

Benzocycloheptatrien-basierte mono- und trianionische NCN-Pincer-Liganden

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. Maximilian Mast
aus Herrenberg

Tübingen
2023

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

Tag der mündlichen Qualifikation:

26.09.2023

Dekan:

Prof. Dr. Thilo Stehle

1. Berichterstatter/-in:

Prof. Dr. Lars Wesemann

2. Berichterstatter/-in:

Prof. Dr. Hermann A. Mayer

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Mai 2020 bis Juni 2023 am Institut für Anorganische Chemie der Eberhard Karls Universität Tübingen unter der Leitung von Prof. Dr. rer. nat. Lars Wesemann angefertigt.

Ich danke meinem verehrten Lehrer und Doktorvater Prof. Dr. Lars Wesemann herzlich für die Aufnahme in den Arbeitskreis, das entgegengebrachte Vertrauen und die fachliche Unterstützung bei der Ausarbeitung des interessanten und spannenden Themas im Rahmen von diversen fachlichen Diskussionen, vielfältigen Anregungen und Inspirationen.

Danksagung

Meiner Familie

Inhaltsverzeichnis

1	Vorbemerkungen.....	1
2	Einleitung	3
2.1	Pincer-Komplexe.....	3
2.1.1	Design von Pincer-Liganden	3
2.1.2	Synthesestrategien für Pincer-Komplexe	5
2.2	NCN-Pincer-Komplexe mit monoanionischen Pincer-Liganden	7
2.2.1	NCN-Lithiumorganyle	8
2.2.2	Alternative NCN-Komplexe für die Transmetallierung.....	10
2.2.3	Koordinationsmodi von monoanionischen NCN-Pincer-Liganden	12
2.2.4	Dynamisches Verhalten von NCN-Komplexen in Lösung	13
2.3	Pincer-Komplexe mit zentralem sp^3 -hybridisierten Donoratom	15
2.3.1	Reaktivität von Pincer-Komplexen mit zentralem sp^3 -hybridisierten-Donoratom	15
2.3.2	Eigenschaften eines Cycloheptatrien-basierten Ligandenrückgrats	17
2.4	Pincer-Komplexe mit trianionischen Liganden.....	18
2.4.1	Pincer-Komplexe mit trianionischen NCN-Liganden	19
2.5	Vorarbeiten im Arbeitskreis und Motivation	22
3	Ergebnisse und Diskussion	25
3.1	Synthese, Aktivierung und Komplexe der Ligandenvorstufe $iPr_2[NCN]H$	25
3.1.1	Synthese der Ligandenvorstufe $iPr_2[NCN]H$	25
3.1.2	Aktivierung der Ligandenvorstufe $iPr_2[NCN]H$	26
3.1.3	$iPr_2[NCN]$ -Magnesium- und -Zink-Organyle	32
3.1.3.1	Umsetzung mit einem halben Äquivalent der Metallvorstufe.....	32
3.1.3.2	Umsetzung mit einem Äquivalent der Metallvorstufe	36
3.1.4	Synthese und Charakterisierung eines $iPr_2[NCN]$ -Gold(I)-Komplexes	39
3.1.5	Synthese der silylierten Ligandenvorstufe $iPr_2[NCN]SiMe_3$	41
3.1.6	$iPr_2[NCN]$ -Komplexe der Gruppe 9	43
3.1.7	$iPr_2[NCN]$ -Komplexe der Gruppe 13	45
3.1.7.1	Monoorgano $iPr_2[NCN]$ -Aluminium-Komplexe.....	45
3.1.7.2	Di- und Triorgano $iPr_2[NCN]$ -Aluminium-(Komplex-)Verbindungen	49
3.1.7.3	Synthese eines kationischen $iPr_2[NCN]$ -Aluminium-Pincer-Komplexes	54
3.1.8	$iPr_2[NCN]$ -Komplexe der Gruppe 14	61
3.1.8.1	Synthese und Charakterisierung eines $iPr_2[NCN]$ -Stannyliden-Komplexes	61

3.1.8.2	Bildung eines halogenid-verbrückten Stannylidenium-Kations.....	65
3.2	Synthese, Aktivierung und Komplexe der Ligandenvorstufe $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{H}_3$	68
3.2.1	Syntheseoptimierung der Ligandenvorstufe $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{H}_3$	68
3.2.2	Aktivierung der Ligandenvorstufe $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{H}_3$	68
3.2.2.1	Strukturaufklärung des dianionischen Liganden $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HLi}_2$	68
3.2.2.2	Synthese und Charakterisierung des trianionischen Liganden $\{\text{Dip}[\text{NCN}]\text{Li}_3(\text{OEt}_2)_2\}_2$	70
3.2.3	Alternative $\text{Dip}[\text{NCN}]$ -Verbindungen für die Transmetallierung	72
3.2.3.1	Substitution zweier Lithiumkationen unter Bildung des heterobimetallischen Komplexes $\{\text{Dip}[\text{NCN}]\text{ZnLi}(\text{thf})_3\}_2$	73
3.2.3.2	Silylierung und Stannylisierung des trianionischen Liganden $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{Li}_3(\text{OEt}_2)_2$	75
3.2.4	Synthese und Charakterisierung eines $\text{Dip}[\text{NCN}]$ -Yttrium-Komplexes	81
3.2.5	Anionische $\text{Dip}[\text{NCN}]$ -Hafnium-Komplexe	83
3.2.5.1	Umsetzung des trianionischen Liganden $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{Li}_3(\text{OEt}_2)_2$ mit $\text{HfCl}_4(\text{thf})_2$	83
3.2.5.2	Substitution der beiden Chlorid-Liganden in $[\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HfCl}_2][\text{Li}(\text{thf})]$	86
3.2.5.3	Isomerisierung des Ligandenrückgrats in $[\text{Dip}[\text{NCN}]\text{Hf}(\text{tBuNH})_2][\text{Li}(\text{thf})(\text{OEt}_2)]$..	90
3.2.6	Neutrale $\text{Dip}[\text{NCN}]$ -Hafnium-Komplexe.....	92
3.2.6.1	Chlorid-Substitutionsversuche in $[\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HfCl}_2][\text{Li}(\text{thf})]$ mit <i>tert</i> -Butyl- <i>iso</i> -nitril	92
3.2.6.2	Chlorid-Substitution in $[\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HfCl}_2][\text{Li}(\text{thf})]$ durch NHC-Liganden.....	95
3.2.6.3	Alkylierte NCN-Hafnium-Pincer-Komplexe mit symmetrischem Ligandenrückgrat	98
3.2.6.4	Neutrale NCN-Hafnium-Pincer-Komplexe mit asymmetrischem Ligandenrückgrat	102
3.2.7	Kationische $\text{Dip}[\text{NCN}]$ -Hafnium-Komplexe	104
3.2.7.1	Umsetzung von $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HfCl}(\text{MeNHC})$ mit Alkalisalzen schwachkoordinierender Anionen.....	104
3.2.7.2	Umsetzung von $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HfCl}(\text{MeNHC})$ mit Tris(pentafluorphenyl)boran ($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$)	107
3.2.7.3	Synthese und Charakterisierung von NCN-Hafnium-Tropyliumkationen.....	110
3.2.8	$\text{Dip}[\text{NCN}]$ -Komplexe der Gruppe 14.....	113
3.2.8.1	Umsetzung des trianionischen Liganden $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{Li}_3(\text{OEt}_2)_2$ mit SnCl_2	113
3.2.8.2	Oxidation von $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{SnLi}$	115
4	Zusammenfassung.....	118
5	Experimenteller Teil.....	126
5.1	Allgemeines.....	126
5.1.1	Arbeitstechniken und verwendete Chemikalien.....	126

5.1.2	Kristallstrukturanalyse	126
5.1.3	Kernresonanzspektroskopie.....	127
5.1.4	Elementaranalyse	128
5.1.5	Sonstiges.....	128
5.2	Synthesevorschriften	129
5.2.1	$i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{H}$ (1)	129
5.2.2	$i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{Li}$ (2).....	129
5.2.3	$\{i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\}_2\text{Mg}(\text{thf})$ (3).....	130
5.2.4	$\{i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\}_2\text{Zn}$ (4).....	131
5.2.5	$\{i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\}_2$ (5)	132
5.2.6	$i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{Au}(\text{PPh}_3)$ (6).....	132
5.2.7	$i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{SiMe}_3$ (7)	133
5.2.8	$i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{Rh}(\text{cod})$ (8)	134
5.2.9	$i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{Ir}(\text{cod})$ (9)	135
5.2.10	$i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{AlBr}_2\text{-sym}$ (10) und $i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{AlBr}_2\text{-asym}$ (11).....	136
5.2.11	$\{i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\}_3\text{Al}$ (12)	137
5.2.12	$[i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{AlBr}][\text{AlBr}_4]$ (13).....	138
5.2.13	$i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{AlBr}_2(\text{thf})$ (14).....	139
5.2.14	$i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{SnBr}$ (15)	139
5.2.15	$[i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{SnBrSn}^{i\text{Pr}_2[\text{NCN}]}][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ (16)	140
5.2.16	$\text{Dip}[\text{NCN}]\text{H}_3$ (17)	141
5.2.17	$\{\text{Dip}[\text{NCN}]\text{Li}_3(\text{OEt}_2)_2\}_2$ (19).....	142
5.2.18	$\text{Dip}[\text{NCN}]\text{Li}_2\text{SiMe}_3$ (20).....	142
5.2.19	$\text{Dip}[\text{NCN}]\text{Li}_2\text{SnMe}_3$ (21).....	143
5.2.20	$\text{Dip}[\text{NCN}](\text{SnMe}_3)_3$ (22).....	144
5.2.21	$\text{Dip}[\text{NCN}]\text{Y}(\text{thf})_2$ (23)	145
5.2.22	$[\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HfCl}_2][\text{Li}(\text{thf})]$ (24)	146
5.2.23	$[\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HfH}(\text{HBt}_3)][\text{K}(\text{OEt}_2)_2]$ (25)	147
5.2.24	$[\text{Dip}[\text{NCN}]\text{Hf}(\text{tBuNH})_2][\text{Li}(\text{OEt}_2)(\text{thf})]$ (26)	148
5.2.25	$[\text{Dip}[\text{NCN}]\text{Hf}(\text{tBuNH})_2][\text{Li}(\text{thf})]$ (27)	149
5.2.26	$[\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HfCl}_2(\text{tBuNC})][\text{Li}(\text{OEt}_2)_2]$ (28).....	150
5.2.27	$\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HfCl}(\text{MeNHC})$ (29).....	151
5.2.28	$\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HfCl}(\text{tPrNHC})$ (31)	151

5.2.29	Dip[NCN]HfMe(^{Me} NHC) (34)	152
5.2.30	Dip[NCN]Hf(<i>n</i> -Bu)(^{Me} NHC) (35)	154
5.2.31	Dip[NCN]HfCl(^{Me} NHC)-asym (37)	155
5.2.32	Dip[NCN]HfMe(^{Me} NHC)-asym (38)	156
5.2.33	Dip[NCN]Hf(<i>n</i> -Bu)(^{Me} NHC)-asym (39)	157
5.2.34	[^{Dip} [NCN]HfCl(^{Me} NHC)-CHT][HB(C ₆ F ₅) ₃] (40)	158
5.2.35	[^{Dip} [NCN]HfCl(^{Me} NHC)-CHD][HB(C ₆ F ₅) ₃] (41)	159
5.2.36	[^{Dip} [NCN]HfCl(^{Me} NHC)-Trp][Al(O ^t Bu ^F) ₄] (42)	160
5.2.37	[^{Dip} [NCN]HfMe(^{Me} NHC)-Trp][Al(O ^t Bu ^F) ₄] (43)	162
5.2.38	Dip[NCN]SnLi (44)	162
6	Anhang	164
6.1	Verbindungsverzeichnis	164
6.2	Abkürzungsverzeichnis	167
6.3	Kristallographie	170
7	Literaturverzeichnis	179
8	Lebenslauf	194

1 Vorbemerkungen

Die vorliegende Arbeit baut auf den Masterarbeiten von *Felix Reuter* (2022)^[1] und *Maximilian Mast* (2020)^[2] im Arbeitskreis von Prof. Dr. Wesemann auf.

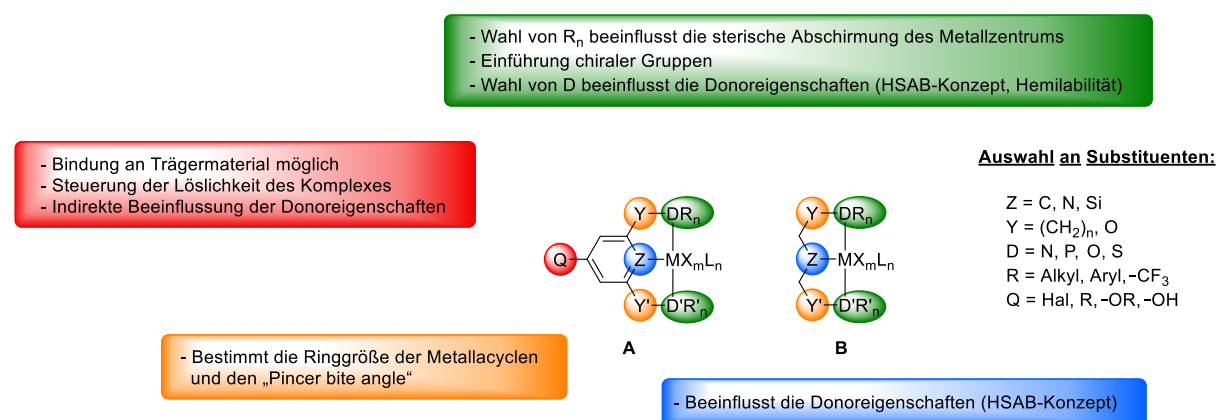
Im Rahmen der Dissertation wurde die Bachelorarbeit von *Aimilios Christidis* (2020)^[3] unter Betreuung des Autors angefertigt. Im Einklang mit dem Dissertationsbetreuer sind die in der genannten Bachelorarbeit erhaltenen Ergebnisse und Verbindungen auch Bestandteil dieser Dissertation.

2 Einleitung

2.1 Pincer-Komplexe

2.1.1 Design von Pincer-Liganden

Der Begriff „Pincer-Ligand“ bezeichnet ein dreizähniges Ligandensystem, das in einem Metallkomplex benachbarte Koordinationsstellen besetzt. Pincer-Liganden weisen meist ein rigides Ligandenrückgrat auf, was eine *meridionale* Anordnung des Ligandensystems erzwingt. Der Großteil der in der Literatur zu findenden Systeme koordiniert *meridional* an das Metallzentrum, *faciale* Anordnungen sind hingegen seltener zu finden.^[4-7] Ein flexibleres Ligandenrückgrat hingegen lässt eine Umwandlung von *mer*- zu *fac*-Anordnungen zu.^[8-10] Durch die dreifache Koordination des Ligandensystems an das Metallzentrum weisen Pincer-Komplexe im Allgemeinen eine hohe thermische Stabilität auf.^[11-13] Erstmals beschrieben wurde diese Art des Ligandensystems 1976 von Shaw und Moulton, etwas später, um 1978, kamen Beispiele von *van Koten* hinzu.^[12, 14] Der Begriff „Pincer-Ligand“ (deutsch: Pinzette, Zange) als Bezeichnung dieser Art des Ligandensystems fiel dagegen erstmals im Jahr 1989 und wurde *van Koten* in die Literatur eingebracht.^[15]



Schema 1: Design von Pincer-Liganden.^[16-20]

Über die Wahl der beteiligten Atome und Gruppen innerhalb des Ligandensystems können die Eigenschaften des Pincer-Komplexes gesteuert werden (Schema 1). Von zentraler Bedeutung ist die Wahl der Donoratome Z, D und D', da darüber die Donoreigenschaften des gesamten Ligandensystems beeinflusst werden. Gemäß dem HSAB-Konzept^[21] („hard and soft acids and bases“) bilden Liganden mit Phosphor- und Schwefel-Donoren als weiche Basen stabile Komplexe mit weichen Säuren. Dazu zählen vor allem die großen, in niedrigen Oxidationsstufen vorliegenden späten Übergangsmetall-Kationen (z.B. Cu^{1+} , Pd^{2+} , Pt^{2+}). Liganden mit Sauerstoff- und Stickstoff-Donoren zählen dagegen zu den harten Basen und bilden bevorzugt Komplexe mit den kleinen, hochgeladenen frühen

Übergangsmetall- (z.B. Cr^{3+} , Hf^{4+} , Sc^{3+} , Ta^{5+} , Ti^{4+}), Hauptgruppenmetall- (z.B. Al^{3+} , Ga^{3+} , Mg^{2+} , Na^{+}) und Lanthanoid-Kationen (Ln^{3+}) (harte Säuren). Die Eigenschaften mittlerer Übergangsmetall-Kationen (z.B. Fe^{2+} , Ir^{3+} , Rh^{3+} , Ru^{3+}) liegen zwischen denen der harten und weichen Säuren. Auf die Auswirkungen dieses Konzeptes wird in den Kapiteln 2.1.2 und 2.2 eingegangen. Durch die Koordination der Donoren D und D' bilden sich zwei Metallacyklen aus, die sich die durch die Koordination des Donors Z im Rückgrat gebildete Z–M-Bindung teilen. Die Größe dieser Metallacyklen kann z.B. durch Einführung von Methylen-Gruppen ($\text{Y} = \text{CH}_2$) oder Sauerstoffatomen ($\text{Y} = \text{O}$) gesteuert werden. Dadurch wird auch der sogenannte „Pincer bite angle“ $\text{D}-\text{M}-\text{D}'$ beeinflusst. Dies hat direkte Auswirkungen auf die Rigidität bzw. Flexibilität und damit auch auf die Reaktivität des Pincer-Komplexes.^[22-23]

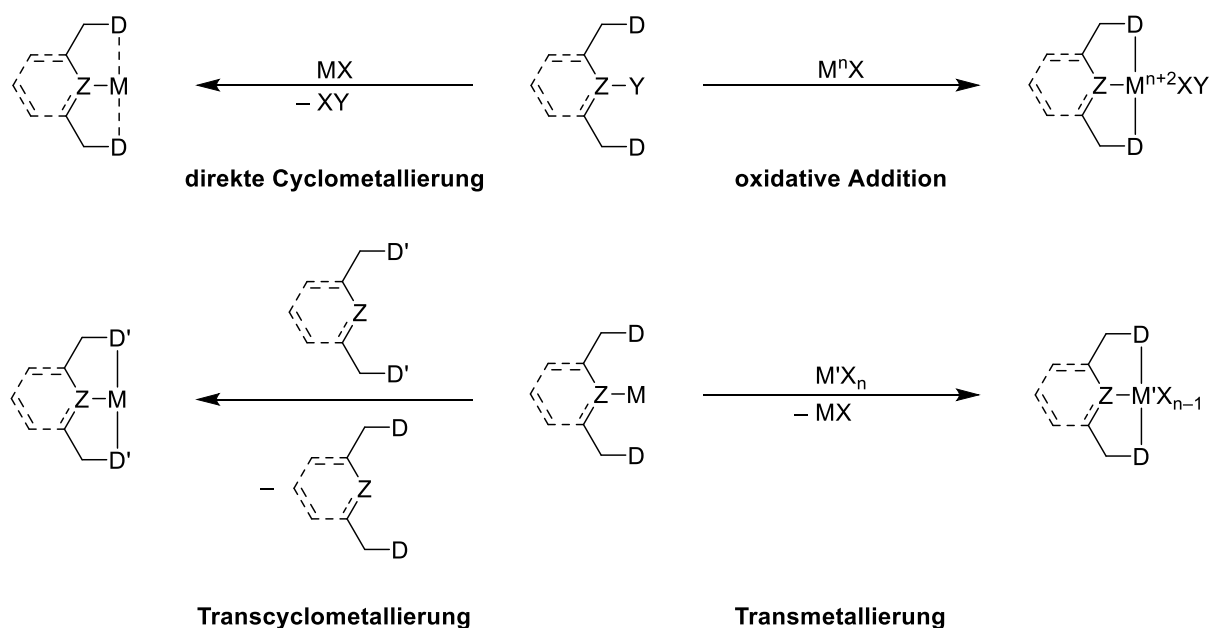
Über die Wahl der Reste R und R' wird die sterische Abschirmung des Metallzentrums beeinflusst. Das Metallzentrum kann dadurch kinetisch stabilisiert und die Koordination weiterer Liganden eingeschränkt werden. Zusätzlich können durch Einführung chiraler Gruppen für DR, D'R' und Y chirale Pincer-Komplexe synthetisiert werden. Solche Komplexe können Aktivität in der enantioselektiven Katalyse zeigen.^[24-27] Über den Substituenten Q kann die Elektronendichte im Rückgrat eines Aryl-basierten Pincer-Liganden (**A**) beeinflusst werden. Dies hat direkten Einfluss auf die Donoreigenschaften des zentralen Atoms Z. Der Substituent Q spielt außerdem eine Rolle als sogenannter „Linker“ (deutsch: Verknüpfer), mit dem Pincer-Komplexe untereinander mit Hilfe von Verbindungs-Molekülen zu sogenannten „Dendrimeren“ verknüpft^[28-30] oder an ein Trägermaterial wie z.B. Fullerene^[31-32], Polymere^[33-35] oder Silica-Partikel^[36-42] gebunden werden können. Letzteres macht Pincer-Komplexe für die heterogene Katalyse zugänglich.^[37, 39-41] Über Variation von Q kann zudem die Löslichkeit der Pincer-Komplexe gesteuert werden.

Pincer-Systeme werden über die Elementsymbole der koordinierenden Donoratome D, Z und D' abgekürzt. *Crabtree* und *Peris* schlagen dabei eine Unterscheidung zwischen palindromischen (PCP, NCN, PNP) und nicht palindromischen Pincer-Systemen (NCP, SNP, OCN) vor.^[16] Je nach Wahl der Donoratome können unterschiedliche Ladungen innerhalb des Ligandensystems realisiert werden. Man unterscheidet daher weiter zwischen neutralen, mono-, di- und trianionischen Pincer-Liganden. In einem neutralen Pincer-Liganden tragen die Donoratome D, Z und D' keine Ladung. Konkret kann dies z.B. durch ein Pyridin-basiertes Rückgrat ($\text{Z} = \text{N}$) und zwei Phosphan-substituierte Seitenarme ($\text{D} = \text{D}' = \text{P}$) realisiert werden.^[43-45] Monoanionische Pincer-Liganden kommen in der Literatur am häufigsten vor. Bei dem zentralen Donoratom Z handelt es sich dabei meist um Kohlenstoff, als Substituenten DR bzw. D'R' kommen z.B. Phosphane^[46-50], Amine^[51-55], Ether^[56-57] und Thioether^[58-62] in Frage. In dianionischen Ligandensystemen ist der zentrale Donor Z neutral, an den Seitenarmen befinden sich dagegen anionische Donoren.^[23, 63-66] Sind alle drei Donoratome Z, D und D' negativ geladen, spricht man von trianionischen Pincer-Liganden. Auf diese Gruppe wird in Kapitel 2.4 genauer eingegangen.

Eine weitere Unterscheidung lässt sich anhand der Hybridisierung des zentralen Donors Z treffen. Dieser kann entweder sp^2 - (**A**) oder sp^3 -hybridisiert (**B**) vorliegen. Systeme mit sp^2 -hybridisiertem Rückgrat sind in der Literatur häufiger zu finden als Systeme mit sp^3 -hybridisiertem Rückgrat. Letztere werden in Kapitel 2.3 genauer beschrieben. Pincer-Komplexe finden unter anderem Anwendung in der Katalyse. Konkret werden diese z.B. für Aldolreaktionen,^[67-68] Dehydrierungen,^[11, 69-71] Michael-Additionen,^[72-73] Hydroaminierungen,^[74-75] Kreuzkupplungsreaktionen,^[76-80] zur Transferhydrierung^[81-83] oder zur Alkan- und Olefin-Metathese eingesetzt.^[84-85]

2.1.2 Synthesestrategien für Pincer-Komplexe

Pincer-Komplexe lassen sich über vier unterschiedliche Wege synthetisieren. Im Einzelnen sind das die direkte Cyclometallierung, die oxidative Addition, die Transcyclometallierung und die Transmetallierung (Schema 2). Dabei ist nicht jede Methode für jede Donor-Kombination DZD geeignet. Im Folgenden werden die einzelnen Synthesestrategien vorgestellt und auf die Vor- und Nachteile in Bezug auf die Synthese von Pincer-Komplexen mit den Donor-Kombinationen PCP und NCN eingegangen.



Schema 2: Synthesestrategien für Pincer-Komplexe.^[19]

Bei der direkten Cyclometallierung wird eine zuvor nicht aktivierte Pincer-Ligandenvorstufe mit einer Metallvorstufe umgesetzt. Für diese Methode, die hauptsächlich zur Synthese von PCP-Pincer-Komplexen verwendet wird, sind meist hohe Temperaturen und lange Reaktionszeiten erforderlich.^[49, 86-88] Die eingesetzten Ligandenvorstufen bzw. die bei der Reaktion entstehenden Pincer-Komplexe müssen daher eine hohe thermische Stabilität aufweisen. Durch den Einsatz von Hilfsbasen

(z.B. Et₃N oder 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP)) zur HX-Eliminierung (Y = H) kann die Reaktionszeit verkürzt werden.^[48, 89-91] Als Zwischenschritt vor der eigentlichen C–H bzw. C–C-Aktivierung (Y = H, Me) wurde von *Milstein et al.* eine κ^2 -Koordination der Pincer-Ligandenvorstufe über die beiden Phosphor-Donoren (D = PR₂) vermutet.^[92-93] Solche Intermediate konnten später isoliert werden.^[94-95] Durch die Koordination der beiden Phosphor-Donoren an die Metallvorstufe wird diese in räumliche Nähe zur Z–Y-Bindung gebracht, sodass die eigentliche C–H-Aktivierung stattfinden kann. NCN-Ligandenvorstufen neigen dagegen weniger zu einer Cyclometallierung. Es sind nur wenige Beispiele bekannt.^[96-97] Als Grund dafür wird die, im Vergleich zur P–M-Bindung, schwächere N–M-Bindung genannt.^[19] Der oben beschriebene erste Schritt in Form einer Koordination der Donoren D ist hier weniger begünstigt. Durch diesen Umstand wird z.T. eine kinetische Reaktionskontrolle gegenüber einer thermodynamischen bevorzugt. Dies führt zu mehr oder weniger großen Anteilen an *ortho,para*-Metallierungen des Ligandensystems.^[98-99] Mit der Formulierung „*ortho,para*-“ ist die relative Position des Metallzentrums zu den beiden Seitenarmen des Ligandensystems gemeint.

Bei der Transmetallierung wird die Pincer-Ligandenvorstufe vor der eigentlichen Umsetzung mit der Metallvorstufe aktiviert. Dabei werden meist Organolithiumspezies (*n*-Butyllithium, *tert*-Butyllithium, Methyllithium) eingesetzt, um die Ligandenvorstufe in *ortho,ortho*-Position (Y = H) zu deprotonieren. Diese Methode ist die am häufigsten angewandte zur Synthese von NCN-Pincer-Komplexen. Durch die harten N-Donoratome werden die entstehenden NCN-Lithiumorganyle stabilisiert, viele dieser Organyle können isoliert werden.^[100-103] Die Besonderheiten und Eigenschaften dieser Verbindungen werden im Kapitel 2.2.1 genauer beschrieben. Zur Synthese von PCP-Pincer-Komplexen wird diese Methode kaum verwendet. Bei Deprotonierungsversuchen wird hier z.T. eine Lithiierung an der benzyllischen Position beobachtet.^[19] Werden dagegen Arylhalogenide (Y = Br) eingesetzt, findet ein selektiver Lithium-Halogenid-Austausch statt.^[104-105]

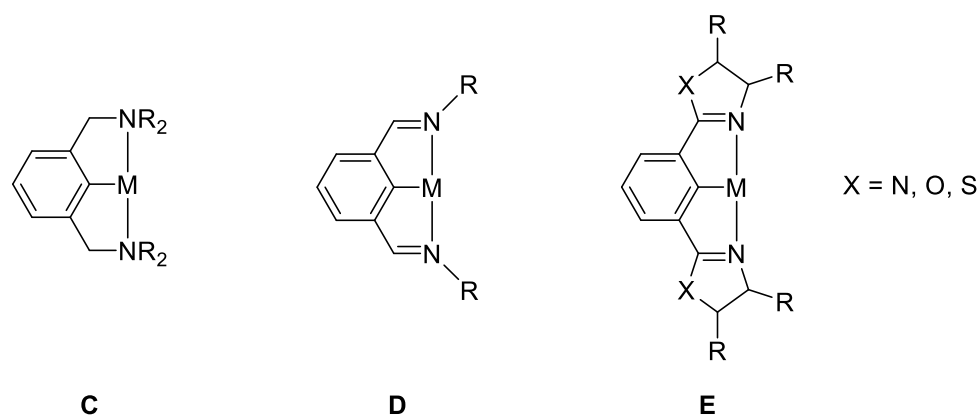
Bei der oxidativen Addition werden niedervalente Metallvorstufen, meist in den Oxidationsstufen 0 oder +I, eingesetzt. Durch Reaktion mit der Z–Y-Bindung (Y = Hal, H) bilden sich Pincer-Komplexe unter gleichzeitiger Erhöhung der Oxidationsstufe des Metalls. Während zur Synthese von PCP-Pincer-Komplexen einige Beispiele in der Literatur zu finden sind,^[51, 106-111] hält sich die Anzahl an NCN-Pincer-Komplexen, die auf diese Weise synthetisiert wurden, in Grenzen.^[112-115]

Die Transcyclometallierung kann ausschließlich zur Synthese von PCP-Pincer-Komplexen eingesetzt werden. Während der Reaktion wird der Pincer-Ligand innerhalb eines bestehenden Komplexes durch einen anderen ausgetauscht. In der Literatur sind ausschließlich Beispiele zu finden, bei denen ein NCN-Pincer-Ligand zu Gunsten eines PCP-Pincer-Liganden substituiert wird.^[27, 116-120] Die Triebkraft dieser Reaktion kann durch die, im Vergleich zur N–M-Bindung, stärkere P–M-Bindung erklärt werden (Vgl. HSAB-Konzept).

2.2 NCN-Pincer-Komplexe mit monoanionischen Pincer-Liganden

PCP-Pincer-Liganden sind mit ihren weichen Phosphor-Donoren ideal zur Komplexierung später Übergangsmetalle (Gruppe 8-12) geeignet.^[18, 121-122] Pincer-Komplexe mit Hauptgruppenelementen (Gruppe 13-15) sind dagegen nicht bekannt, Beispiele mit frühen Übergangsmetallen (Gruppe 3-7) sind eher selten.^[105, 123-125] Die im Vergleich dazu härteren Stickstoff-Donoren in NCN-Pincer-Liganden sind dagegen besser zur Komplexierung von Elementen der beiden letztgenannten Gruppen geeignet. Hiermit übereinstimmend bildet der erste in der Literatur beschriebene NCN-Pincer-Ligand Komplexe mit den Elementen Lithium und Zinn. Dieser wurde im Jahr 1978 von *van Koten* beschrieben.^[126] Im gleichen Jahr wurde die Synthese und Charakterisierung des ersten NCN-Platin-Pincer-Komplexes veröffentlicht.^[14] Mittlerweile sind eine Vielzahl von NCN-Pincer-Komplexen mit Metallen aller Gruppen des Periodensystems bekannt.

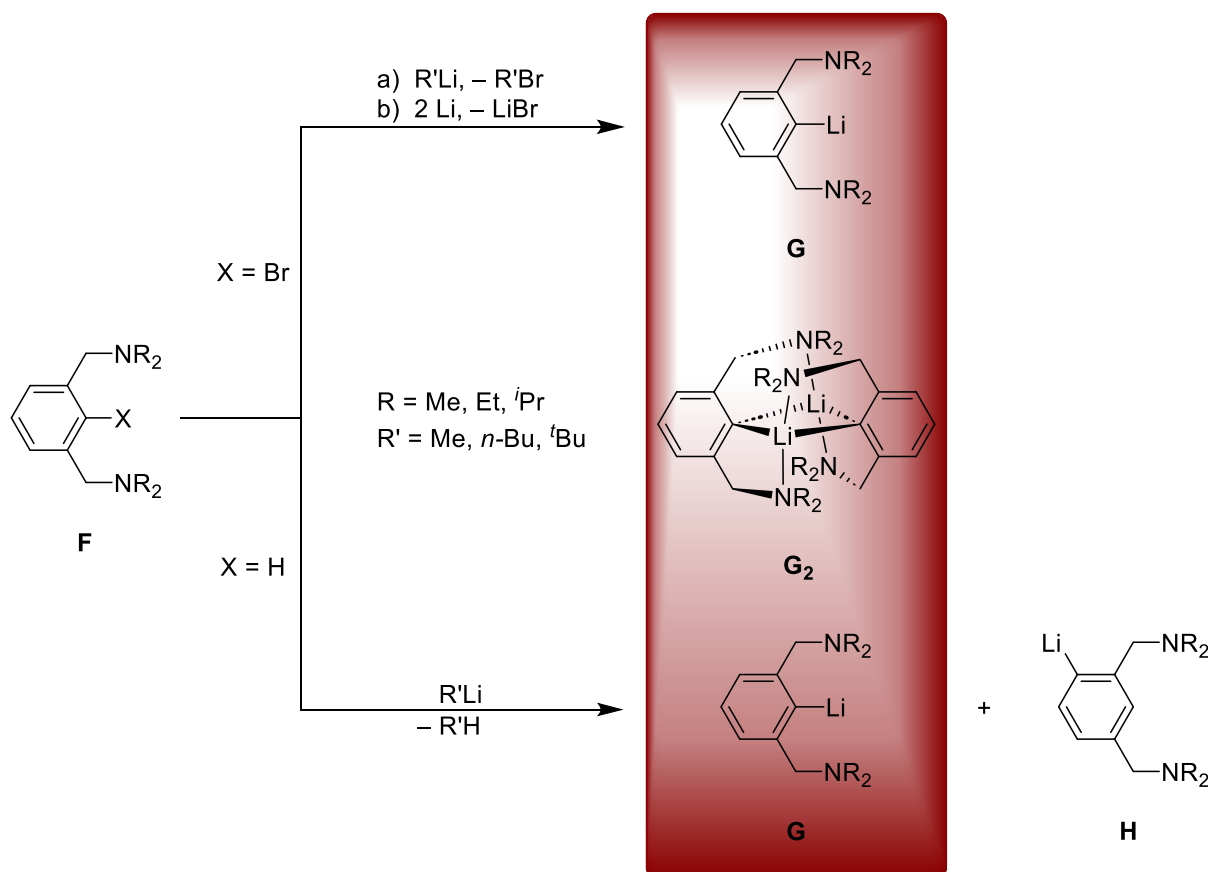
Grundsätzlich kann zwischen Metallkomplexen mit drei Grundgerüsten unterschieden werden (Schema 3). Die Gruppe der Diamin-basierten NCN-Pincer-Komplexe (**C**) ist in der Literatur am häufigsten zu finden und für die vorliegende Arbeit relevant. Einige Eigenschaften werden in den folgenden Kapiteln beschrieben. Die Komplexe der anderen beiden Gruppen, auf deren Eigenschaften innerhalb der Einleitung nicht weiter eingegangen wird, beinhalten Diimin-basierte Liganden (**D**)^[127-138] sowie eine Reihe von Liganden mit Seitenarm-Donor-Substituenten in Form von Heterocyclen (**E**). Konkret sind in der Literatur Beispiele für Imidazol-,^[139-144] Oxazol-^[128, 145-152] und Thiazol-Derivate^[144, 152-154] bekannt. Die Liganden-Typen **C**, **D** und **E** sind allesamt monoanionisch. Eine weitere Untergruppe bilden die trianionischen NCN-Pincer-Liganden, auf die in Kapitel 2.4.1 eingegangen wird. Sofern nicht weiter angegeben, ist in den folgenden Kapiteln 2.2.1 – 2.2.4 und 2.3 immer von monoanionischen Liganden die Rede. Alkyl-basierte NCN-Pincer-Liganden mit einem zentralen sp^3 -hybridisierten Donoratom im Ligandenrückgrat sind nicht bekannt.



Schema 3: Monoanionische Diamin- (**C**), Diimin- (**D**) und auf Heterocyclen-basierte (**E**) NCN-Ligandensysteme.^[14, 127, 139, 145, 153]

2.2.1 NCN-Lithiumorganyle

Wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben, ist die Transmetallierung die Methode der Wahl zur Synthese von NCN-Pincer-Komplexen. Für die Transmetallierung werden fast ausschließlich NCN-Lithiumorganyle eingesetzt. Prinzipiell ist die Synthese dieser Verbindungen über zwei Routen möglich (Schema 4). Zum einen besteht die Möglichkeit, die NCN-Aryllithium-Verbindung **G** durch einen Halogen-Metall-Austausch zu synthetisieren. Diese Route kann entweder durch Umsetzung des entsprechenden NCN-Arylbromids **F** ($X = \text{Br}$) mit einem Äquivalent einer Organolithium-Verbindung (Methylolithium, *n*-Butyllithium), oder durch Umsetzung mit zwei Äquivalenten elementaren Lithiums realisiert werden. Die andere Route führt über die Deprotonierung der NCN-Aryl-Verbindung **F** ($X = \text{H}$) durch Umsetzung dieser mit einer Organolithium-Verbindung. Bei dieser Route ist die Wahl des Lösungsmittels entscheidend. Während die Lithiierung in aliphatischen Lösungsmitteln (*n*-Hexan, *n*-Pentan) selektiv in *ortho,ortho*-Position stattfindet, wird bei der Reaktion in koordinierenden Lösungsmitteln wie Diethylether oder Tetrahydrofuran (THF, thf) auch eine Lithiierung in *ortho,para*-Position (**H**) beobachtet.^[126]



Schema 4: Synthese und Struktur von NCN-Lithiumorganylen.^[101-102, 126, 155]

Als Begründung dafür wird die Koordination der Organolithium-Verbindung durch die Stickstoff-(N-)Donor-Substituenten vor der eigentlichen Deprotonierung genannt.^[100] In aliphatischen Lösungsmitteln koordinieren beide N-Donor-Substituenten an das Lithium-Atom der Organolithium-Verbindung. Dadurch wird das Reagenz in räumliche Nähe zur *ortho,ortho*-Position gebracht, die Deprotonierung findet selektiv dort statt. In Anwesenheit eines koordinierenden Lösungsmittels kann dieses die Koordination einer der beiden N-Donor-Substituenten zum Teil verhindern. Deshalb wird zusätzlich auch eine Deprotonierung in *ortho,para*-Position beobachtet. Aus demselben Grund führt die Anwesenheit von Substituenten mit einem Sauerstoff-Atom (–OR, –OSiR₃) am aromatischen Ring zu einem Produktgemisch.^[156]

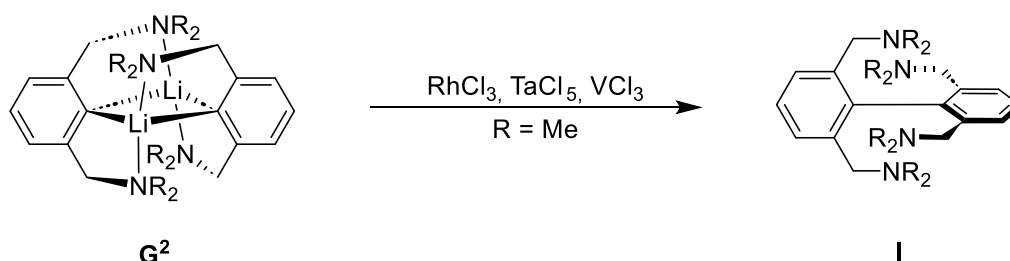
Alle bislang bekannten monoanionischen NCN-Lithiumorganyle liegen sowohl in Lösung als auch im Festkörper als Dimer (**G**₂) vor.^[100-102, 156-158] Die Aryl-Kohlenstoffatome bilden dabei je eine zwei-Elektronen-drei-Zentren-Bindung mit beiden Lithium-Atomen aus. Zusätzlich dazu werden die Lithium-Atome von je einem N-Donor-Substituent aus jedem der beiden Aryl-Systeme koordiniert, um die tetraedrische Umgebung zu vervollständigen. Wie schon zuvor beschrieben konkurrieren Lösungsmittel-Moleküle mit einer Donorfunktion mit den N-Donor-Substituenten des NCN-Ligandensystems um die Koordinationsstellen der Lithium-Atome. Während bei Aryllithium-Verbindungen mit nur einem N-Donor-Substituenten in *ortho*-Position durch Zugabe eines koordinierenden Lösungsmittels ein Aufbrechen oligomerer Strukturen unter Dissoziation der N–Li-Koordination beobachtet wird, bleibt die oben beschriebene dimere Struktur in NCN-Ligandensystemen unter Koordination der N-Donoren erhalten.^[103, 159] Die N-Donor-Substituenten innerhalb eines NCN-Pincer-Ligandensystems haben daher nicht nur eine dirigierende Wirkung auf die Lithiierung in *ortho*-Position, sondern stabilisieren zusätzlich die entstehenden NCN-Lithiumorganyle.

