hz, ³J_{PC} = 4.0 Hz, CH₂P), 36.3 (dd, ¹J_{PC} = 17.1 Hz, ³J_{PC} = 1.5 Hz, C(CH₃)₃), 35.1 (d, ¹J_{PC} = 23.7 Hz, C(CH₃)₃),

33.7 (d, $^1J_{PC} = 18.9$ Hz, $C(CH_3)_3$), 32.1 (d, $^1J_{PC} = 16.0$ Hz, $^3J_{PC} = 3.0$ Hz, $C(CH_3)_3$), 29.2 (dd, $^2J_{PC} = 3.8$ Hz, $^3J_{PC} = 16.6$ Hz, $C(CH_3)_3$), 28.8–28.7 (m, CH_2P), 28.5–28.2 (m, $C(CH_3)_3$), 27.6 (d, $^2J_{PC} = 4.2$ Hz, $^3J_{PC} = 23.0$ Hz, $C(CH_3)_3$). $^{19}F\{^1H\}$ NMR (376.48 MHz, $C_6D_6 + B^F$): $\delta = -62.8$ (s, $[BArF_{24}]^-$), -139.3 (s, $C_6H_4F_2$). $^{31}P\{^1H\}$ NMR (121.50 MHz, $C_6D_6 + B^F$): $\delta = 65.9$ (dd, $^1J_{PiP} = 2541.6$ Hz, $^2J_{PP} = 285.8$ Hz), -32.1 (dd, $^1J_{PiP} = 2296.1$ Hz, $^2J_{PP} = 285.8$ Hz). $^{195}Pt\{^1H\}$ NMR (107.51 MHz, $C_6D_6 +$ Difluorbenzol): $\delta = -4770$ bis -4830 (m).

5.6.10 BCH-P'Bu₂-PdCl (67b)

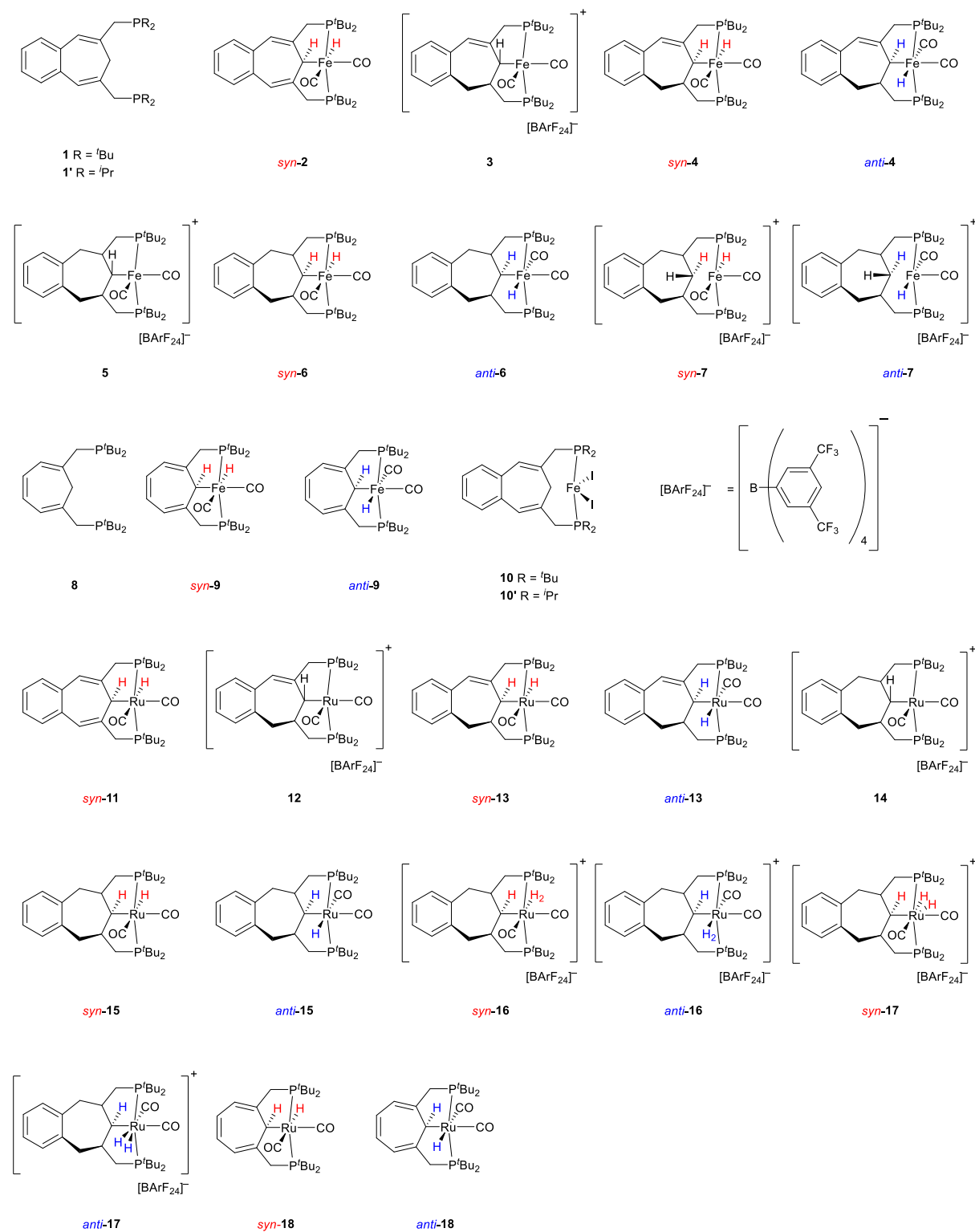
Zu einer Mischung von BCHT-P'Bu₂-PdCl **56b** (20.0 mg, 33.0 μ mol) und $[Na][BArF_{24}]$ (30.1 mg, 33.0 μ mol) in *o*-Difluorbenzol (2 mL) wird Et₃N (4.70 μ L, 33.0 μ mol) zugegeben. Die Argonatmosphäre wird durch einen Freeze-Pump-Thaw-Zyklus durch Wasserstoff (1 bar) ersetzt. Es wird bei Raumtemperatur für 18 h gerührt, wobei ein Farbumschlag von dunkelrot zu orange stattfindet. Anschließend wird HCl·Et₂O (16.6 μ L, 33.0 μ mol, 2M in Et₂O) zugegeben. Hierbei tritt eine Farbänderung zu blassgelb ein. Das Lösemittel wird am Vakuum entfernt und der Rückstand wird mit *n*-Pentan (3 mL) koevaporiert. Daraufhin wird das Rohprodukt mit kaltem Toluol (2×2 mL) extrahiert und filtriert. Erneutes Entfernen des Lösemittels am Vakuum liefert das Produkt **67b** mit einer verbleibenden $[BArF_{24}]$ -Verunreinigung von ca. 25 %. Eine vollständige Aufreinigung gelingt durch Kristallisation aus Toluol:Hexan bei -35 °C. Der Komplex **67b** wird als farbloser Feststoff (10 mg, 17.0 μ mol, 50 %) erhalten. 1H NMR (300.13 MHz, THF-d₈): $\delta = 7.12$ – 7.05 (m, 4H, $CH_{o,m}$ -Benzo), 2.84 (d, $^2J_{HH} = 13.9$ Hz, $^4J_{HH} = 1.4$ Hz, 2H, CH_eH), 2.70 (dd, $^2J_{HH} = 13.9$ Hz, $^3J_{HH} = 9.3$ Hz, 2H, CHH_a), 2.70–2.63 (m, 1H, CH-Pd), 2.33–2.20 (m, 2H, CH), 1.90–1.81 (m, 2H, $CHHP$), 1.68–1.56 (m, 2H, $CHHP$), 1.41 ($[A_9X]_2$, $N = |^3J_{PH} + ^5J_{PH}| = 13.4$ Hz, 18H, $C(CH_3)_3$), 1.30 ($[A_9X]_2$, $N = |^3J_{PH} + ^5J_{PH}| = 13.4$ Hz, 18H, $C(CH_3)_3$). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (75.47 MHz, THF-d₈): $\delta = 142.0$ (s, C_{Benzo}), 128.9 (s, CH_{o} -Benzo), 126.8 (s, CH_{m} -Benzo), 67.1–66.8 (m, CH-Pd), 51.0–50.6 (m, CH), 43.5–43.2 (m, CH_2), 35.7 (AXX', $N = |^1J_{PC} + ^3J_{PC}| = 13.7$ Hz, $C(CH_3)_3$), 35.3 (AXX', $N = |^1J_{PC} + ^3J_{PC}| = 16.0$ Hz, CH_2P), 35.0 (AXX', $N = |^1J_{PC} + ^3J_{PC}| = 15.5$ Hz, $C(CH_3)_3$), 30.0 (AXX', $N = |^2J_{PC} + ^4J_{PC}| = 6.3$ Hz, $C(CH_3)_3$), 29.4 (AXX', $N = |^2J_{PC} + ^4J_{PC}| = 6.3$ Hz, $C(CH_3)_3$). $^{31}P\{^1H\}$ NMR (121.49 MHz, THF-d₈): $\delta = 57.4$ (s).

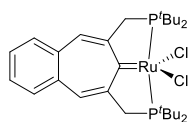
5.6.11 Generelle Durchführung zur katalytischen Dehydrierung von Amminboranen

Komplex **61** wurde *in situ* hergestellt indem der entsprechende Halogenid-Komplex **56** (10.0 mg) mit einer äquimolaren Menge $[Na][BArF_{24}]$ in C_6D_6 (0.15 mL) und *o*-Difluorbenzol (0.35 mL) oder THF-d₈ (0.5 mL, für NH_3BH_3) gelöst wird. Anschließend wird Me_2NHBH_3 bzw. NH_3BH_3 (5 Äq.) direkt zur Lösung hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wird in ein J. Young NMR-Rohr überführt. Der Reaktionsfortschritt wird NMR-spektroskopisch verfolgt.

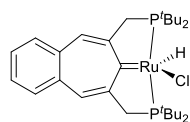
6 Anhang

6.1 Substanzverzeichnis

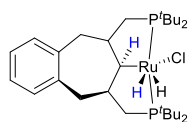




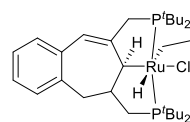
19



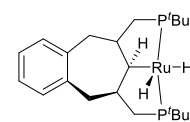
20



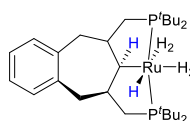
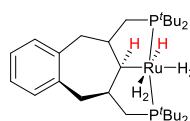
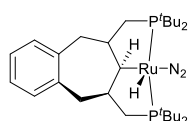
21



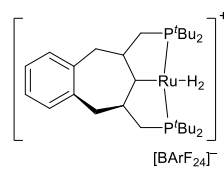
22



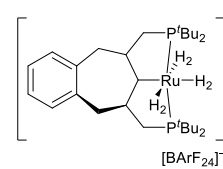
23

*anti*-24*syn*-24

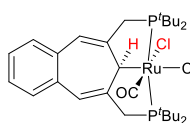
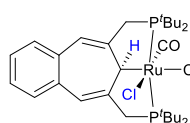
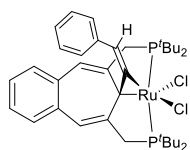
25



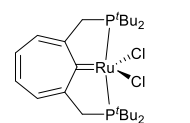
26



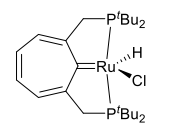
27

*syn*-28*anti*-28

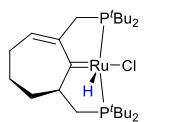
29



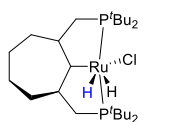
30



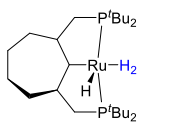
31



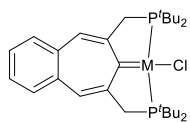
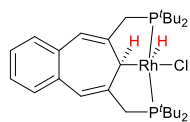
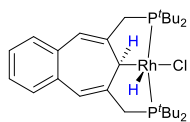
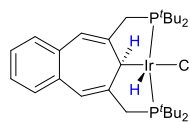
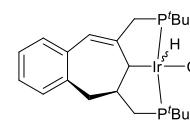
32



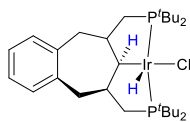
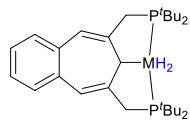
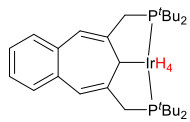
33



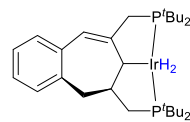
34

M = Rh 35a
M = Ir 35b*syn*-36a*anti*-36a*anti*-36b

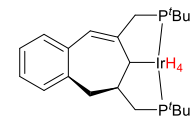
37b

*anti*-38bM = Rh 39aH2
M = Ir 39bH2

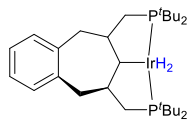
39bH4



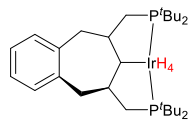
40bH2



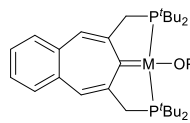
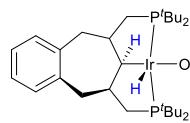
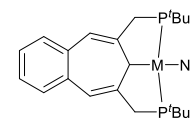
40bH4

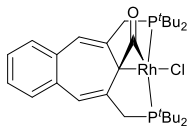


41bH2

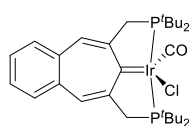


41bH4

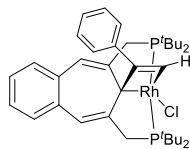
M = Rh 42a
M = Ir 42b*anti*-43bM = Rh 44a
M = Ir 44b



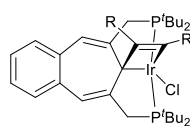
44a



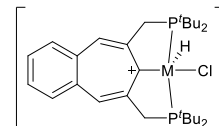
44b



45a

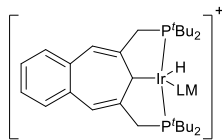


45b R = Ph, R' = H
45b' R = CO₂Me, R' = H
45b'' R = R' = CO₂Me
45b''' R = C₄H₉, R' = H

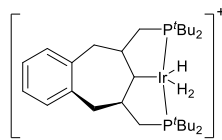


[BARF₂₄]⁻

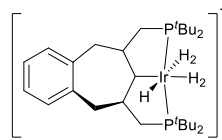
M = Rh 46a
M = Ir 46b



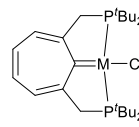
47b



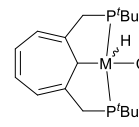
48b



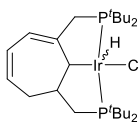
49b



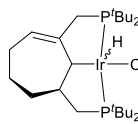
M = Rh 50a
M = Ir 50b



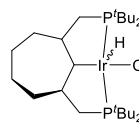
M = Rh 51a
M = Ir 51b



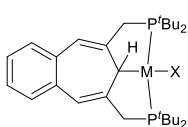
M = Ir 52b



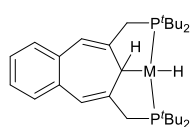
M = Ir 53b



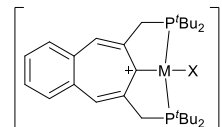
M = Ir 54b



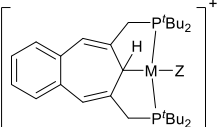
56a Ni, X = Br
56b Pd, X = Cl
56c Pt, X = Cl



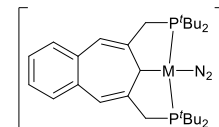
57a Ni
57b Pd
57c Pt



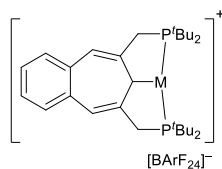
58a Ni, X = Br
58b Pd, X = Cl
58c Pt, X = Cl
[Y]⁻ = [BF₄]⁻, [PF₆]⁻



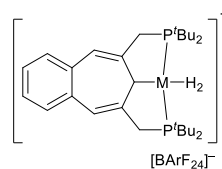
59a Ni, Z = CH₃CN
59b, b' Pd, Z = CH₃CN, DCM
59c, c' Pt, Z = CH₃CN, DCM



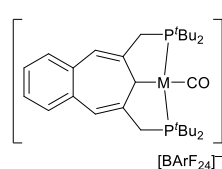
60a Ni
60c Pt



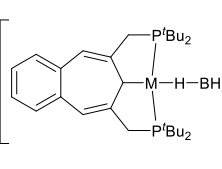
61a Ni
61b Pd
61c Pt



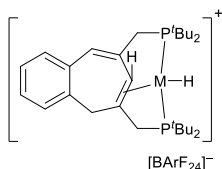
62a Ni
62b Pd
62c Pt



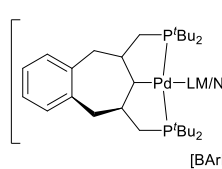
63a Ni
63b Pd
63c Pt



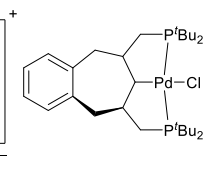
64a Ni
64b Pd
64c Pt



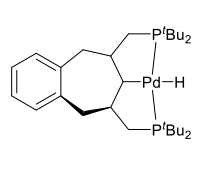
65a Ni
65b Pd
65c Pt



66b Pd



67b



68b

6.2 Abkürzungsverzeichnis

Tabelle 13: Alphabetisches Abkürzungsverzeichnis.

Abkürzung	Bedeutung
°C	Grad Celsius
δ	Chemische Verschiebung
η	Haptizität
ν	Wellenzahl (IR)
Äq.	Äquivalent
Ad	Adamantyl
Ar	Aryl
[BArF ₂₄] ⁻	Tetrakis(bis(trifluormethyl)phenyl)borat
BCH	Benzocycloheptan
BCHD	Benzocycloheptadien
BCHT	Benzocycloheptatrien
ber.	berechnet
B ^F	<i>o</i> -Difluorbenzol
br	Breites Signal (NMR)
Bz	Benzyl
CAAC	Cyclisches Alkylaminocarben
CH	Cycloheptan
CHT	Cycloheptatrien
COSY	Correlated Spectroscopy
COE	Cycloocten
COD	Cyclooctadien
COT	Cyclooctatetraen
d	Tag(e) oder Dublett (NMR)
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DCM	Dichlormethan
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DFT	Dichtefunktionaltheorie
Dipp	Diisopropylphenyl-
EA	Elementaranalyse
Et	Ethyl
Et ₂ O	Diethylether
exp.	experimentell

EXSY	Exchange Spectroscopy
FTP	Freeze-Pump-Thaw
h	Stunde(n)
Hal.	Halogen
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HSAB	Hard and Soft Acids and Bases, Harte und Weiche Säuren und Basen
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Correlation
<i>i</i> -	<i>ipso</i> (NMR)
ⁱ Pr	<i>iso</i> -Propyl
IR	Infrarotspektroskopie
<i>J</i>	Kopplungskonstante (NMR)
K	Kelvin
kat.	katalytisch
KHMDS	Kaliumhexamethyldisilazid
LDA	Lithiumdiisopropylamid
m	Multipllett (NMR)
<i>m</i> -	<i>meta</i> (NMR)
Me	Methyl
MLK	Metall-Ligand-Kooperation
NBO	Natural Bond Orbitals, natürliche Bindungorbitale
NHC	<i>N</i> -Heterozyklisches Carben
NMR	Nuclear Magnetic Resonance, Kernresonanzspektroskopie
NOE	Nuclear Overhauser Effect, Kern-Overhauser-Effekt
NOESY	Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy
<i>o</i> -	<i>ortho</i> (NMR)
OTf	Triflat
<i>p</i> -	<i>para</i> (NMR)
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
q	Quartett (NMR)
R	Rest
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR)
sept	Septett (NMR)

SPS	Solvent Purification System
t	Triplett (NMR)
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
TFA	Trifluoracetat
THF	Tetrahydrofuran
TMAO	Trimethylaminoxid
TMP	Tetramethylpiperidid
TMS	Trimethylsilyl
Tol	Toluol
UDEFT	Uniform driven equilibrium Fourier transform
vac.	Vakuum
VT	Variable Temperatur
XRD	X-Ray-Diffraction, Röntgendiffraktometrie

6.3 Kristallographische Daten

Tabelle 14: Kristallographische Daten & Strukturparameter zu den Verbindungen **3–5**.

Verbindung	3	<i>syn-4</i>	5
Empirische Formel	C ₆₇ H ₇₁ BF ₂₄ FeO ₃ P ₂ [C ₃₁ H ₄₉ FeO ₂ P ₂][C ₃₆ H ₁₂ BF ₂₄] × Et ₂ O	C ₆₂ H ₉₈ Fe ₂ O ₄ P ₄ 2×C ₃₁ H ₅₀ FeO ₂ P ₂	C ₆₇ H ₇₃ BF ₂₄ FeO ₃ P ₂ [C ₃₁ H ₅₁ FeO ₂ P ₂][C ₃₆ H ₁₂ BF ₂₄] × Et ₂ O
M [g·mol ⁻¹]	1508.83	1142.98	1510.85
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Z	4	2	4
a [Å]	13.0919(7)	8.5946(4)	13.0338(3)
b [Å]	16.2876(8)	18.2477(9)	16.3925(4)
c [Å]	32.1667(15)	19.3136(9)	31.9928(7)
α [°]	90	90	90
β [°]	100.6960(10)	92.566(2)	99.6800(10)
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	6739.9(6)	3025.9(2)	6738.1(3)
D _c [g·cm ⁻³]	1.487	1.254	1.489
μ [mm ⁻¹]	0.384	0.629	0.384
F(000)	3096	1228	3104
Kristallgröße [mm]	0.40×0.18×0.16	0.18×0.14×0.13	0.19×0.15×0.13
Thetabereich [°]	2.23–27.10	2.23–27.79	2.97–29.49
Indexbereich	-16 ≤ h ≤ 16 -20 ≤ k ≤ 20 -41 ≤ l ≤ 34	-11 ≤ h ≤ 11 -24 ≤ k ≤ 24 -25 ≤ l ≤ 25	-18 ≤ h ≤ 18 -22 ≤ k ≤ 22 -44 ≤ l ≤ 44
Gesammelte Reflexe	56953	44200	125755
Unabhängige Reflexe	14683	14555	18733
R _{int}	0.0237	0.0372	0.0300
Vollständigkeit	98.2	99.1	99.6
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7455, 0.6480	0.7456, 0.6999	0.7459, 0.6957
Parameter/ Restraints	901/ 12	673/ 1	901/ 0
R ₁ , ωR ₂ [I > 2σI]	0.0565, 0.1236	0.0434, 0.1016	0.0580, 0.1398
R ₁ , ωR ₂ (alle Daten)	0.0670, 0.1281	0.0518, 0.1061	0.0639, 0.1445
GooF bezogen auf F ²	1.092	1.058	1.140
Δρ _{max, min} [e·Å ⁻³]	1.233, -0.625	0.647, -0.384	2.058, -1.392
CCDC			

Tabelle 15: Kristallographische Daten & Strukturparameter zu den Verbindungen **6, 7, 9, 10'**.

Verbindung	<i>syn-6</i>	7	<i>anti-9</i>	10'
Empirische Formel	C ₃₁ H ₅₁ FeO ₂ P ₂	C ₆₇ H ₇₄ BF ₂₄ FeO ₃ P ₂ [C ₃₁ H ₅₂ FeO ₂ P ₂][C ₃₆ H ₁₂ BF ₂₄] × Et ₂ O	C ₂₇ H ₄₆ FeO ₂ P ₂	C ₂₅ H ₄₀ FeI ₂ P ₂
M [g·mol ⁻¹]	573.50	1511.86	520.43	712.16
T [K]	100(2)	100(2)	0.71073	0.71073
λ [Å]	0.71073	0.71073	100(2)	100(2)
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> / <i>n</i>
Z	4	4	4	2
a [Å]	10.440(2)	13.0563(17)	11.5937(7)	10.7420(4)
b [Å]	11.300(2)	16.427(2)	16.7260(10)	10.1786(4)
c [Å]	26.818(5)	32.181(4)	14.7877(8)	13.3015(5)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	100.766(10)	100.698(8)	106.071(3)	99.054(2)
γ [°]	90	90	90	90
V [Å ³]	3108.0(11)	6782.0(16)	2755.5(3)	1436.25(9)
D _c [g·cm ⁻³]	1.226	1.481	1.254	1.647
μ [mm ⁻¹]	0.613	0.381	0.684	2.797
F(000)	1236	3108	1120	704
Kristallgröße [mm]	0.18×0.17×0.15	0.18×0.17×0.16	0.21 x 0.18 x 0.16	0.17 x 0.16 x 0.14
Thetabereich [°]	2.68–27.15	2.26–26.07	2.62–27.92	2.27–29.13
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 13 -13 ≤ k ≤ 14 -33 ≤ l ≤ 34	-16 ≤ h ≤ 16 -20 ≤ k ≤ 20 -40 ≤ l ≤ 40	-14 ≤ h ≤ 15 -17 ≤ k ≤ 22 -19 ≤ l ≤ 17	-14 ≤ h ≤ 14 -13 ≤ k ≤ 13 -18 ≤ l ≤ 18
Gesammelte Reflexe	26220	76510	23484	31120
Unabhängige Reflexe	6862	13824	6548	7658
R _{int}	0.0293	0.0748	0.0259	0.0179
Vollständigkeit	99.2	98.1	98.4	99.8
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7455, 0.6791	0.7454, 0.6143	0.7456, 0.5948	0.7458, 0.6605
Parameter/ Restraints	337/ 0	907/ 0	305/ 0	279/ 2
R ₁ , ωR ₂ [I > 2σI]	0.0303, 0.0686	0.0444, 0.1030	0.0265, 0.0692	0.0152, 0.0335
R ₁ , ωR ₂ (alle Daten)	0.0394, 0.0720	0.0741, 0.1192	0.0319, 0.0720	0.0161, 0.0340
GooF bezogen auf F ²	1.033	1.028	1.045	1.017
Δρ _{max, min} [e·Å ⁻³]	0.677, -0.304	1.308, -0.535	0.429, -0.239	0.523, -0.243
CCDC				

Tabelle 16: Kristallographische Daten & Strukturparameter zu den Verbindungen **12**, **14**, **15**, **18**.