NCN-Pincer-Liganden mit Alkylsubstituenten in benzyllischer Position weisen ein besonderes Verhalten gegenüber der Deprotonierung mit Organolithium-Verbindungen auf. Während Methyl-Substituenten in benzyllischer Position und als Rest an den N-Donor-Substituenten (–NMe₂) keinerlei Einfluss auf die Reaktion haben und sich wie erwartet NCN-Lithiumorganyle in dimerer Form bilden, wird bei Systemen mit Ethyl-Substituenten ein anderes Verhalten beobachtet.^[156-157] Hier ist nach einer Reaktion mit einem Äquivalent der Organolithium-Verbindung nur ein 50-prozentiger Umsatz zu beobachten. Erst nach Zugabe eines weiteren Äquivalentes ist die Reaktion vollständig. Grund für dieses Verhalten ist die Bildung von gemischten Aryl-Alkyl-Lithium-Aggregaten. Da ein klassisches Dimer aufgrund des sterischen Anspruches des Liganden nicht realisiert werden kann, werden zwei [NCN × Li₂]²⁺-Fragmente über zwei *n*- bzw. *tert*-Butyl-Anionen verbrückt. Das so eingebaute Äquivalent *n*- bzw. *tert*-Butyllithium ist unreaktiv gegenüber einem Überschuss des freien, protonierten NCN-Liganden, kann bei den darauffolgenden Transmetallierungen jedoch zu unerwünschten Nebenprodukten führen. Durch Umsetzung mit Chlortrimethylsilan können die

Carbanionen ($n\text{-Bu}^-$, tert-Bu^-) durch Chlorid-Ionen substituiert werden. Ein Überschuss der Organolithium-Verbindungen sollte jedoch auch zur Deprotonierung von sterisch weniger anspruchsvollen NCN-Liganden nicht verwendet werden, da diese ebenfalls solche Hetero-Aggregate ausbilden. In Lösung können mehrere dieser Spezies beobachtet werden, die sich, abhängig vom sterischen Anspruch des NCN-Liganden, miteinander im Gleichgewicht befinden.^[155] Ein Äquivalent eines NCN-Organolithium-Dimers kann bis zu sechs Äquivalente n -Butyllithium einschließen. Die eingeschlossenen Äquivalente können durch Kristallisation nicht vollständig abgetrennt werden.

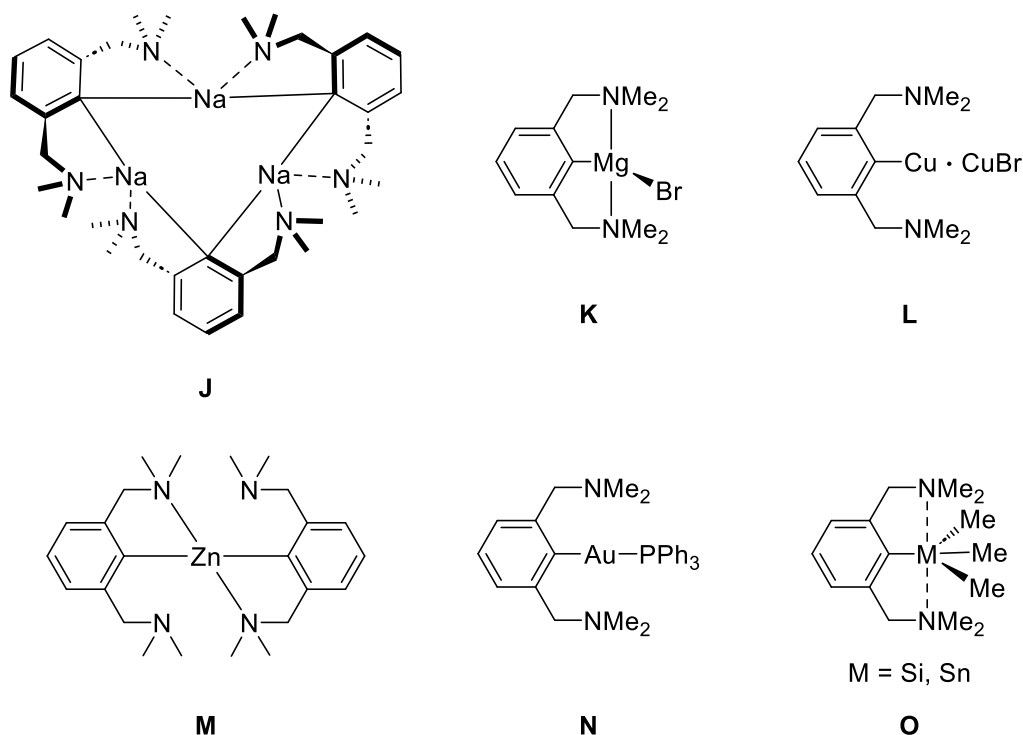
2.2.2 Alternative NCN-Komplexe für die Transmetallierung

Die Synthese von NCN-Pincer-Komplexen durch die Umsetzung der entsprechenden NCN-Lithiumorganyle mit Halogenid-Vorstufen von Haupt- und Nebengruppen-Elementen ist die mit Abstand am häufigsten angewandte Methode. Grund dafür ist die gute Zugänglichkeit der Verbindungen und die vergleichsweise preiswerten Edukte, die zur Synthese benötigt werden. Die Verwendung von NCN-Lithiumorganylen zur Synthese von Übergangsmetall-Pincer-Komplexen kann allerdings zur Bildung von unerwünschten Nebenprodukten führen. Bei der Reaktion mit Übergangsmetallhalogeniden in hohen Oxidationsstufen (RhCl_3 , TaCl_5 , VCl_3) konnte die quantitative Bildung des Biphenyls **I** beobachtet werden (Schema 5).^[99]



Schema 5: Bildung des Biphenyls **I**.^[99]

Die Bildung des Biphenyls **I** wird mit einem direkten Elektronentransfer vom Lithiumorganyl **G**² auf die Metallhalogenide unter C–C-Bindungsknüpfung erklärt. Aufgrund der dimeren Struktur von **G**² befinden sich die beiden Arylgruppen bereits in räumlicher Nähe, was die Bildung von **I** begünstigt. Umsetzungen von NCN-Lithiumorganylen mit Wolframvorstufen führten ebenfalls nicht zur Bildung von NCN-Pincer-Komplexen.^[160] Dabei konnte nur die Bildung von unlöslichen Koordinationspolymeren beobachtet werden, die selbst bei Zugabe von koordinierenden Basen (Pyridin, TMEDA) nicht in lösliche Verbindungen überführt werden konnten. Aus diesen Gründen sind alternative NCN-Vorstufen für die Transmetallierung interessant (Schema 6). Neben den NCN-Lithiumorganylen sind auch NCN-Natrium- (**J**) und -Magnesium-Komplexe (**K**) bekannt, diese spielen bei der Synthese von NCN-Pincer-Komplexen allerdings keine Rolle.^[161-162]



Schema 6: Potentielle NCN-Komplexe für die Transmetallierung.^[161-166]

Als mildere Alternative zu NCN-Alkalimetallverbindungen kommen dagegen NCN-Komplexe mit späten Übergangsmetallen in Frage. So sind z.B. NCN-Kupfer(I)-Komplexe (**L**) bekannt, die als 1:1 Addukt mit einem Äquivalent CuBr vorliegen.^[163] Der Komplex bildet ebenfalls sowohl in Lösung als auch im Festkörper dimere Strukturen und kann als Edukt zur Synthese von NCN-Zinn(IV)-Pincer-Komplexen genutzt werden.

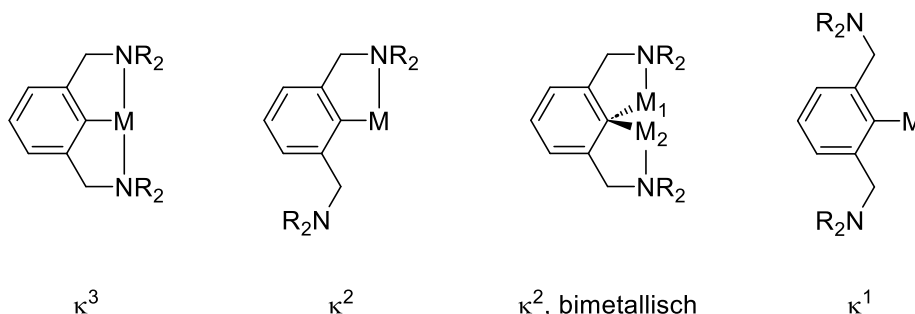
Als Transmetallierungsvorstufen weitaus verbreiteter sind NCN-Zinn(II)-^[160, 167-168] und Gold(I)-Komplexe,^[165, 169] wobei bei letzteren das als Edukt eingesetzte Triphenylphosphan-Gold(I)-chlorid nach der Transmetallierung wiedergewonnen werden kann. Während die Organozinn-Verbindung **M** durch Koordination von zwei N-Donor-Substituenten stabilisiert wird, koordinieren diese innerhalb linear aufgebauter NCN-Gold(I)-Verbindungen (**N**) nicht an das Metallzentrum.^[164-165]

NCN-Silizium(IV)- und Zinn(IV)-Verbindungen (**O**) sind ebenfalls als Transmetallierungsvorstufen geeignet.^[166] Im Zinn-Komplex koordinieren zusätzlich die beiden N-Donor-Substituenten an das Metallzentrum. Außerdem sind wenige Beispiele bekannt, in denen NCN-Thallium(III)- und Quecksilber(II)-Verbindungen zur Transmetallierung eingesetzt wurden.^[170-171] Diese spielen aber aufgrund ihrer Toxizität und besserer Alternativen keine Rolle.

Die in diesem Kapitel vorgestellten Verbindungen stellen eine potentielle Alternative zu den etablierten NCN-Lithiumorganylanen als Transmetallierungsvorstufe dar und können dabei die Ausbeuten verbessern sowie die Synthese zuvor nicht zugänglicher NCN-Pincer-Komplexe ermöglichen. Diese müssen jedoch ihrerseits zuerst über eine Transmetallierung, bei denen die NCN-Lithiumorganyle als Edukte fungieren, synthetisiert werden.

2.2.3 Koordinationsmodi von monoanionischen NCN-Pincer-Liganden

Monoanionische NCN-Liganden können innerhalb von Komplexen unterschiedliche Koordinationsmodi aufweisen. Konkret kann eine κ^3 -N,C,N-, κ^2 -N,C-, κ^2 -N,C-bimetallische- und κ^1 -C-Koordination vorliegen (Schema 7).



Schema 7: Koordinationsmodi von NCN-Komplexen.^[4, 20]

Am häufigsten in der Literatur anzutreffen ist die κ^3 -N,C,N-Koordination.^[172-180] Hierbei koordinieren sowohl das zentrale Kohlenstoff-Donoratom im Ligandenrückgrat als auch beide N-Donor-Substituenten an das Metallzentrum. Im Falle der κ^2 -N,C-Koordination koordiniert dagegen nur ein N-Donor-Substituent.^[181-185] In der Literatur sind Beispiele bekannt, in denen der nicht koordinierende N-Donor-Substituent durch Umsetzung des Komplexes mit Wasser und Brønsted-Säuren (HF, HCl, HI, CH₃COOH) protoniert werden kann.^[169, 186-191] Das Gegenion koordiniert an das Metallzentrum und bildet mit dem an den N-Donor gebundenen Wasserstoffatom eine Wasserstoffbrücke aus. Der N-Donor-Substituent ist nach wie vor nicht direkt an der Koordination des Metallzentrums beteiligt, trägt aber aufgrund der Wasserstoffbrücke zur Stabilisation des Komplexes bei. Bei der κ^2 -N,C-bimetallischen-Koordination verbrückt der NCN-Ligand zwei Metallzentren unter Ausbildung von drei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindungen.^[101-102, 163, 192-193] Diese Art der Koordination spielt vor allem für die NCN-Lithium-Verbindungen eine große Rolle (siehe Kapitel 2.2.1). Auch die κ^1 -Koordination wurde in Kapitel 2.2.2 in Form der NCN-Gold(I)-Verbindung **N** bereits vorgestellt. Diese tritt unter anderem auch dann auf, wenn beide N-Donor-Substituenten aufgrund einer Quartärisierung des Stickstoff-Atoms nicht für eine Koordination an das Metallzentrum zur Verfügung stehen.^[194-196]

Ob innerhalb eines NCN-Komplexes beide, einer oder keiner der beiden N-Donor-Substituenten koordinieren, hängt dabei maßgeblich von den alternativ zur Verfügung stehenden Liganden ab, die das Metallzentrum koordinativ absättigen (können). So sind zum Beispiel NCN-Silizium-Komplexe ($[\text{NCN}]\text{SiHR}_2$, $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$, $[\text{NCN}] = 2,6\text{-Bis}\{(\text{dimethylamino})\text{methyl}\}\text{phenyl}$) bekannt, bei denen der NCN-Ligand nur über eine $\kappa^2\text{-N,C}$ -Koordination an das (Halb)-Metallzentrum koordiniert.^[197]

Anmerkung: Im Fließtext werden die Pincer-Systeme im Allgemeinen nach wie vor durch die Elementsymbole der koordinierenden Donoratome abgekürzt. Innerhalb von konkreten Komplexverbindungen werden die Donoratome des Pincer-Liganden zur besseren Übersichtlichkeit mit einer eckigen Klammer vom Rest der an das Zentralatom koordinierenden Liganden abgetrennt ($[\text{NCN}]\text{M}$).

Das Silizium-Zentrum liegt fünffach koordiniert vor. Durch Abstraktion eines Hydridions entsteht ein kationischer Silizium-Komplex, der durch Koordination des bislang unbeteiligten N-Donor-Substituenten stabilisiert wird. Der NCN-Ligand liegt jetzt in einer $\kappa^3\text{-N,C,N}$ -koordinierenden Form vor.

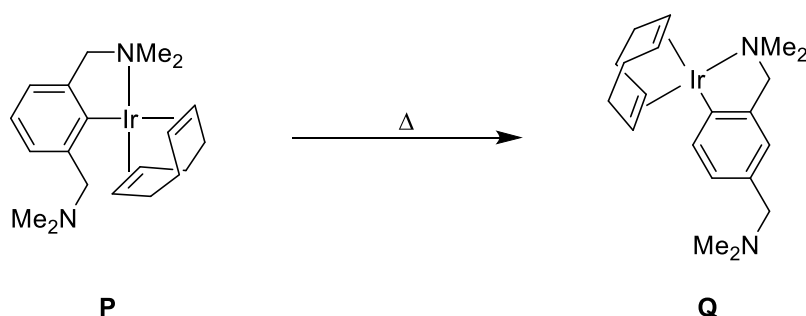
Die N-Donor-Substituenten stehen in Konkurrenz zu anderen, stärkeren Donoren. Durch die Umsetzung von NCN-Pincer-Komplexen mit Phosphanen konnte ein Wechsel von einer $\kappa^3\text{-N,C,N}$ - bzw. $\kappa^2\text{-N,C}$ - hin zu einer $\kappa^1\text{-C}$ -Koordination des NCN-Liganden unter Verdrängung der N-Donor-Substituenten beobachtet werden.^[14, 116, 198] Auch bei der Umsetzung von NCN-Liganden mit phosphansubstituierten Metallvorstufen wird oft nur eine $\kappa^1\text{-C}$ -Koordination beobachtet, da die N-Donor-Substituenten nicht in der Lage sind, die Phosphan-Liganden vollständig zu verdrängen.^[51, 163, 199] Nichtsdestotrotz sind auch Pincer-Komplexe bekannt, in denen der NCN-Ligand über eine $\kappa^3\text{-N,C,N}$ -Koordination an das Metallzentrum koordiniert und die Koordinationssphäre zusätzlich durch einen Phosphanliganden abgesättigt wird.^[52, 200]

2.2.4 Dynamisches Verhalten von NCN-Komplexen in Lösung

Die in Kapitel 2.2.3 vorgestellten verschiedenen Bindungsmodi sind ein Alleinstellungsmerkmal der NCN-Pincer-Liganden. Für PCP- und SCS-Pincer-Systeme ist ausschließlich die κ^3 -Koordination bekannt, was für eine starke koordinative P–M- bzw. S–M-Bindung spricht und die damit einhergehende hohe Rigidität des Ligandensystems als Ganzes, sowie die hohe thermodynamische und kinetische Stabilität der entsprechenden Pincer-Komplexe erklärt. Bei NCN-Komplexen kann dagegen im Allgemeinen ein dynamisches Verhalten beobachtet werden, was unter anderem zu der oben beschriebenen Variabilität des Koordinationsmodus führt.

Ein sogenanntes hemilabiles Ligandensystem ist mehrzählig und besitzt mindestens eine Donorfunktion, die permanent an das Metallzentrum gebunden ist. Mindestens eine andere Donorfunktion ist zwar an das Metallatom gebunden, kann aber leicht von anderen Liganden verdrängt werden und die Koordinationsstelle temporär verlassen. In Lösung kommt es zur reversiblen Dissoziation und Assoziation des Donors. Der Begriff der „Hemilabilität“ wurde erstmals von *Jeffrey* und *Rauchfuss* beschrieben.^[201-202]

Bei NMR-spektroskopischen Untersuchungen von NCN-Komplexen bei variabler Temperatur lässt sich das reversible Dissoziations- und Assoziationsverhalten der beiden N-Donor-Substituenten beobachten.^[103, 126, 159, 167, 182, 186, 198] Im ¹H-NMR-Spektrum von NCN-Komplexen mit einer im Festkörper vorliegenden κ^3 -N,C,N-Koordination wird bei Raumtemperatur meist nur ein Signal für alle vier benzylichen Protonen in Form eines Singuletts beobachtet. Erst bei tieferen Temperaturen ($T < 0\text{ }^{\circ}\text{C}$) kann die charakteristische Signalaufspaltung eines AB-Spinsystems, das für dreifachkoordinierte Pincer-Liganden mit diastereotopen Protonen in benzylicher Position zu erwarten ist, beobachtet werden. Die gleiche Beobachtung wird für die Signale der Alkyl-Substituenten am N-Donoratom gemacht. Im Falle von Methylsubstituenten wird auch hier bei Raumtemperatur nur ein Singulett beobachtet, wohingegen dieses bei Temperaturen unter $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ in zwei Singuletts aufspaltet.



Schema 8: Irreversible Isomerisierung eines Ir(I)-Komplexes.^[203]

Die besondere Dynamik in NCN-Komplexen zeigt auch das Beispiel eines NCN-Ir(I)-Komplexes (**P**) (Schema 8).^[203] Hierbei koordiniert ein NCN-Ligand über eine κ^2 -N,C-Koordination sowie ein Cyclooctadien(COD)-Ligand an das Metallzentrum. In Lösung findet ein Austausch der beiden N-Donor-Substituenten statt, d.h. beide Seiten sind jeweils wechselseitig an der Koordination beteiligt. Dabei kommt es zu einer Dissoziation der koordinativen N–M-Bindung, einer darauffolgenden Rotation um die C_{Aryl}–M-Bindung und anschließender Koordination des anderen N-Donor-Substituenten. Beim Erwärmen des gelösten Komplexes wird eine formale 1,3-Wanderung des Metallzentrums hin zur *ortho,para*-Position beobachtet (**Q**). Während der Isomerisierung kommt es zur Dissoziation der koordinativen N–M-Bindungen, gefolgt von der C–H-Aktivierung einer Methylgruppe des N-Donor-Substituenten unter Bildung eines Ir(III)-Komplexes. Unter reduktiver Eliminierung bricht die

$C_{Aryl}-M$ -Bindung und der aromatische Ring richtet sich so aus, dass eine oxidative Addition der C–H-Bindung an der sterisch weniger gehinderten *ortho,para*-Position stattfinden kann. Es folgt die Rückbildung der NMe_2 -Einheit unter reduktiver Eliminierung. Triebkraft dieser Isomerisierung ist die sterische Abstoßung zwischen dem COD-Liganden und dem jeweils nicht koordinierenden N-Donor-Substituenten. Unter katalytischer Wirkung von molekularem Wasserstoff wurde die Isomerisierung bereits bei 0 °C beobachtet.^[204] Weitere solcher 1,3-Isomerisierungen sind für $NCN-Ru(II)$ -^[205] und $Ta(V)$ -Komplexe^[206] bekannt, finden allerdings nach einem anderen Mechanismus statt.

2.3 Pincer-Komplexe mit zentralem sp^3 -hybridisierten Donoratom

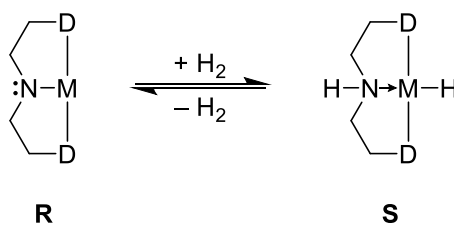
Der erste Pincer-Komplex mit einem zentralen sp^3 -hybridisierten Donoratom wurde bereits ein Jahr nach der Veröffentlichung des ersten Aryl-basierten Pincer-Komplexes vorgestellt.^[207] Auch hierbei leistete die Gruppe um *Shaw* Pionierarbeit. Neben den wenigen Beispielen von Liganden mit Silizium^[208] (PSiP) und Stickstoff (PNP)^[209-212] als zentralem Donoratom, spielt vor allem der sp^3 -hybridisierte Kohlenstoff eine große Rolle in diesem Teil der Pincer-Chemie. Für die letztgenannten Liganden ist eine breite Variation des Ligandenrückgrats bekannt. Neben den klassischen acyclisch-aliphatischen Systemen^[213-224] sind eine Vielzahl an Cyclohexan-^[70, 78, 225-234], Bis(phosphinophenyl)methan-^[235-238], Dibenzobarrelen-^[239-243] und Adamantan-basierten^[244-245] Pincer-Komplexen bekannt. Dabei handelt es sich ausschließlich um PCP-Systeme. NCN -Komplexe mit einem zentralen, sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatom sind – nach bestem Wissen des Autors – nicht bekannt.

Obwohl die sp^3 - und sp^2 -hybridisierten Pincer-Systeme fast zur gleichen Zeit erstmalig beschrieben wurden, bestimmten letztere im Laufe der Jahrzehnte den Großteil der Publikationen.^[16, 19, 121-122, 246-249] Grund dafür ist das starre, aromatische Rückgrat, was zu einer höheren Stabilität der Komplexe führt. Pincer-Komplexe mit aliphatischem Rückgrat sind dagegen flexibler und reaktiver. Neben den in Kapitel 2.3.1 beschriebenen α - und β -Eliminierungen werden zudem Bindungsbrüche innerhalb des Liganden oder ein Bruch der zentralen C–M-Bindung beobachtet.^[208, 210, 250-252] Aromatische Ligandensysteme sind außerdem leichter zu modifizieren, was die systematische Analyse des Einflusses der verschiedenen Substituenten vereinfacht.

2.3.1 Reaktivität von Pincer-Komplexen mit zentralem sp^3 -hybridisierten-Donoratom

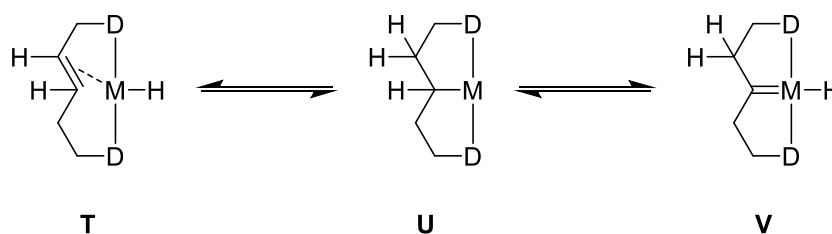
Durch die sp^3 -Hybridisierung des zentralen Donoratoms im Ligandenrückgrat steht dieses für reversible chemische Reaktionen zur Verfügung. Man spricht von einer Metall-Ligand-Kooperation (MLK).^[253-254] Diese sind auch für Pincer-Komplexe mit einem aromatischen Rückgrat bekannt. So konnte die Gruppe um *Milstein* eine reversible Deprotonierung an den Seitenarmen eines

Pyridin-basierten Pincer-Komplexes beobachten, welche zu einer Dearomatisierung des Ligandenrückgrats unter Umhybridisierung des zentralen N-Donoratoms führt.^[255-261]



Schema 9: Wechsel zwischen amidischer (**R**) und aminischer Funktion (**S**) eines Pincer-Ligandensystems mit gesättigtem Ligandenrückgrat.^[262]

Das N-Donoratom in PNP-Pincer-Komplexen mit gesättigtem Ligandenrückgrat kann reversibel zwischen einer amidischen (**R**)- und aminischen-Funktion (**S**) hin und her wechseln (Schema 9).^[209, 212] In Pincer-Komplexen mit einem aminischen Ligandenrückgrat (**S**) ist das freie Elektronenpaar an der koordinativen Bindung des Metallzentrum beteiligt, wohingegen es bei einem Liganden mit amidischer Funktion (**R**) für chemische Reaktionen zur Verfügung steht. Dadurch ist eine reversible heterolytische Bindungsspaltung von molekularem Wasserstoff möglich. Durch diesen Umstand sind Pincer-Komplexe mit Liganden dieser Art als Katalysatoren für Hydrierungs- und Dehydrierungsprozesse geeignet.^[211, 263-267]



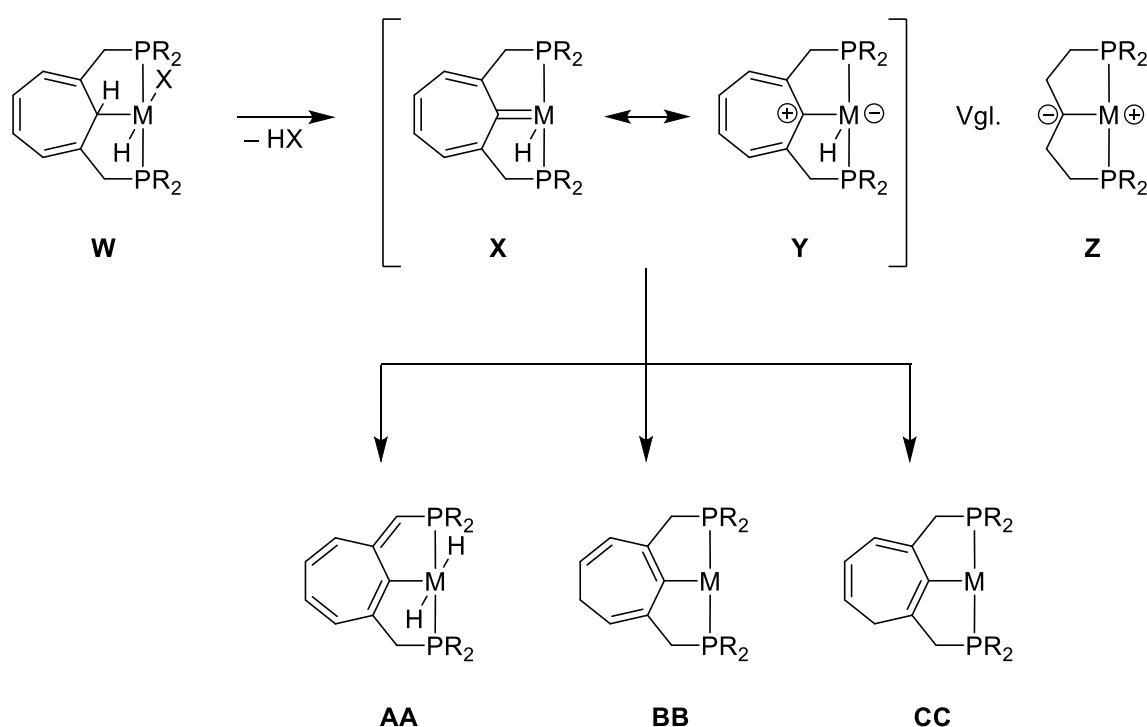
Schema 10: Reversible α - und β -Hydrideliminierungen in Pincer-Komplexen mit einem aliphatischen Ligandenrückgrat und zentralem sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff-Donoratom.^[262]

Ein ähnliches Verhalten zeigen aliphatische Pincer-Ligandensysteme mit einem zentralen sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff-Donoratom (**U**). Übergangsmetall-Pincer-Komplexe mit einem Ligandensystem dieser Art tendieren zu α - und β -Hydrideliminierungen unter Ausbildung von Carben- (**V**) bzw. Olefin-Komplexen (**T**) (Schema 10).^[268-272] Dabei wird formal ein Hydridion auf das Metallzentrum übertragen, die Reaktion ist auch hier reversibel. Die Produkte der α - und β -Hydrideliminierung stehen dabei in Konkurrenz zueinander.^[224, 273] Pincer-Liganden können durch das Fehlen einer Methylen-Gruppe in β -Stellung so gestaltet werden, dass eine β -Hydrideliminierung ausgeschlossen wird. In diesen Fällen wird ausschließlich die Bildung des Carben-Komplexes beobachtet.^[236-237, 274-278] Handelt es sich beim Pincer-Komplex **U** bereits um einen

Metall-Hydrid-Komplex, kann es im Zuge der Carben-Bildung zur Eliminierung von elementarem Wasserstoff kommen.^[207, 224, 236-237] Auch diese Reaktion ist reversibel. An solchen Carben-Pincer-Komplexen können auch andere Moleküle mit polaren und unpolaren Bindungen aktiviert werden, ohne dass sich die Oxidationszahl des Metalls dabei ändert.^[275, 277] Neben den Carben-Pincer-Komplexen mit einem rein Alkyl-basierten Liganden sind auch solche mit Cyclohexyl-basiertem Rückgrat bekannt.^[279-280] β -Hydrideliminierungen wurden zudem auch bei Pincer-Komplexen mit einem PNP-Liganden und gesättigtem Ligandenrückgrat beobachtet.^[212, 265-266]

2.3.2 Eigenschaften eines Cycloheptatrien-basierten Ligandenrückgrats

Kaska und *Mayer* beschrieben im Jahr 1998 den ersten Komplex eines Cycloheptatrien-basierten (CHT) PCP-Pincer-Liganden (**W**) (Schema 11).^[109] Dabei handelt es sich um ein ungesättigtes, aber nicht aromatisches Ligandenrückgrat mit einem zentralen sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff-Donoratom. Der Ligand kann als Zwischenform eines rein Aryl- und Alkyl-basierten Systems gesehen werden und hat besondere Eigenschaften.



Schema 11: Cycloheptatrien-basierte Pincer-Carben-Komplexe und die Isomerisierung des Ligandenrückgrats.^[109, 283-284]

Durch die Eliminierung von HX ist die Bildung eines Carben-Pincer-Komplexes **X** möglich.^[281] Bei der Formulierung der Ylid-Resonanzstruktur kann hierbei, im Vergleich zu rein aliphatischen Pincersystemen (**Z**),^[207, 223] eine inverse Polarität (**Y**) diskutiert werden.^[282] Grund dafür ist die

aromatische Stabilisierung des Tropyliumkation-Fragmentes, bei der die positive Ladung im Siebenring delokalisiert vorliegt. Dies führt in Konsequenz dessen zu einer erhöhten Elektronendichte am Metallzentrum.

Der Carben-Pincer-Komplex **X** ist nicht immer isolierbar. Vielmehr tritt er als Intermediat auf, ehe sich der Komplex durch Hydrid-Wanderung unter Isomerisierung des Ligandenrückgrats stabilisiert.^[109, 284-285] Dies geschieht entweder durch die Wanderung eines Hydridions in benzyllischer Position auf das Metallzentrum unter Ausweitung des π -Systems (**AA**) oder durch Wanderung des Hydridions am Metallzentrum in das Ligandenrückgrat unter Ausbildung einer Methylen-Gruppe im Siebenring (**BB**, **CC**). Die erstmalige Synthese eines kationischen CHT-Tropylium-Pincer-Komplexes gelang wiederum *Kaska* und *Mayer* im Jahr 2005.^[283] Bei der Umsetzung des Tropyliumkations mit Brønsted-Säuren und -Basen konnten ähnliche reversible Hydrid-Wanderungen beobachtet werden. Als Triebkraft wird die im Vergleich zur $C(sp^3)$ -M- stärkeren $C(sp^2)$ -M-Bindung genannt.^[284] Im Jahr 2014 veröffentlichte *Mayer* das erste Beispiel eines benzanellierten Cycloheptatrien-basierten (BCHT) PCP-Pincer-Liganden.^[285] Die Eigenschaft des (B)CHT-Liganden, Protonen und Elektronenpaare variabel innerhalb des Ligandenrückgrats und von diesem auf das Metallzentrum und wieder zurück zu verschieben, macht dieses Ligandensystem sehr interessant.

2.4 Pincer-Komplexe mit trianionischen Liganden

Pincer-Komplexe mit trianionischem Ligandenrückgrat sind im Vergleich zu Komplexen mit monoanionischen Liganden in der Literatur weniger stark vertreten und gewannen erst in der jüngeren Vergangenheit an Bedeutung innerhalb der Pincer-Chemie. Der erste Review-Artikel, der sich ausschließlich mit dieser Art der Liganden beschäftigte, erschien beispielsweise erst im Jahr 2014.^[286] Bereits Mitte/Ende der 1990er Jahre wurden Komplexe mit dreizähligen trianionischen Liganden von der Arbeitsgruppe um *Schrock* veröffentlicht.^[287-289] Mitte der 2000er Jahre kamen weitere Beispiele hinzu, *Bercaw* und *Veige* bezeichneten in diesem Zuge diese Art der Ligandensysteme als „trianionische Pincer“.^[290-292] Seitdem wurde eine ganze Reihe an neuen Komplexen mit trianionischen OCO-^[293-301], ONO-^[302-311], NNN-^[312-314] und NCN-Liganden^[315-318] beschrieben. Auf letztere wird in Kapitel 2.4.1 genauer eingegangen.

Für die Synthese dieser Komplexe haben sich zwei Routen etabliert. Zum einen besteht die Möglichkeit der direkten Cyclometallierung durch Umsetzung der neutralen, nicht vorab aktivierten Ligandenvorstufen mit geeigneten Elementorganylen, Metallalkoxiden oder Metallamiden.^[289, 291, 294, 296, 302, 304, 307-310, 312, 314] Zum anderen können die Ligandenvorstufen vorab durch die Deprotonierung beider Donor-Substituenten und/oder des zentralen Donoratoms aktiviert und mit Metallhalogenid-Vorstufen umgesetzt werden.^[291, 295, 297-298, 302-303, 306, 313, 319]

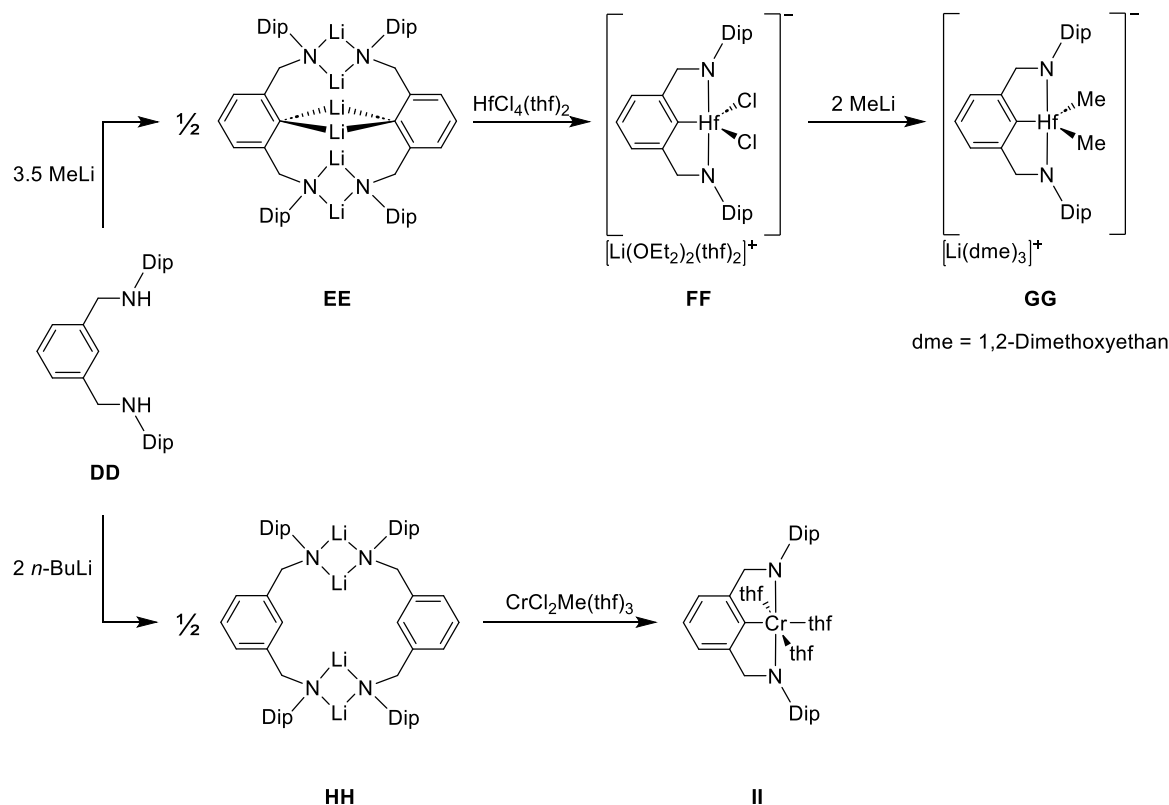
Historisch gesehen werden Pincer-Komplexe, wegen der großen Dominanz der monoanionischen Ligandensysteme, eher mit Metallen in niedrigen Oxidationsstufen assoziiert.^[12, 48, 88, 124, 175, 320] Ausnahmen sind vor allem in Form von Ta(V)-NCN-Pincer-Komplexen bekannt.^[290, 321-322] Trianionische Pincer-Liganden sind aufgrund der dreifach negativen Ladung dagegen bestens dazu geeignet, hochvalente Metallzentren elektronisch zu stabilisieren (M^{n+} ; $n \geq 3$).^[294-295, 297, 304, 310]

Einige Pincer-Liganden weisen ein redoxaktives Verhalten auf.^[306, 312, 323-325] Durch geeignete Oxidationsmittel wie Iodbenzoldichlorid können so trianionische Ligandensysteme zu di- und monoanionischen oxidiert werden.^[302, 312-313] Durch elektrochemische Untersuchungen konnte eine Reversibilität dieses Prozesses festgestellt werden.^[312, 314, 326]

Pincer-Komplexe mit trianionischem Ligandenrückgrat finden Anwendung in der katalytischen Polymerisation von Alkinen und Olefinen,^[303, 308, 318, 327-332] in der Übertragung von Nitrenen,^[313, 325] in der Aktivierung von C–C-Bindungen^[301] und molekularem Sauerstoff^[295, 299] sowie in der katalytischen Isomerisierung von Alkenen.^[317]

2.4.1 Pincer-Komplexe mit trianionischen NCN-Liganden

Im Vergleich zu den in relativ großer Anzahl literaturbekannten sauerstoffhaltigen OCO und ONO-Pincer-Komplexen mit trianionischem Ligandenrückgrat sind nur wenige Beispiele an NCN-Pincer-Komplexen dieses Typs bekannt.^[292, 315-317] Die Liganden sind zwar gut synthetisch zugänglich, bei der Metallierung treten dagegen Probleme wie geringe Ausbeuten oder die Koordination zweier Liganden an das Metallzentrum auf.^[292] Auch die Aktivierung der zentralen C–H-Bindungen erweist sich als schwierig, weshalb oft nur eine zweifache Koordination des Liganden über die beiden N-Donor-Substituenten beobachtet werden konnte.^[316, 333] Die erfolgreiche Synthese solcher Komplexe unter dreifacher Koordination des trianionischen Pincer-Liganden gelingt über zwei unterschiedliche Routen (Schema 12). Beide beinhalten eine Vorab-Aktivierung der Ligandenvorstufe unter Deprotonierung. Eine Synthese durch direkte Cyclometallierung wie in Kapitel 2.4 beschrieben, konnte bislang nicht beobachtet werden.^[316]



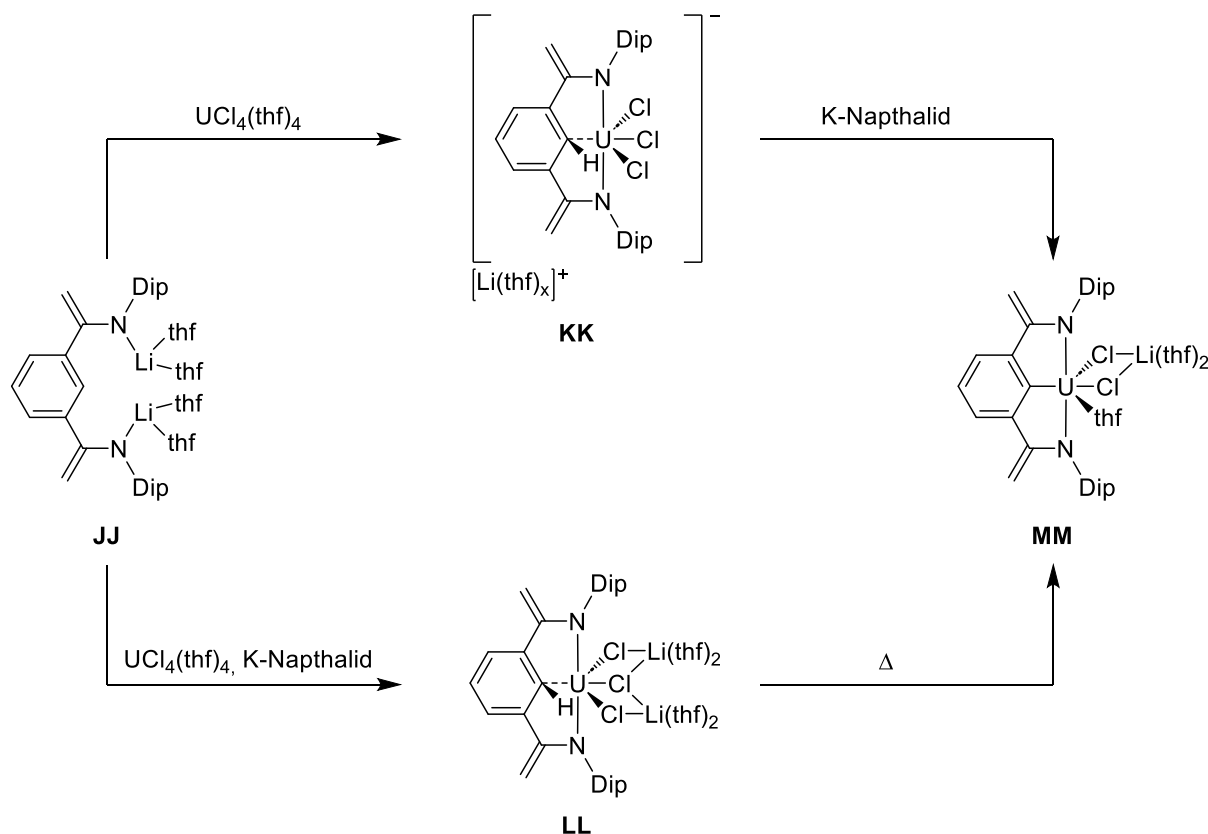
Schema 12: Synthese von NCN-Hafnium(IV)- und Chrom(III)-Pincer-Komplexen

(Dip = 2,6-Di-*iso*-propylphenyl).^[292, 317, 333]

Veige *et al.* gelang 2007 die Synthese eines dreifach aktivierten NCN-Pincer-Liganden **EE** durch Lithiierung der Ligandenvorstufe **DD**.^[292] Auch hier konnte, wie bei den monoanionischen Beispielen in Kapitel 2.2.1 beschrieben, ein dimere Struktur in Lösung und im Festkörper beobachtet werden. Durch Umsetzung von **EE** mit $\text{HfCl}_4(\text{thf})_2$ unter einer Salzmetathesereaktion konnte anschließend der Hafnium(IV)-at-Komplex **FF** synthetisiert werden. Eine Methylierung des Hafnium-Metallzentrums wurde 3 Jahre später beschrieben (**GG**).^[316]

Eine weitere Synthesemöglichkeit besteht in der zweifachen Aktivierung der Ligandenvorstufe **DD** unter Ausbildung des Liganden **HH**, welcher ebenfalls in Form eines Dimers vorliegt, und der anschließenden Umsetzung mit $\text{CrCl}_2\text{Me}(\text{thf})_3$.^[317, 333] Nach zweifacher Salzmetathese erfolgt die Aktivierung der zentralen C–H-Bindung unter Eliminierung von Methan und des neutralen NCN-Chrom(III)-Pincer-Komplexes **II**. Wird stattdessen eine zweiwertige Metallvorstufe in Form von CrCl_2 verwendet, erfolgt ebenfalls eine Aktivierung der C–H-Bindung unter Komplexbildung des Metallkations, das Proton wird dabei aber auf einen der beiden N-Donor-Substituenten unter Ausbildung einer Aminfunktion übertragen.^[317]

Eine ähnliche Syntheseroute wurde von *Gambarotta et al.* verwendet (Scheme 13).^[315] Auch hier wird ein zuvor zweifach aktivierter Ligand **JJ** mit einer Metallhalogenid-Vorstufe, diesmal in Form von $\text{UCl}_4(\text{thf})_4$, zur Reaktion gebracht. Wird der Reaktion ein Reduktionsmittel in Form von Kaliumnaphthalid zugegeben, bildet sich, unter Reduktion des Metallkations, der Uran(III)-Komplex **LL**. Ohne Reduktionsmittel wird nur eine Salzmetathese unter der Bildung des Uran(IV)-at-Komplexes **KK** beobachtet. In beiden Komplexen ist die zentrale C–H-Bindung noch intakt. Eine Aktivierung erfolgt ausgehend von **LL** durch Temperaturerhöhung und ausgehend von **KK** durch Zugabe des Reduktionsmittels unter der Bildung des NCN-Uran(IV)-Pincer-Komplexes **MM**. Der zweifach lithiierte Ligand **JJ** liegt nicht in dimerer Form vor und bildet damit eine Ausnahme. Die Koordinationssphären der beiden Lithiumatome werden durch koordinierende Lösungsmittelmoleküle (THF, DME) abgesättigt.^[315, 334]



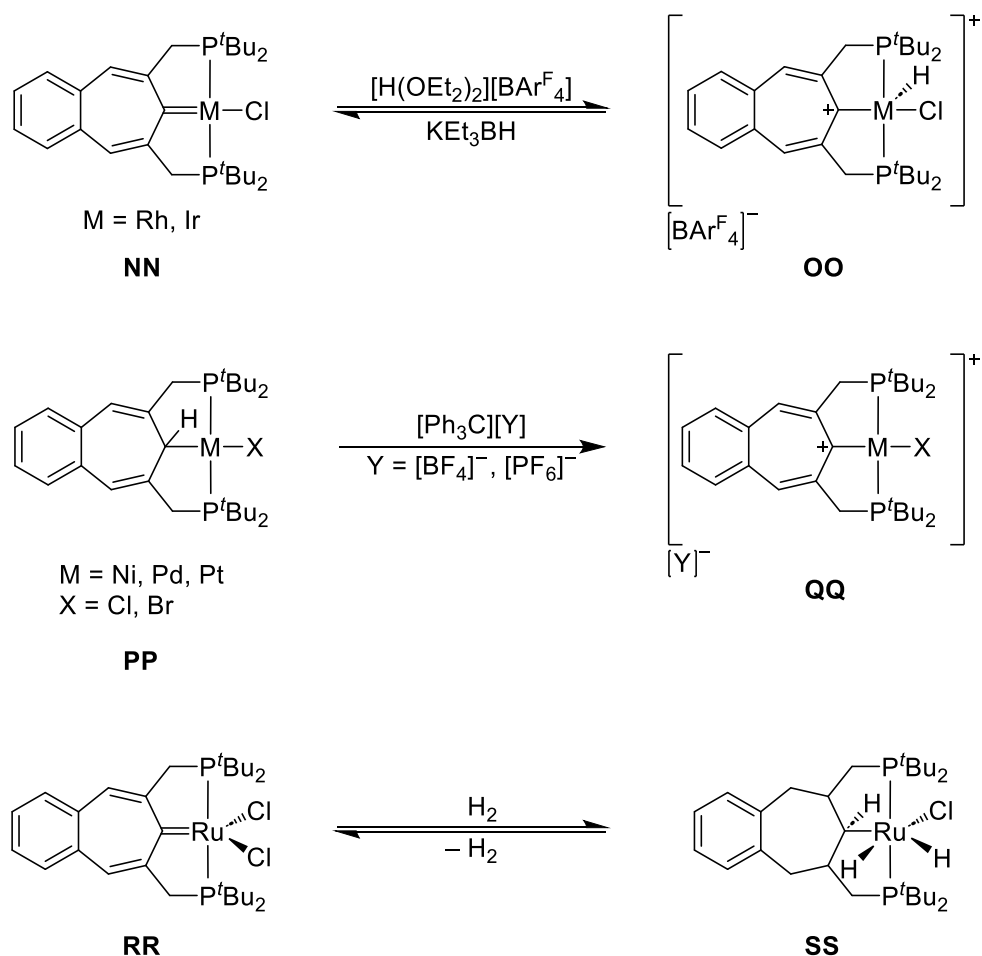
Scheme 13: Synthese eines NCN-U(IV)-Pincer-Komplexes.^[315]

Die Synthese von Pincer-Komplexen mit trianionischem NCN-Liganden konnte bislang nur über die Salzmetathesereaktionen der lithiierten NCN-Liganden erfolgreich durchgeführt werden. *Veige et al.* erweiterten 2010 die Bandbreite an aktivierten Ligandenvorstufen um Magnesium-, Zink-, Silyl- und Stannyl-Derivate.^[316] Bei den beiden letzteren konnte keine Reaktion bei der Umsetzung mit Übergangsmetallhalogeniden der Gruppe 4 beobachtet werden.

2.5 Vorarbeiten im Arbeitskreis und Motivation

Die vorliegende Arbeit baut auf dem von *Mayer* etablierten BCHT-PCP-Pincer-Liganden auf,^[285] dessen Eigenschaften und Reaktionsverhalten in den Dissertationen von *Baur* („Beiträge zur Chemie Cycloheptatrien-basierter PCP-Pincerliganden“) und *Speth* („Beiträge zur Koordinationschemie von PCP-Pincer-Liganden“) weiter untersucht wurden.^[335-336] Auf diesen Arbeiten aufbauend, konnte *Wiedmaier* im Rahmen seiner Dissertation („Organometall-Pincer-Komplexe: Reaktionen mit Protonen und Wasserstoff“) das Spektrum an BCHT-PCP-Übergangsmetall-Komplexen erweitern.^[281] Erwähnenswert sind hier vor allem zwei BCHT-Rhodium(III)- und Iridium(III)-Carben-Komplexe (**NN**) sowie die Synthese von Tropyliumkation-Komplexen verschiedener Übergangsmetalle (**OO** und **QQ**) (Schema 14).

Letztere können entweder durch Protonierung des Metallzentrums eines BCHT-Carben-Komplexes (**NN**) durch Umsetzung mit $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ ($[\text{BAr}^{\text{F}}_4] = \text{Tetrakis(bis(trifluormethyl)phenyl)borat}$)^[337] oder durch Hydrid-Abstraktion am zentralen Kohlenstoffatom im Ligandenrückgrat (**PP**) durch das Tropylium-Salz eines sogenannten schwach koordinierenden Anions synthetisiert werden.^[338-340]



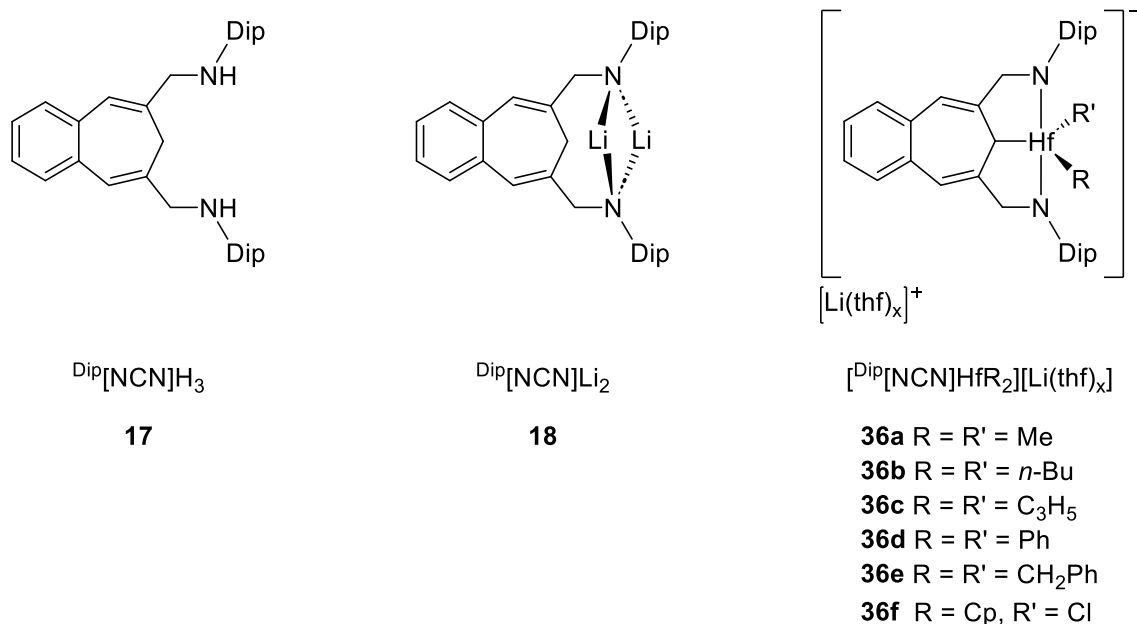
Schema 14: Von *Wiedmaier* synthetisierte BCHT-PCP-Pincer-Komplexe.^[281, 341]

Wiedmaier konnte zudem zum besseren Verständnis der Reaktivität von BCHT-PCP-Komplexen gegenüber Wasserstoff, Brønsted-Säuren und der Aktivierung kleiner Moleküle unter Metall-Ligand-Kooperation beitragen. So konnte er unter anderem die schrittweise Hydrierung des Ligandenrückgrats eines BCHT-Ru(II)-dicarbonyl-hydrido-Komplexes beobachten.^[342] Durch Protonierung mit $[H(OEt_2)_2][BAR^F_4]$ findet zuerst die selektive Hydrierung einer Doppelbindung im Rückgrat unter Bildung eines kationischen Dicarbonyl-Ru(II)-Komplexes statt. Der Hydrid-Ligand am Metallzentrum wandert dabei ins Ligandenrückgrat. Nach Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid findet eine Hydrid-Addition am Metallzentrum statt. Durch erneute Protonierung kann so auch die zweite Doppelbindung im Rückgrat hydriert werden. Des Weiteren konnten via NMR-Spektroskopie unter Wasserstoff-Atmosphäre kationische η^2-H_2 -Ru(II)-Komplexe beobachtet werden. Diese stehen mit ihren Dihydrid-Tautomeren im Gleichgewicht.

Wiedmaier gelang außerdem die Synthese eines BCHT-PCP-Carben-Komplexes (**RR**) durch Umsetzung der BCHT-PCP-Pincer-Ligandenvorstufe mit $RuCl_3$ unter zweifacher C–H-Aktivierung und Oxidation des Metallzentrums.^[341] Durch Reaktion mit molekularem Wasserstoff bei hohen Temperaturen findet auch hier eine vollständige Hydrierung des Siebenringes unter Bildung eines Dihydrido-Ruthenium(IV)-Komplexes (**SS**) statt. Die Reaktion ist in diesem Fall reversibel. Bei dem Komplex **RR** handelt es sich demnach um ein Reservoir für drei Äquivalente molekularen Wasserstoffes, die reversibel addiert bzw. eliminiert werden können.

In der Masterarbeit des Autors der vorliegenden Dissertation mit dem Titel „Synthese von Cycloheptatrien-basierten dianionischen NCN-Pincer-Liganden“ gelang die Synthese mehrerer BCHT-NCN-Ligandenvorstufen mit unterschiedlichen N-Donor-Substituenten, unter anderem die der für diese Arbeit relevanten Ligandenvorstufe $Dip[NCN]H_3$ (**17**) (Schema 15).^[2]

Die Darstellung der entsprechenden BCHT-NCN-Pincer-Komplexe über eine direkte Cyclometallierung war ebenso wenig möglich wie die Deprotonierung eines Liganden mit zwei $tBuNH$ -Donor-Substituenten. Im Kontrast dazu konnte eine Deprotonierung der beiden sekundären Aminfunktionen in **17** unter Bildung der entsprechenden Magnesium- und Lithium-Verbindungen beobachtet werden. Ein Strukturbeweis konnte in beiden Fällen jedoch nicht erbracht werden. Die Struktur des dianionischen Liganden $Dip[NCN]HLi_2$ (**18**) wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit vorgestellt.



Schema 15: Vorarbeiten zu BCHT-NCN-Pincer-Komplexen.^[1-2]

Christidis gelang im Rahmen seiner Bachelorarbeit mit dem Titel „Synthese und Reaktivität eines Benzocycloheptatrien-basierten trianionischen NCN-Al-Pincer-Komplexes“ die Synthese eines BCHT-NCN-Aluminium(III)-Komplexes durch Umsetzung des in der vorliegenden Dissertation beschriebenen Liganden $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{Li}_3(\text{OEt})_2$ (**19**) mit Aluminiumtrichlorid.^[3]

Reuter beschrieb im Zuge seiner Masterarbeit mit dem Titel „Derivatisierung und Reaktivitätsuntersuchungen an einem NCN-Hafnium-Pincer-Komplex“ eine Reihe von Substitutionen einer oder mehrerer Chlorid-Liganden des in der vorliegenden Arbeit beschriebenen NCN-Hafnium(IV)-at-Komplexes $[\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HfCl}_2][\text{Li}(\text{thf})_x]$ (**24**) unter Bildung der Komplexe **36a – 36f**.^[1] Im Zuge dessen konnte er die Insertion eines *iso*-Nitrils in die Hf–Me-Bindung von **36a** nachweisen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Erweiterung der bislang auf PCP-Pincer-Systeme beschränkten Chemie des BCHT-Liganden um Pincer-Liganden und -Komplexe mit N-Donor-Substituenten an den Seitenarmen des Ligandensystems. Im Fokus steht die Synthese und Aktivierung von BCHT-NCN-Ligandenvorstufen und die Umsetzung dieser mit Metallvorstufen verschiedener Gruppen des Periodensystems. So sollen neuartige NCN-Pincer-Komplexe synthetisiert und der Einfluss der N-Donor-Substituenten auf die Synthese, Struktur, und Reaktivität von BCHT-Komplexen untersucht werden.

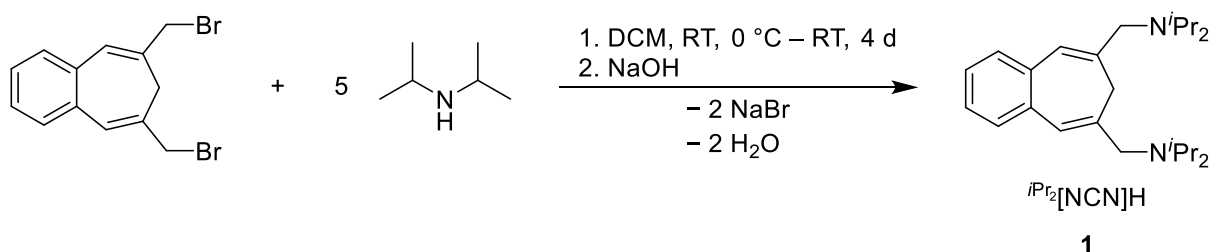
3 Ergebnisse und Diskussion

Das folgende Kapitel 3 ist in zwei Abschnitte unterteilt. Im ersten Kapitel 3.1 wird die Synthese und Aktivierung der potentiell monoanionischen Ligandenvorstufe $^{iPr_2}[NCN]H$ (**1**) sowie die Umsetzung mit Metallvorstufen diverser Gruppen des Periodensystems thematisiert. **1** ähnelt der von der Arbeitsgruppe um Mayer erstmals beschriebenen BCHT-basierten Pincer-Ligandenvorstufe $^{tBu_2}[PCP]H$ und kann daher als Vergleichssystem in Bezug auf den Einfluss des härteren N-Donoratoms auf diese Art der Pincer-Systeme herangezogen werden.^[285] In Kapitel 3.2 wird die Synthese der potentiell trianionischen Ligandenvorstufe $^{Dip}[NCN]H_3$ (**17**) vorgestellt. Diese stellt eine Kombination des von der Arbeitsgruppe von Mayer entwickelten BCHT-Rückgrats und dem NCN-Pincer-Ligandensystem von der Arbeitsgruppe von Veige mit zwei Di-*iso*-propylphenyl-substituierten N-Donoratomen dar.^[292, 316] Mithilfe dieser Ligandenvorstufe ist es möglich, die bislang auf Pincer-Komplexe mit sp^2 -hybridisiertem zentralen Donoratom beschränkte Chemie trianionischer Pincer-Liganden um Systeme mit sp^3 -hybridisiertem Rückgrat zu erweitern.

3.1 Synthese, Aktivierung und Komplexe der Ligandenvorstufe $^{iPr_2}[NCN]H$

3.1.1 Synthese der Ligandenvorstufe $^{iPr_2}[NCN]H$

Als Edukt zur Synthese der Ligandenvorstufe $^{iPr_2}[NCN]H$ (**1**) wurde die halogenierte Benzocycloheptatrien-Vorstufe BCHT-Br₂ verwendet, welche erstmals von Mayer beschrieben wurde.^[285] Durch Umsetzung mit einem Überschuss des sekundärenamins Di-*iso*-propylamin in DCM bei Raumtemperatur bildet sich unter nucleophiler Substitution zuerst das entsprechende BCHT-Diammoniumbromid. Anschließend wird dieses *in situ* durch Deprotonierung mit einer Natriumhydroxid-Lösung unter Abspaltung von Natriumbromid und Wasser zum tertiären Diamin **1** umgesetzt (Schema 16).



Schema 16: Synthese der Ligandenvorstufe $^{iPr_2}[NCN]H$ (**1**).

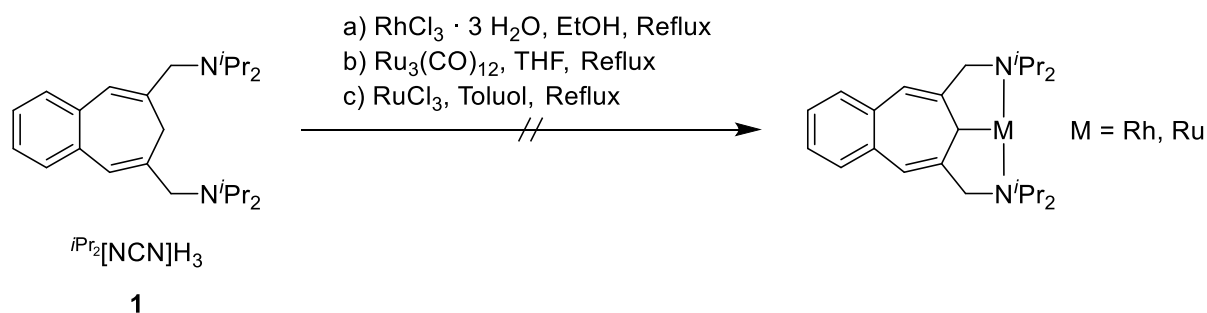
Wichtig bei dieser Synthese ist die lange Reaktionszeit, da im Laufe der Reaktion eine zweifache Substitution stattfinden muss. Die nach einmaliger Substitution gebildete gemischte Ammoniumbromid-Bromid-Spezies weist aufgrund des salzartigen Charakters eine geringere Löslichkeit in DCM auf als das Edukt BCHT-Br₂. Die Substitution des zweiten Bromides findet daher verzögert statt und kann erst nach vollständigem Verbrauch des Eduktes quantitativ beobachtet werden. Bei einem zu frühen Abbruch der Reaktion wird ein Produktgemisch aus einfach und zweifach substituierten Ligandensystemen erhalten. Diese können zwar durch Säulenchromatographie voneinander getrennt werden, eine längere Reaktionszeit verbessert jedoch zum einen die Ausbeute und erleichtert zum anderen die Aufreinigung. Die Ligandenvorstufe **1** kann in sehr guten Ausbeuten von 85 % in Form eines farblosen, kristallinen Feststoffes erhalten werden. Die Elementaranalyse lässt auf eine hohe Reinheit des Produktes schließen. Die farblosen Kristalle aus einer konzentrierten *n*-Pentanlösung waren nicht zur Röntgenstrukturanalyse geeignet.

NMR-Spektroskopie: Für die Protonen des anellierten Benzolrings werden im ¹H-NMR-Spektrum die typischen Signale in Form zweier charakteristischer Multipletts im Tieffeld beobachtet. Das Signal der beiden ungesättigten Protonen im Siebenring tritt in Form eines breiten Triplets auf, was auf die weitreichende Kopplung zu den Methylenprotonen der Seitenarme (⁴J_{HH} = 1.4 Hz) zurückzuführen ist. Das Signal der letztgenannten Protonen spaltet in ein Dublett mit gleicher Kopplungskonstante auf. Aufgrund der freien Drehbarkeit beider N-Donor-Substituenten wird für alle vier *iso*-Propylgruppen nur ein Signalsatz in Form eines Septetts für die Methin- und eines Dubletts für die Methyl-Protonen beobachtet.

3.1.2 Aktivierung der Ligandenvorstufe ⁱPr₂[NCN]H

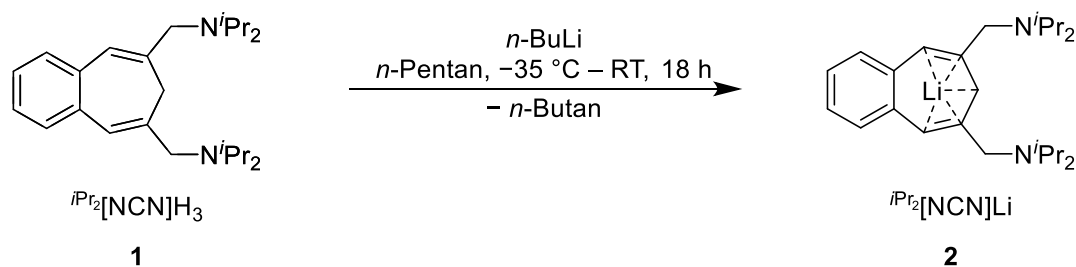
Die ⁱPr₂[NCN]H-Ligandenvorstufe **1** ist der von der Arbeitsgruppe von Mayer entwickelten BCHT-PCP-Ligandenvorstufe ^tBu₂[PCP]H im Aufbau ähnlich und unterscheidet sich nur in der Art des Donoratoms an den Seitenarmen und in den Alkylsubstituenten an ebendiesem. Durch die Ähnlichkeit der Ligandensysteme ist **1** bestens dazu geeignet, den Einfluss des härteren Stickstoff-Donors (im Vergleich zum weicheren Phosphor-Donor) in Bezug auf die Synthese von BCHT-Pincer-Metallkomplexen und die Eigenschaften dieser zu untersuchen. Die Synthese der *tert*-Butyl-substituierten Ligandenvorstufe ^tBu₂[NCN]H, welche dem Modellsystem ^tBu₂[PCP]H noch ähnlicher ist, war aufgrund der fehlenden kommerziellen Zugänglichkeit des für die Synthese benötigten Di-*tert*-butylamins nicht möglich.

Wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben, ist die direkte Cyclometallierung nicht die Methode der Wahl zur Synthese von NCN-Pincer-Komplexen. Versuche, die Ligandenvorstufe **1** nach Synthesevorschrift von *van Koten* mit $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ unter Bildung des entsprechenden NCN-Rhodium-Pincer-Komplexes umzusetzen, scheiterten (Schema 17).^[99] Auch die von *Wiedmaier* für das BCHT-PCP-Ligandensystem etablierte Synthese von BCHT-PCP-Eisen(II)-hydrid-Komplexen unter oxidativer Addition von Trirutheniumdodecacarbonyl sowie die Synthese des BCHT-PCP-Ruthenium(IV)-Carben-Komplexes (**RR**) konnten nicht auf das $^i\text{Pr}_2[\text{NCN}]$ -Ligandensystem übertragen werden.^[341-342]



Schema 17: Syntheseveruche von $^i\text{Pr}_2[\text{NCN}]$ -Komplexen unter direkter Cyclometallierung und oxidativer Addition nach *Wiedmaier* und *van Koten*.^[99, 341-342]

Wie ebenfalls in Kapitel 2.1.2 erwähnt, ist die im ersten Schritt stattfindende zweifache Koordination der Ligandenvorstufe über die Donor-Substituenten an den Seitenarmen essentiell für die darauffolgende C–H-Aktivierung des Ligandenrückgrats. Die N-Donor-Substituenten innerhalb des BCHT-NCN-Ligandensystems sind offenbar nicht in der Lage, diese räumliche Nähe zwischen Metallzentrum und Ligandenrückgrat herzustellen oder lange genug aufrechtzuerhalten, um eine C–H-Aktivierung zu begünstigen. Eine Aktivierung des Ligandensystems durch Deprotonierung der zentralen CH_2 -Einheit scheint daher Voraussetzung für die Synthese von BCHT-NCN-Pincer-Komplexen zu sein. Analog zu den bereits bekannten NCN-Lithiumorganylen wurde daher die Aktivierung der Ligandenvorstufe **1** durch Alkylolithiumverbindungen untersucht.^[100-102, 158] Durch Umsetzung von **1** mit *n*-Butyllithium findet die Deprotonierung der zentralen CH_2 -Einheit im Ligandenrückgrat statt (Schema 18).



Schema 18: Aktivierung der Ligandenvorstufe **1** unter Bildung des NCN-Lithiumorganyls $^i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{Li}$ (**2**).

Die farblose Lösung der Ligandenvorstufe **1** verfärbt sich im Laufe der Reaktion grünbraun und mit der Zeit fällt zusätzlich ein Feststoff der gleichen Farbe aus. Die Reaktion ist nach 18 Stunden vollständig. Im ^1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes in THF-d_8 sind mehrere Signale von Verunreinigungen zu sehen. Das Rohprodukt muss daher durch mehrfache Kristallisation aufgereinigt werden. Aus einer gesättigten Diethyletherlösung bilden sich bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ dunkelgrüne Kristalle. Beim Trocknen der Kristalle unter vermindertem Druck wechselt die Farbe von Dunkelgrün zu Schwarzbraun. Das NCN-Lithiumorganyl $^{\text{tPr}}_2[\text{NCN}]\text{Li}$ (**2**) kann in Form eines schwarzbraunen Feststoffes mit 62%iger Ausbeute erhalten werden. Ausbeuteverluste können durch den Aufreinigungsprozess erklärt werden. Beim Lösungsvorgang von **2** in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität kann Solvatochromie beobachtet werden. So löst sich die Verbindung gut in koordinierenden Lösungsmitteln wie Diethylether (grün) und Tetrahydrofuran (tiefrot) sowie mäßig bis schlecht in aliphatischen (*n*-Hexan, *n*-Pentan) und aromatischen Kohlenwasserstoffen (Toluol, Benzol) (jeweils grünbraun).

Kristallstrukturanalyse: Die oben erwähnten dunkelgrünen Kristalle sind zur Röntgenstrukturanalyse geeignet. Diese dürfen jedoch nicht mit dem eigentlich zum Schutz vor Sauerstoff und Wasser verwendeten Öl (Perfluorpolyalkylether von *abcr* oder *Parabar 10312*) in Berührung kommen. Dabei kann ein Farbwechsel hin zu Braun beobachtet werden. Die Probe ist dann nicht mehr für die Kristallstrukturanalyse geeignet, es kann kein Streubild mehr beobachtet werden. Vermutlich findet eine Reaktion des NCN-Lithiumorganyls **2** mit dem Öl statt. Die dunkelgrünen Kristalle sind eine kurze Zeit unter Luftatmosphäre handhabbar, bevor die Verbindung mit dem in der Luft vorhandenen Wasser reagiert.

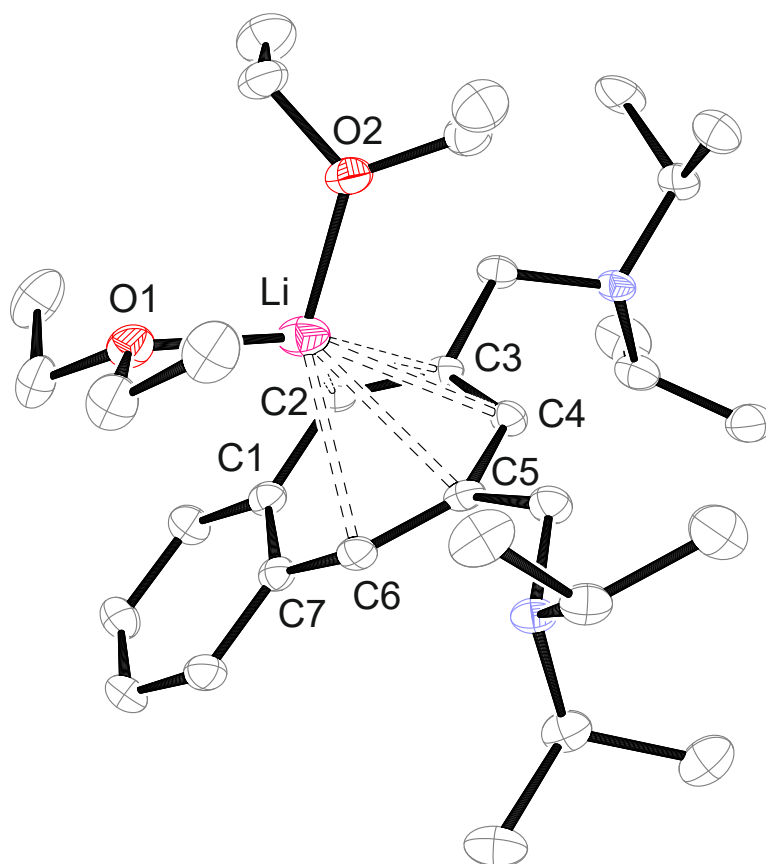


Abbildung 1: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **2** in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Li–O1 2.030(5), Li–O2 1.924(4), Li–C2 2.353(5), Li–C3 2.456(5), Li–C4 2.627(5), Li–C5 2.551(5), Li–C6 2.518(4).

Die Kristallstruktur von **2** ist in Abbildung 1 dargestellt. Das Gegenion des carbanionischen Ligandenrückgrats, in Form eines Lithium-Kations befindet sich räumlich gesehen über dem Siebenring des Liganden.

Anmerkung: In den folgenden Beschreibungen der Molekülstrukturen sind mit den Begriffen „ober-“ und „unterhalb“ bzw. „über“ und „unter“ die relativen Positionierungen einzelner Atome und Gruppen bezogen auf die jeweilige graphische Darstellung der Molekülstrukturen gemeint.