Verbindung	12	14	<i>syn-15</i>	<i>anti-18</i>
Empirische Formel	C ₃₂ H ₅₁ BCl ₂ F ₄ O ₂ P ₂ Ru [C ₃₁ H ₄₉ O ₂ P ₂ Ru][BF ₄] × CH ₂ Cl ₂	C ₆₇ H ₆₃ BF ₂₄ O ₂ P ₂ Ru [C ₃₁ H ₅₁ O ₂ P ₂ Ru][C ₃₆ H ₁₂ BF ₂₄]	C ₃₃ H ₅₆ O _{2.5} P ₂ Ru C ₃₁ H ₅₂ O ₂ P ₂ Ru × 0.5 THF	C ₂₇ H ₄₆ O ₂ P ₂ Ru
M [g·mol ⁻¹]	788.45	1481.86	655.78	565.65
T [K]	100(2)	0.71073	100(2)	100(2)
λ [Å]	0.71073	100(2)	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/n</i>
Z	4	8	4	4
a [Å]	11.9110(3)	12.9706(3)	10.5466(8)	11.656(9)
b [Å]	12.8598(3)	16.5597(3)	11.6310(8)	16.740(11)
c [Å]	23.6570(5)	31.8663(7)	27.2772(19)	14.975(10)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	98.8350(10)	99.5240(10)	98.329(3)	105.63(2)
γ [°]	90	90	90	90
V [Å ³]	3580.62(14)	6750.2(2)	3310.7(4)	2814(3)
D _c [g·cm ⁻³]	1.463	1.458	1.316	1.335
μ [mm ⁻¹]	0.725	0.387	0.599	0.691
F(000)	1632	3008	1392	1192
Kristallgröße [mm]	0.11×0.15×0.17	0.18×0.16×0.14	0.20×0.19×0.17	0.15×0.14×0.13
Thetabereich [°]	2.35–29.15	2.46–28.67	3.82–27.88	2.81–27.46
Indexbereich	-16 ≤ h ≤ 16 -17 ≤ k ≤ 17 -32 ≤ l ≤ 32	-17 ≤ h ≤ 14 -22 ≤ k ≤ 22 -36 ≤ l ≤ 43	-13 ≤ h ≤ 9 -15 ≤ k ≤ 14 -35 ≤ l ≤ 35	-15 ≤ h ≤ 10 -19 ≤ k ≤ 21 -19 ≤ l ≤ 19
Gesammelte Reflexe	140096	107737	21639	27777
Unabhängige Reflexe	9631	17376	7811	6310
R _{int}	0.0248	0.0310	0.0175	0.0515
Vollständigkeit	99.6	99.8	98.7	96.1
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7458, 0.6860	0.7458, 0.6940	0.7456, 0.7044	0.7455, 0.4428
Parameter/ Restraints	417/ 1	882/ 0	362/ 8	293/ 0
R ₁ , ωR ₂ [I > 2σI]	0.0360, 0.0766	0.0418, 0.1026	0.0251, 0.0564	0.0411, 0.1004
R ₁ , ωR ₂ (alle Daten)	0.0380, 0.0775	0.0532, 0.1098	0.0297, 0.0584	0.0566, 0.1115
GooF bezogen auf F ²	1.253	1.028	1.026	1.027
Δρ _{max, min} [e·Å ⁻³]	0.785, -0.709	1.675, -1.348	0.634, -0.957	1.408, -1.068
CCDC	1982525	1982524	1982523	

Tabelle 17: Kristallographische Daten & Strukturparameter zu den Verbindungen **19–21, 25, 29**.

Verbindung	19	20	21	25	29
Empirische Formel	C ₉₄ H ₁₄₆ Cl ₆ P ₆ Ru ₃ 3×C ₂₉ H ₄₇ Cl ₂ P ₂ Ru + 1×C ₇ H ₈	C ₂₉ H ₄₇ ClP ₂ Ru	C ₂₉ H ₅₃ ClP ₂ Ru	C ₂₉ H ₅₂ N ₂ P ₂ Ru	C ₃₇ H ₅₂ Cl ₂ P ₂ Ru
M [g·mol ⁻¹]	1977.83	594.12	600.17	591.73	730.69
T [K]	0.71073	100(2)	0.71073	100(2)	100(2)
λ [Å]	100(2)	0.71073	100(2)	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>C</i> <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Z	1	4	4	2	4
a [Å]	12.1104(2)	13.4968(5)	8.3945(2)	8.3657(2)	15.6193(4)
b [Å]	14.1717(3)	17.6039(6)	21.4072(5)	12.1818(3)	15.0350(4)
c [Å]	14.9865(3)	12.2964(5)	16.9249(4)	15.7247(4)	16.0243(4)
α [°]	67.4590(10)	90	90	75.1950(10)	90
β [°]	89.6070(10)	104.829(2)	95.5880(10)	86.9790(10)	111.1250(10)
γ [°]	88.4290(10)	90	90	76.8370(10)	90
V [Å ³]	2374.66(8)	2824.27(18)	3027.00(12)	1508.56(7)	3510.19(16)
D _c [g·cm ⁻³]	1.383	1.397	1.317	1.303	1.383
μ [mm ⁻¹]	0.784	0.779	0.727	0.645	0.715
F(000)	1034	1248	1272	628	1528
Kristallgröße [mm]	0.24 × 0.21 × 0.20	0.19×0.16×0.15	0.18 x 0.15 x 0.12	0.23×0.21×0.18	0.29×0.25×0.23
Thetabereich [°]	2.94–30.52	3.38–29.55	2.62–28.28	2.48–36.35	2.80–30.52
Indexbereich	-15 ≤ h ≤ 15 -18 ≤ k ≤ 18 -19 ≤ l ≤ 19	-18 ≤ h ≤ 17 -24 ≤ k ≤ 24 -17 ≤ l ≤ 17	-11 ≤ h ≤ 11 -28 ≤ k ≤ 28 -21 ≤ l ≤ 22	-11 ≤ h ≤ 11 -16 ≤ k ≤ 16 -20 ≤ l ≤ 20	-22 ≤ h ≤ 22 -20 ≤ k ≤ 21 -22 ≤ l ≤ 22
Gesammelte Reflexe	69257	30789	25834	63962	94175
Unabhängige Reflexe	20132	7884	7213	7479	10654
R _{int}	0.0333	0.0254	0.0346	0.0175	0.0303
Vollständigkeit	99.5	99.4	99.2	99.8	99.2
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7461, 0.7213	0.7459, 0.7061	0.7457, 0.6920	0.7471, 0.6799	0.7461, 0.7030
Parameter/ Restraints	1019/3	322/ 0	318/ 5	323/ 0	395/ 0
R ₁ , ωR ₂ [I > 2σI]	0.0279, 0.0657	0.0247, 0.0593	0.0253, 0.0515	0.0179, 0.0445	0.0268, 0.0657
R ₁ , ωR ₂ (alle Daten)	0.0297, 0.0667	0.0307, 0.0620	0.0289, 0.0526	0.0184, 0.0449	0.0336, 0.0698
GooF bezogen auf F ²	1.037	1.033	1.008	1.046	1.056
Δρ _{max, min} [e·Å ⁻³]	2.331, -0.754	0.806, -0.403	0.709, -0.351	1.406, -0.591	0.905, -0.909
CCDC					

Tabelle 18: Kristallographische Daten & Strukturparameter zu den Verbindungen **35a**, **35b**, *anti*-**36b**,
anti-**38b**, **39b_{H2}**.

Verbindung	35a	35b	<i>anti</i> - 36b	<i>anti</i> - 38b	39b_{H2}
Empirische Formel	C ₂₉ H ₄₆ ClIrP ₂ Rh	C ₃₁ H ₅₁ ClIrO _{0.50} P ₂ C ₂₉ H ₄₆ ClIrP ₂ × 0.5 Et ₂ O	C ₃₇ H _{63.69} ClIrO ₂ P ₂ C ₂₉ H ₄₈ ClIrP ₂ × 2 THF	C ₂₉ H ₅₂ ClIrP ₂ + solvent	C ₂₉ H ₄₉ IrP ₂
M [g·mol ⁻¹]	594.96	721.30	830.18	690.14	648.42
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/c</i>
Z	4	4	4	4	4
a [Å]	8.4062(3)	11.4822(5)	13.0038(3)	8.42330(10)	14.5485(3)
b [Å]	21.8702(8)	21.9214(10)	19.3670(5)	32.3314(5)	12.8379(2)
c [Å]	16.1412(6)	12.9410(6)	15.4785(4)	13.8193(2)	15.2684(3)
α [°]	90	90	90	90	90
β [°]	94.4590(10)	100.542(2)	106.1480(10)	97.8660(10)	93.7190(10)
γ [°]	90	90	90	90	90
V [Å ³]	2958.50(19)	3202.3(3)	3744.38(16)	3728.10(9)	2845.71(9)
D _c [g·cm ⁻³]	1.336	1.496	1.473	1.230	1.513
μ [mm ⁻¹]	0.791	4.372	3.753	3.751	4.738
F(000)	1248	1460	1703	1399	1314
Kristallgröße [mm]	0.23×0.22×0.20	0.18×0.17×0.15	0.18×0.17×0.15	0.18×0.16×0.15	0.27×0.24×0.18
Thetabereich [°]	3.37–30.60	2.45–27.86	2.62–33.09	2.75–27.08	2.67–28.28
Indebereich	-12 ≤ h ≤ 12 -29 ≤ k ≤ 31 -20 ≤ l ≤ 23	-14 ≤ h ≤ 14 -28 ≤ k ≤ 26 -16 ≤ l ≤ 17	-17 ≤ h ≤ 17 -25 ≤ k ≤ 25 -20 ≤ l ≤ 20	-9 ≤ h ≤ 10 -40 ≤ k ≤ 29 -16 ≤ l ≤ 17	-19 ≤ h ≤ 18 -17 ≤ k ≤ 16 -20 ≤ l ≤ 19
Gesammelte Reflexe	60914	39012	52378	30286	38154
Unabhängige Reflexe	9067	7583	9258	8151	7039
R _{int}	0.0170	0.0307	0.0229	0.0347	0.0404
Vollständigkeit	99.4	99.0	99.7	99.2	99.5
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7461, 0.7040	0.7456, 0.5649	0.7465, 0.6231	0.7455, 0.6827	0.7457, 0.6350
Parameter/ Restraints	310/ 0	346/ 61	430/ 5	316/ 0	310/ 1
R ₁ , ωR ₂ [I > 2σI]	0.0222, 0.0528	0.0264, 0.0592	0.0191, 0.0460	0.0383, 0.0788	0.0235, 0.0447
R ₁ , ωR ₂ (alle Daten)	0.0244, 0.0537	0.0352, 0.0624	0.0231, 0.0483	0.0472, 0.0811	0.0332, 0.0474
GooF bezogen auf F ²	1.121	1.035	1.055	1.224	1.025
Δρ _{max, min} [e·Å ⁻³]	0.638, -0.427	2.193, -1.004	1.823, -1.021	1.646, -3.805	1.337, -0.544
CCDC					

Tabelle 19: Kristallographische Daten & Strukturparameter zu den Verbindungen **41b_{H2}**, **44a**, **45a**, **47a**.

Verbindung	41b _{H2}	44a	45a	47a
Empirische Formel	C ₅₈ H ₁₀₂ Ir ₂ P ₄ 2×C ₂₉ H ₅₁ IrP ₂	C ₂₉ H ₄₇ N ₂ P ₂ Rh	C ₃₃ H ₄₉ ClOP ₂ Rh	C ₁₂₂ H ₁₁₈ B ₂ Cl ₂ F ₄₈ P ₄ Rh ₂ 2×[C ₃₁ H ₄₇ P ₂ Rh][C ₃₆ H ₁₂ BF ₂₄]
M [g·mol ⁻¹]	1306.66	588.53	662.02	2905.72
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1	<i>P</i> 1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Z	2	2	4	4
a [Å]	11.7624(3)	11.6433(3)	11.2012(3)	37.8516(9)
b [Å]	15.9495(4)	12.0238(3)	22.5514(6)	18.5227(5)
c [Å]	16.5855(4)	12.7957(3)	12.8181(3)	18.2225(5)
α [°]	74.0730(10)	100.8670(10)	90	90
β [°]	89.8610(10)	104.0090(10)	99.3230(10)	97.7070(10)
γ [°]	89.4470(10)	117.6600(10)	90	90
V [Å ³]	2991.93(13)	1441.99(6)	3195.12(14)	12660.6(6)
D _c [g·cm ⁻³]	1.450	1.355	1.376	1.524
μ [mm ⁻¹]	4.584	0.723	0.742	0.471
F(000)	1326	620	1388	5880
Kristallgröße [mm]	0.27×0.21×0.16	0.26×0.20×0.14	0.16×0.15×0.13	0.20×0.19×0.15
Thetabereich [°]	4.20– 32.54	2.61–36.33	3.20–27.87	2.61–31.28
Indexbereich	-15 ≤ h ≤ 15 -20 ≤ k ≤ 20 -21 ≤ l ≤ 21	-19 ≤ h ≤ 19 -20 ≤ k ≤ 20 -21 ≤ l ≤ 21	-14 ≤ h ≤ 13 -29 ≤ k ≤ 29 -16 ≤ l ≤ 16	-55 ≤ h ≤ 55 -27 ≤ k ≤ 27 -26 ≤ l ≤ 26
Gesammelte Reflexe	84794	70367	30085	287695
Unabhängige Reflexe	13151	13806	7607	42074
R _{int}	0.0303	0.0253	0.0265	0.0510
Vollständigkeit	99.6	98.4	99.6	99.4
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7465, 0.6729	0.7471, 0.7128	0.7456, 0.7104	0.7462, 0.7122
Parameter/ Restraints	600/ 0	313/ 0	355 / 0	1732/ 710
R ₁ , ωR ₂ [I > 2σ]	0.0296, 0.0595	0.0202, 0.0497	0.0221, 0.0482	0.0537, 0.1311
R ₁ , ωR ₂ (alle Daten)	0.0358, 0.0616	0.0225, 0.0510	0.0284, 0.0504	0.0755, 0.1458
Goof bezogen auf F ²	1.168	1.043	1.029	1.063
Δρ _{max, min} [e·Å ⁻³]	1.709, - 2.193	1.906, -2.001	0.453, -0.304	1.826, -0.965
CCDC				

Tabelle 20: Kristallographische Daten & Strukturparameter zu den Verbindungen **46a**, **46b-46b''''**.