Anders als bei den literaturbekannten NCN-Lithiumorganylen mit aromatischem Rückgrat ist die negative Ladung und damit auch das Lithiumatom nicht am zentralen Kohlenstoffatom C3 lokalisiert.^[100-102] Die negative Ladung liegt vielmehr delokalisiert im Siebenring vor. Die Atome C2–C6 liegen in einer Ebene, wohingegen die beiden Atome C1 und C7 des Siebenringes, welche zudem Teil des anellierten Benzolringes sind, nicht in dieser Ebene liegen. Der Benzolring ist nach unten hin, weg vom Lithiumatom, abgewinkelt. Die Abstände zwischen den Atomen C1 und C7 zum Lithiumatom sind mit 2.774 Å bzw. 2.858 Å größer als die zwischen dem Lithiumatom und den

Atomen C2–C6 (2.353 Å – 2.627 Å). Die Bindungssituation ähnelt der eines η^5 -koordinierenden Cycloheptadienyl-Liganden an ein Metallzentrum.^[343-344] Auch hier ist der in diesem Fall gesättigte Teil der nicht an der Koordination beteiligten Atome des Siebenringes abgewinkelt. **2** liegt im Festkörper nicht als Dimer vor. Die Koordinationssphäre des Lithiumatoms wird von zwei Diethylether-Molekülen vervollständigt. Die Struktur erklärt damit auch das farbliche Verhalten von **2** beim Trocknen der dunkelgrünen Kristalle unter vermindertem Druck. Dabei werden beide Lösungsmittel-Moleküle entfernt, **2** liegt dann in einer bislang strukturell unbekannten amorphen Form vor. Der Abstand des Lithiumatoms zur Ebene der Atome C2 – C5 liegt im Bereich vergleichbarer Verbindungen.^[345-347]

NMR-Spektroskopie: Auffällig im ^1H -NMR-Spektrum des in THF- d_8 gelösten NCN-Lithiumorganyls **2** ist die starke Hochfeldverschiebung aller Signale im Vergleich zum Edukt **1**. Eine Ausnahme stellen die Signale der Protonen der *iso*-Propylgruppen dar. Grund dafür ist die negative Ladung, die im Siebenring des Ligandenrückgrats delokalisiert vorliegt und die Protonen benachbarter Gruppen in Form des anellierten Benzolringes und der Methylen-Einheiten der Seitenarme mitbeeinflusst. So sind die Signale der Protonen des Benzolringes bei einer chemischen Verschiebung von 4.91 ppm bzw. 3.89 ppm zu finden, was für Protonen aromatischer Systeme eine ungewöhnliche Hochfeldverschiebung darstellt (Vgl. $\delta_{\text{H}}(\text{CH}_{\text{Aryl}}) = 6.5 \text{ ppm} - 8.5 \text{ ppm}$).^[348] Die Resonanzen der im Siebenring befindlichen Protonen werden bei 1.47 ppm für die zentrale und 2.03 ppm für die seitlichen CH-Einheiten beobachtet. Das NMR-Lösungsmittel THF- d_8 nimmt die Funktion des in der Kristallstruktur an das Lithiumatom koordinierenden Diethylethers ein. Eine Koordination der beiden N-Donor-Substituenten kann ausgeschlossen werden, da im ^1H -NMR-Spektrum die Signale der Methylen-Protonen in Form eines Singulett beobachtet werden. Bei ^1H -NMR-Messungen bei variabler Temperatur (VT) bis -60°C konnte keine Aufspaltung dieses Signals beobachtet werden.

Das ^1H -NMR-Spektrum des in Toluol- d_8 gelösten NCN-Lithiumorganyls **2** weist dagegen ein anderes Verhalten auf. Die Signale sind generell stark verbreitert, lediglich bei den Methin- und Methyl-Protonen der N-Donor-Substituenten kann die charakteristische, aber verbreiterte Aufspaltung in Form eines Septetts bzw. eines Dubletts beobachtet werden. Anders als bei der in THF- d_8 gelösten Probe findet beim Abkühlen eine Aufspaltung des Signales der Methylen-Protonen statt (Abbildung 2). Bei einer Temperatur von 60°C erscheint das Signal in Form eines Singulett. Beim Abkühlen der Probe unter 0°C lässt sich eine Aufspaltung beobachten, die bei -20°C vollständig ausgeprägt ist. Der Koaleszenzpunkt liegt ungefähr bei Raumtemperatur. Grund für dieses Verhalten ist das wechselseitige dissoziative und assoziative Verhalten der N-Donor-Substituenten. Aufgrund der Abwesenheit koordinierender Lösungsmittel-Moleküle stehen zur Koordination des Lithiumatoms in **2** nur die N-Donoren zur Verfügung. Wie in Kapitel 2.2.4 beschrieben, sind diese innerhalb von NCN-Komplexen monoanionischer Liganden nicht fest an das Metallzentrum gebunden und einem wechselseitigen Dissoziations- und Assoziationsprozess unterworfen. Dieser Prozess ist schnell auf der NMR-Zeitskala,

weshalb bei hohen Temperaturen nur ein Signal für die beiden Methylen-Protonen zu sehen ist. Bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist das AB-Spinsystem der diastereotopen Protonen mit einer geminalen Kopplung von 13.4 Hz sichtbar.

Die genaue Struktur von **2** in aromatischen Lösungsmitteln ist nicht bekannt. Die Bildung eines Dimeres kann nicht ausgeschlossen werden. Ebenfalls möglich ist das Beibehalten der monomeren Struktur, wie in Abbildung 1 beschrieben. In beiden Fällen spielen die N-Donor-Substituenten jedoch eine entscheidende Rolle bei der Stabilisierung der Verbindung.

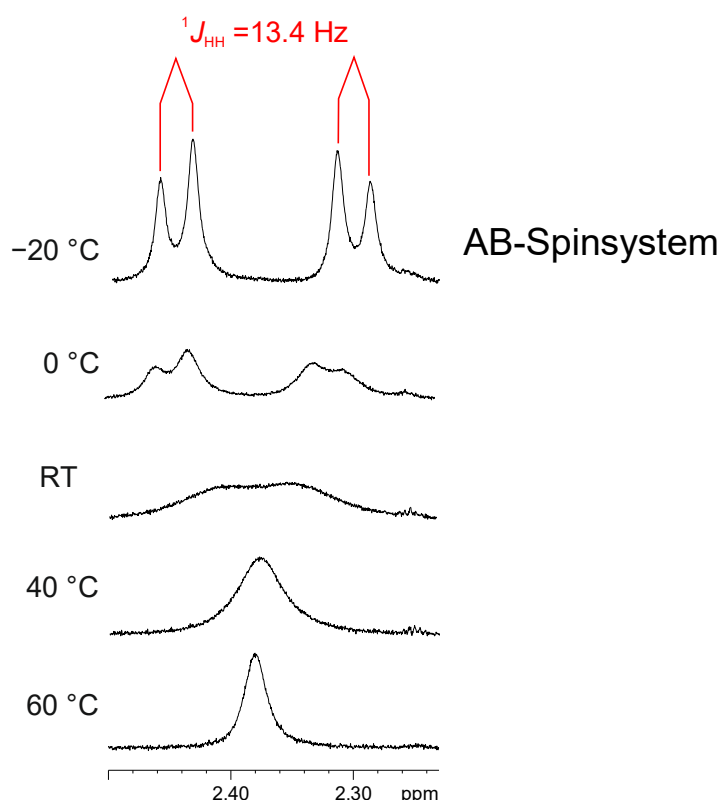
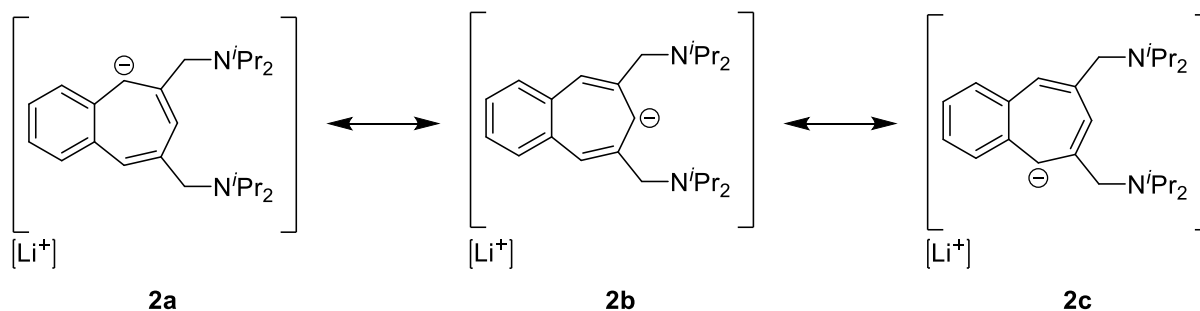


Abbildung 2: Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren (500.12 MHz) von **2** in Toluol- d_8 bei unterschiedlichen Temperaturen.

Chemische Konsequenzen: Die räumliche Struktur von **2** in Form der Delokalisierung der negativen Ladung im Siebenring des Ligandensystems gibt Aufschluss über das chemische Verhalten der Verbindung bei anschließenden Transmetallierungen mit Metallvorstufen von Haupt- und Nebengruppenelementen. Bei der Formulierung von mesomeren Grenzformeln, unter (formaler) Verschiebung der negativen Ladung im Ring, lässt sich das in den folgenden Kapiteln beschriebene Verhalten erklären. Die negative Ladung ist wechselseitig sowohl am zentralen Kohlenstoffatom des Siebenrings (**2b**) als auch an den beiden seitlich befindlichen Kohlenstoffatomen (**2a** und **2c**) zu finden (Schema 19).



Schema 19: Mesomere Grenzformeln von **2**.

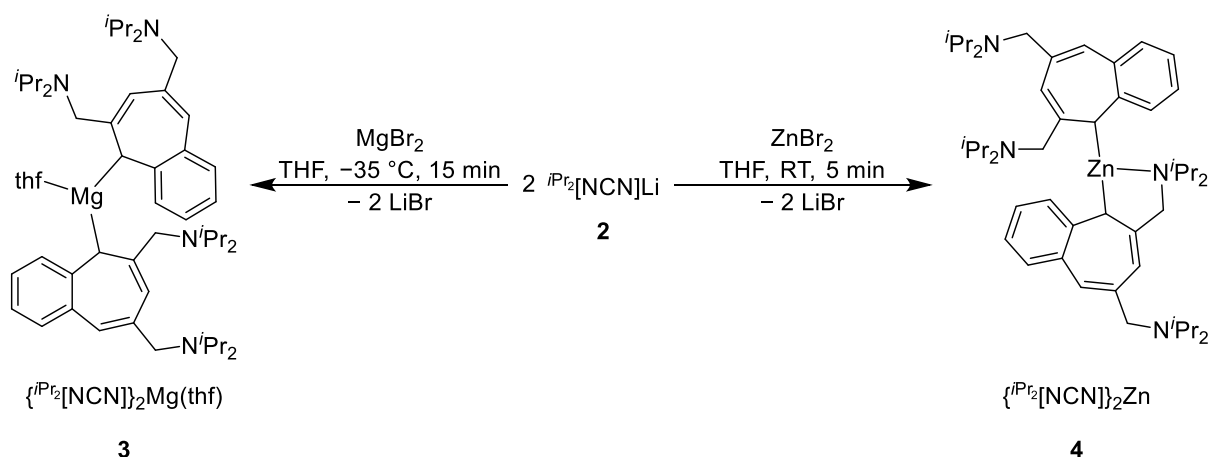
Eine Lokalisierung der Ladung in „*ortho,ortho*“-Position wie in Kapitel 2.2.1 für aromatische Systeme beschrieben liegt nicht vor. Dies hat zur Konsequenz, dass Transmetallierungen generell auch seitlich am Siebenring stattfinden können. Sollten im Einzelfall die N-Donor-Substituenten nicht in der Lage sein, die Metallvorstufe in die räumliche Nähe der zentralen CH-Einheit zu dirigieren, ist die Bildung von asymmetrisch substituierten NCN-Komplexen möglich.

3.1.3 $i\text{Pr}_2[\text{NCN}]$ -Magnesium- und -Zink-Organyle

Zweiwertige Magnesium- und Zink-Organyle werden in der Synthese häufig für Transmetallierungen verwendet.^[349-356] Beide Verbindungsklassen ähneln sich in ihren Eigenschaften, Grund dafür ist die abgeschlossene d-Schale der Gruppe 12 Elemente. Aufgrund der geringeren Elektronegativitätsdifferenzen zwischen Metall und Kohlenstoff weisen Magnesium- und Zink-Organyle eine geringere Reaktivität auf als Organolithium-Verbindungen, was sie zu einer milderen Alternative bei der Transmetallierung macht.^[357]

3.1.3.1 Umsetzung mit einem halben Äquivalent der Metallvorstufe

Bei der Umsetzung von **2** mit einem halben Äquivalent Magnesium- bzw. Zinkdibromid bilden sich nach kurzer Zeit die entsprechenden disubstituierten NCN-Magnesium- und Zink-Organyle $\{i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\}_2\text{Mg}(\text{thf})$ (**3**) und $\{i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\}_2\text{Zn}$ (**4**) (Schema 20). Während bei der Reaktion mit Zinkdibromid ein Farbwechsel der Reaktionslösung von Tieftrot nach Gelb die vollständige Umsetzung von **2** anzeigt, ist diese bei der Bildung von **3** aufgrund der ebenfalls roten Farbe des Produktes schwerer zu erkennen. Sowohl **3** als auch **4** sind gut löslich in aliphatischen Lösungsmitteln und können durch Kristallisation aus einer *n*-Pentanlösung bei -35°C in guten Ausbeuten von 83 % (**3**) und 84 % (**4**) erhalten werden.



Schema 20: Synthese von $\{\text{iPr}_2[\text{NCN}]\}_2\text{Mg}(\text{thf})$ (**3**) und $\{\text{iPr}_2[\text{NCN}]\}_2\text{Zn}$ (**4**).

Kristallstrukturanalyse: Die Molekülstrukturen von **3** und **4** sind in Abbildung 3 dargestellt. Das Magnesiumzentrum in **3** befindet sich in einer verzerrt trigonal planaren Umgebung. Neben den beiden NCN-Liganden, die jeweils über ein sich seitlich am Siebenring befindliches C(H)-Atom an das Metallzentrum binden, wird die Koordinationssphäre von einem THF-Molekül vervollständigt. Die Winkelsumme der Winkel C1–Mg–C2, C2–Mg–O und O–Mg–C1 beträgt 359.99° . Die beiden Winkel, die das Sauerstoffatom des THF-Moleküls einschließen, sind mit 116.04° (C2–Mg–O) und 110.42° (O–Mg–C1) etwas kleiner als der Winkel C1–Mg–C2, der die Kohlenstoffatome beider NCN-Liganden beinhaltet (133.53°). Grund dafür könnte der sterische Druck der beiden Liganden sein, dem die Verbindung durch Aufweitung dieses Winkels entgegenwirkt. Eine verzerrt trigonale Geometrie eines dreifach-koordinierten Magnesiumzentrums wurde bei verschiedenen Verbindungen mit einem Stickstoff- und zwei Kohlenstoff-Donoren beobachtet.^[358–360] In der Literatur wird auch ein Beispiel mit einem Sauerstoff- und zwei Kohlenstoff-Donoren von der Arbeitsgruppe um Lappert beschrieben $[\text{Mg}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{OEt}_2)]$.^[361] Die Bindungslängen dieser Verbindung weisen ähnliche Werte zu denen in **3** auf. In **3** ist die Differenz zwischen dem größten und kleinsten Bindungswinkel mit 23.11° (Vgl. Lappert: 42.62°) allerdings deutlich geringer.^[361]

Auch an das Zinkatom in **4** binden zwei NCN-Liganden über die seitlichen Kohlenstoffatome des Siebenrings. **4** weist die für binäre Zinkorganyle typische lineare Struktur auf,^[362–363] der Winkel C1–Zn–C2 weicht mit 159.77° allerdings stark vom idealen Winkel (180°) ab. Die Koordinationssphäre des Zinkatoms wird, anders als in **3**, nicht von einem THF-Molekül, sondern durch den N-Donor-Substituenten eines NCN-Liganden abgesättigt. Begründet werden kann dies mit dem weicheren Charakter des zweiwertigen Zinkmetallzentrums, welches den relativ zum Sauerstoff-Donor weicheren Stickstoff-Donor bevorzugt. Demgegenüber ist in **3** die Koordination eines THF-Moleküls an das harte zweiwertige Magnesiumkation begünstigt. Der Winkel N1–Zn–C1 ist mit 88.09° äußerst spitz. Eine ähnlich verzerrte Struktur eines binären Zinkorganyls mit intramolekularer Koordination eines tertiären

Amins wurde von *Braun* beschrieben ($[\text{ZnCp}^*\text{Cp}^{\text{N}}]$, $\text{Cp}^* = 1.2.3.4.5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl}$ und $\text{Cp}^{\text{N}} = \text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$).^[364]

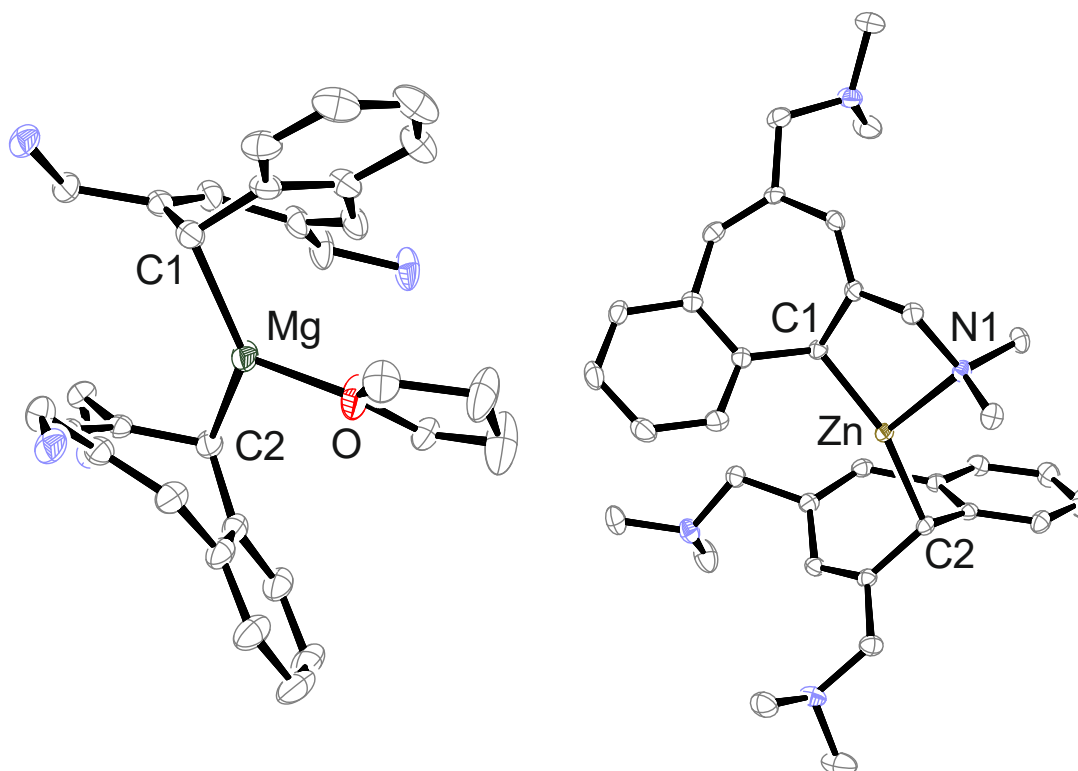


Abbildung 3: ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen von **3** (links, monoklin, $P2_1/n$) und **4** (rechts, triklin, $P\bar{1}$). Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Bei **4** wurden die *iso*-Propylgruppen zu Methylgruppen reduziert, bei **3** wurden diese vollständig ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **3**: C1–Mg 2.1929(13), C2–Mg 2.1813(13), O–Mg 2.0424(11), C1–Mg–C2 133.53(5), C2–Mg–O 116.04(5), O–Mg–C1 110.42(5). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **4**: C1–Zn 1.9888(18), C2–Zn 2.0064(18), N1–Zn 2.2641(16), C1–Zn–C2 159.77(7), C2–Zn–N1 111.85(7), N1–Zn–C1 88.09(7).

NMR-Spektroskopie: Für die NMR-Charakterisierung wurde **3** in Benzol- d_6 gelöst, die Messungen bei variabler Temperatur (VT) wurden mit einer Toluol- d_8 -Lösung durchgeführt. Auffällig ist das bei Raumtemperatur aufgenommene symmetrische ^1H -NMR-Spektrum, das keinen Hinweis auf die in der Kristallstruktur beobachtete Verknüpfung des Metallzentrums über die seitlichen Kohlenstoffatome des Siebenrings gibt. Die Signale, die den Protonen der seitlichen und zentralen CH-Gruppen des Siebenrings zugeordnet werden können, zeigen ein dynamisches Verhalten bei variabler Temperatur (Abbildung 4). Bei 80 °C heben sich beide Signale gut von der Basislinie ab, wobei das Signal der zentralen CH-Gruppe etwas breiter erscheint. Beim Abkühlen der Probe auf Raumtemperatur werden beide Signale breiter und das Signal der zentralen CH-Einheit ist kaum noch von der Basislinie zu unterscheiden. Bei 0 °C wird das Signal wieder schärfer, gleichzeitig wird das Signal der seitlichen CH-Gruppen breiter und verschwindet bei –40 °C in der Basislinie des Spektrums. Bei –80 °C sind die

Signale aller Protonen der Verbindung verbreitert. Die gleichzeitig auftretende Verdopplung des Signalsatzes beim Abkühlen der Probe spricht für eine Erniedrigung der Symmetrie der Verbindung und könnte ein Hinweis auf das Vorliegen der im Festkörper beschriebenen Struktur sein. Das Auftreten von drei verschiedenen Signalen für jedes der in der Molekülstruktur beobachteten chemisch nicht äquivalenten Protonen des Siebenrings kann bei -80°C nicht beobachtet werden. Vergleichbare Beobachtungen bei VT-NMR-Messungen können für THF- d_8 -Lösungen von **3** gemacht werden. Ein solches dynamisches Verhalten von Dienyl-Magnesium-Verbindungen ist bereits für Magnesium-Komplexe mit Cyclopentadienyl-Liganden literaturbekannt.^[365-366] Auch hier geben die ^1H -NMR-Spektren bei variabler Temperatur keinen Hinweis auf das strukturelle Vorliegen der Verbindung im Festkörper. Es kommt zu einem raschen Austausch zweier η^1 - und η^5 -gebundener Cyclopentadienyl-Ringe, wobei selbst bei -80°C nur ein scharfes Signal für alle 10 Protonen beobachtet wird.

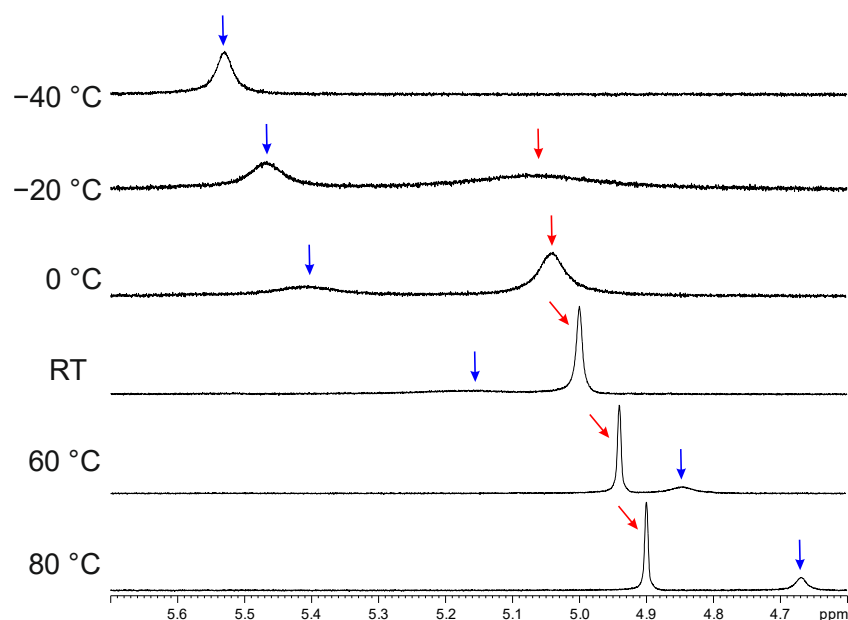


Abbildung 4: Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren (500.13 MHz) von **3** in Toluol- d_8 bei unterschiedlichen Temperaturen. Das Signal des zentralen CH-Protons des Siebenrings ist mit einem **blauen** und das Signal der seitlichen CH-Protonen mit einem **roten** Pfeil markiert.

Die für **3** beschriebene Diskrepanz zwischen ^1H -NMR-Spektrum und Kristallstruktur kann auch für **4** beobachtet werden. Auch hier wird bei Raumtemperatur je nur ein scharfes Signal für die beiden seitlichen CH-Protonen und das zentrale CH-Proton des Siebenrings beobachtet (Abbildung 5). Beim Abkühlen der Probe bleibt letzteres Signal scharf, ersteres wird dagegen kontinuierlich breiter und ist bei -80°C nicht mehr von der Basislinie zu unterscheiden. Bei tiefen Temperaturen kann keine Aufspaltung der Resonanzen der CH-Protonen in drei separate Signale beobachten werden. Auch für Zinkocen-Komplexe wurden bereits ähnliche Beobachtungen bei VT-NMR-Messungen gemacht.^[367-369]

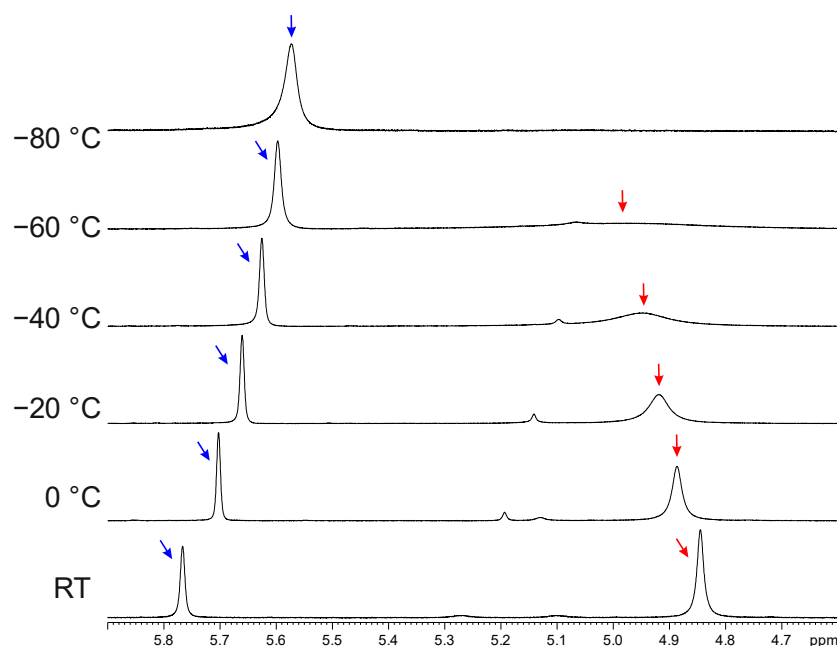


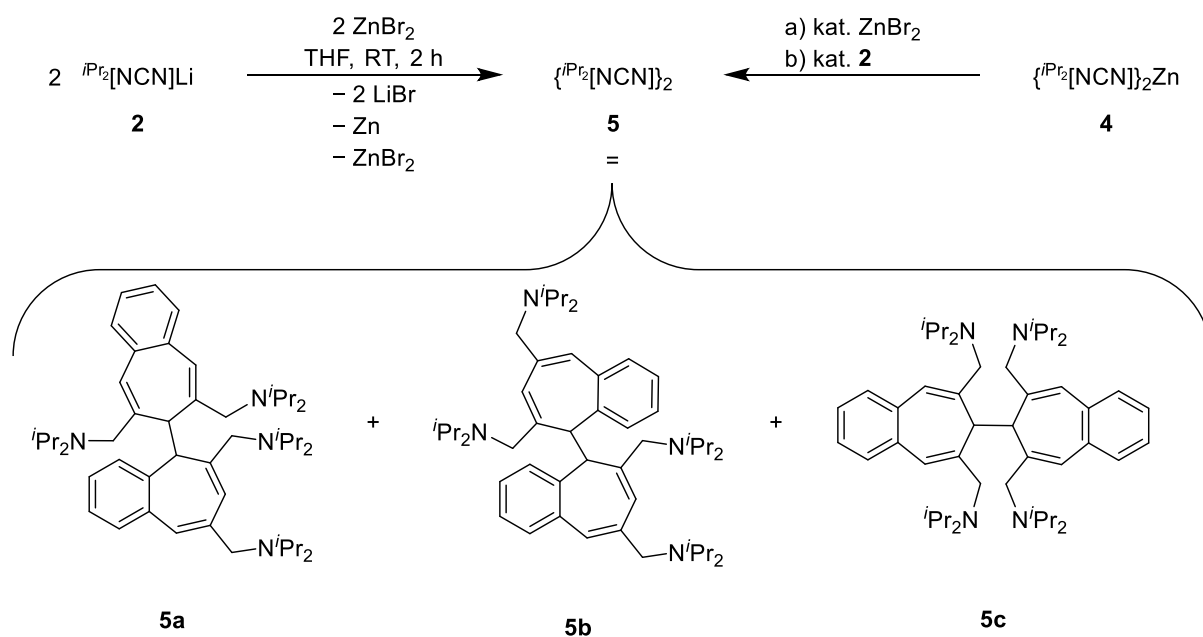
Abbildung 5: Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren (500.12 MHz) von **4** in THF-d_8 bei unterschiedlichen Temperaturen. Das Signal des zentralen CH-Protons des Siebenrings ist mit einem **blauen** und das Signal der seitlichen CH-Protonen mit einem **roten** Pfeil markiert.

3.1.3.2 Umsetzung mit einem Äquivalent der Metallvorstufe

Die Umsetzung von **2** mit einem Äquivalent Magnesiumdibromid führt nicht zur Bildung einer NCN-Magnesium-Bromid-Spezies. Die Reaktion läuft unselektiv ab und im ^1H -NMR-Spektrum sind die Signale verschiedener Produkte zu sehen.

Bei einer 1:1-Umsetzung von **2** mit ZnBr_2 findet formal eine Reduktion des zweiwertigen Zink-Kations statt, bei der je ein Elektron zweier anionischer NCN-Liganden unter Knüpfung einer C–C-Bindung übertragen wird (Schema 21). Während der Reaktion färbt sich die rote Lösung innerhalb weniger Minuten zuerst gelb, dann entsteht eine grünbräunliche Suspension und es scheidet sich elementares Zink ab. Nach zwei Stunden liegt eine farblose Lösung vor und der Rührfisch, der bei der Reaktion eingesetzt wurde, ist vollständig mit Zink überzogen (Abbildung 6).

Die NCN-Zink-Verbindung **4** ist stabil in Lösung. Eine Zersetzung unter Bildung von **5** und elementarem Zink konnte weder bei Raumtemperatur noch bei erhöhten Temperaturen von bis zu 70 °C beobachtet werden. Im Gegensatz dazu bildet sich nach Zugabe von katalytischen Mengen an Zinkdibromid über Nacht ein Zink-Spiegel und die Lösung entfärbt sich. Bei Zugabe katalytischer Mengen der NCN-Lithium-Verbindung **2** findet nur eine langsame Zersetzung über mehrere Tage statt.



Schema 21: Bildung des C–C-Kupplungsproduktes $\{\text{}^i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\}_2$ (**5**).



Abbildung 6: Verzinkter Rührfisch nach Umsetzung von **2** mit einem Äquivalent ZnBr_2 .

Aus einer gesättigten *n*-Pentanolösung können farblose Kristalle erhalten werden, die röntgendiffraktometrisch untersucht werden können (Abbildung 7). Es handelt sich dabei um das C–C-Kupplungsprodukt **5a** zweier Liganden **1**, die über ein seitliches und ein mittleres C(H)-Atom des Siebenringes miteinander verknüpft sind. Im ^1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes können mindestens drei Signalsätze ausgemacht werden. Dies spricht für die Bildung der anderen zwei denkbaren C–C-Kupplungsprodukte **5b** und **5c**, bei denen die beiden Ligandensysteme über zwei seitliche bzw. über die zwei mittleren C(H)-Atome miteinander verknüpft sind. **5b** konnte selektiv nach Umsetzung von **3** mit (cod) PdCl_2 erhalten und über Röntgenstrukturanalyse identifiziert werden. Das ^1H -NMR-Spektrum ist identisch mit einem der drei Signalsätze des Produktgemisches **5**.

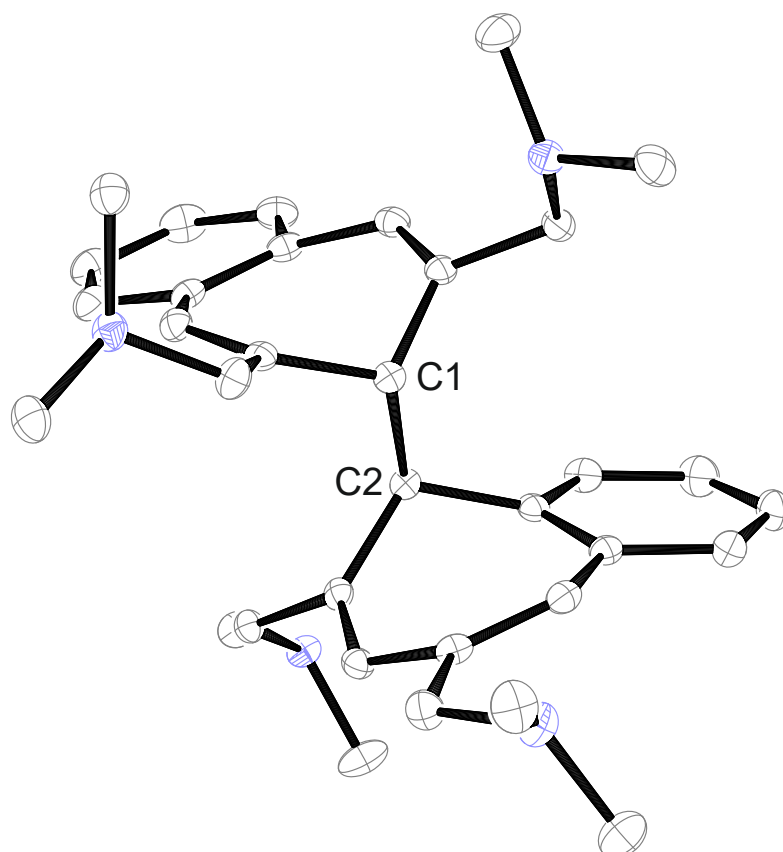


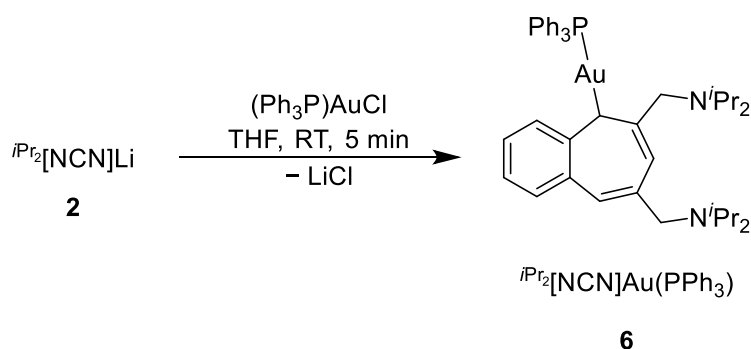
Abbildung 7: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **5a** in monokliner Raumgruppe $P2_1/c$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet und die *iso*-Propylgruppen zu Methylgruppen reduziert. Ausgewählte Bindungslänge [Å]: C1–C2 1.5696(18).

Einordnung in die Literatur: Die Bildung einer C–C-Bindung zwischen zwei BCHT-Systemen ist bereits literaturbekannt. 1981 beschrieben *Gerson, Huber* und *Müllen* die Synthese eines Gemisches aller drei möglichen C–C-Kupplungsprodukte durch Reduktion eines Benzo-Cycloheptatrienyl-Kations mit Zink in HCl-saurer Lösung.^[370] Auch durch Umsetzung des neutralen Benzo-Cycloheptatriens mit Alkalimetallen gelingt diese Synthese. *Baur* und *Leis* konnten in ihren Dissertationen auch C–C-Kupplungen zwischen den Ligandensystemen von BCHT-PCP-Pincer-Komplexen beobachten.^[336, 371] Wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben ist die Bildung solcher C–C-verknüpfter Ligandensysteme auch für NCN-Pincer-Liganden mit aromatischem Rückgrat bekannt.^[99]

Reaktivitätsuntersuchungen: Die beiden NCN-Magnesium- und -Zink-Verbindungen **3** und **4** sind für Transmetallierungen zur Synthese von BCHT-NCN-Pincer-Komplexen nicht geeignet. Bei den Umsetzungen mit verschiedenen Übergangsmetallhalogeniden konnte keine Bildung symmetrisch substituierter NCN-Pincer-Komplexe beobachtet werden. Vielmehr findet entweder eine Zersetzung der Verbindungen oder die Bildung der oben beschriebenen C–C-verknüpften Ligandensysteme statt.

3.1.4 Synthese und Charakterisierung eines $i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{-Gold(I)-Komplexes}$

Bei der Umsetzung von **2** mit einem Äquivalent (Triphenylphosphan)gold(I)-chlorid findet ein Farbwechsel der Reaktionslösung von Rot nach Gelb statt. Dabei bildet sich der Komplex $i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{Au}(\text{PPh}_3)$ (**6**) mit asymmetrisch substituiertem Ligandensystem, bei dem das Metallzentrum über eine der beiden seitlichen CH-Gruppen des Siebenringes mit dem NCN-Ligandensystem verbunden ist (Schema 22). Die Reaktion läuft innerhalb weniger Minuten vollständig ab. Neben dem Hauptprodukt **6** entsteht ein unbekanntes Nebenprodukt (16 %), das aufgrund der guten Löslichkeit beider Verbindungen in aliphatischen Lösungsmitteln nicht abgetrennt werden kann. Selbst durch Kristallisation ist eine Aufreinigung von **6** nicht möglich. **6** ist in Lösung stabil über einige Tage, zersetzt sich jedoch langsam unter Bildung eines roten Feststoffes, bei dem es sich um Gold-Nanopartikel handeln könnte.^[372]



Schema 22: Synthese von $i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{Au}(\text{PPh}_3)$ (**6**).

Kristallstrukturanalyse: Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einer gesättigten *n*-Pentanolösung, die mit wenigen Tropfen Et_2O versetzt wurde, bei -35°C erhalten werden. Das annähernd linear-kordinierte Metallzentrum, an das nach wie vor der Triphenylphosphan-Ligand koordiniert, bindet seitlich an den Siebenring des NCN-Liganden und weicht damit dem sterischen Druck der N-Donor-Substituenten aus (Abbildung 8). Letztere koordinieren im Festkörper nicht an das Metallzentrum. Das steht in Einklang mit der in Kapitel 2.2.2 beschriebenen NCN-Gold(I)-Verbindung.^[165] Die Bindungslängen und -winkel liegen im Bereich bereits bekannter ähnlicher Verbindungen.^[373-375]

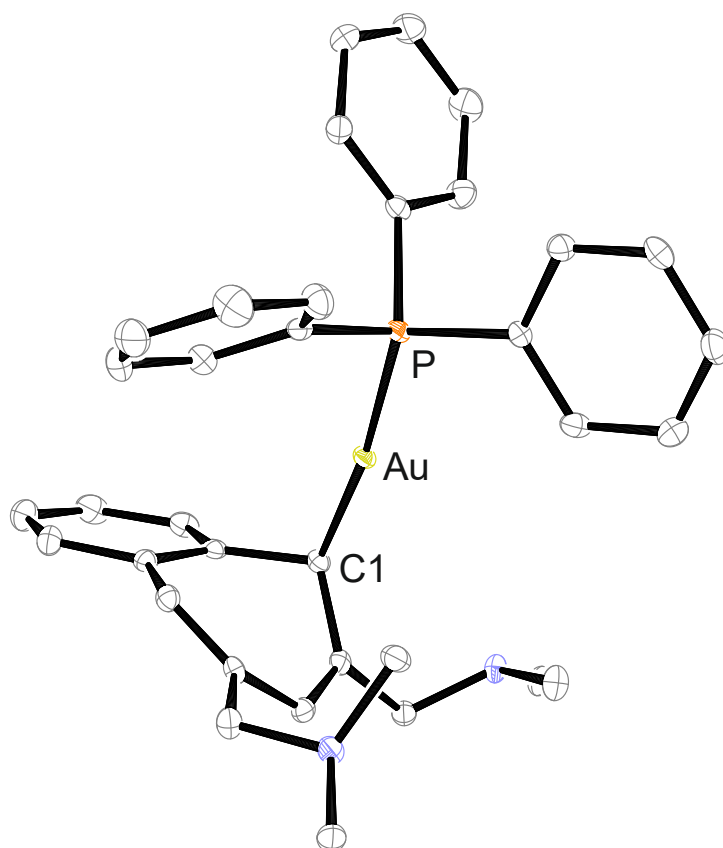


Abbildung 8: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **6** in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet und die *iso*-Propylgruppen zu Methylgruppen reduziert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und ausgewählter Bindungswinkel [°]: C1–Au 2.0943(17), P–Au 2.2872(4), C1–Au–P 173.26(5).

NMR-Spektroskopie: Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kann das Signal des Triphenylphosphan-Liganden von **6** bei einer chemischen Verschiebung von 38.1 ppm beobachtet werden. Bei 37.5 ppm ist das Signal des unbekannten Nebenproduktes zu sehen. Im ^1H -NMR-Spektrum sind die Signale des Nebenproduktes, im Gegensatz zu den Signalen des Hauptproduktes, scharf. Das ^1H -NMR-Spektrum von **6** bei Raumtemperatur deutet auf das Vorliegen einer symmetrischen Verbindung hin. Beim Abkühlen der Probe liegt jedoch das erwartbare Spektrum der in Abbildung 8 dargestellten asymmetrischen Molekülstruktur mit chemisch inäquivalenten Protonen vor. Wie schon zuvor für die Verbindungen **3**, **4** und **5** beschrieben, kann auch für **6** ein dynamisches Verhalten in Lösung beobachtet werden. Auffällig ist das AB-Multiplizitätsmuster der beiden axialen und äquatorialen Protonen der CH_2 -Seitenarme, das für eine Koordination der N-Donor-Substituenten an das Metallzentrum in Lösung spricht. Das Signal des Protons der an das Metallzentrum gebundenen CH-Einheit kann bei Raumtemperatur nicht beobachtet werden. Bei NMR-Messungen bei variabler Temperatur wird das Signal allerdings sichtbar (Abbildung 9). Bei 0 °C kann dieses in Form eines breiten Signales bei 4.26 ppm beobachtet werden. Das Signal spaltet beim Abkühlen in ein Dublett mit einer

Kopplungskonstante von 10.1 Hz auf, dies kann auf die 3J -Kopplung des CH-Protons mit dem ^{31}P -Kern des Triphenylphosphan-Liganden zurückgeführt werden.

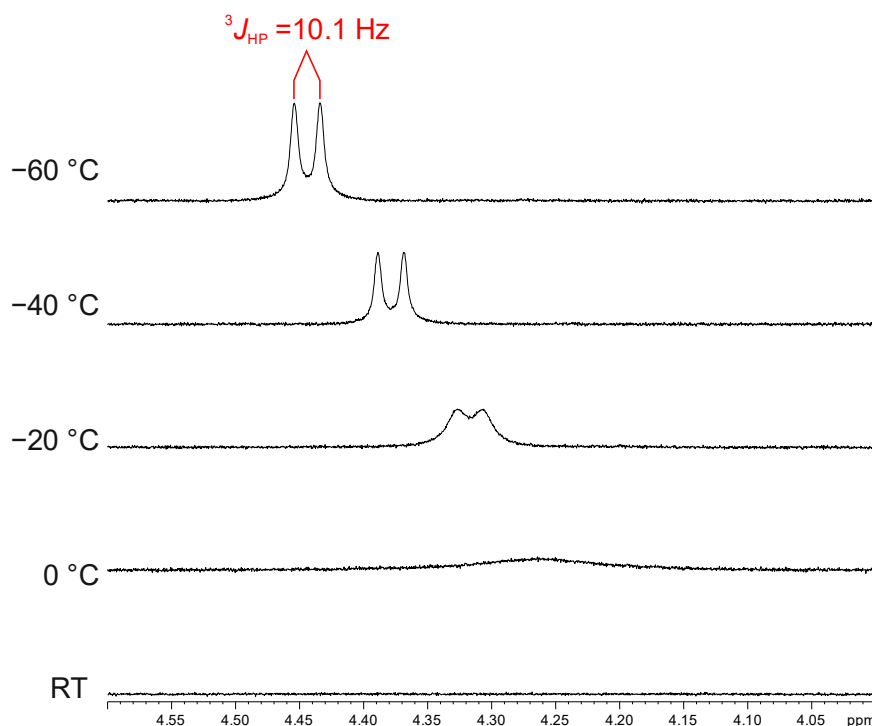
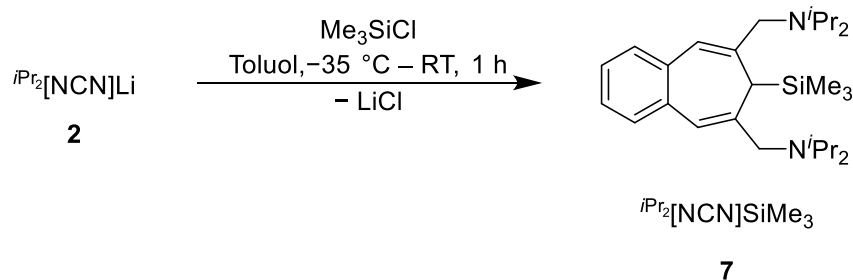


Abbildung 9: Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren (500.13 MHz) von **6** in Toluol- d_8 bei unterschiedlichen Temperaturen.

3.1.5 Synthese der silylierten Ligandenvorstufe $i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{SiMe}_3$

2 reagiert mit Chlor(trimethyl)silan unter Bildung der silylierten Ligandenvorstufe $i\text{Pr}_2[\text{NCN}]$ (**7**). Ein vollständiger Umsatz wird durch die Entfärbung der grünbraunen Reaktionslösung angezeigt. **7** kann mit einer Ausbeute von 91 % erhalten werden. Auffällig ist, dass im Vergleich zu den anderen bislang vorgestellten Verbindungen eine selektive Addition am zentralen CH-Atom des Siebenringes stattfindet. Begründet werden kann dies mit dem geringeren sterischen Anspruch der drei Methyl-Liganden am Silicium-Atom. Außerdem ist eine dirigierende Wirkung der beiden N-Donor-Substituenten unter Ausbildung eines intermediären sechsfach-koordinierten Silicium-Zentrums denkbar.



Schema 23: Synthese von ${}^i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{SiMe}_3$ (7).

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einer gesättigten *n*-Pentanlösung bei -35°C erhalten werden. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 10 dargestellt. Die Trimethylsilyl-Gruppe befindet sich räumlich gesehen oberhalb des Siebenringes und bindet über das zentrale C(H)-Atom an das NCN-Ligandensystem. In den ${}^1\text{H}$ - und ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren können keine Auffälligkeiten beobachtet werden.

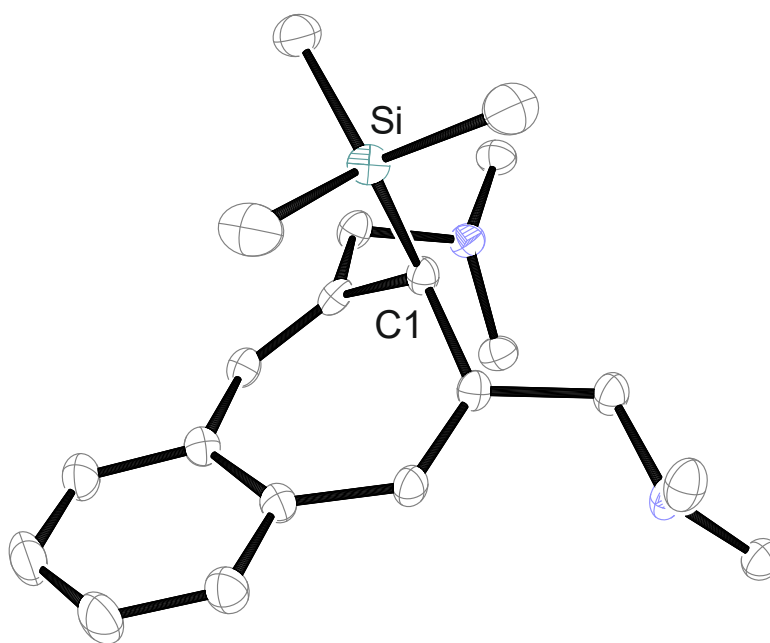
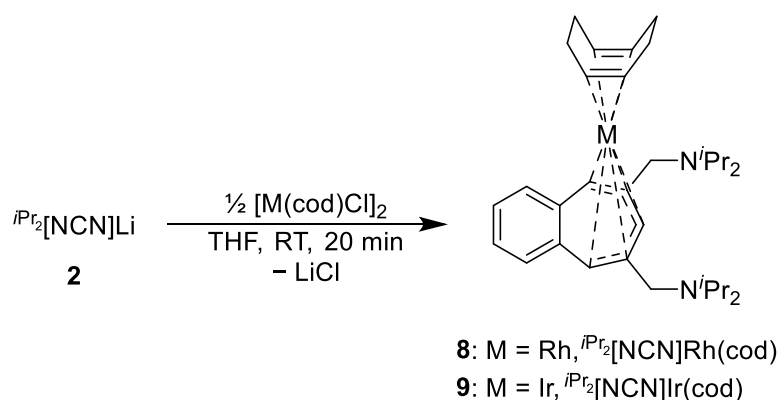


Abbildung 10: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 7 in monokliner Raumgruppe $P2_1/n$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet und die *iso*-Propylgruppen zu Methylgruppen reduziert. Ausgewählte Bindungslänge [Å]: C1–Si 1.9082(17).

Reaktivitätsuntersuchungen: Versuche, NCN-Pincer-Komplexe durch Umsetzung von 7 mit Metallhalogenid-Vorstufen unter Abspaltung von Chlor(trimethyl)silan zu synthetisieren, schlugen fehl. Im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum konnten selbst bei Temperaturen bis 100°C jeweils nur die Signale der silylierten Ligandenvorstufe 7 beobachtet werden. Begründet werden kann dies mit der hohen Stabilität der Silicium-Kohlenstoff-Bindung.^[376]

3.1.6 $i\text{Pr}_2[\text{NCN}]$ -Komplexe der Gruppe 9

Bei der Umsetzung von **2** mit den dimeren Komplexen Bis(1,5-cyclooctadien)-dirhodium(I)-dichlorid und Bis(1,5-cyclooctadien)-diiridium(I)-dichlorid entstehen jeweils rote Reaktionslösung. Nach der Kristallisation aus *n*-Pentan können die entsprechenden NCN-Rhodium-Komplexe $i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{Rh}(\text{cod})$ (**8**) in guter Ausbeute von 74 % und NCN-Iridium-Komplexe $i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{Ir}(\text{cod})$ (**9**) in mäßiger Ausbeute von 37 % in Form von dunkelroten bzw. gelben Kristallen erhalten werden (Schema 24). Die geringe kristalline Ausbeute von **9** kann mit der sehr guten Löslichkeit in aliphatischen Lösungsmitteln erklärt werden.



Schema 24: Synthese von $i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{Rh}(\text{cod})$ (**8**) und $i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{Ir}(\text{cod})$ (**9**).

Kristallstrukturanalyse: **8** und **9** weisen eine ähnliche Molekülstruktur auf. Beide Metallzentren befinden sich in einer Sandwich-artigen Umgebung zwischen dem π -System des Siebenringes im NCN-Ligandenrückgrat und dem Cyclooctadien-Liganden (COD). In beiden Fällen liegt eine η^4 -Koordination des COD-Liganden über die vier ungesättigten Kohlenstoffatome sowie eine η^5 -Koordination über die fünf Kohlenstoffatome des Siebenringes, auf denen die negative Ladung delokalisiert vorliegt, vor. Die beiden N-Donor-Substituenten sind nicht an einer Koordination der Metallzentren beteiligt. Die an der η^5 -Koordination beteiligten Kohlenstoffatome C1 – C5 liegen dabei in einer Ebene. In der Molekülstruktur von **8** ist das Atom C5 allerdings leicht nach unten, weg vom Metallzentrum, abgewinkelt und weicht von dieser Ebene etwas ab. Auch der Abstand C5–Rh ist mit 2.658 Å größer als der zwischen dem Metallzentrum und den Atomen C1 – C4 (2.1357 Å – 2.399 Å). In der Molekülstruktur von **9** befinden sich die Atome C1 – C5 dagegen fast vollständig in einer Ebene. Der an der Koordination nicht beteiligte Teil des Liganden in Form des anellierten Benzolringes ist nach unten, weg vom Metallzentrum, abgewinkelt. Der Winkel zwischen der Ebene C1 – C5 und dem abgewinkelten Benzolring ist in **9** mit 120.3° um einiges kleiner als in **8** mit 131.2°. Die Abstände zwischen den an der η^4 -Koordination beteiligten Atomen C6 – C9 im COD-Liganden und dem Metallzentrum sowie zwischen letzterem und den Atomen C1 – C5 sind in **9** etwas kürzer als in **8**.

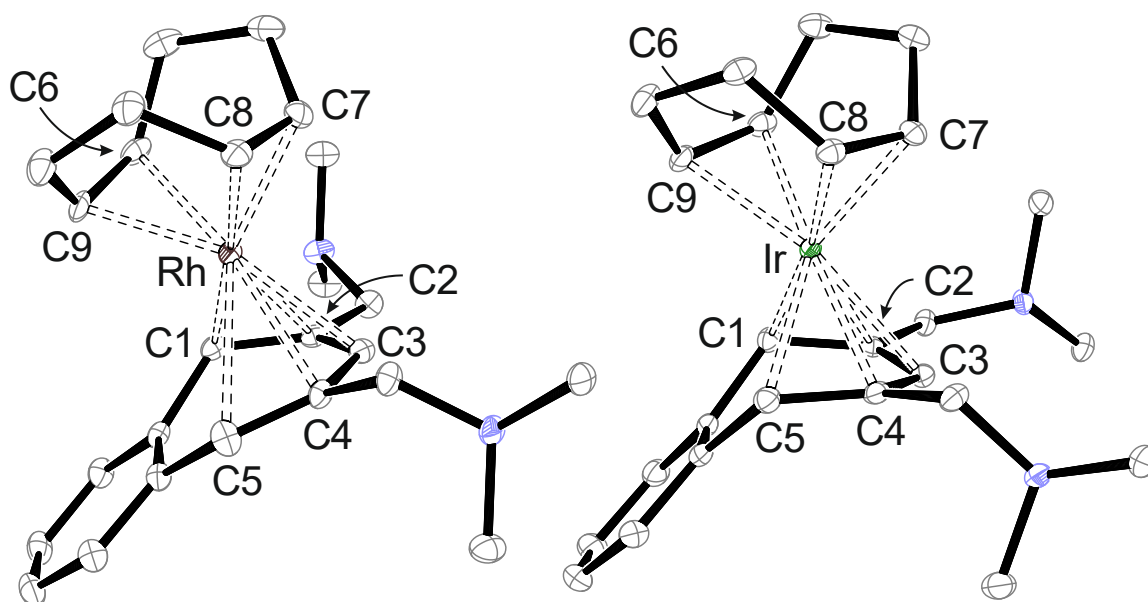


Abbildung 11: ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen von **8** (links, triklin, $P\bar{1}$) und **9** (rechts, triklin, $P\bar{1}$).

Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Die *iso*-Propylgruppen wurden jeweils zu Methylgruppen reduziert.

Ausgewählte Bindungslängen [Å] für **8**: C1–Rh 2.1357(19), C2–Rh 2.2390(19), C3–Rh 2.245(2), C4–Rh 2.399(2), C5–Rh 2.658, C6–Rh 2.108(2), C7–Rh 2.189(2), C8–Rh 2.040(19), C9–Rh 2.119(2). Ausgewählte Bindungslängen [Å] für **9**: C1–Ir 2.1343(16), C2–Ir 2.2620(14), C3–Ir 2.3067(14), C4–Ir 2.298(14), C5–Ir 2.2819(15), C6–Ir 2.0974(14), C7–Ir 2.1791(15), C8–Ir 2.1648(15), C9–Ir 2.0975(14).

NMR-Spektroskopie: Auch die NMR-Spektren von **8** und **9** ähneln sich untereinander sehr. Hervorzuheben ist unter anderem das Signal der Methylen-Protonen der Seitenarme im ^1H -NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von 2.92 ppm für **8** und 3.00 ppm für **9**. Beide Signale treten in Form eines Singulets auf. Dies spricht gegen eine Koordination der beiden N-Donor-Substituenten in Lösung und steht damit im Einklang mit der zuvor beschriebenen Molekülstruktur. Die Signale der CH_2 - und CH -Protonen des COD-Liganden sind bei Raumtemperatur stark verbreitert und deuten auf ein dynamisches Verhalten des Liganden in Lösung hin. Die gleiche Beobachtung kann auch für die ^{13}C -Signale des COD-Liganden gemacht werden.

Einordnung in die Literatur: Sandwichartige Komplexe einwertiger Metallkationen der Gruppe 9 mit je einem η^4 - und einem η^5 -koordinierenden Liganden sind vielfach in der Literatur anzutreffen und vor allem in der Kombination eines COD- und eines Cyclopentadienyl-Liganden bekannt. [377-381] Die oben beschriebenen Beobachtungen decken sich mit den in Kapitel 2.2.4 vorgestellten Erkenntnissen zu Gruppe 9-NCN-Komplexen. [203] In dem Beispiel eines einwertigen NCN-Iridium(I)-COD-Komplexes kann zwar in Lösung und im Festkörper eine (wechselseitige) Koordination der N-Donor-Substituenten beobachtet werden, allerdings weicht das Metallzentrum dem sterischen Druck des jeweils nicht koordinierenden Substituenten unter einer 1,3-Wanderung aus. Auch in **8** und **9** entfernt sich das

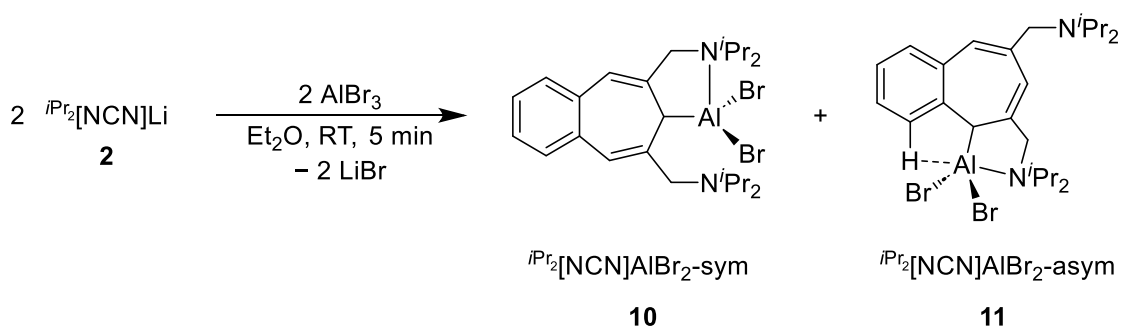
Metallzentrum räumlich von den N-Donor-Substituenten, in diesem Fall durch die η^5 -Koordination des Siebenringes und der Positionierung oberhalb des Ligandenrückgrats. Eine Koordination der N-Donoren unter Stabilisierung des Metallzentrums ist nicht nötig, da die Koordinationssphäre durch die η^4 - und η^5 -koordinierenden Liganden bereits gut abgesättigt ist.

3.1.7 $i\text{Pr}_2[\text{NCN}]$ -Komplexe der Gruppe 13

Die Umsetzungen des NCN-Lithiumorganyls **2** mit Metallvorstufen der Gruppe 13 verlaufen unselektiv. Im Laufe der Reaktionen bilden sich mehrere Produkte, die über NMR-Spektroskopie schwer voneinander zu unterscheiden sind und aufgrund der ähnlichen Löslichkeit durch Waschen des Rohproduktes oder Kristallisation nicht voneinander getrennt und isoliert werden können. Zusätzlich kommt es *in situ* oft zur Bildung von Folgeprodukten, bevor die Edukte vollständig umgesetzt sind. Die Wahl des Lösungsmittels und der Metallvorstufe spielen dabei eine entscheidende Rolle.

3.1.7.1 Monoorgano $i\text{Pr}_2[\text{NCN}]$ -Aluminium-Komplexe

Bei der Umsetzung von **2** mit einem Äquivalent Aluminiumbromid in Diethylether färbt sich die dunkelgrüne Reaktionslösung innerhalb weniger Minuten gelb. Im ^1H -NMR-Spektrum können die Signale von zwei Verbindungen beobachtet werden, bei denen es sich um die einfachsubstituierten Monoorgano-Aluminium-Komplexe $i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{AlBr}_2$ -sym (**10**) und $i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{AlBr}_2$ -asym (**11**) handelt (Schema 25).



Schema 25: Synthese von $i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{AlBr}_2$ -sym (**10**) und $i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{AlBr}_2$ -asym (**11**).

Die beiden Komplexe unterscheiden sich untereinander in der Position des Metallzentrums, welches in **10** an das zentrale C(H)-Atom des Siebenringes und in **11** an eines der seitlichen C(H)-Atome bindet. **10** und **11** liegen dabei in einem Verhältnis von 30:70 vor. Die Wahl des Lösungsmittels nimmt in der Produktverteilung eine entscheidende Rolle ein. In Lösung koordinieren cyclische und offenkettige Ether (1,4-Dioxan, Diethylether, Diglyme, Tetrahydrofuran) generell unter Bildung eines Adduktes $\text{AlX}_3 \times n \text{ R}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) an das elektrophile Metallzentrum.^[382-384] In aliphatischen und aromatischen

Kohlenwasserstoffen liegen die Trihalogenide AlX_3 dagegen als Dimer mit verbrückenden Chlorid- bzw. Bromid-Liganden vor.^[383, 385] Aufgrund der hohen Affinität des Aluminiummetallzentrums zu Sauerstoff-Donoren spielt in Diethyletherlösungen die Koordination der N-Donor-Substituenten eine untergeordnete Rolle. Eine dirigierende Wirkung der beiden N-Donoren unter Bildung einer Al–CH-Bindung in „*ortho,ortho*“-Position kann daher ausgeschlossen werden. Vielmehr kommt das Addukt $\text{AlBr}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ in die räumliche Nähe aller drei potentiellen C(H)-Bindungsstellen des Siebenringes. Die Position seitlich am Siebenring wird dabei aus sterischen Gründen aufgrund der Anwesenheit nur eines N-Donor-Substituenten in „*ortho*“-Position bevorzugt. Die Bildung des Produktes **11** ist zudem statistisch begünstigt, da der Metallvorstufe zur Bildung dieses Produktes zwei Bindungspositionen zur Verfügung stehen. Eine Umwandlung der beiden Verbindungen ineinander kann nicht beobachtet werden.

Wird die Reaktion dagegen in Benzol durchgeführt ist die Produktverteilung zu Gunsten des symmetrischen Komplexes **10** verschoben. **10** und **11** liegen in diesem Fall in einem Verhältnis von 55:45 vor. Begründet werden kann dies durch die, aufgrund der Abwesenheit eines Sauerstoff-basierten Donors, ermöglichte Koordination der N-Donor-Substituenten, die die Metallvorstufe in die räumliche Nähe der zentralen CH-Einheit dirigieren. Eine Reaktion in Benzol geht allerdings mit dem entscheidenden Nachteil einher, dass sich neben den Komplexen **10** und **11** weitere Nebenprodukte bilden und diese aufgrund der ähnlichen Löslichkeit nicht mehr voneinander getrennt werden können. Bei einem der beobachteten Nebenprodukte handelt es sich um den, im folgenden Kapitel vorgestellten, Diorgano-Aluminium-Komplex **I**.

10 und **11** können nur als Produktgemisch synthetisiert werden und müssen für die weitere Analyse voneinander getrennt werden. Die Verbindungen kristallisieren aus einer gesättigten *n*-Pentanlösung bei Raumtemperatur in Form von gelben (**10**) und farblosen (**11**) Kristallen. **10** und **11** kristallisieren dabei an unterschiedlichen Stellen aus und können daher händisch mit einem Spatel voneinander getrennt werden. Die Trennung der beiden Verbindungen ist mühsam und kann nur im Fall von großen, weit auseinanderliegenden Kristallen sauber durchgeführt werden. Wenn die Kristallisation zu schnell vonstattengeht, bilden sich viele kleine Kristalle und es kann zu Verwachsungen der beiden Kristallsorten kommen. Eine Trennung ist dann nicht vollständig möglich.

Kristallstrukturanalyse: Die beiden Molekülstrukturen von **10** und **11** sind in Abbildung 12 nebeneinander dargestellt. In beiden Fällen befindet sich das Aluminiumatom in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung. Neben den beiden Bromatomen bindet auch der NCN-Ligand über das mittlere C(H)-Atom (**10**) oder eines der seitlichen C(H)-Atom des Siebenringes (**11**) an das Aluminiumatom. Zusätzlich koordiniert ein N-Donor-Substituent an das Metallzentrum. In vergleichbaren Strukturen von trivalenten NCN-Aluminium-Pincer-Komplexen mit sp^2 -hybridisiertem

Rückgrat koordinieren beide N-Donor-Substituenten an das Metallzentrum unter Ausbildung einer trigonal bipyramidalen Struktur.^[179, 386-387] Die Winkel C1–Al–N1 (**11**) mit 91.36° und C3–Al–N1 (**10**) mit 91.26° sind aufgrund der intramolekularen Verknüpfung des C(H)- und N-Donors die jeweils kleinsten Winkel. Die Winkel C3–Al–Br2 (**10**) mit 126.72° und C1–Al–Br2 (**11**) mit 120.41° sind die jeweils größten. In **10** befindet sich das Metallzentrum räumlich gesehen oberhalb der flachen Ebene des Ligandenrückgrats in axialer Position. C3 liegt dabei nur $0.103 \text{ \AA}$ oberhalb der Benzolring-Ebene zwischen dieser und dem Metallzentrum. In **11** sind die Atome C2, C3 und C4 dagegen nach oben hin abgewinkelt. Das Atom C3 befindet sich in diesem Fall $1.348 \text{ \AA}$ oberhalb der Benzolring-Ebene. Das Aluminiumatom ist in äquatorialer Position seitlich am Siebenring lokalisiert. Die Bindungslängen und -winkel stimmen mit denen vergleichbarer vierfachkoordinierter Monoorgano-Aluminium-Komplexe überein.^[388-390] Werden dagegen die Bindungslängen zwischen Metallzentrum und N-Donor mit denen in fünffachkoordinierten, phenylbasierten NCN-Pincer-Komplexen verglichen, sind diese mit $2.0490 \text{ \AA}$ für **10** und $2.0269 \text{ \AA}$ für **11** etwas kürzer ($\{[2,6\text{-Me}_2\text{NCH}_2]_2\text{-C}_6\text{H}_3\} \text{AlCl}_2$ $2.277 \text{ \AA}$ bzw. $2.233 \text{ \AA}$ und $\{[2,6\text{-Me}_2\text{NCH}_2]_2\text{-C}_6\text{H}_3\} \text{AlI}_2$ $2.180 \text{ \AA}$ bzw. $2.197 \text{ \AA}$ sowie $\{2,6\text{-[Et}_2\text{NCH}_2]_2\text{-C}_6\text{H}_3\} \text{AlCl}_2$ $2.321 \text{ \AA}$ bzw. $2.296 \text{ \AA}$).^[179, 386-387]

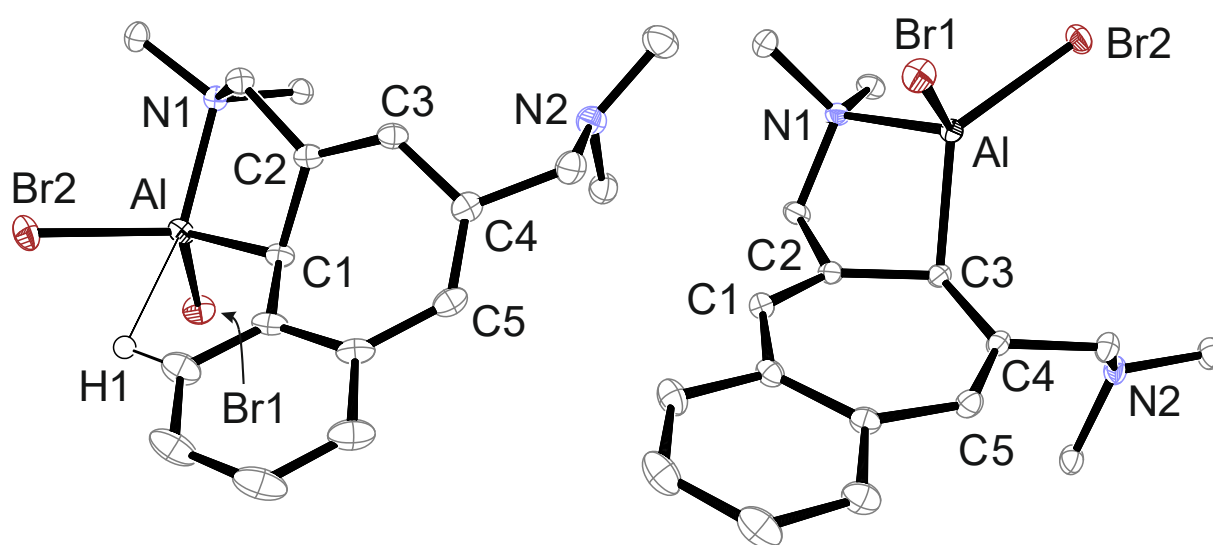


Abbildung 12: ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen von **11** (links, monoklin, $P2_1/c$) und **10** (rechts, triklin, $P\bar{1}$). Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Die *iso*-Propylgruppen wurden jeweils zu Methylgruppen reduziert. Ausgewählte Bindungslängen [$\text{\AA}$] und -winkel [$^\circ$] für **10**: Br1–Al $2.3128(3)$, Br2–Al $2.2966(3)$, Al–C3 $1.9912(8)$, Al–N1 $2.0490(7)$, C3–Al–N1 $91.26(3)$, C3–Al–Br2 $126.72(3)$, N1–Al–Br2 $110.81(2)$, C3–Al–Br1 $109.05(2)$, N1–Al–Br1 $113.17(2)$, Br2–Al–Br1 $105.452(10)$. Ausgewählte Bindungslängen [$\text{\AA}$] und -winkel [$^\circ$] für **11**: Br1–Al $2.2930(6)$, Br2–Al $2.3114(6)$, Al–C1 $1.9753(15)$, Al–N1 $2.0269(14)$, Al–H1 2.951 , C1–Al–N1 $91.36(6)$, C1–Al–Br1 $113.82(5)$, N1–Al–Br1 $115.86(4)$, C1–Al–Br2 $120.41(5)$, N1–Al–Br2 $105.27(4)$, Br1–Al–Br1 $109.01(3)$, Al–H1–C1 109.61 .

NMR-Spektroskopie: Im ^1H -NMR-Spektrum von **10** sind die Signale eines symmetrischen Ligandenrückgrats zu sehen, die im Einklang mit der in der Kristallstruktur beobachteten Lokalisierung des Metallzentrums am mittleren C(H)-Atom des Siebenringes stehen. Sowohl das Signal der Methylprotonen der *iso*-Propylgruppen, welches in zwei Dubletts ($\delta = 1.07\text{ ppm}$, 0.96 ppm) aufspaltet, als auch das Signal der Methylen-Protonen der Seitenarme, mit der charakteristischen Aufspaltung des AB-Spinsystems der äquatorialen und axialen Protonen ($\delta = 3.13\text{ ppm}$, 3.05 ppm), spricht für eine Koordination der N-Donor-Substituenten in Lösung. Das Aufspaltungsmuster des ^1H -NMR-Spektrums bei Raumtemperatur steht im Kontrast zu bekannten NCN-Aluminium-Pincer-Komplexen. Dort konnten bei Raumtemperatur N–Al-Dissoziations- und -Assoziationsprozesse beobachtet werden, die schnell auf der NMR-Zeitskala sind und zu je einem Signal in Form eines Singulett für die NMe_2 - und CH_2N -Protonen führen.^[386-387] Sowohl für **10** als auch für **11** ist das ^{13}C -Signal des an das Aluminium gebundenen C(H)-Atoms aufgrund des Quadrupolmoments des ^{27}Al -Kernes verbreitert.

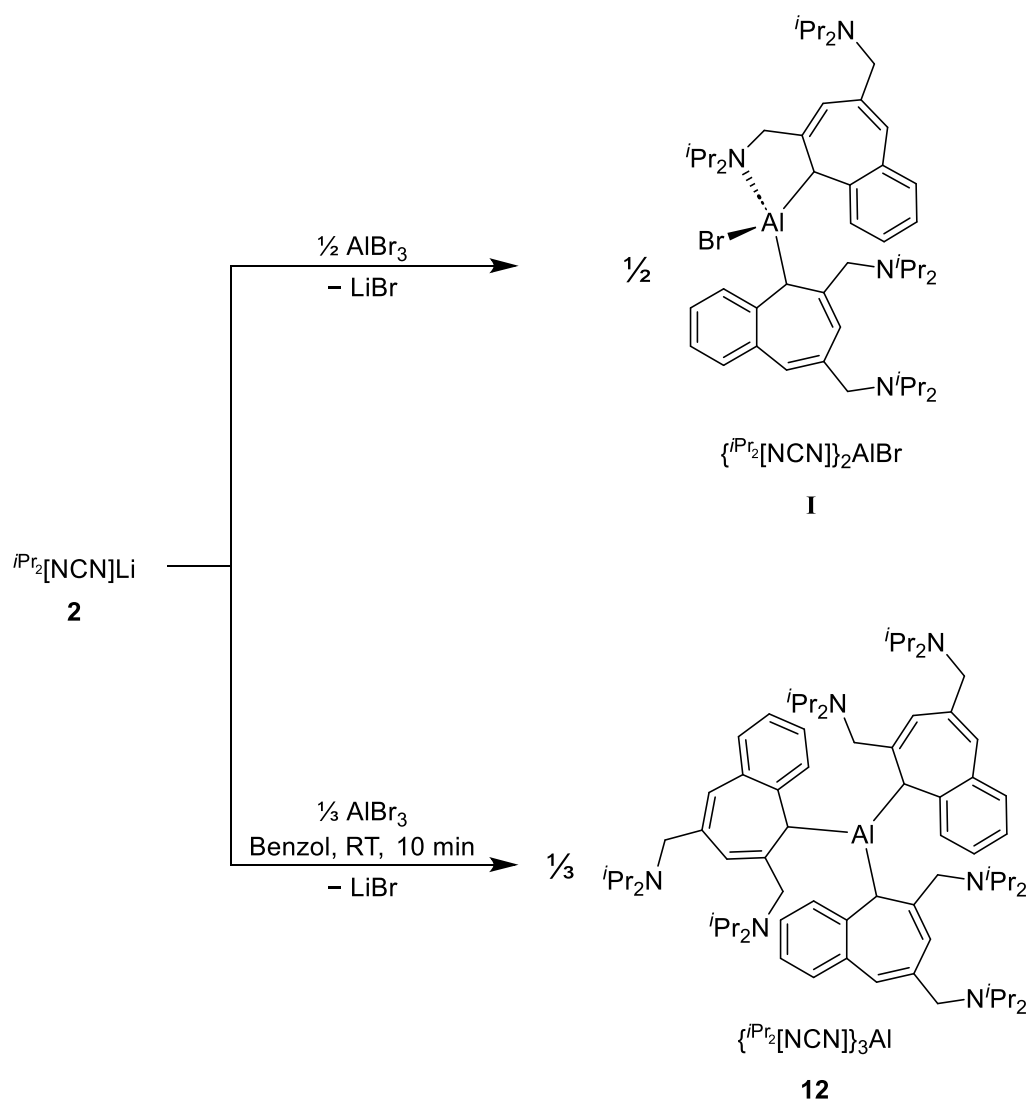
Das ^1H -NMR-Spektrum von **11** zeigt den verdoppelten Signalsatz eines asymmetrisch substituierten BCHT-NCN-Komplexes aufgrund der chemischen Inäquivalenz sowohl der Protonen des Ligandenrückgrats als auch der Seitenarme. So können für die beiden ungesättigten CH-Protonen des Siebenringes zwei Signale bei chemischen Verschiebungen von 6.09 ppm und 6.93 ppm beobachtet werden. Auch die Signale der beiden N-Donor-Substituenten unterscheiden sich in ihrer Anzahl. Während für die Methyl- und Methin-Protonen der beiden *iso*-Propylgruppen des nicht koordinierenden N-Donor-Substituenten aufgrund der freien Drehbarkeit nur jeweils ein Signal in Form eines Dubletts und Septetts beobachtet werden kann, spalten die Signale des koordinierenden N-Donor-Substituenten in vier Dubletts und zwei Septetts auf. Auffällig ist die Aufspaltung der Methylen-Gruppe des nicht koordinierenden Seitenarmes in Form eines Dubletts vom Dublett, die auf eine geminale Kopplung der beiden Protonen untereinander ($^2J_{\text{HH}} = 14.0\text{ Hz}$) sowie eine weitreichende Kopplung zu einem CH-Proton des Siebenringes ($^4J_{\text{HH}} = 1.4\text{ Hz}$) zurückzuführen sind. Das Auftreten der geminalen Kopplung spricht für eine eingeschränkte Rotation um die $\text{C}_{\text{CHT}}\text{--CH}_2$ -Bindung.