Verbindung	46a	46b	46b'	46b''	46b''''
Empirische Formel	C ₃₇ H ₅₂ ClIrP ₂ Rh	C ₃₇ H ₅₂ ClIrP ₂	C ₄₀ H ₆₅ ClIrO ₃ P ₂ C ₃₃ H ₅₀ ClIrO ₂ P ₂ × C ₄ H ₈ O × 0.5 C ₇ H ₈	C ₃₉ H ₆₀ ClIrO ₅ P ₂ C ₃₅ H ₅₂ ClIrO ₄ P ₂ × C ₄ H ₈ O	C ₃₅ H ₅₆ ClIrP ₂
M [g·mol ⁻¹]	696.82	786.37	589.00	898.46	766.38
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>
Z	4	4	6	4	4
a [Å]	11.9976(3)	15.7768(5)	11.4036(3)	10.6893(3)	17.7737(3)
b [Å]	22.7654(5)	14.9867(5)	23.5623(5)	21.2894(5)	10.9104(2)
c [Å]	13.1691(3)	16.1698(5)	14.9690(3)	17.3157(4)	17.5490(3)
α [°]	90	90	90	90	90
β [°]	103.2230(10)	114.560(2)	101.4280(10)	101.3240(10)	91.1900(10)
γ [°]	90	90	90	90	90
V [Å ³]	3501.51(14)	3477.3(2)	3942.35(16)	3863.80(17)	3402.34(10)
D _c [g·cm ⁻³]	1.322	1.502	1.489	1.545	1.496
μ [mm ⁻¹]	0.679	4.033	3.571	3.649	4.119
F(000)	1463	1592	1812	1832	1560
Kristallgröße [mm]	0.25×0.24×0.18	0.20×0.14×0.12	0.22×0.20×0.16	0.16×0.14×0.11	0.17×0.16×0.13
Thetabereich [°]	2.39–28.71	2.88–27.10	2.65–28.69	2.78–30.44	2.96–29.14
Indexbereich	-15 ≤ h ≤ 15 -29 ≤ k ≤ 25 -16 ≤ l ≤ 16	-19 ≤ h ≤ 20 -19 ≤ k ≤ 18 -20 ≤ l ≤ 20	-15 ≤ h ≤ 15 -27 ≤ k ≤ 31 -20 ≤ l ≤ 18	-15 ≤ h ≤ 15 -30 ≤ k ≤ 29 -24 ≤ l ≤ 24	-24 ≤ h ≤ 24 -14 ≤ k ≤ 14 -23 ≤ l ≤ 23
Gesammelte Reflexe	48857	42249	39930	76316	48130
Unabhängige Reflexe	7717	7654	10095	11799	9090
R _{int}	0.0322	0.0341	0.0420	0.0507	0.0522
Vollständigkeit	99.8	99.4	98.9	99.7	99.1
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7458, 0.7134	0.7455, 0.6246	0.7458, 0.6577	0.7461, 0.7018	0.7458, 0.6478
Parameter/ Restraints	383/ 6	386/ 0	438/ 0	454/ 24	365/ 0
R ₁ , ωR ₂ [I > 2σI]	0.0319, 0.0781	0.0239, 0.0533	0.0253, 0.0530	0.0226, 0.0459	0.0264, 0.0552
R ₁ , ωR ₂ (alle Daten)	0.0369, 0.0815	0.0348, 0.0577	0.0320, 0.0549	0.0307, 0.0481	0.0370, 0.0585
GooF bezogen auf F ²	1.048	1.054	1.045	1.037	1.021
Δρ _{max, min} [e·Å ⁻³]	1.483, -0.776	1.418, -1.022	0.846, -0.812	0.815, -0.443	1.560, -0.724
CCDC					

Tabelle 21: Kristallographische Daten & Strukturparameter zu den Verbindungen **51a**, **51b**.

Verbindung	51a	51b
Empirische Formel	C _{53.5} H ₉₂ Cl ₂ P ₄ Rh ₂ 2 × [C ₂₅ H ₄₄ ClP ₂ Rh] × 0.5 C ₇ H ₈	C ₅₂ H ₉₃ Cl ₂ Ir ₂ O _{0.5} P ₄ 2 × [C ₂₅ H ₄₄ ClIrP ₂] × 0.5 Et ₂ O
M [g·mol ⁻¹]	1135.87	1305.44
T [K]	100(2)	100(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1	<i>P</i> 1
Z	2	2
a [Å]	10.5775(2)	10.6342(2)
b [Å]	11.3692(2)	11.4493(2)
c [Å]	23.8804(4)	23.6302(4)
α [°]	87.2620(10)	86.6330(10)
β [°]	79.8370(10)	79.6620(10)
γ [°]	82.6850(10)	82.4220(10)
V [Å ³]	2802.80(9)	2803.84(9)
D _c [g·cm ⁻³]	1.346	1.546
μ [mm ⁻¹]	0.831	4.984
F(000)	1194	1314
Kristallgröße [mm]	0.15×0.13×0.12	0.13×0.11×0.10
Thetabereich [°]	2.78–28.19	2.77–27.45
Indexbereich	-14 ≤ h ≤ 14 -15 ≤ k ≤ 15 -31 ≤ l ≤ 30	-13 ≤ h ≤ 11 -14 ≤ k ≤ 14 -30 ≤ l ≤ 29
Gesammelte Reflexe	50584	48374
Unabhängige Reflexe	13743	12702
R _{int}	0.0425	0.0603
Vollständigkeit	98.6	98.8
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7457, 0.7154	0.7456, 0.6660
Parameter/ Restraints	611/ 122	595/ 48
R ₁ , ωR ₂ [I > 2σI]	0.0308, 0.0576	0.0328, 0.0542
R ₁ , ωR ₂ (alle Daten)	0.0477, 0.0624	0.0566, 0.0597
GooF bezogen auf F ²	1.010	0.995
Δρ _{max, min} [e·Å ⁻³]	0.522, -0.434	1.007, -0.769
CCDC		

Tabelle 22: Kristallographische Daten & Strukturparameter zu den Verbindungen 56c, 57a, 57b.

Verbindung	56c	57a	57b
Empirische Formel	C ₃₀ H ₄₉ Cl ₃ P ₂ Pt C ₂₉ H ₄₇ ClP ₂ Pt × CH ₂ Cl ₂	C ₂₉ H ₄₈ P ₂ Ni	C ₂₉ H ₄₈ P ₂ Pd
M [g·mol ⁻¹]	773.07	517.32	565.01
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/n</i>	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>
Z	4	8	8
a [Å]	8.6145(4)	30.851(4)	30.9356(13)
b [Å]	17.7852(8)	8.4888(10)	8.4135(4)
c [Å]	20.7463(8)	21.867(2)	22.1898(9)
α [°]	90	90	90
β [°]	90.573(2)	99.534(6)	100.307(2)
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	3178.4(2)	5647.7(12)	5682.3(4)
D _c [g·cm ⁻³]	1.616	1.217	1.321
μ [mm ⁻¹]	4.786	0.815	0.780
F(000)	1552	2240	2384
Kristallgröße [mm]	0.19×0.18×0.15	0.18×0.14×0.13	0.18×0.17×0.15
Thetabereich [°]	4.29–33.35	2.62–30.44	2.68–27.04
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 12 -27 ≤ k ≤ 26 -31 ≤ l ≤ 28	-27 ≤ h ≤ 44 -12 ≤ k ≤ 12 -31 ≤ l ≤ 30	-39 ≤ h ≤ 34 -8 ≤ k ≤ 10 -28 ≤ l ≤ 28
Gesammelte Reflexe	39102	27437	31250
Unabhängige Reflexe	11187	8559	6239
R _{int}	0.0233	0.0343	0.0377
Vollständigkeit	99.4	99.5	99.6
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7467, 0.5437	0.7461, 0.6982	0.7455, 0.6978
Parameter/ Restraints	337/ 0	305/ 0	305/ 0
R ₁ , ωR ₂ [I > 2σI]	0.0209, 0.0368	0.0326, 0.0752	0.0279, 0.0599
R ₁ , ωR ₂ (alle Daten)	0.0285, 0.0384	0.0449, 0.0802	0.0446, 0.0653
GooF bezogen auf F ²	1.022	1.032	1.015
Δρ _{max, min} [e·Å ⁻³]	0.859, -1.188	0.490, -0.418	0.604, -0.710
CCDC			

Tabelle 23: Kristallographische Daten & Strukturparameter zu den Verbindungen **58a–c**.

Verbindung	58a	58b	58c
Empirische Formel	C ₃₀ H ₄₈ BrCl ₂ F ₆ NiP ₃ [C ₂₉ H ₄₆ BrNiP ₂][PF ₆] × CH ₂ Cl ₂	C ₂₉ H ₄₆ BClF ₄ P ₂ Pd [C ₂₉ H ₄₆ ClP ₂ Pd][BF ₄]	C ₂₉ H ₄₆ BClF ₄ P ₂ Pt [C ₂₉ H ₄₆ ClP ₂ Pt][BF ₄]
M [g·mol ⁻¹]	825.11	685.26	773.95
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Z	2	4	4
a [Å]	11.6780(12)	8.4993(2)	15.6024(4)
b [Å]	12.2931(13)	33.0877(8)	12.3929(4)
c [Å]	13.3429(14)	11.6645(3)	16.2042(4)
α [°]	82.534(5)	90	90
β [°]	75.571(5)	107.7000(10)	94.2800(10)
γ [°]	77.654(5)	90	90
V [Å ³]	1806.2(3)	3125.03(13)	3124.49(15)
D _c [g·cm ⁻³]	1.517	1.456	1.645
μ [mm ⁻¹]	1.975	0.823	4.720
F(000)	848	1416	1544
Kristallgröße [mm]	0.18×0.17×0.14	0.20×0.18×0.15	0.20×0.19×0.17
Thetabereich [°]	3.01–27.96	2.62–30.55	3.09–33.17
Indexbereich	-15 ≤ h ≤ 15 -16 ≤ k ≤ 16 -17 ≤ l ≤ 17	-10 ≤ h ≤ 10 -39 ≤ k ≤ 42 -14 ≤ l ≤ 12	-24 ≤ h ≤ 22 -16 ≤ k ≤ 19 -24 ≤ l ≤ 24
Gesammelte Reflexe	32593	43837	85214
Unabhängige Reflexe	8569	6869	11927
R _{int}	0.0515	0.0257	0.0219
Vollständigkeit	98.0	99.8	99.6
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7456, 0.6461	0.7461, 0.6810	0.7465, 0.5565
Parameter/ Restraints	400/ 0	355/ 0	355/ 0
R ₁ , ωR ₂ [I > 2σI]	0.0261, 0.0673	0.0353, 0.0656	0.0168, 0.0381
R ₁ , ωR ₂ (alle Daten)	0.0320, 0.0691	0.0401, 0.0667	0.0212, 0.0396
GooF bezogen auf F ²	1.063	1.296	1.072
Δρ _{max, min} [e·Å ⁻³]	0.790, -0.458	0.685, -0.873	1.284, -1.131
CCDC			

Tabelle 24: Kristallographische Daten & Strukturparameter zu den Verbindungen **59a**, **59b'**, **60c**.

Verbindung	59a	59b'	60c
Empirische Formel	C _{32.50} H ₃₃ B _{0.50} Cl ₂ F ₁₂ N _{0.50} Ni _{0.50} P 0.5×([C ₃₁ H ₅₀ NNiP ₂][C ₃₂ H ₁₂ BF ₂₄] × 2 CH ₂ Cl ₂)	C ₆₂ H ₆₁ BCl ₂ F ₂₄ P ₂ Pd [C ₃₀ H ₄₉ Cl ₂ P ₂ Pd][C ₃₂ H ₁₂ BF ₂₄]	C ₁₃₄ H ₁₂₆ B ₂ F ₅₂ N ₄ P ₄ Pt ₂ 2×([C ₃₀ H ₄₉ N ₂ P ₂ Pt][C ₃₂ H ₁₂ BF ₂₄] × C ₆ H ₄ F ₂)
M [g·mol ⁻¹]	795.22	1512.15	3316.06
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
Z	4	4	1
a [Å]	12.9827(4)	15.2168(5)	13.2788(11)
b [Å]	14.8221(4)	16.0206(5)	16.4537(14)
c [Å]	19.6938(5)	26.7572(8)	17.8560(15)
α [°]	102.3940(10)	90	113.724(4)
β [°]	108.6700(10)	92.816(2)	96.471(4)
γ [°]	92.9860(10)	90	99.699(4)
V [Å ³]	3476.59(17)	6515.1(4)	3449.4(5)
D _c [g·cm ⁻³]	1.519	1.542	1.596
μ [mm ⁻¹]	0.584	0.524	2.193
F(000)	1620	3056	1652
Kristallgröße [mm]	0.19×0.18×0.16	0.18×0.17×0.15	0.25×0.23×0.19
Thetabereich [°]	3.10–29.58	2.89–27.53	2.78–33.18
Indexbereich	-18 ≤ h ≤ 18 -20 ≤ k ≤ 20 -27 ≤ l ≤ 27	-20 ≤ h ≤ 20 -21 ≤ k ≤ 21 -35 ≤ l ≤ 35	-17 ≤ h ≤ 17 -21 ≤ k ≤ 21 -22 ≤ l ≤ 22
Gesammelte Reflexe	110380	143920	108015
Unabhängige Reflexe	19366	16214	15148
R _{int}	0.0428	0.0738	0.0193
Vollständigkeit	99.1	99.6	99.7
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7459, 0.7064	0.7457, 0.6628	0.7465, 0.6844
Parameter/ Restraints	952/ 108	851/ 18	914/ 114
R ₁ , ωR ₂ [I > 2σI]	0.0568, 0.1563	0.0404, 0.0955	0.0298, 0.0749
R ₁ , ωR ₂ (alle Daten)	0.0676, 0.1660	0.0644, 0.1035	0.0317, 0.0767
GooF bezogen auf F ²	1.047	1.024	1.049
Δρ _{max, min} [e·Å ⁻³]	1.917, -1.506	1.478, -1.020	2.981, -1.059
CCDC			

Tabelle 25: Kristallographische Daten & Strukturparameter zu den Verbindungen **61b**, **63b**, **65a**.