Eine weitere Auffälligkeit ist das Signal in Form eines Multipletts bei einer chemischen Verschiebung von $8.65\text{ ppm} - 8.64\text{ ppm}$, das im Vergleich zu den anderen Signalen des aromatischen und olefinischen Bereiches ($4.5\text{ ppm} - 9\text{ ppm}$)^[348] stark ins Tieffeld vorschoben ist. Im ^1H - ^1H -COSY-NMR-Spektrum kann eine Kopplung zum Al–CH-Proton sowie zu den Protonen des Benzolringes beobachtet werden. Das Signal kann dem zum Al–CH-Kohlenstoff benachbarten, aromatischen CH-Proton des Benzolringes zugeordnet werden. Dieses ist, im Verhältnis zum Signal der CH_{Benzo} -Protonen des neutralen Liganden **1**, um ca. 1.35 ppm tieffeldverschoben. Die im Vergleich zu den anderen CH-Protonen des Benzolringes starke Tieffeldverschiebung kann mit einer anagostischen Wechselwirkung begründet werden. Der Begriff der anagostischen Wechselwirkung wurde von *Lippard* im Jahr 1990 eingeführt und grenzt sich von der agostischen Wechselwirkung ab. Während die agostische

Wechselwirkung eine 3-Zentren-2-Elektronen-Bindung beschreibt, hat die anagostische Wechselwirkung eher einen elektrostatischen Charakter.^[391] Anagostische Wechselwirkungen unterscheiden sich von agostischen in ihrem Abstand zwischen Metall- und Wasserstoffatom (agostisch: $d(\text{M-H}) \approx 1.8 \text{ \AA} - 2.3 \text{ \AA}$; anagostisch: $d(\text{M-H}) \approx 2.3 \text{ \AA} - 2.9 \text{ \AA}$; d = Abstand (engl. distance)), dem Winkel (agostisch: $\text{M-H-C} \approx 90^\circ - 140^\circ$; anagostisch: $\text{M-H-C} \approx 110^\circ - 170^\circ$) und der Verschiebung der betroffenen CH-Gruppe im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (agostisch: δ_{H} hochfeldverschoben im Vergleich zu nicht koordinierenden CH-Funktionen; anagostisch: δ_{H} tieffeldverschoben im Vergleich zu nicht koordinierenden CH-Funktionen).^[392] Im vorliegenden Beispiel liegt der Winkel Al-H-C mit 109.61° am unteren Ende und der Abstand Al-H mit $2.951 \text{ \AA}$ am oberen Ende des oben genannten Bereiches für anagostische Wechselwirkungen. Der stark *Lewis*-saure Charakter des Aluminiumzentrums sorgt für die starke Entschirmung des sich in räumlicher Nähe befindlichen CH_{Benzo} -Protons und die dadurch resultierende Tieffeldverschiebung im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Die Arbeitsgruppe um *Müller* konnte eine ähnliche Tieffeldverschiebung eines Si-H-Protonensignals von ca. 1.49 ppm im Vergleich zum neutralen Liganden im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer hexakoordinierten Triarylaluminiumverbindung ($\text{Al}(\text{NapSiH})_3$ (NapSiH = 8-Dimethylsilylnaphthyl)) beobachten.^[393] Die Al-H-Abstände sind in diesem Fall mit $2.15 \text{ \AA} - 2.18 \text{ \AA}$ allerdings wesentlich kürzer.

3.1.7.2 Di- und Triorgano $^{i\text{Pr}}_2[\text{NCN}]$ -Aluminium-(Komplex-)Verbindungen

Bei den Umsetzungen des NCN-Lithiumorganyls **2** mit Aluminiumbromid kommt es, wie zu Beginn des Kapitels 3.1.7 erwähnt, zur Bildung verschiedener Verbindungen, die z.T. nicht selektiv synthetisiert werden können, jedoch bei verschiedenen Reaktionen als Nebenprodukt entstehen. Eine dieser Verbindungen ist der, in Schema 26 dargestellte, zweifachsubstituierte Aluminium-Komplex $\{^{i\text{Pr}}_2[\text{NCN}]\}_2\text{AlBr}$ (**I**), bei der zwei NCN-Liganden über die seitlichen C(H)-Atome des Siebenringes an das Aluminiumatom binden. Formal gesehen reagieren zwei Äquivalente des NCN-Lithiumorganyls **2** mit einem Äquivalent des Metallhalogenides. Eine selektive Synthese von **I** war nicht möglich.



Schema 26: Bildung von $\{\text{iPr}_2[\text{NCN}]\}_2\text{AlBr}$ (**I**) und Synthese von $\{\text{iPr}_2[\text{NCN}]\}_3\text{Al}$ (**12**).

NMR-Spektroskopie: Im ^1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes einer 2:1-Umsetzung von **2** mit Aluminiumbromid können viele verschiedene Spezies beobachtet werden. Generell sind die Signale stark verbreitert und schwer zuzuordnen. Auffällig ist ein Signal, das ähnlich tieffeldverschoben ist wie das Signal des CH_{Benzo} -Protons in **11** mit der anagostischen Wechselwirkung zum Aluminiumzentrum (Abbildung 13). In **I** befindet sich ebenfalls ein CH -Proton des Benzolringes in räumlicher Nähe zum Metallzentrum. Eine ähnliche chemische Verschiebung dieses Protons ist daher erwartbar. Die in Benzol-d_6 gelösten Kristalle von **I** führen nur zu einer geringfügigen Verbesserung des ^1H -NMR-Spektrums im Vergleich zum Rohprodukt. Die Signale sind nach wie vor breit, jedoch konnten einige Verunreinigungen durch den Kristallisationsprozess entfernt werden. Eine Zuordnung der Signale war nicht möglich.

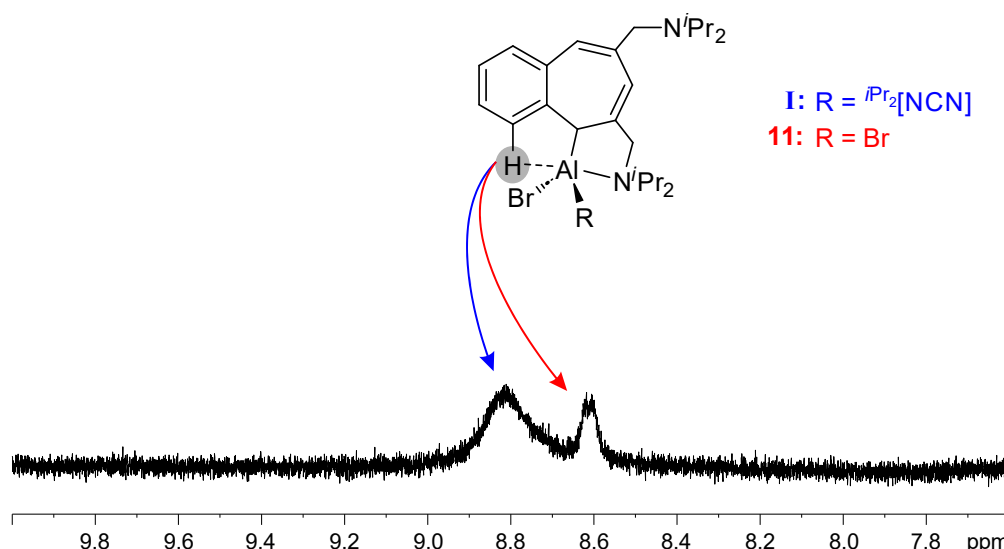


Abbildung 13: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum (400.11 MHz, C_6D_6 , RT) der Reaktionslösung nach 2:1-Umsetzung von **2** mit AlBr_3 . **Rot** markiert das Signal des CH_{Benzo} -Protons mit anagostischer Wechselwirkung zum Aluminiumzentrum in **11** und **Blau** markiert das vermutete analoge Signal in **I**.

Kristallstrukturanalyse: **I** konnte aus einer gesättigten *n*-Pentanlösung bei Raumtemperatur kristallisiert werden (Abbildung 14). Die farblosen Kristalle sind zur Röntgenstrukturanalyse geeignet und bestätigen die Strukturvermutung. Auch das Metallzentrum in **I** befindet sich, wie die Metallzentren in **10** und **11**, in einer verzerrt tetraedrischen Koordinationsumgebung. Auch in **I** unterscheiden sich die Bindungswinkel allerdings stark voneinander. Der Winkel C1-Al-C2 ist mit 129.26° sehr groß im Vergleich zum Winkel C1-Al-N1 mit 89.51° , welcher fast rechtwinklig ist. Der große Winkel C1-Al-C2 kann mit dem sterischen Anspruch der beiden NCN-Ligandensysteme als Ganzes begründet werden. Der kleine Winkel C1-Al-N1 ist bedingt durch die intramolekulare Verknüpfung des N-Donors mit dem Ligandenrückgrat. Die restlichen Bindungswinkel X-Al-X befinden sich mit $122.35^\circ - 98.97^\circ$ um den Bereich des idealen Tetraederwinkels (109.5°).^[394] Die Bindungswinkel und -längen ähneln denen bereits bekannter Aluminium-Komplexe mit *ortho*-ständigen neutralen N-Donoren.^[386-390] Der Abstand des Aluminiumatoms zum benachbarten CH_{Benzo} -Proton ($d(\text{M-H}) = 2.981 \text{ \AA}$) sowie der Winkel M-H-C (110.25°) befinden sich im oberen bzw. unteren Bereich der zuvor definierten Bereiche einer anagostischen Wechselwirkung.^[392] Die Werte unterstützen die These, wonach es sich bei dem in Abbildung 13 dargestellten verbreiterten Signal um das, für diese Wechselwirkung typische tieffeldverschobene, Signal des CH_{Benzo} -Protons handeln könnte.

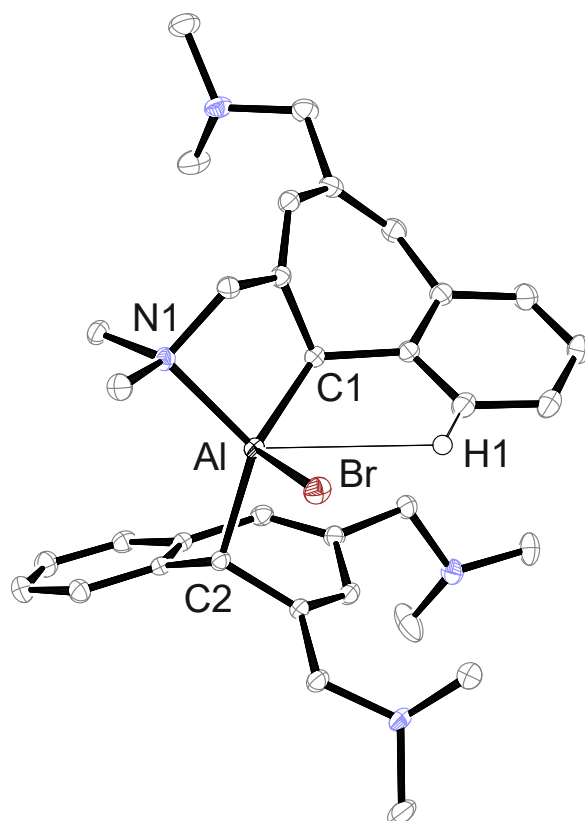


Abbildung 14: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **I** in monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet und die *iso*-Propylgruppen zu Methylgruppen reduziert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Br–Al 2.3734(4), Al–C1 1.9904(12), Al–C2 2.0158(12), Al–N1 2.0971(11), C1–Al–C2 129.26(5), C1–Al–N1 89.51(5), C2–Al–N1 122.35(5), C1–Al–Br 113.75(4), C2–Al–Br 100.03(4), N1–Al–Br 98.97(3).

Bei der 3:1-Umsetzung von **2** mit Aluminiumbromid bildet sich quantitativ die dreifachsubstituierte Aluminiumverbindung $\{^{iPr}_2[NCN]\}_3Al$ (**12**) (Schema 26). Diese kann generell bei unsauberer Einwaage, in Form eines Überschusses von **2**, als Nebenprodukt beobachtet werden. 1:1-Umsetzungen von **2** mit Aluminiumtrichlorid in aromatischen und aliphatischen Lösungsmitteln führen immer zur Substitution aller drei Chlorid-Liganden unter Bildung von **12**. Begründet werden kann dies mit der im Vergleich zum Aluminiumbromid schlechteren Löslichkeit des Aluminiumchlorids in diesen Lösungsmitteln. Während sich Aluminiumbromid aufgrund der geringeren Elektronegativitätsdifferenz zwischen Metallion und Halogenid besser in oben genannten Lösungsmitteln löst, liegt Aluminiumchlorid als Suspension vor. Die geringe gelöste Menge der Aluminiumvorstufe reagiert direkt mit **2** unter einfacher Substitution eines Halogenides. Die dadurch entstehende monosubstituierte Spezies ist in organischen Lösungsmitteln besser löslich als die salzartige Aluminiumvorstufe. Es kommt zu einer zweiten und dritten Substitution, bevor weiteres Aluminiumtrichlorid in Lösung geht. **2** reagiert daher vollständig mit einem Drittel des Aluminiumsalzes.

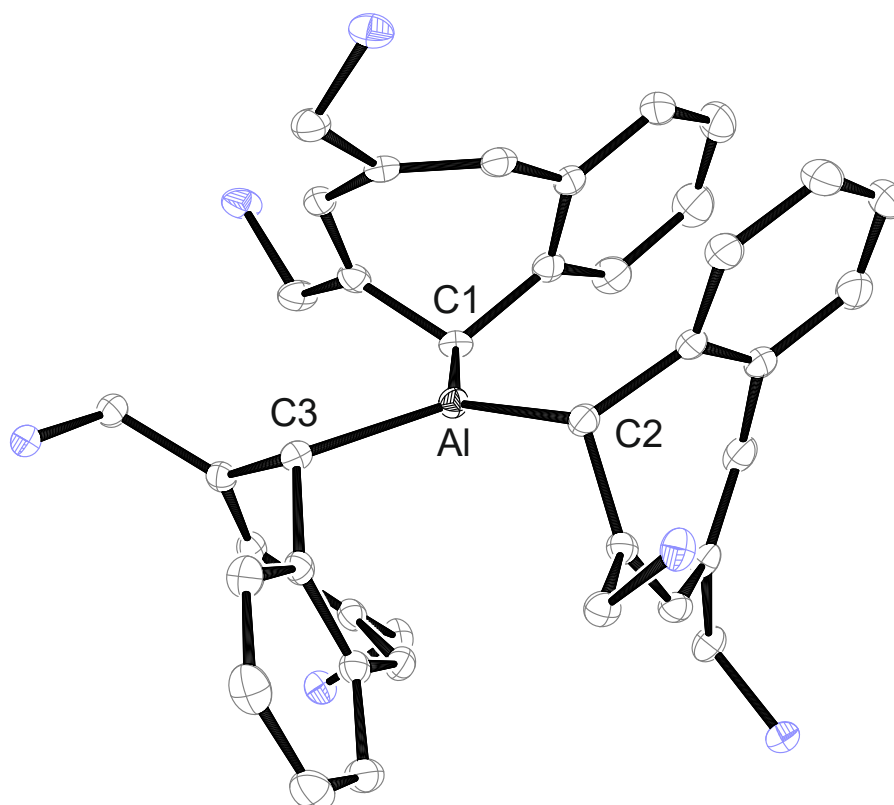


Abbildung 15: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **12** in monokliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Die *iso*-Propylgruppen wurden aus demselben Grund vollständig entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Al–C1 2.0148(12), Al–C2 2.0100(12), Al–C3 2.0258(12), C1–Al–C2 130.90(5), C1–Al–C3 115.97(5), C2–Al–C3 113.12(5).

Kristallstrukturanalyse: Aus einer gesättigten *n*-Pentanlösung bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ können farblose Kristalle von **12** erhalten werden. Die dazugehörige Molekülstruktur ist in Abbildung 15 abgebildet. An das Aluminiumzentrum binden drei NCN-Liganden jeweils über ein seitliches C(H)-Atom des Siebenringes. Diese sind propellerartig ausgerichtet. Die N-Donor-Substituenten koordinieren dabei nicht. Das Metallzentrum befindet sich in einer trigonal planaren Umgebung, die Summe der Bindungswinkel C–Al–C beträgt 360° . Die aufgespannten Dreiecke sind allerdings nicht gleichwinklig, die Winkel weisen eine Spanne von $113.12^{\circ} - 130.90^{\circ}$ auf. Die Bindungslängen Al–C befinden sich im Bereich bereits bekannter Aluminium-Kohlenstoff-Bindungen.^[395-397]

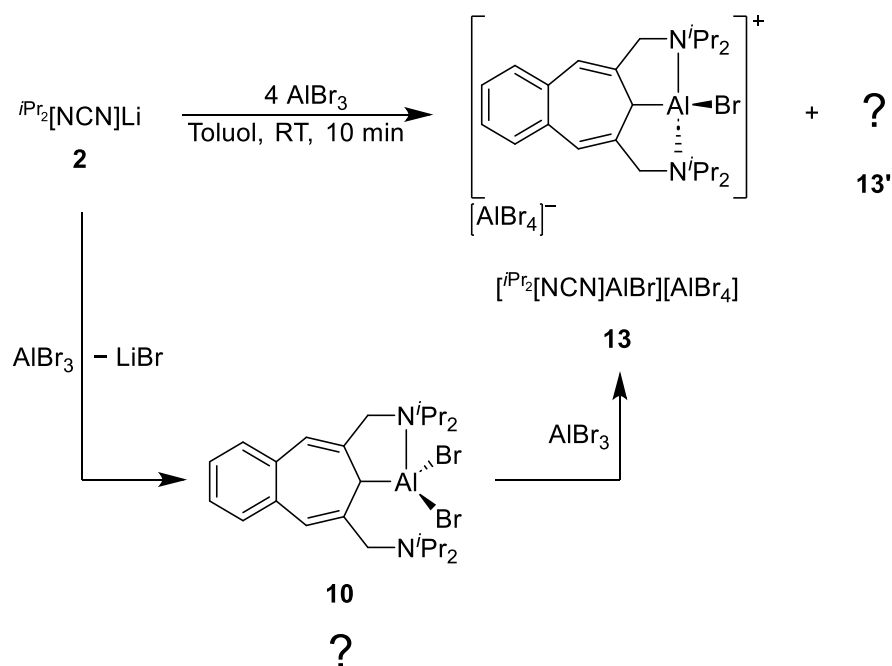
NMR-Spektroskopie: Das ^1H -NMR-Spektrum der in Benzol- d_6 gelösten Verbindung **12** steht mit dem darin auftretenden Signalsatz eines symmetrischen Ligandensystems im Kontrast zur asymmetrischen Kristallstruktur. Für die Methyl- und Methin-Protonen der *iso*-Propylgruppen werden nur zwei Dubletts ($\delta = 0.98\text{ ppm}$, 1.09 ppm) und ein Septett ($\delta = 2.96\text{ ppm}$) beobachtet. Die Signale der Methylen-Protonen der Seitenarme ($\delta = 3.20\text{ ppm}$) und des zentralen Siebenring-CH-Protons ($\delta = 0.98\text{ ppm}$), treten in Form je eines Singulets auf. Auffällig ist das breite Signal der beiden seitlichen

CH-Protonen des Siebenringes bei einer chemischen Verschiebung von 5.02 ppm. Das dazugehörige Kohlenstoff-Signal im ^{13}C -NMR-Spektrum ist ebenfalls verbreitert. Diese Diskrepanz zwischen der Aufspaltung der Signale in den ^1H -NMR-Spektren und der Anordnung in der Kristallstruktur tritt bei allen zuvor beschriebenen Literaturbeispielen auf und weist auf ein dynamisches Verhalten dieser Komplexe in Lösung hin.^[386, 398-401] Bei Raumtemperatur können in Lösung dabei nur zeitlich gemittelte Signale beobachtet werden. Erst bei tieferen Temperaturen spalten diese auf. Dabei sind Temperaturen von bis zu -110°C nötig.^[401] Bei der Aufnahme von ^1H -NMR-Spektren von **12** bei variabler Temperatur bis -80°C konnte keine Aufspaltung der Signale beobachtet werden.

Einordnung in die Literatur: Als Beispiele trigonal planarer Strukturen von trivalenten Aluminiumorganen sind Verbindungen mit Mesityl- und Pentamethylphenyl-Liganden bekannt ($\{1,3,5\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\}_3\text{Al}$, $\{\text{C}_6\text{Me}_5\}_3\text{Al}$), wobei die Bindungswinkel in beiden Verbindungen jeweils 120° aufweisen.^[398-399] *Ortho*-substituierte Phenylliganden mit Amin- und Phosphan-Donoren bilden ebenfalls trivalente Aluminiumverbindungen, wie von Müller [*o*-(Ph_2PCH_2) C_6H_4] $_3\text{Al}$ ^[400] und Meiler [*o*-(Me_2NCH_2) C_6H_4] $_3\text{Al}$ ^[386] beschrieben. Im Festkörper wird allerdings die Koordination zweier Phosphan- bzw. Amin-Liganden beobachtet, was zu einem fünffachkoordinierten Metallzentrum führt. Shapiro veröffentlichte 1997 die Synthese und Struktur einer Reihe Cyclopentadienyl-Aluminium-Komplexe mit unterschiedlichem Substitutionsgrad des Liganden.^[401] Mit steigendem sterischen Anspruch wird eine Verringerung der Haptizität der Liganden beobachtet ($\eta^1, \eta^{1.5}, \eta^2\text{-(C}_5\text{H}_5\text{)Al}$; $\eta^1, \eta^1, \eta^5\text{-(1,2,4-Me}_3\text{C}_5\text{H}_5\text{)Al}$; $\eta^1, \eta^1, \eta^1\text{-(1,2,3,4-Me}_4\text{C}_5\text{H}_5\text{)Al}$). Die Abwesenheit einer N-Donor-Koordination in **12** kann daher mit dem größeren sterischen Anspruch des Liganden erklärt werden.

3.1.7.3 Synthese eines kationischen $i\text{Pr}_2[\text{NCN}]$ -Aluminium-Pincer-Komplexes

Bei der Umsetzung von **2** mit vier Äquivalenten Aluminiumbromid in aromatischen Kohlenwasserstoffen (Benzol, Toluol) kann die Bildung einer rosafarbenen Emulsion beobachtet werden. Aus der farblosen Lösung scheidet sich bei Beendigung des Rührprozesses ein rosafarbener öliges Stoff am Boden des Reaktionsgefäßes ab. Nach Abtrennung der überstehenden Lösung und Trocknen des Rückstandes kann das Rohprodukt in Form eines rosafarbenen Feststoffes erhalten werden. Im ^1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes kann ein Hauptprodukt sowie ein geringer Anteil eines Nebenproduktes beobachtet werden (Schema 27). Nach mehreren Stunden bei Raumtemperatur verschwinden die Signale des Hauptproduktes zu Gunsten der Signale des Nebenproduktes und es entsteht eine gelbe Lösung.



Schema 27: Synthese von $[iPr_2[NCN]AlBr][AlBr_4]$ (**13**) unter gleichzeitiger Bildung des bislang unbekannten Nebenproduktes **13'**.

Kristallstrukturanalyse: Wird das NMR-Rohr über Nacht bei 0 °C gelagert, bilden sich farblose Kristalle, die röntgendiffraktometrisch untersucht werden können. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 16 dargestellt. Dabei handelt es sich um den kationischen NCN-Aluminium-Pincer-Komplex $[iPr_2[NCN]AlBr_2][AlBr_4]$ (**13**). Das Aluminiumkation wird vom NCN-Liganden über eine κ^3 -N,C,N-Koordination von allen drei Donoren des Ligandensystems koordiniert. Die tetraedrische Koordinationssphäre des Metallzentrums wird von einem Bromid-Liganden vervollständigt. Die Atome C1, C2 und C3 sind nach oben, in Richtung des Metallzentrums, abgewinkelt. Die beiden Kohlenstoffatome C1 und C3 befinden sich 0.228 Å bzw. 0.382 Å und das an das Metallzentrum koordinierende C(H)-Atom C2 1.168 Å oberhalb der Benzolring-Ebene. Im Vergleich zum neutralen, symmetrisch substituierten Komplex $iPr_2[NCN]AlBr_2$ -sym (**10**) sind die Al–C2-Bindung mit 1.947 Å (**10**: 1.991 Å) und die Al–Br-Bindung mit 2.2803 Å (**10**: 2.2966 Å und 2.3128 Å) etwas kürzer. Die Abstände Al–N1 und Al–N2 sind dagegen mit 2.058 Å und 2.049 Å fast identisch (**10**: 2.049 Å). Die Bindungswinkel N1–Al–C2 mit 92.61° und N2–Al–C2 mit 92.50° sind ähnlich groß wie bei den neutralen NCN-Aluminium-Komplexen **10** und **11**.

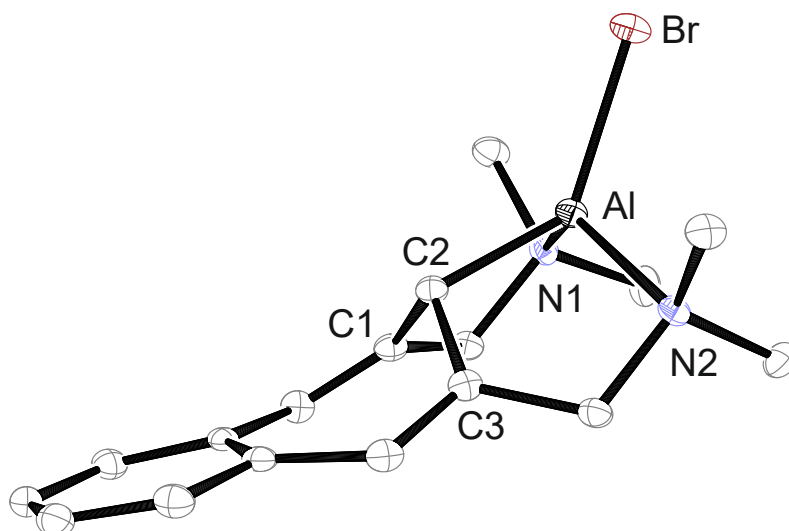


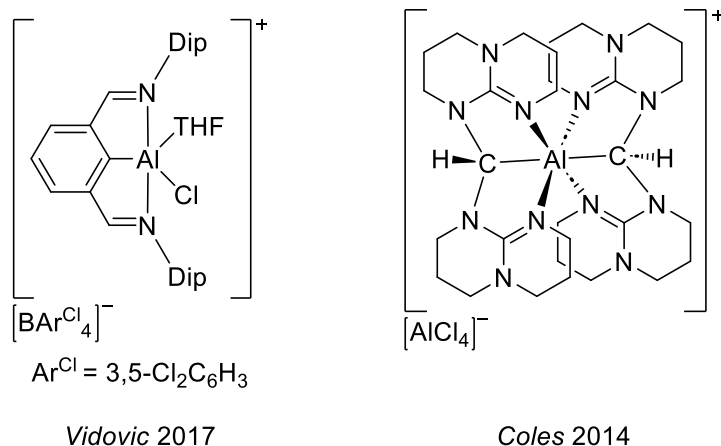
Abbildung 16: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **13** in monokliner Raumgruppe $P2_1/n$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet und die *iso*-Propylgruppen zu Methylgruppen reduziert. Das Anion $[\text{AlBr}_4]^-$ ist nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Al–Br 2.2803(8), Al–C2 1.947(3), Al–N1 2.049(2), Al–N2 2.058(2), C2–Al–Br 132.81(9), C2–Al–N1 92.61(10), C2–Al–N2 92.50(10), N1–Al–N2 124.26(9), N1–Al–Br 107.68(7), N2–Al–Br 108.56(7).

NMR-Spektroskopie: Die NMR-spektroskopische Analyse von **13** birgt einige Hürden. Eine Charakterisierung des Komplexes bei Raumtemperatur ist aufgrund der Reaktion zu **13'** nicht möglich. Bei niedrigeren Temperaturen ($T < 0^\circ\text{C}$) kann diese Reaktion zwar verhindert werden, gleichzeitig nimmt dabei die ohnehin schon geringe Löslichkeit des Komplexes weiter ab, was zu einer verminderten Signalintensität führt. Der Komplex kristallisiert bei diesen Temperaturen im NMR-Rohr zum Teil aus. Eine Zugabe von *ortho*-Difluorbenzol zur Erhöhung der Polarität führt nicht zu einer verbesserten Löslichkeit und ist aufgrund der stark ausgeprägten ^1H - und ^{13}C -Signale des Lösungsmittels hinderlich für die Auswertung der NMR-Spektren.

Im ^1H -NMR-Spektrum von **13** können die Signale eines symmetrischen Ligandenrückgrats beobachtet werden. Die Protonen-Signale der *iso*-Propylgruppen erscheinen in Form von zwei Septetts ($\delta = 3.77\text{ ppm}$, 3.23 ppm) und vier Dubletts ($\delta = 1.38\text{ ppm}$, 1.23 ppm , 0.82 ppm , 1.23 ppm). Aufgrund der Koordination der beiden N-Donoren ist eine Rotation um die $\text{CH}_2\text{--N}$ -Bindung nicht mehr möglich. Dies geht einher mit der Aufspaltung der Signale der axialen und äquatorialen Methylen-Protonen in zwei Dubletts ($\delta = 3.77\text{ ppm}$, 3.23 ppm) mit einer geminalen Kopplungskonstante von $^2J_{\text{HH}} = 17.4\text{ Hz}$. Zusätzlich wird je ein separates Signal mit einem Integral von zwei für die Methin-Protonen der *iso*-Propylgruppen beobachtet, die sich oberhalb – und damit in räumlicher Nähe zum Halogenid-Liganden – und unterhalb der Ebene befinden, die die drei Donoratome des NCN-Liganden aufspannen. Auch die Rotation um die $\text{N--CH}(\text{CH}_3)_3$ -Bindung ist stark eingeschränkt, weshalb zusätzlich eine Unterscheidung zwischen den Signalen der Methyl-Protonen getroffen werden kann, die nach außen – also weg vom

Metallzentrum – und nach innen in Richtung des Metallzentrums gerichtet sind. Das Protonensignal der an das Metallzentrum gebundenen CH-Gruppe ist mit 0.13 ppm im Vergleich zum Signal des neutralen Komplexes **10** ($\delta = 2.43$ ppm) stark hochfeldverschoben. Das dazugehörige ^{13}C -Signal ist aufgrund des Quadrupolmoments des ^{27}Al -Kerns stark verbreitert. Deutlich weiter hochfeldverschobene ^1H -Signale von kationischen Aluminium-Komplexen mit Protonen in α -Stellung wurden von *Jordan* ($\delta = -0.83$ ppm)^[402] und *Harder* ($\delta = -17.7$ ppm bis -0.26 ppm)^[403] beobachtet.

Einordnung in die Literatur: Mit Stickstoff-Donoren stabilisierte, mononukleare, kationische Aluminium-Komplexe sind vielfach in der Literatur bekannt und können dreifach-,^[404-406] vierfach-,^[407-409] fünffach-^[410-411] oder sechsfach-koordiniert^[412] vorliegen. *Vidovic* synthetisierte den einzigen bislang bekannten kationischen NCN-Aluminium-Pincer-Komplex mit einem an das Metallzentrum gebundenen Pincer-Liganden (Schema 28).^[413] Der Ligand mit Phenyl-basiertem Rückgrat hat zwei Bis(imino)aryl-Donoren in *ortho*-Position. Neben den drei Donoren des Ligandensystems wird die Koordinationssphäre des Metallzentrums von einem Chlorid- und einem THF-Liganden vervollständigt. Der Komplex unterscheidet sich von **13** in der Planarität des Ligandenrückgrats und der *meridionalen* Koordination der Donoren des NCN-Liganden. *Vidovic* weist dem koordinierenden THF-Molekül eine stabilisierende Wirkung zu. Der Komplex wurde erfolgreich als Präkatalysator für *Diels-Alder*-Reaktionen eingesetzt.

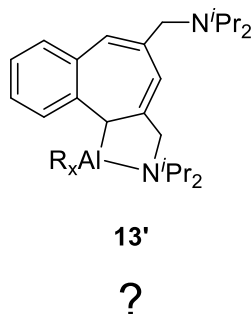


Schema 28: Kationische NCN-Aluminium-Pincer-Komplexe von *Vidovic* (links) und *Coles* (rechts).^[412-413]

Coles veröffentlichte 2014 die Synthese eines kationischen NCN-Aluminium-Pincer-Komplexes mit aliphatischem Ligandenrückgrat und einer Al-CH-Bindung (Schema 28).^[412] Allerdings wird das Metallzentrum in diesem Fall von zwei Pincer-Liganden koordiniert. Der Komplex und **13** ähneln sich in ihrer Synthese. Als Zielverbindung wurde von *Coles* eine Aluminium-Dichlorid-Spezies formuliert, isoliert werden konnte allerdings nur der kationische Komplex. Für **13** ist die intermediäre Bildung der Aluminium-Dibromid-Verbindung **10** denkbar, welche im Anschluss mit dem überschüssigen Aluminiumbromid unter einer Halogenid-Abstraktion reagiert (Schema 27). Für die Bildung seines

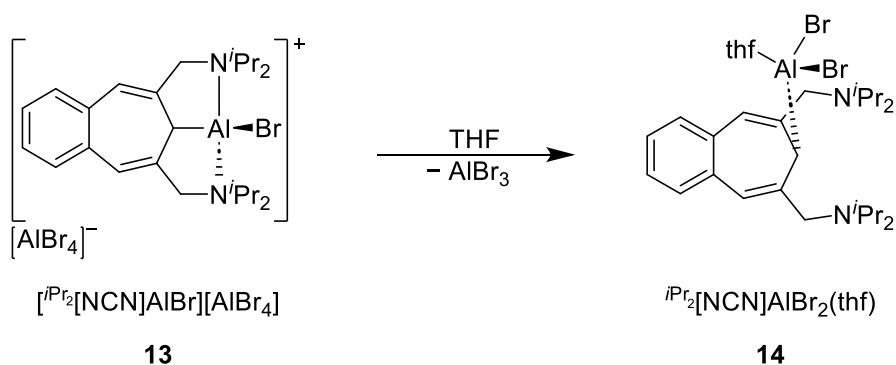
Komplexes schlägt *Coles* diesen Mechanismus vor und verweist auf eine Arbeit von *Raston*, der bei der Bildung eines kationischen Pyridin-stabilisierten Aluminium-Komplexes eine solche Halogenid-Abstraktion beobachten konnte.^[414]

Bildung des Folgeproduktes: **13** kann in fester Form bei Raumtemperatur gelagert werden und reagiert erst in Lösung vollständig zu dem bislang unbekannten Nebenprodukt **13'** ab. Im ¹H-NMR-Spektrum von **13'** sind die Signale eines asymmetrisch substituierten Ligandensystems zu erkennen. Die Signale der Methyl- und Methin-Protonen der *iso*-Propylgruppen spalten dabei in sechs Dubletts ($\delta = 1.06 \text{ ppm} - 0.45 \text{ ppm}$) und vier Septetts ($\delta = 3.99 \text{ ppm} - 2.86 \text{ ppm}$) auf. Zudem können den CH-Protonen des Siebenringes drei Singulets ($\delta = 6.48 \text{ ppm}, 5.83 \text{ ppm}, 3.91 \text{ ppm}$) zugeordnet werden, wobei das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 5.83 ppm stark verbreitert ist. Auch für die Methylen-Protonen der Seitenarme können vier separate Signale beobachtet werden, wobei jeweils zwei Signale Teil eines AB-Spinsystems sind. Vermutlich handelt es sich bei **13'** um einen Komplex mit einem Metallzentrum, das an ein seitliches C(H)-Atom des Siebenringes gebunden ist. Formal gesehen würde es sich bei der Umwandlung von **13** in **13'** um eine 1,3-Wanderung des Aluminiumzentrums handeln. Ob nach wie vor eine kationische Spezies vorliegt, ist unklar. **13'** löst sich nur schlecht in aliphatischen Lösungsmitteln und weist eine ähnliche Löslichkeit in aromatischen Kohlenwasserstoffen auf wie **13**.



Schema 29: Mögliche Struktur des Komplexes **13'**.

Umsetzung mit Tetrahydrofuran: Eine Stabilisierung von **13** durch die Koordination eines Sauerstoff-Donors, wie für den Komplex von *Vidovic* beschrieben, ist nicht möglich. Wird eine Benzollösung von **13** mit wenigen Tropfen Tetrahydrofuran versetzt oder der Feststoff vollständig darin gelöst, kann im ¹H-NMR-Spektrum die Bildung einer neuen Verbindung beobachtet werden (Schema 30).



Schema 30: Umsetzung von $[{}^i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{AlBr}][\text{AlBr}_4]$ (**13**) unter Bildung von ${}^i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{AlBr}_2(\text{thf})$ (**14**).

Kristallstrukturanalyse: Aus einer gesättigten Diethyletherlösung bilden sich farblose Kristalle von **14**, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind (Abbildung 17). Dabei handelt es sich um die neutrale Aluminiumverbindung ${}^i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{AlBr}_2(\text{thf})$ (**14**). Auch in **14** befindet sich das Aluminiumatom in einer tetraedrischen Umgebung und ist über das zentrale C(H)-Atom des Siebenringes an den NCN-Liganden gebunden. Anstatt der N-Donor-Substituenten koordiniert allerdings ein THF-Molekül an das Metallzentrum. Die Koordinationssphäre wird von zwei Bromid-Liganden vervollständigt. Wie schon für die Kristallstruktur von **10** beschrieben, befindet sich auch das Metallzentrum in **14** räumlich gesehen über der Ligandenrückgrat-Ebene in axialer Position. Der Siebenring fügt sich in diesem Fall allerdings nicht in die Ebene des Benzolringes ein, sondern ist deutlich stärker nach oben, hin zum Metallzentrum, abgewinkelt. Das an das Aluminiumatom gebundene Atom C1 liegt 0.820 Å oberhalb der Ebene, die die sechs Kohlenstoffatome des anellierten Benzolringes aufspannen. Im Vergleich zu **10** befinden sich die Bindungswinkel X–Al–X mit 103.88° – 113.18° deutlich näher um den Bereich des idealen Tetraederwinkels von 109.5° (Vgl. **10**: 91.26° – 126.72°), was für ein weniger gespanntes System spricht.^[394] Alle Bindungslängen und -winkel sind im Bereich vergleichbarer Verbindungen.^[415-416]

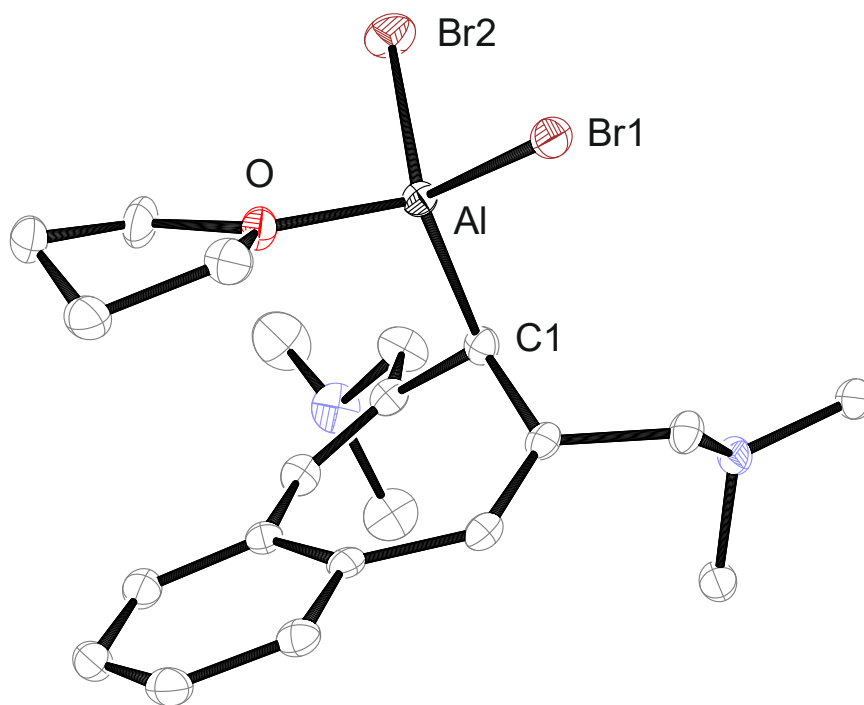


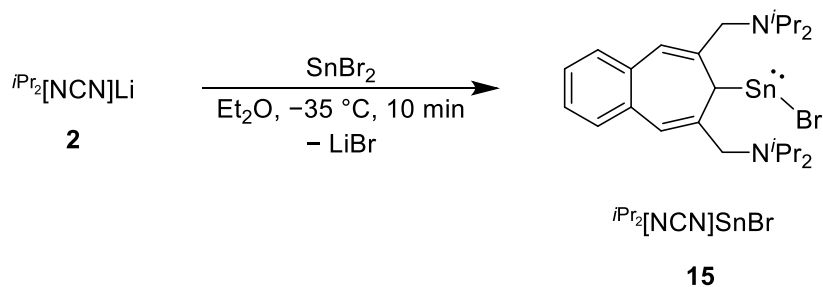
Abbildung 17: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **14** in orthorhombischer Raumgruppe *Pbca*. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet und die *iso*-Propylgruppen zu Methylgruppen reduziert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Br1–Al 2.3000(6), Br2–Al 2.2952(6), Al–O 1.8539(16), Al–C1 1.973(2), O–Al–C1 111.83(8), O–Al–Br1 103.88(5), O–Al–Br2 104.66(5), C1–Al–Br1 113.18(6), C1–Al–Br2 112.11(6), Br1–Al–Br2 110.56(3).