Verbindung	61b	63b	65a
Empirische Formel	C ₆₁ H ₅₉ BF ₂₄ P ₂ Pd [C ₂₉ H ₄₇ P ₂ Pd][C ₃₂ H ₁₂ BF ₂₄]	C _{32.5} H _{34.5} B _{0.5} F _{12.5} OPPd _{0.5} 0.5×([C ₃₀ H ₄₇ OP ₂ Pd][C ₃₂ H ₁₂ BF ₂₄] × 1 Et ₂ O)	C ₆₁ H ₆₁ BF ₂₄ NiP ₂ [C ₂₉ H ₄₉ NiP ₂][C ₃₂ H ₁₂ BF ₂₄]
M [g·mol ⁻¹]	1427.23	768.17	1381.55
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> ₂ / <i>c</i>
Z	2	4	4
a [Å]	12.8208(3)	13.3615(3)	19.0054(5)
b [Å]	14.9253(3)	15.8214(4)	18.6549(5)
c [Å]	18.1235(4)	19.3598(5)	19.4223(4)
α [°]	68.6740(10)	101.0(10)	90
β [°]	79.0350(10)	102.7320(10)	106.0380(10)
γ [°]	76.8890(10)	114.7410(10)	90
V [Å ³]	3124.08(12)	3436(11)	6618.0(3)
D _c [g·cm ⁻³]	1.517	1.485	1.387
μ [mm ⁻¹]	0.458	0.427	0.446
F(000)	1444	1562	2824
Kristallgröße [mm]	0.25×0.24×0.21	0.22×0.20×0.19	0.20×0.19×0.14
Thetabereich [°]	3.26–33.16	2.42–30.54	2.92–30.5
Indexbereich	-19 ≤ h ≤ 19 -22 ≤ k ≤ 22 -27 ≤ l ≤ 27	-19 ≤ h ≤ 19 -22 ≤ k ≤ 22 -27 ≤ l ≤ 27	-27 ≤ h ≤ 19 -26 ≤ k ≤ 26 -27 ≤ l ≤ 27
Gesammelte Reflexe	121288	95665	77637
Unabhängige Reflexe	23562	20843	19933
R _{int}	0.0198	0.0299	0.0454
Vollständigkeit	98.6	99.0	98.7
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7465, 0.7011	0.7461, 0.7101	0.7461, 0.6941
Parameter/ Restraints	860/ 60	962/ 540	894/ 372
R ₁ , ωR ₂ [I > 2σI]	0.0320, 0.0839	0.0374, 0.1006	0.0561, 0.1547
R ₁ , ωR ₂ (alle Daten)	0.0362, 0.0876	0.0418, 0.1041	0.0662, 0.1646
GooF bezogen auf F ²	1.046	1.034	1.020
Δρ _{max, min} [e·Å ⁻³]	2.289, -0.816	0.858, -2.180	3.469, -0.783
CCDC			

Tabelle 26: Kristallographische Daten & Strukturparameter zu den Verbindungen **67b**.

Verbindung	67b
Empirische Formel	C ₂₉ H ₅₁ ClP ₂ Pd
M [g·mol ⁻¹]	603.48
T [K]	100(2)
λ [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Z	4
a [Å]	8.3371(3)
b [Å]	21.7659(6)
c [Å]	16.7125(5)
α [°]	90
β [°]	92.9960(10)
γ [°]	90
V [Å ³]	3028.58(16)
D _c [g·cm ⁻³]	1.324
μ [mm ⁻¹]	0.822
F(000)	1272
Kristallgröße [mm]	0.17×0.15×0.11
Thetabereich [°]	2.94–28.48
Indebereich	-11 ≤ h ≤ 11 -20 ≤ k ≤ 29 -22 ≤ l ≤ 22
Gesammelte Reflexe	31347
Unabhängige Reflexe	7806
R _{int}	0.0437
Vollständigkeit	99.2
Absorptionskorrektur	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7458, 0.7021
Parameter/ Restraints	310/ 0
R ₁ , ωR ₂ [I > 2σI]	0.0351, 0.0678
R ₁ , ωR ₂ (alle Daten)	0.0535, 0.0732
GooF bezogen auf F ²	1.021
Δρ _{max, min} [e·Å ⁻³]	0.631, -0.589
CCDC	

7 Literaturverzeichnis

- [1] N. R. Wiedmaier, H. Speth, G. Leistikow, K. Eichele, H. Schubert, H. A. Mayer, L. Wesemann, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 7218-7227.
- [2] H. F. Speth, *Dissertation*, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2017**.
- [3] R. Baur, *Dissertation*, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2018**.
- [4] N. R. Wiedmaier, *Masterarbeit*, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2018**.
- [5] F. Henke, *Zulassungsarbeit*, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2019**.
- [6] G. Leistikow, *Bachelorarbeit*, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2018**.
- [7] S. F. Clewing, *Bachelorarbeit*, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2019**.
- [8] C. H. M. Heidgreß, *Bachelorarbeit*, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2020**.
- [9] E. Peris, R. H. Crabtree, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 1959-1968.
- [10] C. J. Moulton, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1020-1024.
- [11] G. v. Koten, *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 1681-1694.
- [12] B. A. Markies, P. Wijkens, J. Boersma, H. Kooijman, N. Veldman, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **1994**, *13*, 3244-3258.
- [13] A. Jansen, S. Pitter, *Chem. Mon.* **1999**, *130*, 783-794.
- [14] H. D. Empsall, E. M. Hyde, R. Markham, W. S. McDonald, M. C. Norton, B. L. Shaw, B. Weeks, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 589-590.
- [15] A. A. Danopoulos, P. G. Edwards, *Polyhedron* **1989**, *8*, 1339-1344.
- [16] A. A. Danopoulos, A. R. Wills, P. G. Edwards, *Polyhedron* **1990**, *9*, 2413-2418.
- [17] S. Nemeh, R. J. Flesher, K. Gierling, C. Maichle-Mossmer, H. A. Mayer, W. C. Kaska, *Organometallics* **1998**, *17*, 2003-2008.
- [18] W. Leis, S. Wernitz, B. Reichart, D. Ruckerbauer, J. W. Wielandt, H. A. Mayer, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 12187-12199.
- [19] V. F. Kuznetsov, A. J. Lough, D. G. Gusev, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 2806-2811.
- [20] W. Weng, S. Parkin, O. V. Ozerov, *Organometallics* **2006**, *25*, 5345-5354.
- [21] R. J. Burford, W. E. Piers, M. Parvez, *Organometallics* **2012**, *31*, 2949-2952.
- [22] C. Azerraf, D. Gelman, *Organometallics* **2009**, *28*, 6578-6584.
- [23] J. Yan, Y. B. Wang, Z. H. Zhu, Y. G. Li, X. J. Zhu, X. Q. Hao, M. P. Song, *Organometallics* **2018**, *37*, 2325-2334.
- [24] M. Baltrun, F. A. Watt, R. Schoch, S. Hohloch, *Organometallics* **2019**, *38*, 3719-3729.
- [25] R. Taakili, C. Lepetit, C. Duhayon, D. A. Valyaev, N. Lugan, Y. Canac, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 1709-1721.
- [26] V. Subramaniyan, B. Dutta, A. Govindaraj, G. Mani, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 7203-7210.
- [27] B. L. Shaw, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *200*, 307-318.

- [28] C. Crocker, R. J. Errington, W. S. McDonald, K. J. Odell, B. L. Shaw, R. J. Goodfellow, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 498-499.
- [29] N. A. Al-Salem, H. D. Empsall, R. Markham, B. L. Shaw, B. Weeks, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 1972-1982.
- [30] C. Crocker, R. J. Errington, R. Markham, C. J. Moulton, K. J. Odell, B. L. Shaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4373-4379.
- [31] C. Crocker, R. J. Errington, R. Markham, C. J. Moulton, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 387-395.
- [32] M. Albrecht, G. van Koten, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750-3781.
- [33] M. E. van der Boom, D. Milstein, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1759-1792.
- [34] D. Morales-Morales, C. M. Jensen, *The Chemistry of Pincer Compounds*, Elsevier B. V., Amsterdam, **2007**.
- [35] D. Morales-Morales, *Mini-Rev. Org. Chem.* **2008**, *5*, 141-152.
- [36] W. Leis, H. A. Mayer, W. C. Kaska, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1787-1797.
- [37] J. I. van der Vlugt, J. N. Reek, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 8832-8846.
- [38] P. Bhattacharya, H. R. Guan, *Comments Inorg. Chem.* **2011**, *32*, 88-112.
- [39] G. v. Koten, D. Milstein, *Organometallic Pincer Chemistry*, Springer, Berlin Heidelberg, **2013**.
- [40] K. J. Szabo, O. F. Wendt, *Pincer and Pincer-Type Complexes Applications in Organic Synthesis and Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2014**.
- [41] H. A. Younus, N. Ahmad, W. Su, F. Verpoort, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *276*, 112-152.
- [42] C. Gunanathan, D. Milstein, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12024-12087.
- [43] G. v. Koten, R. A. Gossage, *The Privileged Pincer-Metal Platform: Coordination Chemistry & Applications*, Springer, Switzerland, **2016**.
- [44] A. Kumar, T. M. Bhatti, A. S. Goldman, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 12357-12384.
- [45] L. Alig, M. Fritz, S. Schneider, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 2681-2751.
- [46] A. M. Winter, K. Eichele, H.-G. Mack, W. C. Kaska, H. A. Mayer, *Organometallics* **2005**, *24*, 1837-1844.
- [47] P. Dani, M. Albrecht, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *Organometallics* **2000**, *19*, 4468-4476.
- [48] D. Benito-Garagorri, V. Bocokic, K. Mereiter, K. Kirchner, *Organometallics* **2006**, *25*, 3817-3823.
- [49] L. B. Balázs, W. S. Tay, Y. Li, S. A. Pullarkat, P.-H. Leung, *Organometallics* **2018**, *37*, 2272-2285.
- [50] S. K. Gibbons, Z. M. Xu, R. P. Hughes, D. S. Glueck, A. L. Rheingold, *Organometallics* **2018**, *37*, 2159-2166.
- [51] R. Huber, A. Passera, A. Mezzetti, *Organometallics* **2018**, *37*, 396-405.
- [52] H. H. Karsch, H.-F. Klein, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 2200-2212.

- [53] B. Rybtchinski, A. Vigalok, Y. BenDavid, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12406-12415.
- [54] G. Xu, H. Sun, X. Li, *Organometallics* **2009**, *28*, 6090-6095.
- [55] M. Montag, I. Efremenko, R. Cohen, L. J. Shimon, G. Leituss, Y. Diskin-Posner, Y. Ben-David, H. Salem, J. M. Martin, D. Milstein, *Chem. - Eur. J.* **2010**, *16*, 328-353.
- [56] P. Bhattacharya, J. A. Krause, H. R. Guan, *Organometallics* **2011**, *30*, 4720-4729.
- [57] N. Gruger, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 14028-14030.
- [58] G. Zhu, X. Li, G. Xu, L. Wang, H. Sun, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 8595-8598.
- [59] S. Huang, H. Zhao, X. Li, L. Wang, H. Sun, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 15660-15667.
- [60] J. R. Logan, W. E. Piers, J. Borau-Garcia, D. M. Spasyuk, *Organometallics* **2016**, *35*, 1279-1286.
- [61] A. Dauth, U. Gellrich, Y. Diskin-Posner, Y. Ben-David, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2799-2807.
- [62] Y. Li, J. A. Krause, H. Guan, *Organometallics* **2018**, *37*, 2147-2158.
- [63] M. A. Bennett, H. Jin, A. C. Willis, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *451*, 249-256.
- [64] M. E. van der Boom, H.-B. Kraatz, L. Hassner, Y. Ben-David, D. Milstein, *Organometallics* **1999**, *18*, 3873-3884.
- [65] R. B. Bedford, S. M. Draper, P. N. Scully, S. L. Welch, *New J. Chem.* **2000**, *24*, 745-747.
- [66] D. G. Gusev, M. Madott, F. M. Dolgushin, K. A. Lyssenko, M. Y. Antipin, *Organometallics* **2000**, *19*, 1734-1739.
- [67] D. G. Gusev, A. J. Lough, *Organometallics* **2002**, *21*, 2601-2603.
- [68] M. E. van der Boom, M. A. Iron, O. Atasoylu, L. J. W. Shimon, H. Rozenberg, Y. Ben-David, L. Konstantinovski, J. M. L. Martin, D. Milstein, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 1854-1864.
- [69] R. B. Bedford, M. Betham, M. E. Blake, S. J. Coles, S. M. Draper, M. B. Hursthouse, P. N. Scully, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1870-1878.
- [70] V. Gómez-Benítez, O. Baldovino-Pantaleón, C. Herrera-Álvarez, R. A. Toscano, D. Morales-Morales, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 5059-5062.
- [71] A. Naghipour, S. J. Sabounchei, D. Morales-Morales, D. Canseco-González, C. M. Jensen, *Polyhedron* **2007**, *26*, 1445-1448.
- [72] A. Arunachalampillai, M. T. Johnson, O. F. Wendt, *Organometallics* **2008**, *27*, 4541-4543.
- [73] T. Chen, L. M. Yang, L. Li, K. W. Huang, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 6152-6157.
- [74] D. V. Gutsulyak, W. E. Piers, J. Borau-Garcia, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11776-11779.
- [75] S. Chakraborty, P. Bhattacharya, H. Dai, H. Guan, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1995-2003.
- [76] N. P. N. Wellala, H. T. Dong, J. A. Krause, H. R. Guan, *Organometallics* **2018**, *37*, 4031-4039.
- [77] T. J. Hebden, A. J. St John, D. G. Gusev, W. Kaminsky, K. I. Goldberg, D. M. Heinekey, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 1873-1876.

- [78] M. A. Kent, C. H. Woodall, M. F. Haddow, C. L. McMullin, P. G. Pringle, D. F. Wass, *Organometallics* **2014**, *33*, 5686-5692.
- [79] S. Kuriyama, K. Arashiba, H. Tanaka, Y. Matsuo, K. Nakajima, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 14291-14295.
- [80] S. Kuriyama, K. Arashiba, K. Nakajima, Y. Matsuo, H. Tanaka, K. Ishii, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 1-9.
- [81] J. C. Ott, C. K. Blasius, H. Wadepl, L. H. Gade, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 3183-3191.
- [82] J. Higuchi, S. Kuriyama, A. Eizawa, K. Arashiba, K. Nakajima, Y. Nishibayashi, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 1117-1121.
- [83] F. Maassarani, M. F. Davidson, I. C. M. Wehman-Ooyevaar, D. M. Grove, M. A. van Koten, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, G. van Koten, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *235*, 327-338.
- [84] M. Albrecht, P. Dani, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11822-11833.
- [85] SciFinder.cas.org, American Chemical Society, Suchbegriff: "Metal" pincer complexes, <https://scifinder.cas.org/scifinder/view/scifinder/scifinderExplore.jsf>, [Stand: 22.12.2020].
- [86] C. V. Thompson, H. D. Arman, Z. J. Tonzetich, *Organometallics* **2019**, *38*, 2979-2989.
- [87] N. Gorgas, J. Brunig, B. Stoger, S. Vanicek, M. Tilset, L. F. Veiros, K. Kirchner, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 17452-17458.
- [88] Z. Q. Zuo, S. G. Xu, L. Zhang, L. Gan, H. Q. Fang, G. X. Liu, Z. Huang, *Organometallics* **2019**, *38*, 3906-3911.
- [89] S. Li, Y. Wang, W. Yang, K. Li, H. Sun, X. Li, O. Fuhr, D. Fenske, *Organometallics* **2020**, *39*, 757-766.
- [90] P. Bhattacharya, J. A. Krause, H. Guan, *Organometallics* **2014**, *33*, 6113-6121.
- [91] Z. C. Xiong, X. Y. Li, S. M. Zhang, Y. M. Shi, H. J. Sun, *Organometallics* **2016**, *35*, 357-363.
- [92] D. Himmelbauer, M. Mastalir, B. Stoger, L. F. Veiros, M. Pignitter, V. Somoza, K. Kirchner, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 7925-7931.
- [93] S. E. Creutz, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1105-1115.
- [94] S. Garhwal, A. Kaushansky, N. Fridman, L. J. W. Shimon, G. Ruitter, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 17131-17139.
- [95] S. Garhwal, N. Fridman, G. de Ruitter, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 13817-13821.
- [96] R. J. Trovitch, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7252-7260.
- [97] D. Srimani, Y. Diskin-Posner, Y. Ben-David, D. Milstein, **2013**, *52*, 14131-14134.
- [98] C. R. Kennedy, H. Zhong, R. L. Macaulay, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 8557-8573.
- [99] Z. L. Xie, W. Chai, S. A. Kerns, G. A. Henkelman, M. J. Rose, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 2548-2561.

- [100] M. V. Gradiski, A. N. Kharat, M. S. E. Ong, A. J. Lough, S. A. M. Smith, R. H. Morris, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 11041-11053.
- [101] N. Gorgas, L. G. Alves, B. Stoger, A. M. Martins, L. F. Veiros, K. Kirchner, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 8130-8133.
- [102] J. C. Ott, H. Wadepohl, M. Enders, L. H. Gade, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 17413-17417.
- [103] R. Knitsch, D. L. Han, F. Anke, L. Ibing, H. J. Jiao, M. R. Hansen, T. Beweries, *Organometallics* **2019**, *38*, 2714-2723.
- [104] Y. Zhang, A. D. MacIntosh, J. L. Wong, E. A. Bielinski, P. G. Williard, B. Q. Mercado, N. Hazari, W. H. Bernskoetter, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 4291-4299.
- [105] H. Zhao, X. Y. Li, S. M. Zhang, H. J. Sun, *Z. anorg. allg. Chem.* **2015**, *641*, 2435-2439.
- [106] S. Chakraborty, D. Milstein, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 3968-3972.
- [107] S. Chakraborty, G. Leitus, D. Milstein, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 2074-2078.
- [108] J. B. Curley, N. E. Smith, W. H. Bernskoetter, N. Hazari, B. Q. Mercado, *Organometallics* **2018**, *37*, 3846-3853.
- [109] E. M. Lane, N. Hazari, W. H. Bernskoetter, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 4003-4008.
- [110] M. J. Dorantes, J. T. Moore, E. Bill, B. Mienert, C. C. Lu, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 11030-11033.
- [111] N. Ashkenazi, A. Vigalok, S. Parthiban, Y. Ben-David, L. J. W. Shimon, J. M. L. Martin, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8797-8798.
- [112] P. Dani, T. Karlen, R. A. Gossage, S. Gladiali, G. van Koten, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 743-745.
- [113] D. G. Gusev, F. M. Dolgushin, M. Y. Antipin, *Organometallics* **2000**, *19*, 3429-3434.
- [114] A. A. Koridze, A. V. Polezhaev, S. V. Safronov, A. M. Sheloumov, F. M. Dolgushin, M. G. Ezernitskaya, B. V. Lokshin, P. V. Petrovskii, A. S. Peregudov, *Organometallics* **2010**, *29*, 4360-4368.
- [115] S. Tang, N. von Wolff, Y. Diskin-Posner, G. Leitus, Y. Ben-David, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 7554-7561.
- [116] M. H. Prechtel, Y. Ben-David, D. Giunta, S. Busch, Y. Taniguchi, W. Wisniewski, H. Gorls, R. J. Mynott, N. Theysen, D. Milstein, W. Leitner, *Chem. - Eur. J.* **2007**, *13*, 1539-1546.
- [117] C. Gunanathan, S. C. Capelli, U. Englert, M. Hölscher, W. Leitner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 5075-5080.
- [118] J. Zhang, G. Leitus, Y. Ben-David, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10840-10841.
- [119] J. Zhang, G. Leitus, Y. Ben-David, D. Milstein, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 1113-1115.
- [120] C. Gunanathan, Y. Ben-David, D. Milstein, *Science* **2007**, *317*, 790-792.
- [121] D. G. Gusev, A. J. Lough, *Organometallics* **2002**, *21*, 5091-5099.
- [122] V. F. Kuznetsov, K. Abdur-Rashid, A. J. Lough, D. G. Gusev, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14388-14396.

- [123] M. Kass, A. Friedrich, M. Drees, S. Schneider, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 905-907.
- [124] A. Friedrich, M. Drees, J. Schmedt auf der Gunne, S. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17552-17553.
- [125] A. Friedrich, M. Drees, M. Kass, E. Herdtweck, S. Schneider, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5482-5494.
- [126] K. N. Tseng, J. W. Kampf, N. K. Szymczak, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10378-10381.
- [127] A. Anaby, M. Schelwies, J. Schwaben, F. Rominger, A. S. K. Hashmi, T. Schaub, *Organometallics* **2018**, *37*, 2193-2201.
- [128] S. Giboulot, S. Baldino, M. Ballico, R. Figliolia, A. Pothig, S. M. Zhang, D. Zuccaccia, W. Baratta, *Organometallics* **2019**, *38*, 1127-1142.
- [129] D. J. Tindall, M. Menche, M. Schelwies, R. A. Paciello, A. Schafer, P. Comba, F. Rominger, A. S. K. Hashmi, T. Schaub, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 5099-5115.
- [130] P. Daw, Y. Ben-David, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 11931-11934.
- [131] R. Zeng, M. Feller, Y. Diskin-Posner, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 7061-7064.
- [132] H. Xie, Y. Zhang, C. Xiang, Y. Li, T. Fan, Q. Lei, W. Fang, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 15324-15330.
- [133] T. He, J. C. Buttner, E. F. Reynolds, J. Pham, J. C. Malek, J. M. Keith, A. R. Chianese, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 17404-17413.
- [134] J. Bootsma, B. B. Guo, J. G. de Vries, E. Otten, *Organometallics* **2020**, *39*, 544-555.
- [135] L. N. Dawe, M. Karimzadeh-Younjali, Z. Dai, E. Khaskin, D. G. Gusev, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 19510-19522.
- [136] S. Tang, Y. Ben-David, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 5980-5984.
- [137] S. Tang, M. Rauch, M. Montag, Y. Diskin-Posner, Y. Ben-David, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 20875-20882.
- [138] L. Schwartsburd, M. A. Iron, L. Konstantinovski, E. Ben-Ari, D. Milstein, *Organometallics* **2011**, *30*, 2721-2729.
- [139] G. M. Adams, F. M. Chadwick, S. D. Pike, A. S. Weller, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 6340-6342.
- [140] E. A. K. Spearing-Ewyn, N. A. Beattie, A. L. Colebatch, A. J. Martinez-Martinez, A. Docker, T. M. Boyd, G. Baillie, R. Reed, S. A. Macgregor, A. S. Weller, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 14724-14736.
- [141] M. R. Gyton, T. M. Hood, A. B. Chaplin, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 2877-2880.
- [142] T. M. Hood, B. Leforestier, M. R. Gyton, A. B. Chaplin, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 7593-7601.
- [143] R. Kawakami, S. Kuriyama, H. Tanaka, K. Arashiba, A. Konomi, K. Nakajima, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 14886-14889.
- [144] E. Ben-Ari, G. Leitun, L. J. Shimon, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15390-15391.

- [145] P. Hermosilla, P. Lopez, P. Garcia-Orduna, F. J. Lahoz, V. Polo, M. A. Casado, *Organometallics* **2018**, *37*, 2618-2629.
- [146] P. Sanchez, M. Hernandez-Juarez, N. Rendon, J. Lopez-Serrano, E. Alvarez, M. Paneque, A. Suarez, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 16766-16776.
- [147] Y. H. Cao, W. C. Shih, O. V. Ozerov, *Organometallics* **2019**, *38*, 4076-4081.
- [148] D. Delony, M. Kinauer, M. Diefenbach, S. Demeshko, C. Wurtele, M. C. Holthausen, S. Schneider, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 10971-10974.
- [149] Y. Pan, C. Guan, H. Li, P. Chakraborty, C. Zhou, K. W. Huang, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 12812-12816.
- [150] M. A. Esteruelas, M. Olivan, A. Velez, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 5339-5349.
- [151] Y. H. Cao, W. C. Shih, N. Bhuvanesh, O. V. Ozerov, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 10998-11002.
- [152] S. M. Chapp, N. D. Schley, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 7143-7149.
- [153] B. Leforestier, M. R. Gyton, A. B. Chaplin, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 2087-2101.
- [154] F. J. Kong, S. Y. Gu, C. Liu, D. A. Dickie, S. Zhang, T. B. Gunnoe, *Organometallics* **2020**, *39*, 3918-3935.
- [155] J. L. Kuo, K. I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 21439-21449.
- [156] T. J. Morrow, J. R. Gipper, W. E. Christman, N. Arulsamy, E. B. Hulley, *Organometallics* **2020**, *39*, 2356-2364.
- [157] J. Takaya, K. Ogawa, R. Nakaya, N. Iwasawa, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 12223-12228.
- [158] A. Vigalok, Y. Ben-David, D. Milstein, *Organometallics* **1996**, *15*, 1839-1844.
- [159] H. A. Mayer, W. C. Kaska, **1990**, *123*, 1827-1831.
- [160] A. Arunachalampillai, D. Olsson, O. F. Wendt, *Dalton Trans.* **2009**, 8626-8630.
- [161] M. Gupta, C. Hagen, W. C. Kaska, R. E. Cramer, C. M. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 840-841.
- [162] I. Göttker-Schnetmann, P. S. White, M. Brookhart, *Organometallics* **2004**, *23*, 1766-1776.
- [163] A. V. Polukeev, R. Marcos, M. S. G. Ahlquist, O. F. Wendt, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2060-2067.
- [164] M. A. McLoughlin, R. J. Flesher, W. C. Kaska, H. A. Mayer, *Organometallics* **1994**, *13*, 3816-3822.
- [165] T. J. Hebden, K. I. Goldberg, D. M. Heinekey, X. Zhang, T. J. Emge, A. S. Goldman, K. Krogh-Jespersen, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1733-1742.
- [166] M. Findlater, K. M. Schultz, W. H. Bernskoetter, A. Cartwright-Sykes, D. M. Heinekey, M. Brookhart, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 4672-4678.
- [167] K. Zhu, P. D. Achord, X. Zhang, K. Krogh-Jespersen, A. S. Goldman, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13044-13053.
- [168] S. Biswas, Z. Huang, Y. Choliy, D. Y. Wang, M. Brookhart, K. Krogh-Jespersen, A. S. Goldman, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13276-13295.
- [169] M. A. Esteruelas, A. Martinez, M. Olivan, A. Velez, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 15693-15698.