NMR-Spektroskopie: Im ^1H -NMR-Spektrum können die Signale der axialen und äquatorialen Methylen-Protonen der Seitenarme des Liganden in Form eines AB-Spinsystems ($\delta = 3.55 \text{ ppm}$, 3.30 ppm) mit einer geminalen Kopplungskonstante von 16.3 Hz beobachtet werden. Dies deutet auf eine eingeschränkte Rotation um die $\text{C}_{\text{CHT}}\text{--CH}_2$ -Bindungen hin. Zusätzlich kann eine weitreichende Kopplung ($^4J_{\text{HH}} = 1.4 \text{ Hz}$) zu den seitlichen CH-Protonen des Siebenringes ausgelesen werden. Eine Rotation um die $\text{N--CH(CH}_3)_3$ -Bindung scheint ungehindert möglich zu sein, da für die entsprechenden Methyl-Protonen der *iso*-Propylgruppen nur zwei Dubletts ($\delta = 1.17 \text{ ppm}$, 1.06 ppm) beobachtet werden können. Auch für **14** ist das ^{13}C -Signal des an das Aluminiumzentrum gebundenen CH-Atoms aufgrund des Quadrupolmoments des ^{27}Al -Kerns verbreitert.

3.1.8 $i\text{Pr}_2[\text{NCN}]$ -Komplexe der Gruppe 14

3.1.8.1 Synthese und Charakterisierung eines $i\text{Pr}_2[\text{NCN}]$ -Stannyliden-Komplexes

Bei der Umsetzung des NCN-Lithiumorganyls **2** mit Zinndibromid bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ kann die Bildung einer orangefarbenen Suspension beobachtet werden. Bei dem orangefarbenen Feststoff, der nach der Aufreinigung isoliert werden kann, handelt es sich um das Stannyliden $i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{SnBr}$ (**15**) (Schema 31). Die Synthese ist schwer zu kontrollieren, da es sich bei **15** um eine sehr reaktive Verbindung handelt. Eine lange Reaktionsdauer ist ebenso zu vermeiden wie Temperaturen oberhalb von $-35\text{ }^\circ\text{C}$, da sich **15** dabei unter Abscheidung elementaren Zinns zersetzt (Abbildung 18). Während der Reaktion fällt das Produkt in Form eines orangefarbenen Feststoffes aus der gleichfarbigen Reaktionslösung aus und muss so bald wie möglich von dieser abgetrennt werden. Bei Reaktionsdauern über 10 min scheidet sich bereits elementares Zinn ab, was zur Verunreinigung des Produktes führt. Das in der Lösung verbleibende Produkt kann nicht isoliert werden, da beim Entfernen des Lösungsmittels, selbst unter Kühlung, ebenfalls eine Zersetzung des Produktes stattfindet. Ein Abbruch der Reaktion muss daher spätestens nach zehn Minuten erfolgen. Nach Entfernen der überstehenden Reaktionslösung mit einer Spritze kann das Produkt in Form des orangefarbenen Rückstandes unter vermindertem Druck getrocknet werden. Aufgrund der oben genannten Schwierigkeiten bei der Synthese beträgt die Ausbeute daher lediglich 35 %. **15** muss selbst in fester Form bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert werden, da es bei Raumtemperatur nach einigen Tagen zur Zersetzung des Komplexes kommt.



Schema 31: Synthese des Stannylidens $i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{SnBr}$ (**15**).

Bei der Analyse der überstehenden Lösung nach vollständiger Zersetzung von **15** können im ^1H -NMR-Spektrum die Signale des C–C-Kupplungsproduktes $\{i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\}_2$ (**5**) beobachtet werden, das sich unter ähnlichen Bedingungen auch bei der Zersetzung des Zink-Organyls **4** bildet. Auch dabei scheidet sich aus der Lösung das Metall in elementarer Form ab.

Die Zersetzung von **15** überrascht nicht, da Stannylidene im Allgemeinen für ihre Reaktivität bekannt sind. Stannylidene sind die höheren Homologe der Carbene und besitzen ein Elektronensextett. Sie liegen oft nicht in monomerer, sondern in dimerer bzw. oligomerer Form vor. Aufgrund des freien Elektronenpaares im s-Orbital und dem vakanten p-Orbital weisen Stannylidene einen *Lewis*-amphoteren Charakter auf, können also sowohl als *Lewis*-Säure als auch als *Lewis*-Base fungieren. Die Stabilisierung von monomeren Stannylidenen gelingt über zwei Wege: Thermodynamisch durch die elektronische Absättigung des vakanten p-Orbitals, wobei inter- oder intramolekular Elektronendichte in dieses doniert wird, oder kinetisch durch die Abschirmung des Orbitals mithilfe sterisch anspruchsvoller Liganden.^[417]

Bei vergleichbaren NCN-Zinn(II)-Verbindungen mit stabilisierenden Amino- ($-\text{CH}_2-\text{NR}_2$; $\text{R} = \text{Me}, ^i\text{Pr}$) und Imino-Substituenten ($-\text{CH}_2=\text{NR}$; $\text{R} = \text{Dip}$) und aromatischem Ligandenrückgrat ist allerdings keine derartige Reaktivität unter Zersetzung bekannt.^[418-421] Entscheidend für die Reaktivität von **15** scheint daher das Ligandenrückgrat mit der an das Metallzentrum gebundenen sp^3 -hybridisierten CH-Einheit zu sein. Für die Knüpfung der C-C-Bindung in **5** müssen zwei Stannylidene **15** in räumliche Nähe zueinanderkommen. Eine besonders schnelle Abscheidung des Metalls wird daher bei hochkonzentrierten Lösungen beobachtet. Aus demselben Grund ist die Ansatzgröße bei der Synthese von **15** auf 100 mg begrenzt.

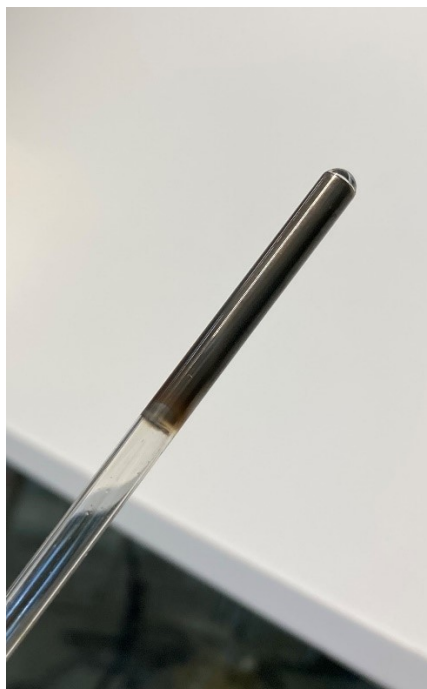


Abbildung 18: Abscheidung elementaren Zinns aus einer Lösung von **15** in Benzol- d_6 nach einer Nacht bei Raumtemperatur unter Bildung des C-C-Kupplungsproduktes $\{\text{}^i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\}_2$ (**5**).

Kristallstrukturanalyse: Die Molekülstruktur von **15** ist in Abbildung 19 dargestellt. Auffällig ist die Positionierung des Metallzentrums oberhalb der Ebene des flachen Ligandenrückgrats ($d = 2.361 \text{ \AA}$) und die Stellung der beiden N-Donoratome, die sich in Richtung des Zinnatoms ausrichten. Die Abstände N1–Sn und N2–Sn sind mit $2.737 \text{ \AA}$ bzw. $2.742 \text{ \AA}$ jedoch deutlich größer als in anderen literaturbekannten divalenten Organozinnverbindungen mit intramolekularer Koordination eines neutralen N-Donor-Atoms.^[418-421] Bei Berücksichtigung einer Koordination der beiden N-Donor-Substituenten kann bei der Koordinationssphäre des Zinnatoms von einer verzerrt trigonalen Bipyramide gesprochen werden, bei der das freie Elektronenpaar die fünfte Position einnimmt. Der Siebenring des Ligandenrückgrats ist äußerst flach. Das an das Metallzentrum gebundene Atom C1 befindet sich nur $0.284 \text{ \AA}$ oberhalb der Benzolring-Ebene. Der Winkel C1–Sn–Br ist mit 89.82° fast rechtwinklig, wobei das Bromatom annähernd zentral über dem Siebenring positioniert ist. Diese Abwinklung ist typisch für Stannylidene und kann mit der repulsiven Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Zinnatom und der Bindungselektronen der Sn–C1- und Sn–Br-Bindung erklärt werden.^[419]

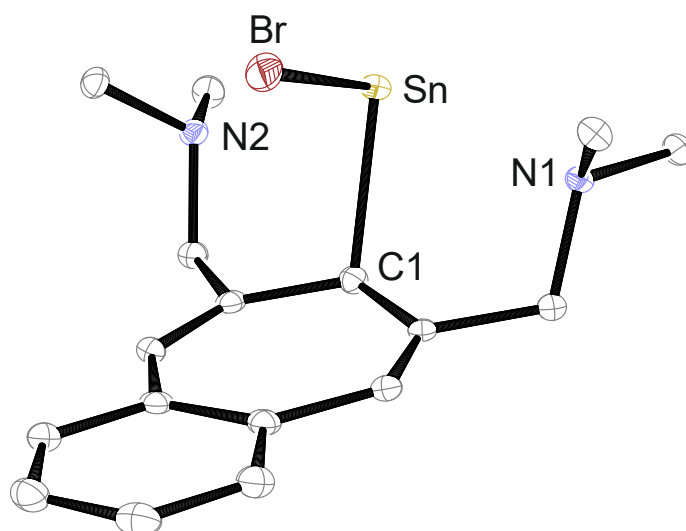


Abbildung 19: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **15** in monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet und die *iso*-Propylgruppen zu Methylgruppen reduziert. Ausgewählte Bindungslängen [$\text{\AA}$] und ausgewählter Bindungswinkel [$^\circ$]: Sn–C1 $2.2660(15)$, Sn–Br $2.63163(19)$, C1–Sn–Br $89.82(4)$.

NMR-Spektroskopie: Im ^1H -NMR-Spektrum von **15** in Toluol- d_8 sind die Signale bei Raumtemperatur stark verbreitert, was für ein dynamisches System spricht. Bei -40°C kann die Rotation des Moleküls ausgefroren werden und die Signale sind scharf (Abbildung 20). Die Signale der Methyl-Protonen der *iso*-Propylgruppen, die bei Raumtemperatur in Form zweier breiter Signale ($\delta = 1.01 \text{ ppm}$, 0.67 ppm) auftreten, spalten bei -40°C in vier Dubletts ($\delta = 1.25 \text{ ppm}$, 0.80 ppm , 0.66 ppm , 0.57 ppm) auf. Gleiches gilt für das breite Signal der Methin-Protonen ($\delta = 3.33 \text{ ppm}$), welches

in zwei Septetts ($\delta = 3.76 \text{ ppm}$, 2.92 ppm) aufspaltet. Dies spricht für eine Koordination der beiden N-Donor-Substituenten in Lösung. Wie auch für $[\text{}^i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{AlBr}_2][\text{AlBr}_4]$ (**13**) beschrieben, ist aufgrund der Koordination die Rotation um die $\text{CH}_2\text{-N}$ -Bindung nur noch eingeschränkt möglich bzw. wird bei -40°C ausgefroren. Im ^1H -NMR-Spektrum unterscheiden sich deshalb die Signale der *iso*-Propylgruppen, die einmal zum Halogenid hin und einmal von diesem weg gerichtet sind. Außerdem können an jeder *iso*-Propylgruppe die vom Metallzentrum weg- und die zum Metallzentrum hingewinkelten Methylgruppen unterschieden werden. Auch die Signale der axialen und äquatorialen Methylen-Protonen der Seitenarme können in Form zweier Dubletts mit einer geminalen Kopplungskonstante von $^2J_{\text{HH}} = 12.1 \text{ Hz}$ beobachtet werden ($\delta_{-40^\circ\text{C}} = 2.51 \text{ ppm}$, 2.21 ppm). Diese Aufspaltung ist allerdings schon bei Raumtemperatur vollständig ausgeprägt. Das Protonen-Signal der an das Zinnatom gebundenen CH-Gruppe kann bei Raumtemperatur bei einer chemischen Verschiebung von 1.49 ppm detektiert werden und weist zudem die Signale von ^{119}Sn -Satelliten ($^2J_{\text{SnH}} = 54 \text{ Hz}$) auf. Die ^{119}Sn -Verschiebung befindet sich mit 189 ppm im Bereich vergleichbarer NCN-Stannyliden-Pincer-Komplexe von *van Koten* ($2,6\text{-}\{\text{CH}_2\text{NMe}_2\}\text{C}_6\text{H}_3\text{SnCl}$; $\delta = 155.6 \text{ ppm}$)^[419] und *Aldridge* ($2,6\text{-}\{\text{CH}_2\text{N}^i\text{Pr}_2\}\text{C}_6\text{H}_3\text{SnCl}$; $\delta = 388.4 \text{ ppm}$)^[422] und deutet auf eine Koordination der beiden N-Donor-Substituenten in Lösung hin.

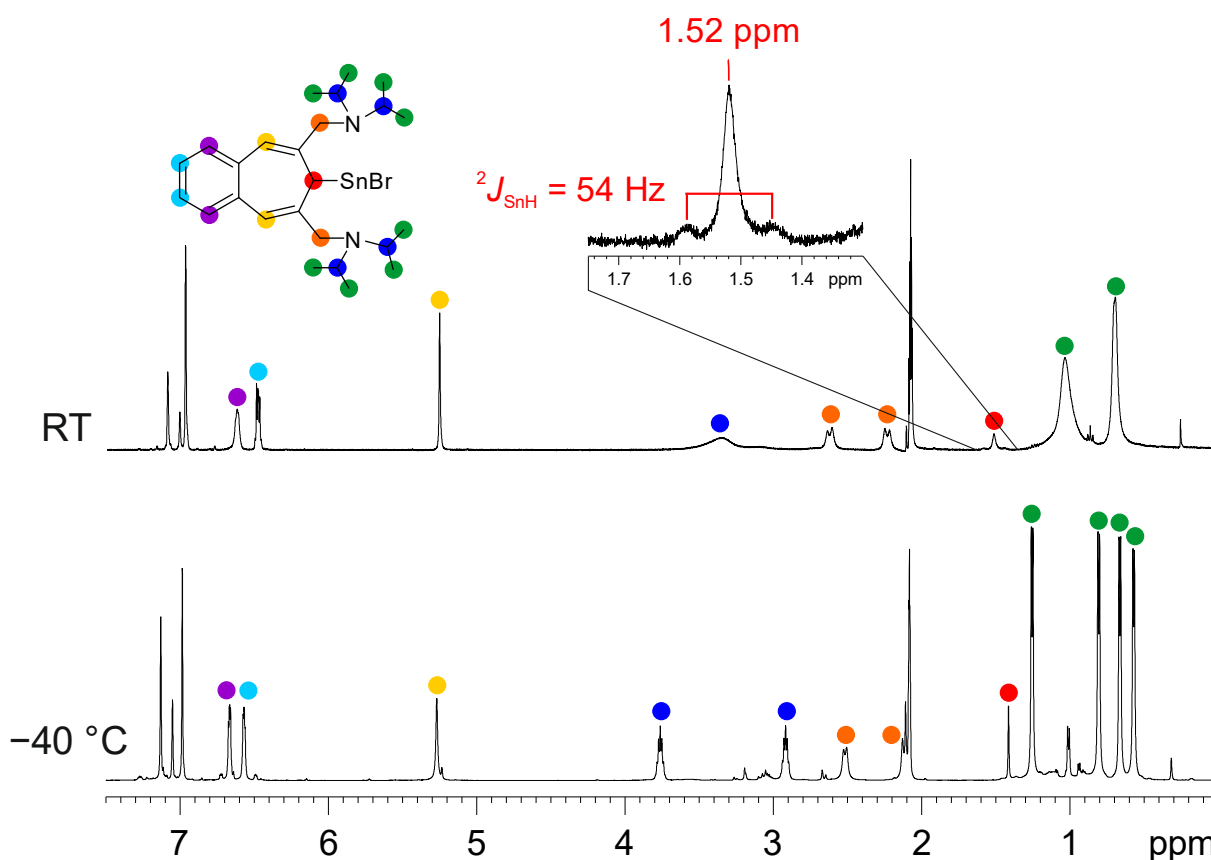
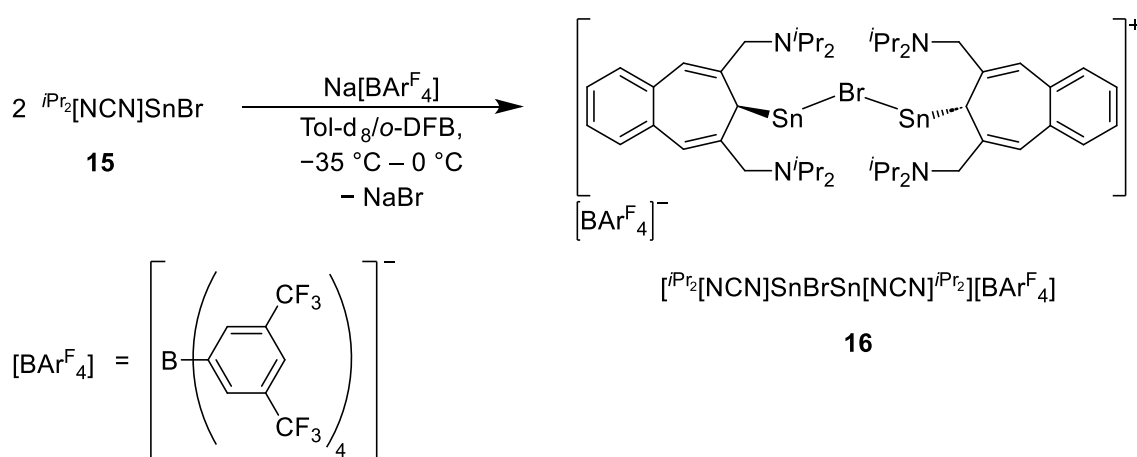


Abbildung 20: ^1H -NMR-Spektrum von **15** bei RT (oben, 400.11 MHz , Tol-d_8) und -40°C (unten, 600.13 MHz , Tol-d_8).

3.1.8.2 Bildung eines halogenid-verbrückten Stannylidenium-Kations

Bei der Umsetzung von **15** mit dem Natrium-Salz eines schwach koordinierenden Anions ($\text{Na}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$)^[337] mit dem Ziel einer Halogenidabstraktion unter Bildung eines Stannylidenium-Kations, ändert sich die Farbe der Reaktionslösung von Orangefarben zu Gelb. Im ^1H -NMR-Spektrum können zudem neue Signale beobachtet werden. Bei der neuen Verbindung handelt es sich um das halogenid-verbrückte Stannylidenium-Kation $[\text{}^i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{SnBrSn}[\text{NCN}]\text{}^i\text{Pr}_2][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ (**16**) (Schema 32). Das Kation wurde *in situ* in einem *J. Young*-NMR-Rohr erzeugt und kann bei 0 °C NMR-spektroskopisch untersucht werden. Bei Temperaturen über 0 °C wird sowohl in Lösung als auch im Festkörper eine Zersetzung beobachtet.



Schema 32: Bildung des kationischen Komplexes $[\text{}^i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{SnBrSn}[\text{NCN}]\text{}^i\text{Pr}_2][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ (**16**) unter Halogenidabstraktion durch $\text{Na}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$.

Kristallstrukturanalyse: Aus einer konzentrierten *ortho*-Difluorbenzollösung können durch Überschichten mit *n*-Pentan bei -35 °C vereinzelt gelbe Kristalle von **16** erhalten werden. Die Molekülstruktur ist Abbildung 21 dargestellt. Die kationische Verbindung besteht aus zwei $\text{}^i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{Sn}$ -Einheiten, die über einen Bromid-Liganden miteinander verknüpft sind (Sn1–Br 2.8139 Å, Sn2–Br: 2.8108 Å). Der Bindungswinkel Sn1–Br–Sn2, der die beiden Zinnatome und den Bromid-Liganden einschließt, beträgt 126.95°. Wie in der Molekülstruktur von $\text{}^i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{SnBr}$ (**15**) sind auch in **16** die beiden N-Donor-Substituenten des NCN-Liganden in Richtung des Metallzentrums ausgerichtet. Die Abstände zwischen den Zinnatomen und den N-Donoren sind mit Werten von 2.667 Å – 2.721 Å etwas kürzer als die in **15**. Diese sind wiederum größer als die in literaturbekannten divalenten Organozinnverbindungen mit intramolekularer Koordination eines neutralen N-Donors.^[418-421]

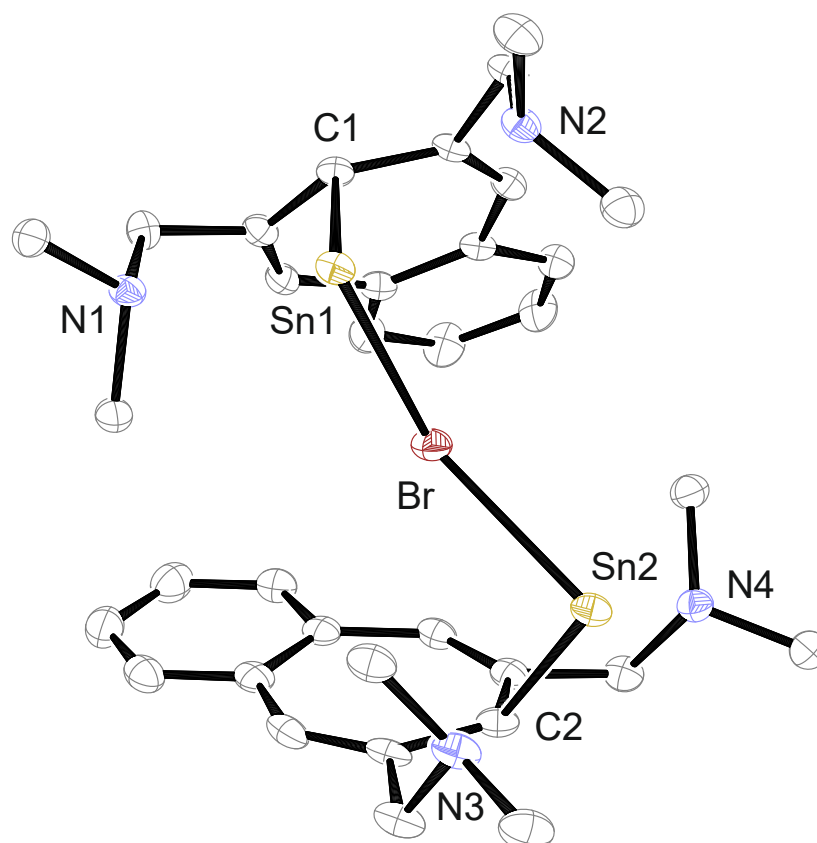


Abbildung 21: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **16** in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet und die *iso*-Propylgruppen zu Methylgruppen reduziert. Das Gegenion $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ ist ebenfalls nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sn1–C1 2.237(3), Sn1–Br 2.8139(3), Sn2–C2 2.233(2), Sn2–Br 2.8108(3), C1–Sn1–Br 87.04(7), C2–Sn2–Br 87.02(4), Sn1–Br–Sn2 126.951(12).

NMR-Spektroskopie: Im ^1H -NMR-Spektrum von **16** spalten die Signale der Methyl-Protonen der *iso*-Propylgruppen in vier Dubletts ($\delta = 1.19\text{ ppm}$, 1.10 ppm , 1.07 ppm , 1.00 ppm) und die Signale der Methin-Protonen in zwei Septetts ($\delta = 3.18\text{ ppm}$, 2.69 ppm) auf. Zudem können die Signale der axialen und äquatorialen Methylen-Protonen der Seitenarme des Liganden in Form eines AB-Spinsystems ($\delta = 3.79\text{ ppm}$, 2.69 ppm) mit einer geminalen Kopplungskonstante von 15.3 Hz beobachtet werden. Dies spricht für eine Koordination der N-Donor-Substituenten in Lösung, die das elektrophile Metallzentrum stabilisieren. Das Protonen-Signal der an das Metallzentrum gebundenen CH-Gruppe ist mit einer chemischen Verschiebung von 0.37 ppm im Vergleich zum Signal des Stannylidens **15** ($\delta = 1.41\text{ ppm}$) hochfeldverschoben.

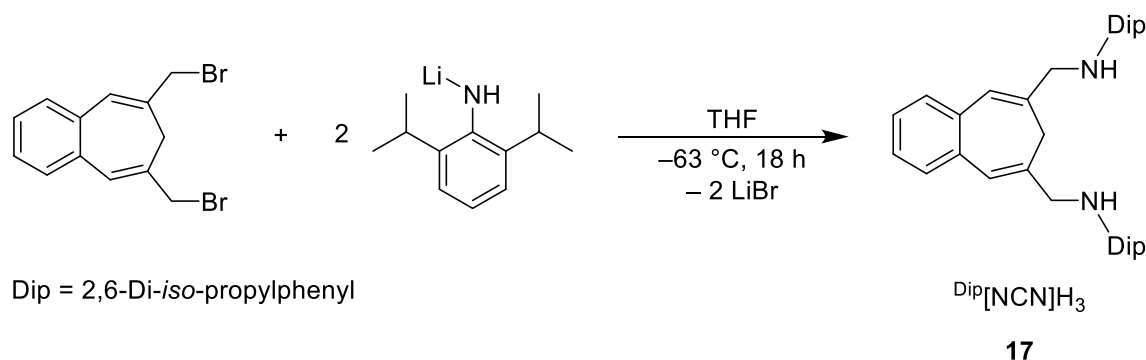
Das ^{119}Sn -NMR-Signal weist mit einer chemischen Verschiebung von 794 ppm eine signifikante Tieffeldverschiebung im Vergleich zum Stannyliden **15** ($\delta = 189 \text{ ppm}$) auf, was auf eine Erniedrigung der Koordinationszahl im Vergleich zu **15** hindeutet.^[423-424] Eine ähnlich große Differenz der ^{119}Sn -Verschiebungen in einem ähnlichen Verschiebungsbereich konnte *Dias* zwischen einem dreifachkoordinierten Chloro-Stannyliden ($[\text{iPr})_2\text{ATI}]\text{SnCl}$, ATI = *N*-iso-Propyl-2-(iso-Propylamino)troponimin) $\delta = -68 \text{ ppm}$) und der entsprechenden zweifachkoordinierten kationischen Verbindung ($\delta = 743 \text{ ppm}$) beobachten.^[425] Sowohl das ^{119}Sn -NMNR-Signal des von *Dias* beschriebenen Kations als auch das von **16** ist im Vergleich zu anderen bekannten zweifach- und dreifachkoordinierten, Stickstoff-stabilisierten Stannylidenium-Kationen jedoch deutlich tieffeldverschoben ($\delta = -35 \text{ ppm} - -224 \text{ ppm}$).^[426-428]

Einordnung in die Literatur: Halogenid-verbrückte kationische Komplexe des zweiwertigen Zinns sind selten in der Literatur zu finden. Ein relativ neues Beispiel einer solchen Verbindung veröffentlichte *Rivard* im Jahr 2021 in Form eines chlorid-verbrückten, N-Heterocyclischen Olefin-Komplexes ($[\{(\text{DipNHC})\text{CHSn}\}_2(\mu\text{-Cl})][\text{Zn}_2\text{Cl}_6]$).^[429]

3.2 Synthese, Aktivierung und Komplexe der Ligandenvorstufe $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{H}_3$

3.2.1 Syntheseoptimierung der Ligandenvorstufe $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{H}_3$

Die Synthese der Ligandenvorstufe $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{H}_3$ (**17**) war bereits Gegenstand der Masterarbeit des Autors.^[2] Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte die Synthese von **17** optimiert und die Ausbeute von 70 % auf 86 % erhöht werden.

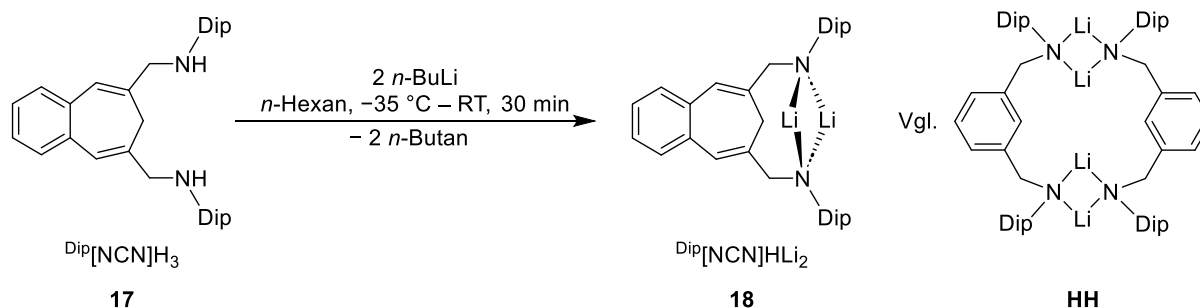


Schema 33: Synthese der Ligandenvorstufe $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{H}_3$ (**17**).

3.2.2 Aktivierung der Ligandenvorstufe $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{H}_3$

3.2.2.1 Strukturaufklärung des dianionischen Liganden $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HLi}_2$

Auch die Aktivierung der Ligandenvorstufe **17** in Form der zweifachen Lithiierung der N-Donor-Substituenten unter Bildung des dianionischen Liganden $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HLi}_2$ (**18**) wurde bereits in der Masterarbeit des Autors durchgeführt (Schema 34).^[2] Für **18** wurde dabei eine dimere Struktur vermutet, ähnlich wie von *Lappert* für den dianionischen Liganden **HH** beschrieben (Siehe Kapitel 2.4.1).^[333] Ein Strukturbeweis konnte jedoch nicht erbracht werden.



Schema 34: Synthese des dianionischen Liganden $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HLi}_2$ (**18**) und Gegenüberstellung des analogen Liganden mit aromatischem Ligandenrückgrat **HH** von der Arbeitsgruppe um *Lappert*.^[333]

Kristallstrukturanalyse: Im Zuge der vorliegenden Arbeit konnten aus einer konzentrierten *n*-Pentanolösung bei Raumtemperatur farblose Kristalle erhalten werden. Die Röntgenstrukturanalyse der Kristalle ergab, aufgrund des schlechten Röntgenbeugungsverhaltens der Kristalle, nur eine Atomkonnektivität (Abbildung 22). Eine Diskussion der Bindungslängen und -winkel ist daher nicht angebracht. Nichtsdestotrotz können einige Aussagen zur Molekülstruktur von **18** gemacht werden. Zum einen bestätigt sich durch die Lokalisierung der beiden Lithiumatome an den N-Donoratomen und die nicht aktivierte zentrale CH₂-Gruppe im Ligandenrückgrat (C1) die Bildung des dianionischen Liganden. Zum anderen kann die postulierte Struktur widerlegt werden. **18** liegt nicht wie angenommen in Form eines Dimers vor, bei dem die beiden Liganden über die N-Donor-Substituenten und zwei Lithiumatome in Form eines Vierrings miteinander verknüpft sind. Vielmehr bildet sich ein Li₂N₂-Vierring intramolekular zwischen den beiden N-Donor-Substituenten aus. Dies ist überraschend, da für **HH** bei gleicher Substitution des N-Donors in Form einer Di-*iso*-propylphenyl-Gruppe und damit ähnlichem sterischen Anspruch ein Dimer gebildet wird.

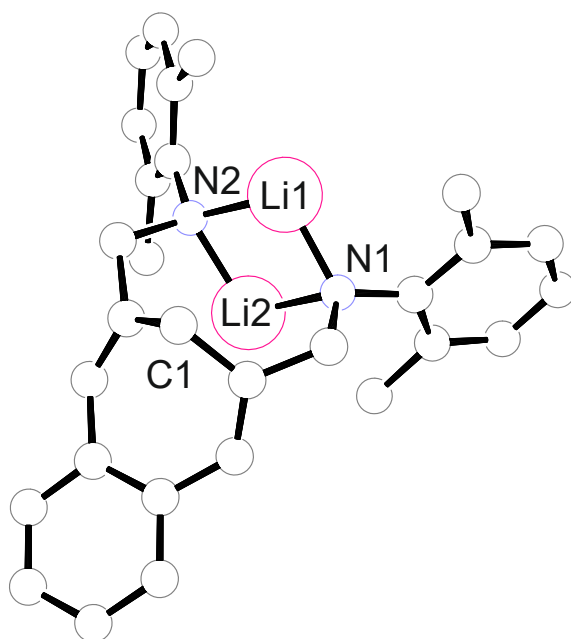


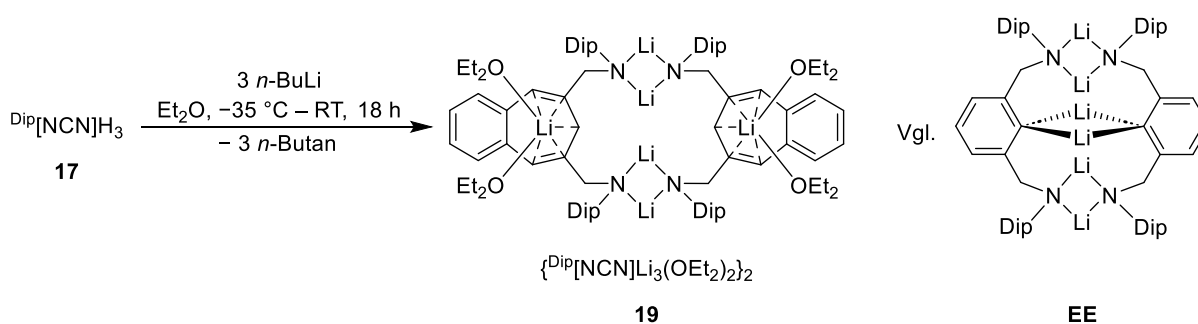
Abbildung 22: PLUTO-Darstellung der Molekülstruktur von **18** in monokliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Aufgrund der schlechten Messparameter wurden keine Wasserstoffatome angerechnet und auf eine Darstellung der Ellipsoide verzichtet. Die *iso*-Propylgruppen wurden zur besseren Übersichtlichkeit zu Methylgruppen reduziert. Eine Diskussion der Bindungslängen und -winkel ist nicht angebracht.

Reaktivitätsuntersuchungen: Umsetzungen von **18** mit Metallvorstufen verschiedener Gruppen des Periodensystems (TaCl₅, TaCl₂Me₃, TaCl₄Cp, WCl₄, WCl₆, W(NPh)Cl₄, RuCl₃, [(C₆H₆)RuCl₂]₂, (cod)RuCl₂, K₃RuCl₆, führten nicht zur Bildung von κ^2 -N,N-NCN-Komplexen. Die ¹H-NMR-Spektren der Rohprodukte sind z.T. unübersichtlich, weisen jedoch den Signalsatz einer Verbindung auf, deren

Bildung bei fast jeder Umsetzung beobachtet werden kann. Die Anzahl der Signale lassen auf eine Verbindung mit asymmetrischem Ligandenrückgrat schließen. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 7.78 ppm befindet sich in einem für Imino-Protonen (RCH=NR) typischen Bereich (8.8 ppm – 7.4 ppm).^[127, 129, 134-135, 137] Ähnliche Verschiebungen wurden bereits in der Masterarbeit des Autors beobachtet und konnten den Signalen einer NCN-Ligandenvorstufe mit zwei Imino-N-Donor-Substituenten zugeordnet werden.^[2] Vermutlich reagiert **18** bei der Umsetzung mit den oben erwähnten Metallvorstufen unter formaler Abspaltung von LiH zu einem Ligandensystem mit einer N=C-Doppelbindung. Die Methylen-Gruppe des anderen Liganden-Seitenarms ist nach wie vor intakt. Ob ein monoanionischer Ligand mit N–Li-Koordination oder eine neutrale Ligandenvorstufe mit einem aminischen NH-Donor-Substituenten vorliegt, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden.

3.2.2.2 Synthese und Charakterisierung des trianionischen Liganden $\{\text{Dip}[\text{NCN}]\text{Li}_3(\text{OEt}_2)_2\}_2$

Bei der Umsetzung der Ligandenvorstufe **17** mit drei Äquivalenten *n*-Butyllithium in Diethylether fällt innerhalb weniger Stunden aus der Reaktionslösung ein dunkelgrüner Feststoff aus. Dabei handelt es sich um den trianionischen Pincer-Liganden $\{\text{Dip}[\text{NCN}]\text{Li}_3(\text{OEt}_2)_2\}_2$ (**19**), der mit einer Ausbeute von 72% erhalten werden kann (Schema 35). Die dreifache Deprotonierung von **17** läuft über Nacht vollständig ab und kann im Gramm-Maßstab durchgeführt werden. **19** ergänzt den dianionischen Liganden **18** um die Aktivierung des Ligandenrückgrats und bildet damit das Pendant zum trianionischen Pincer-Liganden **EE** von *Veige*.^[292] Anders als für den monoanionischen Liganden $i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{Li}$ (**2**) beschrieben, verschwindet die grüne Farbe des Produktes beim Trocknen unter vermindertem Druck nicht. Das koordinierende Lösungsmittel in Form der Diethylether-Moleküle verbleibt am Lithiumatom und kann nicht ohne Weiteres entfernt werden.



Schema 35: Synthese des trianionischen Pincer-Liganden $\{\text{Dip}[\text{NCN}]\text{Li}_3(\text{OEt}_2)_2\}_2$ (**19**) und Gegenüberstellung des analogen Liganden mit aromatischem Ligandenrückgrat **EE** von der Arbeitsgruppe um *Veige*.^[292]

Kristallstrukturanalyse: Aus einer gesättigten Diethyletherlösung bei -35 °C bilden sich dunkelgrüne Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind (Abbildung 23). Anders als bei den Kristallen von **2** findet keine Reaktion der NCN-Lithiumverbindung mit dem Öl statt, welches die

Kristalle vor der Luftatmosphäre schützt. Die Molekülstruktur von **19** vereint Eigenschaften des dianionischen Liganden **18** und des monoanionischen *iso*-Propyl-Liganden **2**. Zum einen ist die negative Ladung im Ligandenrückgrat wie bei **2** über die fünf Atome des Siebenringes (C1 – C5) delokalisiert und ähnelt damit einer Pentadienyl-Struktur. Das Atom Li1 befindet sich über dem Siebenring und 2.014 Å oberhalb der Ebene, die die Atome C1, C3 und C5 aufspannen. Im Vergleich zu **2** mit einem Abstand von 1.878 Å ist dieser in **19** um 0.136 Å größer. Der NCN-Ligand koordiniert dabei über eine η^5 -Koordinaiton an das Lithiumatom, an welches zudem zwei Diethylether-Moleküle koordinieren.