- [170] B. Sheludko, C. F. Castro, A. S. Goldman, F. E. Celik, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 12425-12436.
- [171] J. D. Smith, G. Durrant, D. H. Ess, B. S. Gelfand, W. E. Piers, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 10705-10717.
- [172] C. Yoo, H. M. Dodge, A. H. Farquhar, K. E. Gardner, A. J. M. Miller, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 12130-12138.
- [173] A. V. Polukeev, O. F. Wendt, *Organometallics* **2017**, *36*, 639-649.
- [174] R. J. Burford, W. E. Piers, M. Parvez, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 3826-3830.
- [175] L. E. Doyle, W. E. Piers, J. Borau-Garcia, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2187-2190.
- [176] S. Sung, T. Joachim, T. Krämer, R. D. Young, *Organometallics* **2017**, *36*, 3117-3124.
- [177] T. Kuwabara, T. Toriumi, M. Suzuki, Y. Ishii, *Organometallics* **2020**, *39*, 4500-4509.
- [178] H. Tinnermann, S. Sung, B. A. Cala, H. J. Gill, R. D. Young, *Organometallics* **2020**, *39*, 797-803.
- [179] S. Sung, R. D. Young, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 15407-15414.
- [180] A. M. Winter, K. Eichele, H. G. Mack, W. C. Kaska, H. A. Mayer, *Dalton Trans.* **2008**, 527-532.
- [181] A. V. Polukeev, O. F. Wendt, *J. Organomet. Chem.* **2018**, *867*, 33-50.
- [182] M. Ohff, A. Ohff, M. E. vanderBoom, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11687-11688.
- [183] K. Kiewel, Y. S. Liu, D. E. Bergbreiter, G. A. Sulikowski, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 8945-8948.
- [184] D. Morales-Morales, R. Redón, C. Yung, C. M. Jensen, *Chem. Commun.* **2000**, 1619-1620.
- [185] R. Taakili, C. Barthes, A. Goeffon, C. Lepetit, C. Duhayon, D. A. Valyaev, Y. Canac, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 7082-7096.
- [186] V. Pandarus, D. Zargarian, *Organometallics* **2007**, *26*, 4321-4334.
- [187] B. J. Boro, E. N. Duesler, K. I. Goldberg, R. A. Kemp, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5081-5087.
- [188] S. Chakraborty, J. A. Krause, H. Guan, *Organometallics* **2009**, *28*, 582-586.
- [189] A. B. Salah, D. Zargarian, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8977-8985.
- [190] S. Chakraborty, Y. J. Patel, J. A. Krause, H. R. Guan, *Polyhedron* **2012**, *32*, 30-34.
- [191] O. R. Luca, J. D. Blakemore, S. J. Konezny, J. M. Praetorius, T. J. Schmeier, G. B. Hunsinger, V. S. Batista, G. W. Brudvig, N. Hazari, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 8704-8709.
- [192] K. V. Vasudevan, B. L. Scott, S. K. Hanson, **2012**, *2012*, 4898-4906.
- [193] A. H. Mousa, J. Bendix, O. F. Wendt, *Organometallics* **2018**, *37*, 2581-2593.
- [194] A. H. Mousa, A. V. Polukeev, J. Hansson, O. F. Wendt, *Organometallics* **2020**, *39*, 1553-1560.
- [195] A. L. Seligson, W. C. Trogler, *Organometallics* **2002**, *12*, 738-743.
- [196] M. D. Walter, P. S. White, C. K. Schauer, M. Brookhart, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 2884-2893.
- [197] W. C. Shih, O. V. Ozerov, *Organometallics* **2015**, *34*, 4591-4597.
- [198] H. E. Zeitler, W. A. Kaminsky, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2018**, *37*, 3644-3648.

- [199] X. H. Qi, H. Zhao, H. J. Sun, X. Y. Li, O. Fuhr, D. Fenske, *New J. Chem.* **2018**, *42*, 16583-16590.
- [200] S. Das, V. Subramaniyan, G. Mani, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 3444-3456.
- [201] J. Gwak, S. Ahn, M. H. Baik, Y. Lee, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 4767-4774.
- [202] P. Hamidizadeh, S. M. Nabavizadeh, S. J. Hoseini, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 3422-3432.
- [203] S. V. Safronov, E. I. Gutsul, I. E. Golub, F. M. Dolgushin, Y. V. Nelubina, O. A. Filippov, L. M. Epstein, A. S. Peregudov, N. V. Belkova, E. S. Shubina, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 12720-12729.
- [204] C. Yao, T. Zhang, C. Zhou, K. W. Huang, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 12817-12821.
- [205] J. Rajpurohit, P. Shukla, P. Kumar, C. Das, S. Vaidya, M. Sundararajan, M. Shanmugam, M. Shanmugam, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 6257-6267.
- [206] L. P. Mangin, G. Michaud, D. Zargarian, *Organometallics* **2020**, *39*, 4006-4018.
- [207] B. A. Zahora, M. R. Gau, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2020**, *39*, 1230-1237.
- [208] B. F. M. Kimmich, R. M. Bullock, *Organometallics* **2002**, *21*, 1504-1507.
- [209] J. J. Adams, N. Arulsamy, D. M. Roddick, *Organometallics* **2009**, *28*, 1148-1157.
- [210] B. G. Anderson, J. L. Spencer, *Chem. - Eur. J.* **2014**, *20*, 6421-6432.
- [211] C. Tsay, N. P. Mankad, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13975-13977.
- [212] O. Rivada-Wheelaghan, M. A. Ortuño, J. Díez, A. Lledós, S. Conejero, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 3936-3939.
- [213] M. Rosello-Merino, J. Lopez-Serrano, S. Conejero, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10910-10913.
- [214] M. D. Walter, P. S. White, M. Brookhart, *New J. Chem.* **2013**, *37*, 1128-1133.
- [215] S. J. Connelly, A. C. Zimmerman, W. Kaminsky, D. M. Heinekey, *Chem. - Eur. J.* **2012**, *18*, 15932-15934.
- [216] O. Rivada-Wheelaghan, M. Rosello-Merino, M. A. Ortuno, P. Vidossich, E. Gutierrez-Puebla, A. Lledos, S. Conejero, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 4257-4268.
- [217] S. J. Connelly, A. G. Chanez, W. Kaminsky, D. M. Heinekey, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 5915-5918.
- [218] C. C. Comanescu, V. M. Iluc, *Organometallics* **2014**, *33*, 6059-6064.
- [219] C. C. Comanescu, V. M. Iluc, *Organometallics* **2015**, *34*, 4684-4692.
- [220] C. C. Comanescu, V. M. Iluc, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 9048-9051.
- [221] E. A. LaPierre, W. E. Piers, D. M. Spasyuk, D. W. Bi, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 1361-1364.
- [222] E. A. LaPierre, W. E. Piers, C. Gendy, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 16789-16797.
- [223] E. A. Lapierre, W. E. Piers, C. Gendy, *Organometallics* **2018**, *37*, 3394-3398.
- [224] A. P. Deziel, M. R. Hoffbauer, V. M. Iluc, *Organometallics* **2019**, *38*, 879-887.
- [225] E. A. Lapierre, W. E. Piers, J. B. Lin, C. Gendy, *Chem. - Eur. J.* **2019**, *25*, 4305-4308.
- [226] H. Grutzmacher, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 1814-1818.
- [227] D. Gelman, S. Musa, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 2456-2466.

- [228] J. R. Khusnutdinova, D. Milstein, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *127*, 12406-12445.
- [229] M. R. Elsby, R. T. Baker, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 8933-8987.
- [230] G. P. Hatzis, C. M. Thomas, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 8611-8614.
- [231] D. Milstein, *Top. Catal.* **2010**, *53*, 915-923.
- [232] C. Gunanathan, D. Milstein, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 588-602.
- [233] R. E. Rodriguez-Lugo, M. Trincado, M. Vogt, F. Tewes, G. Santiso-Quinones, H. Grutzmacher, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 342-347.
- [234] D. Milstein, *Philos. Trans. A Math. Phys. Eng. Sci.* **2015**, *373*, 20140189.
- [235] M. Trincado, V. Sinha, R. E. Rodriguez-Lugo, B. Pribanic, B. de Bruin, H. Grutzmacher, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 1-11.
- [236] A. J. Kosanovich, C. H. Komatsu, N. Bhuvanesh, L. M. Perez, O. V. Ozerov, *Chem. - Eur. J.* **2018**, *24*, 13754-13757.
- [237] F. Casas, M. Trincado, R. Rodriguez-Lugo, D. Baneerje, H. Grutzmacher, *ChemCatChem* **2019**, *11*, 5241-5251.
- [238] L. N. Dawe, M. Karimzadeh-Younjali, Z. Dai, E. Khaskin, D. G. Gusev, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**.
- [239] D. Vuzman, E. Poverenov, L. J. W. Shimon, Y. Diskin-Posner, D. Milstein, *Organometallics* **2008**, *27*, 2627-2634.
- [240] D. Oren, Y. Diskin-Posner, L. Avram, M. Feller, D. Milstein, *Organometallics* **2018**, *37*, 2217-2221.
- [241] A. Kumar, T. Janes, N. A. Espinosa-Jalapa, D. Milstein, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 12076-12080.
- [242] U. K. Das, S. Chakraborty, Y. Diskin-Posner, D. Milstein, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 13444-13448.
- [243] A. Kumar, P. Daw, N. A. Espinosa-Jalapa, G. Leitius, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David, D. Milstein, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 14580-14584.
- [244] K. S. Feichtner, V. H. Gessner, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 6540-6553.
- [245] F. M. Conroy-Lewis, S. J. Simpson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1675-1676.
- [246] G. C. Jia, A. J. Lough, R. H. Morris, *Organometallics* **1992**, *11*, 161-171.
- [247] S. R. Bahr, P. Boudjouk, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5545-5547.
- [248] M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe, *Organometallics* **1992**, *11*, 3920-3922.
- [249] P. W. Howe, *Magn. Reson. Chem.* **2010**, *48*, 837-841.
- [250] E. Breitmaier, W. Voelter, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, VCH, Weinheim, **1990**.
- [251] D. Schroeder, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5947-5953.
- [252] P. E. Riley, R. E. Davis, N. T. Allison, W. M. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2458-2460.
- [253] F. J. Manganiello, M. D. Radcliffe, W. M. Jones, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *228*, 273-279.
- [254] P. E. Riley, R. E. Davis, N. T. Allison, W. M. Jones, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1321-1328.

- [255] J. R. Lisko, W. M. Jones, *Organometallics* **1986**, *5*, 1890-1896.
- [256] M. Tamm, A. Grzegorzewski, I. Brudgam, H. Hartl, *Chem. Commun.* **1997**, 2227-2228.
- [257] K. Ofele, E. Tosh, C. Taubmann, W. A. Herrmann, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3408-3444.
- [258] D. S. Black, G. B. Deacon, N. C. Thomas, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *65*, L75-L76.
- [259] A. Lagunas, A. M. I. Payeras, C. Jimeno, V. F. Puentes, M. A. Pericas, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 92-100.
- [260] G. Allegra, A. Colombo, A. Immirzi, I. W. Bassi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *90*, 4455-4456.
- [261] A. Carbonaro, A. L. Segre, A. Greco, C. Tosi, G. Dall'Asta, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *90*, 4453-4455.
- [262] A. Carbonaro, A. Greco, G. Dall'asta, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *20*, 177-186.
- [263] D. H. Gerlach, R. A. Schunn, M. A. Bennett, I. B. Tomkins, T. W. Turney, in *Inorganic Syntheses, Vol. 15*, McGraw-Hill, **1974**, pp. 1-4.
- [264] T. K. Mukhopadhyay, M. Flores, R. K. Feller, B. L. Scott, R. D. Taylor, M. Paz-Pasternak, N. J. Henson, F. N. Rein, N. C. Smythe, R. J. Trovitch, J. C. Gordon, *Organometallics* **2014**, *33*, 7101-7112.
- [265] Y. Sunada, D. Noda, H. Soejima, H. Tsutsumi, H. Nagashima, *Organometallics* **2015**, *34*, 2896-2906.
- [266] Y. Sunada, H. Ogushi, T. Yamamoto, S. Uto, M. Sawano, A. Tahara, H. Tanaka, Y. Shiota, K. Yoshizawa, H. Nagashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 4119-4134.
- [267] N. L. Allinger, S. P. Jindal, M. A. DaRooge, *J. Org. Chem.* **2002**, *27*, 4290-4293.
- [268] F. A. L. Anet, V. J. Basus, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *95*, 4424-4426.
- [269] J. S. Anderson, M. E. Moret, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 534-537.
- [270] J. S. Anderson, J. Rittle, J. C. Peters, *Nature* **2013**, *501*, 84-87.
- [271] P. Vollhardt, N. Schore, *Organic Chemistry Structure and Function*, W. H. Freeman and Company, New York, **2011**.
- [272] E. Juaristi, *Conformational Behavior of Six-Membered Rings, Analysis, Dynamic, and Stereoelectronic Effects*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [273] H. Salem, L. J. W. Shimon, Y. Diskin-Posner, G. Leituss, Y. Ben-David, D. Milstein, *Organometallics* **2009**, *28*, 4791-4806.
- [274] M. A. Sainna, S. P. de Visser, *Int. J. Mol. Sci.* **2015**, *16*, 23369-23381.
- [275] B. C. Yeo, J. Kong, D. Kim, W. A. Goddard, H. S. Park, S. S. Han, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 31026-31031.
- [276] Y. Nishibayashi, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 11290-11297.
- [277] S. J. Sherlock, D. C. Boyd, B. Moasser, W. L. Gladfelter, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3626-3632.
- [278] J. Maurer, M. Linseis, B. Sarkar, B. Schwederski, M. Niemeyer, W. Kaim, S. Zalis, C. Anson, M. Zabel, R. F. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 259-268.

- [279] A. Eizawa, S. Nishimura, K. Arashiba, K. Nakajima, Y. Nishibayashi, *Organometallics* **2018**, *37*, 3086-3092.
- [280] S. S. Stahl, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2422-2431.
- [281] C. Tsay, J. C. Peters, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1313-1318.
- [282] D. M. Heinekey, W. J. Oldham, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 913-926.
- [283] J. S. Craw, G. B. Bacskey, N. S. Hush, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5937-5948.
- [284] R. Aydin, H. Günther, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 985-986.
- [285] I. H. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**.
- [286] J. B. Jones, J. M. Zander, P. Price, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 94-101.
- [287] W. C. Still, I. Galynger, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 3981-3996.
- [288] G. C. Jia, H. M. Lee, H. P. Xia, I. D. Williams, *Organometallics* **1996**, *15*, 5453-5455.
- [289] Q. Major, A. J. Lough, D. G. Gusev, *Organometallics* **2005**, *24*, 2492-2501.
- [290] R. Figliolia, P. Cavigli, C. Comuzzi, A. Del Zotto, D. Lovison, P. Strazzolini, S. Susmel, D. Zuccaccia, M. Ballico, W. Baratta, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 453-465.
- [291] A. P. Scott, I. Agranat, P. U. Biedermann, N. V. Riggs, L. Radom, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2026-2038.
- [292] B. Kovačević, J. F. Liebman, Z. B. Maksić, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2002**, 1544-1548.
- [293] E. Kleinpeter, A. Fettke, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 2776-2781.
- [294] E. Kleinpeter, A. Holzberger, P. Wacker, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 56-65.
- [295] K. Naoda, Y. M. Sung, J. M. Lim, D. Kim, A. Osuka, *Chem. - Eur. J.* **2014**, *20*, 7698-7705.
- [296] T. Higashino, A. Kumagai, S. Sakaki, H. Imahori, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 7528-7539.
- [297] X. Yang, T. Fox, H. Berke, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 852-860.
- [298] N. E. Stubbs, A. Schafer, A. P. Robertson, E. M. Leitao, T. Jurca, H. A. Sparkes, C. H. Woodall, M. F. Haddow, I. Manners, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 10878-10889.
- [299] E. A. LaPierre, B. O. Patrick, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 20009-20015.
- [300] F. Anke, S. Boye, A. Spannenberg, A. Lederer, D. Heller, T. Beweries, *Chem. - Eur. J.* **2020**, *26*, 7889-7899.
- [301] B. Chaudret, R. Poilblanc, *Organometallics* **2002**, *4*, 1722-1726.
- [302] T. Arliguie, B. Chaudret, R. H. Morris, A. Sella, *Inorg. Chem.* **2002**, *27*, 598-599.
- [303] K. Abdur-Rashid, D. G. Gusev, A. J. Lough, R. H. Morris, *Organometallics* **2000**, *19*, 1652-1660.
- [304] D. Giunta, M. Holscher, C. W. Lehmann, R. Mynott, C. Wirtz, W. Leitner, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 1139-1145.
- [305] L. A. Watson, J. N. Coalter, O. Ozerov, M. Pink, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 263-273.
- [306] M. Grellier, L. Vendier, B. Chaudret, A. Albinati, S. Rizzato, S. Mason, S. Sabo-Etienne, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17592-17593.

- [307] P. G. Jessop, R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *121*, 155-284.
- [308] R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2381-2394.
- [309] R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8750-8769.
- [310] D. G. Gusev, F. G. Fontaine, A. J. Lough, D. Zargarian, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 216-219.
- [311] R. Noyori, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 2008-2022.
- [312] P. A. Dub, J. C. Gordon, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 6756-6781.
- [313] J. Zhang, K. A. Barakat, T. R. Cundari, T. B. Gunnoe, P. D. Boyle, J. L. Petersen, C. S. Day, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8379-8390.
- [314] D. G. Gusev, T. Maxwell, F. N. Dolgushin, M. Lyssenko, A. J. Lough, *Organometallics* **2002**, *21*, 1095-1100.
- [315] H. M. Lee, J. Yao, G. Jia, *Organometallics* **1997**, *16*, 3927-3933.
- [316] C. Crocker, H. D. Empsall, R. J. Errington, E. M. Hyde, W. S. McDonald, R. Markham, M. C. Norton, B. L. Shaw, B. Weeks, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1217-1224.
- [317] I. Gottker-Schnetmann, P. White, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1804-1811.
- [318] C. Masters, B. L. Shaw, R. E. Stainbank, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 664-667.
- [319] H. D. Kaesz, R. B. Saillant, *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 231-281.
- [320] P. J. Brothers, in *Progress in Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, **1981**, pp. 1-61.
- [321] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie, Vol. 7. Edition*, De Gruyter, Berlin, **2007**.
- [322] A. B. Chaplin, A. S. Weller, *Organometallics* **2011**, *30*, 4466-4469.
- [323] A. V. Polezhaev, M. G. Ezernitskaya, A. A. Koridze, *Inorg. Chim. Acta* **2019**, *496*, 118844.
- [324] T. M. Hood, M. R. Gyton, A. B. Chaplin, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 2077-2086.
- [325] I. Gottker-Schnetmann, D. M. Heinekey, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 17114-17119.
- [326] M. A. Salomon, T. Braun, I. Krossing, *Dalton Trans.* **2008**, 5197-5206.
- [327] A. V. Polukeev, R. Marcos, M. S. G. Ahlquist, O. F. Wendt, *Organometallics* **2016**, *35*, 2600-2608.
- [328] A. V. Polukeev, R. Marcos, M. S. Ahlquist, O. F. Wendt, *Chem. - Eur. J.* **2016**, *22*, 4078-4086.
- [329] B. E. Hauger, D. Gusev, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *116*, 208-214.
- [330] D. M. Heinekey, A. S. Hinkle, J. D. Close, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5353-5361.
- [331] R. Kuhlman, E. Clot, C. Leforestier, W. E. Streib, O. Eisenstein, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10153-10169.
- [332] S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2077-2092.
- [333] B. L. Dietrich, K. I. Goldberg, D. M. Heinekey, T. Autrey, J. C. Linehan, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8583-8585.
- [334] T. M. Douglas, A. B. Chaplin, A. S. Weller, X. Yang, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15440-15456.

- [335] M. E. Sloan, T. J. Clark, I. Manners, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2429-2435.
- [336] L. Luconi, E. S. Osipova, G. Giambastiani, M. Peruzzini, A. Rossin, N. V. Belkova, O. A. Filippov, E. M. Titova, A. A. Pavlov, E. S. Shubina, *Organometallics* **2018**, *37*, 3142-3153.
- [337] E. M. Titova, E. S. Osipova, A. A. Pavlov, O. A. Filippov, S. V. Safronov, E. S. Shubina, N. V. Belkova, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 2325-2333.
- [338] R. Ghosh, M. Kanzelberger, T. J. Emge, G. S. Hall, A. S. Goldman, *Organometallics* **2006**, *25*, 5668-5671.
- [339] R. Cohen, B. Rytchinski, M. Gandelman, H. Rozenberg, J. M. Martin, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6532-6546.
- [340] J. D. Smith, J. R. Logan, L. E. Doyle, R. J. Burford, S. Sugawara, C. Ohnita, Y. Yamamoto, W. E. Piers, D. M. Spasyuk, J. Borau-Garcia, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 12669-12679.
- [341] J. C. Calabrese, D. C. Roe, D. L. Thorn, T. H. Tulip, *Organometallics* **1984**, *3*, 1223-1230.
- [342] H. Werner, A. Heinemann, B. Windmuller, P. Steinert, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 903-910.
- [343] Y. C. Cheng, Y. K. Chen, T. M. Huang, C. I. Yu, G. H. Lee, Y. Wang, J. T. Chen, *Organometallics* **1998**, *17*, 2953-2957.
- [344] C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, M. Sabat, *Organometallics* **1985**, *4*, 421-422.
- [345] J. M. O'Connor, L. Pu, S. Woolard, R. K. Chadha, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *112*, 6731-6732.
- [346] Y. Li, R. Ganguly, W. K. Leong, *J. Organomet. Chem.* **2016**, *818*, 42-47.
- [347] H. A. Dabbagh, M. Zamani, S. Fakhræe, *Res. Chem. Intermed.* **2012**, *39*, 2011-2033.
- [348] R. V. Williams, W. D. Edwards, P. Zhang, D. J. Berg, R. H. Mitchell, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16742-16752.
- [349] K. Mantas-Öktem, K. Öfele, A. Pöthig, B. Bechlars, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Organometallics* **2012**, *31*, 8249-8256.
- [350] H. Salem, Y. Ben-David, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Organometallics* **2006**, *25*, 2292-2300.
- [351] R. H. Crabtree, M. Lavin, L. Bonneviot, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4032-4037.
- [352] D. G. Hamilton, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4126-4133.
- [353] R. H. Crabtree, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 95-101.
- [354] W. J. Oldham, A. S. Hinkle, D. M. Heinekey, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11028-11036.
- [355] R. H. Crabtree, M. Lavin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1661-1662.
- [356] C. Bianchini, S. Moneti, M. Peruzzini, F. Vizza, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5818-5825.
- [357] H. H. Wang, L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1470-1480.
- [358] S. Murugesan, B. Stoger, M. Weil, L. F. Veiros, K. Kirchner, *Organometallics* **2015**, *34*, 1364-1372.
- [359] Z. Lu, W. M. Jones, W. R. Winchester, *Organometallics* **1993**, *12*, 1344-1350.
- [360] W. A. Herrmann, K. Ofele, S. K. Schneider, E. Herdtweck, S. D. Hoffmann, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 3859-3862.

- [361] C. Taubmann, E. Tosh, K. Ofele, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 2231-2236.
- [362] J. R. Briggs, A. G. Constable, W. S. McDonald, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1225-1230.
- [363] B. F. M. Kimmich, W. J. Marshall, P. J. Fagan, E. Hauptman, R. M. Bullock, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *330*, 52-58.
- [364] A. Castonguay, A. L. Beauchamp, D. Zargarian, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3177-3184.
- [365] D. Zhu, I. Thapa, I. Korobkov, S. Gambarotta, P. H. Budzelaar, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9879-9887.
- [366] P. W. Jolly, K. Jonas, C. Krüger, Y. H. Tsay, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *33*, 109-122.
- [367] J.-Y. Lallemand, J. Soulié, J.-C. Chottard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 436-438.
- [368] S. De-Botton, R. Romm, G. Bensoussan, M. Hitrik, S. Musa, D. Gelman, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 16040-16046.
- [369] I. Matas, J. Cámpora, P. Palma, E. Álvarez, *Organometallics* **2009**, *28*, 6515-6523.
- [370] M. R. Hoffbauer, C. C. Comanescu, B. J. Dymm, V. M. Iluc, *Organometallics* **2018**, *37*, 2086-2094.
- [371] X. Yang, L. Zhao, T. Fox, Z. X. Wang, H. Berke, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 2058-2062.
- [372] J. W. Nugent, M. Garcia-Melchor, A. R. Fout, *Organometallics* **2020**, *39*, 2917-2927.
- [373] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. C. De Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 1795-1818.
- [374] M. Piotto, M. Bourdonneau, K. Elbayed, J. M. Wieruszski, G. Lippens, *Magn. Reson. Chem.* **2006**, *44*, 943-947.
- [375] A. J. Pell, R. A. Edden, J. Keeler, *Magn. Reson. Chem.* **2007**, *45*, 296-316.
- [376] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837-838.
- [377] G. M. Sheldrick, *Programm zur Absorptionskorrektur*, SADABS, Göttingen, Deutschland, **1996**.
- [378] G. M. Sheldrick, *Programm zur Strukturlösung*, SHELXS, Göttingen, Deutschland, **1997**.
- [379] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *64*, 112-122.
- [380] G. M. Sheldrick, *Programm zur Absorptionskorrektur*, SADABS, Göttingen, Deutschland **2008**.
- [381] C. B. Hubschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281-1284.
- [382] SHELXL-2014, *Programm zur Kristallstrukturverfeinerung*, Göttingen, Deutschland, **2014**.
- [383] SHELXL-2018, *Programm zur Kristallstrukturverfeinerung*, Göttingen, Deutschland, **2018**.
- [384] SAINT, APEX2, *Programm zur Datenreduktion*, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2012**.
- [385] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, *45*, 849-854.

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

R. Anwander, A. Berkefeld, H. Bettinger, T. Chassé, K. Eichele, R. Fink, G. Gauglitz, J. Glaser, S. Grond, C. Huhn, W. Jäger, S. Keppeler, M. Kramer, D. Kunz, M. E. Maier, H. A. Mayer, A. J. Meixner, H.-J. Meyer, B. Nachtsheim, U. Nagel, H. Peisert, A. Schnepf, M. Schwarz, E. Schweda, P. Sirsch, S. Slama, B. Speiser, R. Speith, U. Weimar, L. Wesemann, D. Wistuba, K.-P. Zeller, T. Ziegler an der Eberhard Karls Universität Tübingen sowie dem Institut für Anorganische Chemie.