Zum anderen bilden je zwei N-Donoratome unterschiedlicher Ligandensysteme mit zwei Lithiumatomen einen viergliedrigen Li_2N_2 -Ring mit dafür typischen Winkeln ($\text{N1-Li2-N2} = 106.2^\circ$, $\text{N1-Li3-N2} = 104.1^\circ$, $\text{Li2-N1-Li3} = 71.0^\circ$, $\text{Li2-N2-Li3} = 71.6^\circ$) und Bindungslängen ($\text{N1-Li2} = 1.977 \text{ Å}$, $\text{N1-Li3} = 2.011 \text{ Å}$, $\text{N2-Li2} = 1.967 \text{ Å}$, $\text{N2-Li3} = 1.989 \text{ Å}$).^[333] Zusätzlich können einige weitreichende C–Li-Wechselwirkungen, ausgehend von den C(H)-Atomen des Siebenringes, beobachtet werden ($\text{C1-Li2} = 2.561 \text{ Å}$, $\text{C3-Li3} = 2.404 \text{ Å}$, $\text{C5-Li4} = 2.527 \text{ Å}$). Anders als in **18** sind in **19** dadurch zwei N-Donoren eines jeweils anderen Ligandensystems intermolekular verknüpft. **19** liegt daher in Form eines Dimeres vor und ähnelt mit dem dadurch gebildeten sechzehngliedrigen Makrocyclus dem von *Veige* synthetisierten trianionischen Pincer-Liganden **EE**.^[292]

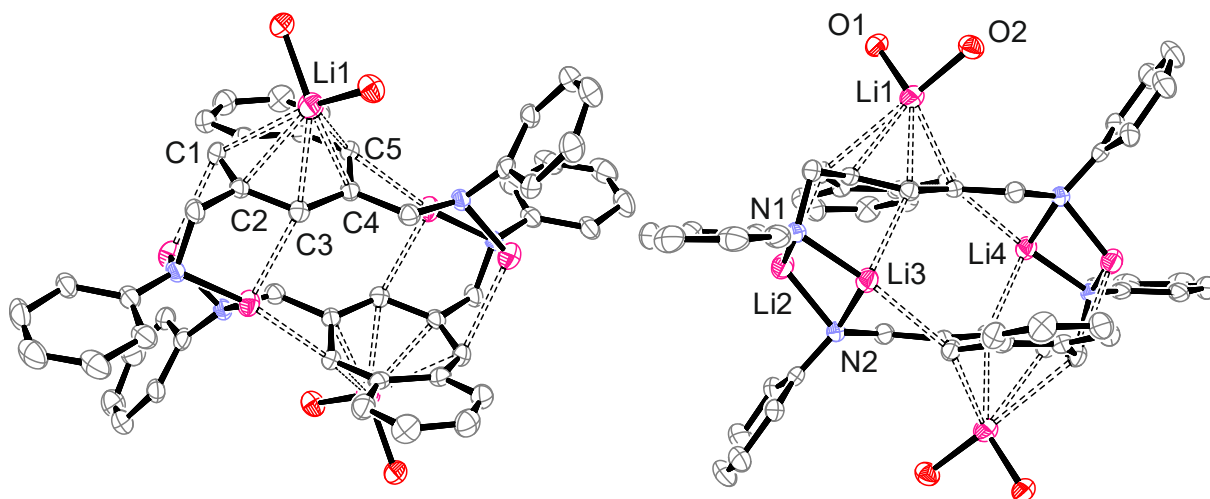


Abbildung 23: ORTEP-Darstellungen der Molekülstruktur von **19** in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$ aus zwei verschiedenen Perspektiven. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet und die *iso*-Propylgruppen des NCN-Liganden sowie die Ethylgruppen des koordinierenden Diethylethers komplett entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: O1–Li1 1.948(6), O2–Li1 1.965(6), N1–Li2 1.977(6), N1–Li3 2.011(6), N2–Li2 1.967(6), N2–Li3 1.989(6), C1–Li1 2.533(7), C2–Li1 2.497(7), C3–Li1 2.492(7), C4–Li1 2.452(7), C5–Li1 2.586(7), C1–Li2 2.561, C3–Li3 2.404, C5–Li4 2.527, Li2–N1–Li3 71.0(2), Li2–N2–Li3 71.6(2), N1–Li2–N2 106.2(3), N1–Li3–N2 104.1(3).

NMR-Spektroskopie: Wie beim monoanionischen Liganden $^{iPr_2}[NCN]Li$ (**2**) beschrieben, kann auch beim trianionischen Liganden $\{^{Dip}[NCN]Li_3(OEt_2)_2\}_2$ (**19**) Solvatochromie beobachtet werden. So löst sich bei Zugabe von THF- d_8 der dunkelgrüne Feststoff (**19**) unter Bildung einer tiefdunkelroten Lösung. Die Signale der aromatischen Protonen des Di-*iso*-propylphenyl-Restes befinden sich mit einer chemischen Verschiebung von 6.47 ppm für die *meta*- und 5.84 ppm für die *para*-Protonen noch am unteren Ende des für aromatische Protonen typischen Bereichs ($\delta \approx 9 \text{ ppm} - 6.5 \text{ ppm}$).^[348] Die Signale der *meta*- ($\delta = 4.71 \text{ ppm} - 4.68 \text{ ppm}$) und *ortho*-Protonen ($\delta = 3.65 \text{ ppm} - 3.62 \text{ ppm}$) des anellierten Benzolringes überraschen dagegen mit chemischen Verschiebungen im Bereich zwischen olefinischen Protonen ($\delta \approx 6.5 \text{ ppm} - 4.5 \text{ ppm}$) und Protonen an gesättigten Kohlenstoffatomen ($\delta \approx 4.5 \text{ ppm} - 0 \text{ ppm}$).^[348] Dies kann mit der negativen Ladung im Siebenring erklärt werden, die offenbar einen stärkeren abschirmenden Effekt auf die Protonen des anellierten Benzolringes hat als die negativen Ladungen der beiden N-Donoratome auf die Protonen der Dip-Reste.

Die im Siebenring delokalisierte negative Ladung wirkt sich zudem auf die CH-Protonen des Siebenringes aus. Das Signal der seitlichen olefinischen CH-Protonen ist mit einer chemischen Verschiebung von 1.53 ppm im Vergleich zum analogen Signal der Ligandenvorstufe **17** um 5.38 ppm hochfeldverschoben und befindet sich im typischen Verschiebungsbereich von Protonen gesättigter Kohlenstoffatome ($\delta \approx 4.5 \text{ ppm} - 0 \text{ ppm}$).^[348] Auch das Protonensignal der zentralen CH-Gruppe befindet sich mit 0.62 ppm in diesem Bereich. Das Signal der Methylen-Protonen der Seitenarme kann in Form eines breiten Singulett ($\delta = 2.09 \text{ ppm}$) beobachtet werden. Die Signale der Methyl- und Methin-Protonen der *iso*-Propylgruppen treten in Form eines Septetts ($\delta = 3.46 \text{ ppm}$) und eines Dubletts ($\delta = 1.04 \text{ ppm}$) auf, was für eine uneingeschränkte Rotation der *iso*-Propylgruppen und der Dip-Reste als Ganzes spricht. Ein Aufbrechen der dimeren Struktur in Lösung durch das, im Vergleich zu Diethylether, polarere Lösungsmittel Tetrahydrofuran ist daher wahrscheinlich.

Anmerkung: Einfachheitshalber wird in den folgenden Kapiteln von **19** in monomerer Form $^{Dip}[NCN]Li_3(OEt_2)_2$ ausgegangen, um die Reaktionsgleichungen zu vereinfachen.

3.2.3 Alternative $^{Dip}[NCN]$ -Verbindungen für die Transmetallierung

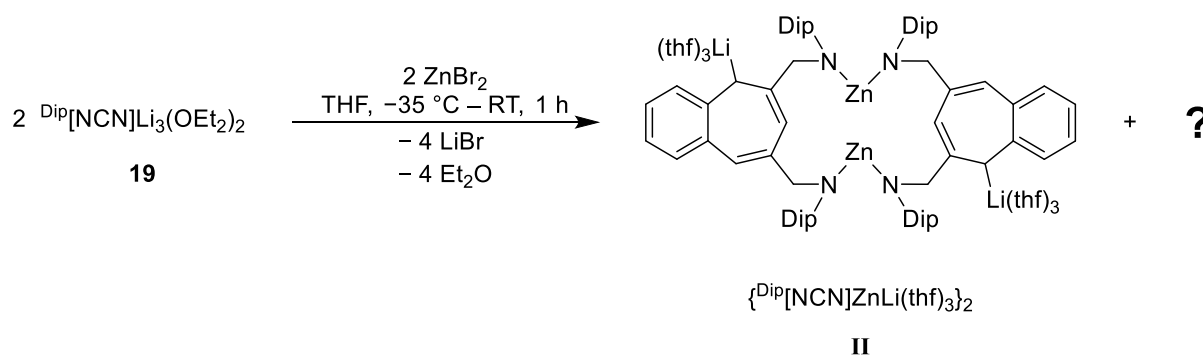
Ähnlich wie für den monoanionischen Liganden $^{iPr_2}[NCN]Li$ (**2**) bereits diskutiert, führt die Delokalisierung der negativen Ladung auf dem Siebenring in **19** zu drei potentiellen Stellen, die für eine CH-M-Bindung in Frage kommen. Analog zu **2** ist aus sterischen Gründen eine Koordination des Metallzentrums über die beiden seitlichen CH-Funktionen vermutlich bevorzugt. Im Vergleich zum monoanionischen Liganden **2** mit den beiden neutralen N-Donor-Substituenten bieten die beiden amidischen N-Donoratome in **19** einen entscheidenden Vorteil. Für die in Kapitel 2.5 vorgestellte

Ligandenvorstufe ${}^t\text{Bu}_2[\text{PCP}]\text{H}$, welche über eine direkte Cyclometallierung mit geeigneten Metallvorstufen reagiert, ist die Vorab-Koordination letzterer von entscheidender Bedeutung, um das Metallzentrum in räumliche Nähe zur zentralen CH_2 -Einheit zu bringen. Wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben, ist diese Syntheseroute für NCN-Liganden mit neutralen N-Donor-Substituenten aufgrund der schwächeren N–M-Bindung weniger geeignet, weshalb diese Liganden vorab aktiviert werden müssen. In **19** sind, neben dem Ligandenrückgrat, auch die beiden N-Donor-Substituenten aktiviert und tragen eine negative Ladung. Dadurch ist die Donorstärke der N-Donor-Substituenten erhöht.^[430] Im Vergleich zu **1** scheint in **19** eine dirigierende Wirkung der beiden Donor-Seitenarme und damit die Bildung symmetrischer κ^3 -NCN-Pincer-Komplexe wahrscheinlicher.

Nichtsdestotrotz wurden Versuche unternommen, alternative $\text{Dip}[\text{NCN}]$ -Ligandenvorstufen ausgehend von **19** zu synthetisieren, um die Reaktivität des dreifach-lithiierten Ligandensystems zu senken und so mildere Transmetallierungen zu ermöglichen.

3.2.3.1 Substitution zweier Lithiumkationen unter Bildung des heterobimetallischen Komplexes $\{\text{Dip}[\text{NCN}]\text{ZnLi}(\text{thf})_3\}_2$

Wie in Kapitel 3.1.3 erwähnt stellen zinkorganische Verbindungen eine mildere Alternative zu Organolithiumverbindungen dar.^[357] Durch die Umsetzung von **19** mit Zinkdibromid sollten daher unter einer Salzmetathese die Lithiumkationen ausgetauscht und so zinkorganische NCN-Ligandenvorstufen synthetisiert werden (Schema 35).



Schema 35: Bildung von $\{\text{Dip}[\text{NCN}]\text{ZnLi}(\text{thf})_3\}_2$ (**II**).

Die Salzmetathese verläuft allerdings unselektiv, sodass in den ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösung diverse Signalsätze beobachtet werden können. Auch die Variation der eingesetzten Äquivalente (1 Äq., 1.5 Äq., 2 Äq.) des Zinkhalogenides führte nicht zur selektiven Bildung einer einzelnen Verbindung. Als Lösungsmittel wurde Diethylether oder Tetrahydrofuran verwendet. Im Laufe der Umsetzung konnte vereinzelt das Abscheiden eines Metalls beobachtet werden. Vermutlich

finden ähnliche Redox-Prozesse unter Bildung elementaren Zinks statt, wie bereits für **4** beobachtet. Die Bildung eines C–C-Kupplungsproduktes konnte im ^1H -NMR-Spektrum nicht beobachtet werden, ist aber genauso wenig auszuschließen, da immer nur geringe Mengen des metallischen Stoffes entstehen und potentielle Signale geringer Mengen des Kupplungsproduktes im Rohprodukt schwer zuzuordnen sind.

Kristallstrukturanalyse: Aus einer gesättigten Toluollösung, die mit *n*-Pentan überschichtet und bei -35°C gelagert wurde, bilden sich nach mehreren Tagen violette Kristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Dabei handelt es sich um den heterobimetallischen Komplex $\{\text{Dip}[\text{NCN}]\text{ZnLi}(\text{thf})_3\}_2$ (**II**) (Abbildung 24). Ausgehend von **19** werden die beiden Lithiumkationen, die die beiden Ligandensysteme über zwei Li_2N_2 -Vierringe miteinander verbinden, durch Zinkkationen substituiert. Aufgrund der Zweiwertigkeit des Zinkkations sind die beiden Ligandensysteme über zwei N–Zn–N-Bindungen miteinander verbunden. Die Struktur ähnelt einer von *Veige* vorgestellten Verbindung, bei der zwei NCN-Liganden mit aromatischem Ligandenrückgrat in ähnlicher Weise miteinander verknüpft sind.^[316] Die Bindungslängen N–Zn stimmen in ihrer Größenordnung mit denen im Beispiel überein. Der Winkel N–Zn–N in **II** beträgt jeweils 137.75° und ist damit etwas kleiner als in der von *Veige* beschriebenen Verbindung (164.65° bzw. 166.64°), bei der es sich um rein zweifachkoordinierte Zinkkationen handelt. In **II** sind die Metallzentren hin zur zentralen CH-Gruppe des Siebenringes orientiert, was auf eine Wechselwirkung der Zinkkationen mit dem π -System des Siebenringes schließen lässt. Das zentrale Atom C2 ist ebenfalls zum Metallzentrum hin abgewinkelt und ragt mit $0.531 \text{ \AA}$ aus der Ebene, die die Kohlenstoffatome des anellierten Benzolringes aufspannen, heraus. Der Abstand C2–Zn2 ($2.0990 \text{ \AA}$) reiht sich in literaturbekannte Beispiele η^1 -koordinierender π -Systeme an zweiwertigen Zinkkationen ein.^[367, 369, 431] In **II** befindet sich nach wie vor je ein Lithiumkation über dem Siebenring, diese sind aber – anders als in der Struktur von **19** – an einem der seitlichen CH-Atome des Siebenringes lokalisiert. Die beiden Diethylether-Moleküle, welche an die Lithiumkationen in **19** koordinieren, werden von den stärkeren Tetrahydrofuran-Donoren verdrängt.

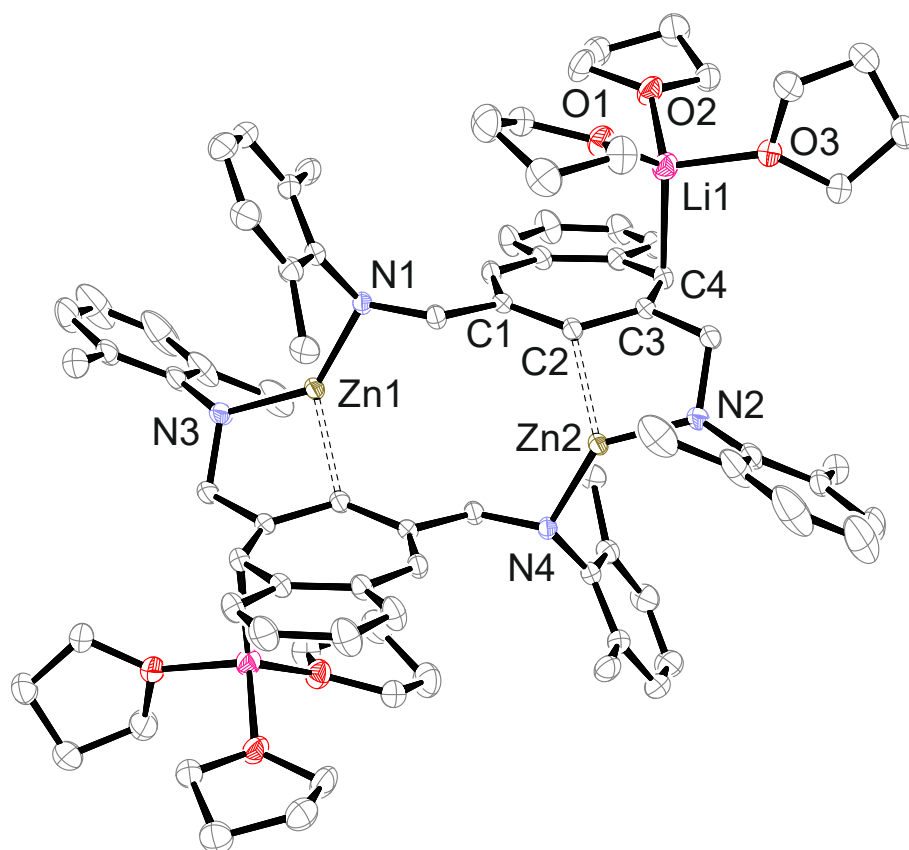


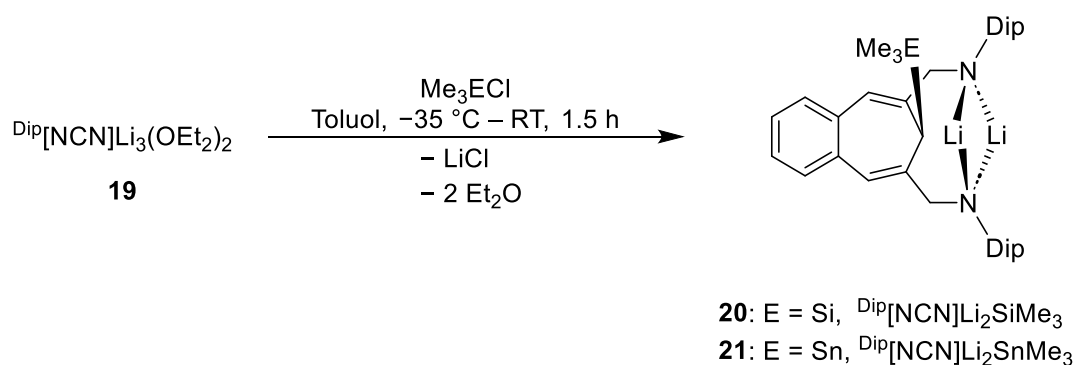
Abbildung 24: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **II** in monokliner Raumgruppe $P2_1/n$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet und die *iso*-Propylgruppen zu Methylgruppen reduziert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zn1–N1 1.8893(12), Zn2–N2 1.9026(13), C2–Zn2 2.0990(14), C13–Li1 2.482(3), O1–Li1 1.938(3), O2–Li1 1.928(3), O3–Li1, 1.939(3), C3–C4–Li1 78.12(11), N1–Zn1–N3 137.75(5), N2–Zn2–C2 88.06(5).

Wie oben beschrieben konnte bei der Umsetzung von **19** mit Zinkdibromid keine selektive Bildung einer einzelnen Verbindung beobachtet werden. Aus einem Ansatz, ausgehend von 100 mg des trianionischen Liganden **19**, konnten nach Kristallisation nur 11 mg der violetten Kristalle erhalten werden. Aufgrund der geringen Ausbeute und der Lokalisierung des Lithiumkations seitlich am Siebenring wurde **II** nicht für Transmetallierungen mit Übergangsmetallvorstufen eingesetzt.

3.2.3.2 Silylierung und Stannylierung des trianionischen Liganden $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{Li}_3(\text{OEt}_2)_2$

Silylierte und stannylierte Ligandenvorstufen sind aufgrund der geringeren Elektronegativitätsdifferenz zwischen Metall- und Kohlenstoff- bzw. Stickstoffatom (Elektronegativität nach *Allred-Rochow*: Li 0.97, C 2.50, N 3.07, Si 1.74, Sn 1.72)^[432] und der daraus resultierenden geringeren Bindungspolarität mildere Transmetallierungsreagenzien als die entsprechenden Lithiumorganyle.

Durch die Umsetzung von **19** mit einem Äquivalent eines Trialkyl-Gruppe-14-Halogenids in Toluol können die entsprechenden einfach silylierten- und stannylierten NCN-Komplexe $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{Li}_2\text{SiMe}_3$ (**20**) und $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{Li}_2\text{SnMe}_3$ (**21**) synthetisiert werden (Schema 36). Die Reaktion verläuft selektiv und führt zur Bildung symmetrischer dianionischer Liganden mit einem substituierten zentralen C(H)-Siebenring-Atom. Im ^1H -NMR-Spektrum können, im Falle der Stannylierung, nur Spuren einer Verbindung mit asymmetrischem Ligandensystem beobachtet werden, bei der der Stannyl-Substituent über ein seitliches C(H)-Atom des Siebenrings an den NCN-Liganden gebunden ist. Die Verbindungen können in sehr guten Ausbeuten (**20**: 95 %, **21**: 92 %) in Form eines orange (**20**) bzw. rot (**21**) gefärbten Rohproduktes erhalten werden. Eine quantitative Aufreinigung durch Kristallisation der Verbindungen war nicht möglich. Im ^1H -NMR-Spektrum sind nur geringe Menge an Verunreinigungen zu sehen. Beide Verbindungen wurden daher in Form des Rohproduktes für weitere Reaktionen verwendet.



Schema 36: Synthese von $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{Li}_2\text{SiMe}_3$ (**20**) und $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{Li}_2\text{SnMe}_3$ (**21**).

Kristallstrukturanalyse: Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **20** und **21** können aus einer gesättigten Toluol- bzw. *n*-Pentanolösung bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden (Abbildung 25). Die Kristalle beider Verbindungen sind farblos. Sowohl **20** als auch **21** ähneln in ihrer Struktur dem dianionischen Liganden **18**. Die beiden Seitenarme sind durch die μ_2 -verbrückenden N-Donoratome über einen Li_2N_2 -Vierring miteinander verknüpft, sodass die beiden Dip-Reste nach außen gerichtet sind. Die Atomen C1, C2 und C3 sind nach oben, in Richtung der Silyl- bzw. Stannylgruppe, abgewinkelt. Das zentrale, an das Gruppe 14-Element gebundene Atom C1 befindet sich $1.200\text{ \AA}$ für **20** und $1.304\text{ \AA}$ für **21** oberhalb der Benzolring-Ebene zwischen dieser und der Silyl- bzw. Stannylgruppe. Das Silicium- bzw. Zinnatom befindet sich in einer tetraedrischen Umgebung mit Bindungswinkeln C–M–C (**20**: $114.52^\circ - 105.57^\circ$, **21**: $112.72^\circ - 102.15^\circ$) um den Bereich des idealen Tetraederwinkels von 109.5° .^[394]

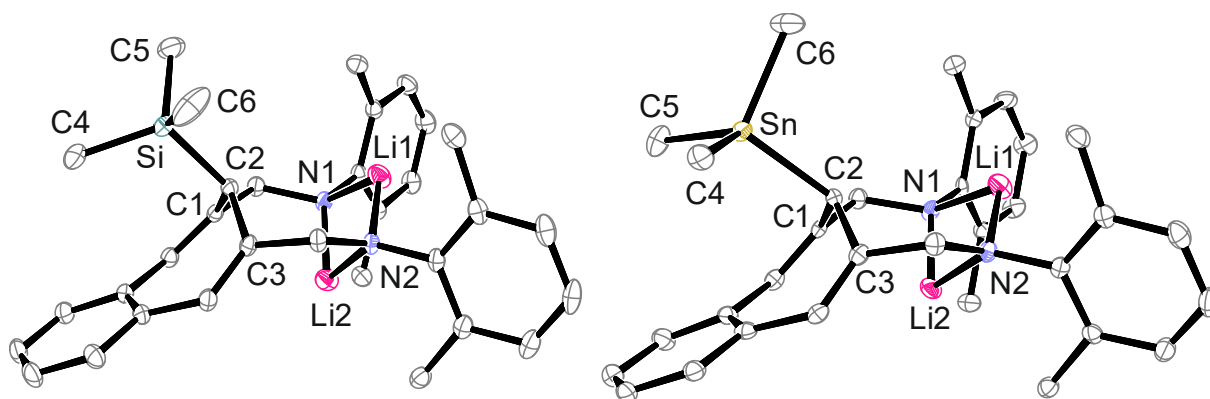


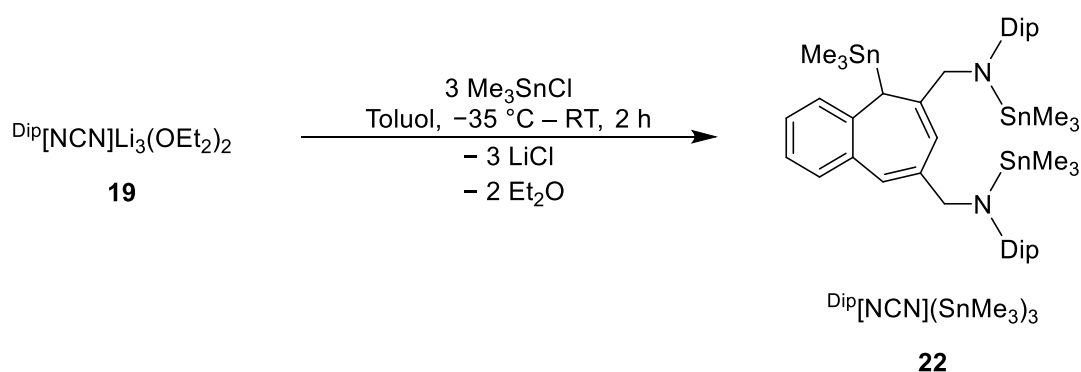
Abbildung 25: ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen von **20** (links, triklin, $P\bar{1}$) und **21** (rechts, orthorhombisch, $P2_12_12_1$). Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Die *iso*-Propylgruppen wurden jeweils zu Methylgruppen reduziert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **20**: C2–Si 1.9122(12), N1–Li1 1.954(2), N1–Li2 2.020(2), N2–Li1 1.939(2), N2–Li2 2.037(2), C4–Si 1.8668(16), C5–Si 1.8672(14), C6–Si 1.8618(16), C2–Si–C4 114.52(6), C2–Si–C5 107.55(6), C2–Si–C6 105.57(6), C4–Si–C5 108.91(7), C4–Si–C6 109.99(9), C5–Si–C6 110.21(8), N1–Li1–N2 108.48(11), N1–Li2–N2 102.29(10), Li1–N1–Li2 73.62(9), Li1–N2–Li2 75.57(10). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **21**: C2–Sn 2.209(3), N1–Li1 1.946(8), N1–Li2 1.998(6), N2–Li1 1.967(7), N2–Li2 1.997(7), C4–Sn 2.148(4), C5–Sn 2.137(4), C6–Sn 2.150(4), C2–Sn–C4 112.72(13), C2–Sn–C5 110.34(15), C2–Sn–C6 102.15(15), C4–Sn–C5 110.34(16), C4–Sn–C6 109.38(16), C5–Sn–C6 111.68(17), N1–Li1–N2 103.5(3), N1–Li2–N2 106.6(2), Li1–N1–Li2 73.8(3), Li1–N2–Li2 73.4(3).

NMR-Spektroskopie: Die ^1H -NMR-Spektren von **20** und **21** in Benzol- d_6 zeigen die Signale eines symmetrischen Ligandenrückgrats und decken sich damit mit den oben beschriebenen Beobachtungen in der Kristallstruktur. So erscheinen die chemisch äquivalenten, seitlichen CH-Protonen in Form eines Signals mit einem Integral von zwei (**20**: $\delta = 6.69$ ppm; **21**: $\delta = 6.49$ ppm) wobei beim Signal des stannylierten Ligandensystems zusätzlich ^{119}Sn -Satelliten beobachtet werden können ($^4J_{\text{SnH}} = 17.8$ Hz). Die Protonensignale der SiMe₃- (**20**: $\delta = -0.05$ ppm) und SnMe₃-Reste (**21**: $\delta = 0.00$ ppm) bestätigen jeweils die Substitution des Lithiumkations. Aus der Koordination der beiden N-Donor-Substituenten unter Ausbildung des Li₂N₂-Vierrings resultiert die typische Aufspaltung der diastereotopen axialen und äquatorialen Protonen in Form zweier Dubletts mit einer geminalen Kopplung (**20**: $^2J_{\text{HH}} = 10.2$ Hz; **21**: $^2J_{\text{HH}} = 10.8$ Hz). Für das Protonensignal der an das Zinnatom gebundenen CH-Gruppe in **21** ($\delta = 3.52$ ppm) konnten aufgrund der angrenzenden Signale keine ^{119}Sn -Satelliten beobachtet werden. Die Heteroatom-Signale der Silyl- und Stannyl-Substituenten befinden sich mit einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{29}\text{Si}) = 5.5$ ppm und $\delta(^{119}\text{Sn}) = -110$ ppm im Bereich vergleichbarer Verbindungen.^[166]

Reaktivitätsuntersuchungen: Durch die Knüpfung einer CH–SiMe₃ bzw. CH–SnMe₃-Bindung konnten alternative Varianten des dianionischen Liganden **18** mit potentiellen Silyl- (–SiMe₃) und Stannyl-Abgangsgruppen (–SnMe₃) erhalten werden. Bei den Umsetzungen von **20** und **21** mit Metallvorstufen verschiedener Nebengruppen konnte allerdings keine Bildung eines Metallkomplexes mit zweifachkoordiniertem NCN-Liganden beobachtet werden. Vielmehr scheint sich der Komplex z.T., wie schon bei den Umsetzungen von **18** beschrieben, durch eine formale Hydridabspaltung unter Bildung einer Imino-Funktion RCH=NR zu stabilisieren.

Der Versuch, alle drei Lithiumkationen des trianionischen Liganden **19** durch Umsetzung mit drei Äquivalenten Trimethylsilylchlorid zu substituieren, war nicht erfolgreich. Selbst bei einem Überschuss des Reagenzes konnte ausschließlich die Bildung des monosilylierten Ligandensystems **20** beobachtet werden. Eine Silylierung der N-Donor-Substituenten ist nicht möglich. Beim Erwärmen der Reaktionslösung auf 80 °C können neue Signale beobachtet werden, die allerdings keiner eindeutigen Verbindung zugeordnet werden können.

Gänzlich anders verhält es sich bei der Umsetzung von **19** mit drei Äquivalenten Trimethylzinnchlorid. Hierbei findet bereits bei –35 °C die Substitution der an den N-Donor-Substituenten befindlichen Lithiumkationen statt. Im ¹H-NMR-Spektrum können die Signale einer Verbindung mit asymmetrischem Ligandenrückgrat zugeordnet werden. Dabei handelt es sich um die dreifach stannylierte Ligandenvorstufe ^{Dip}[NCN](SnMe₃)₃ (**22**) (Schema 37). Auch diese Verbindung konnte nicht im großen Maßstab durch Kristallisation aufgereinigt und nur in Form des Rohproduktes in Ausbeuten von 80 % erhalten werden.



Schema 37: Synthese von ^{Dip}[NCN](SnMe₃)₃ (**22**).

Kristallstrukturanalyse: Aus einer konzentrierten Toluollösung bilden sich bei -35°C farblose Kristalle, die röntgendiffraktometrisch untersucht werden können. Die Struktur ist in Abbildung 26 dargestellt. Alle drei Lithiumkationen wurde durch Trimethylstannyl-Substituenten unter der Bildung zweier N-SnMe_3 - und einer CH-SnMe_3 -Bindung ausgetauscht. Letztere Bindung ist an einem der beiden seitlichen C(H) -Atome des Siebenringes lokalisiert. Auffällig ist, dass der am Siebenring befindliche Stannyl-Substituent nach unten und damit weg von den beiden N-SnMe_3 -Substituenten zeigt. Dies kann mit dem sterischen Anspruch der Substituenten begründet werden. Die Atome C2, C3 und C4 sind nach oben abgewinkelt. Die Bindungswinkel C-M-C ($106.01^{\circ} - 113.68^{\circ}$) bzw. N-M-C ($105.41^{\circ} - 111.11^{\circ}$, $103.52^{\circ} - 112.91^{\circ}$) aller drei Zinnatome befinden sich um den Bereich des idealen Tetraederwinkels von 109.5° .^[394]

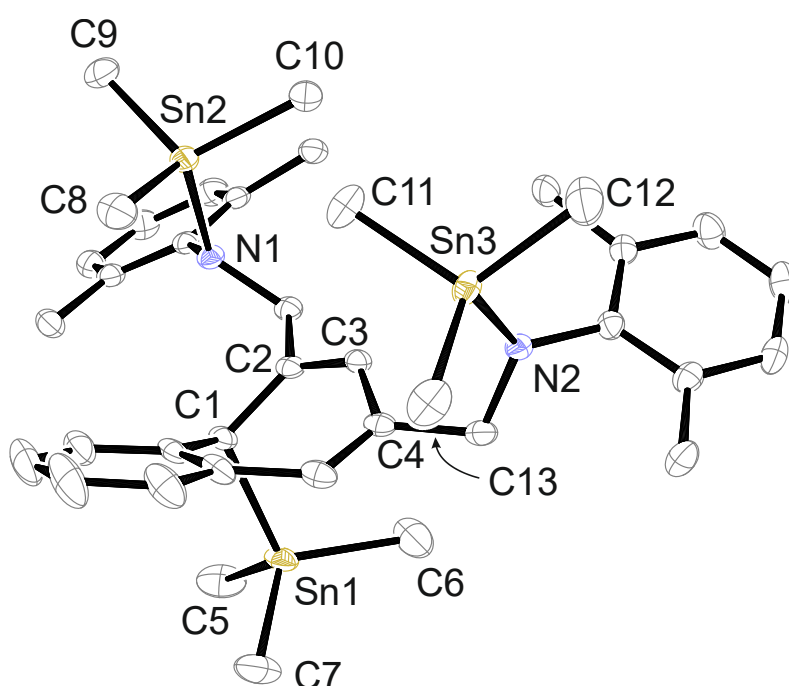


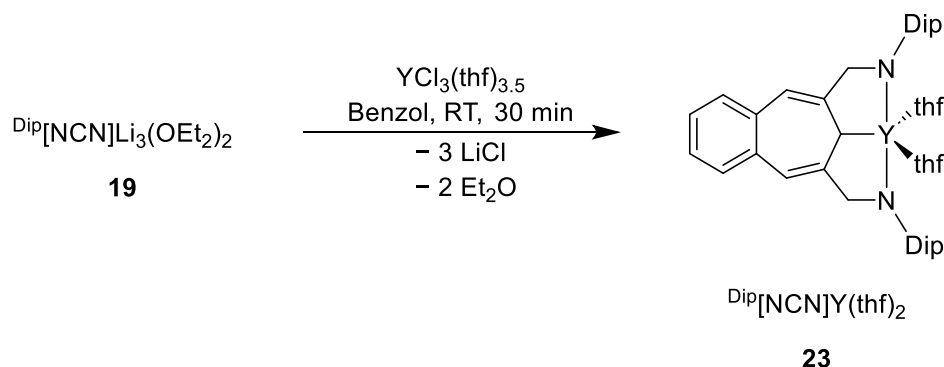
Abbildung 26: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **22** in monokliner Raumgruppe $P2_1/n$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet und die *iso*-Propylgruppen zu Methylgruppen reduziert. Ausgewählte Bindungslängen [$\text{\AA}$] und -winkel [$^{\circ}$]: Sn1-C1 2.205(2), Sn2-N1 2.0651(19), Sn3-N2 2.0524(19), Sn1-C1 2.205(2), Sn1-C5 2.147(3), Sn1-C6 2.138(3), Sn1-C7 2.131(3), Sn2-N1 2.0651(19), Sn2-C8 2.127(3), Sn2-C9 2.139(3), Sn2-C10 2.142(3), Sn3-N1 2.0524(19), Sn3-C11 2.135(3), Sn3-C12 2.138(3), Sn3-C13 2.135(3), C1-Sn1-C5 106.01(11), C1-Sn1-C6 109.54(10), C1-Sn1-C7 110.92(11), C5-Sn1-C6 106.89(14), C5-Sn1-C7 109.44(12), C6-Sn1-C7 113.68(14), N1-Sn2-C8 109.98(9), N1-Sn2-C9 105.41(9), N1-Sn2-C10 108.67(9), C8-Sn2-C9 110.44(12), C8-Sn2-C10 111.06(11), C9-Sn2-C10 111.11(11), N2-Sn3-C11 108.90(9), N2-Sn3-C12 103.52(10), N2-Sn3-C13 108.40(9), C11-Sn3-C12 112.91(12), C11-Sn3-C13 110.80(11), C12-Sn3-C13 111.93(13).

NMR-Spektroskopie: Im ^1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes sind die Signale von unbekannten Nebenprodukten zu sehen; zusätzlich sind die Signale von **22** z.T. verbreitert, was eine Auswertung des Spektrums erschwert. Im weiteren Verlauf wird deshalb das ^1H -NMR-Spektrum nur in Teilen diskutiert. Die Zuordnung der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum ist aufgrund der Verunreinigungen nicht eindeutig möglich, weshalb auf die Auswertung verzichtet wurde. Im ^1H -NMR-Spektrum stehen die Signale der chemisch inäquivalenten, olefinischen Protonen des Siebenringes mit einer chemischen Verschiebung von 6.63 ppm bzw. 6.20 ppm im Einklang mit dem asymmetrischen Ligandenrückgrat, welches für die Molekülstruktur beschrieben wurde. Letzteres Signal weist zudem ^{119}Sn -Satelliten ($^4J_{\text{SnH}} = 22.5 \text{ Hz}$) auf und kann daher dem zentralen CH-Proton des Siebenringes zugeordnet werden. Das Protonensignal des an das Zinn-Atom gebunden CH-Atoms ist mit einer chemischen Verschiebung von 3.92 ppm dagegen weiter hochfeldverschoben. Die Signale der *iso*-Propylgruppen spalten in vier Septetts für die Methin- und acht Dubletts für die Methylprotonen auf. Aufgrund des sich seitlich am Siebenring befindlichen Stannyl-Substituenten kann im ^1H -NMR-Spektrum zwischen den *iso*-Propylgruppen eines jeden N-Donor-Substituenten unterschieden werden. Zusätzlich scheint die Rotation durch die sterisch anspruchsvollen N-SnMe₃-Substituenten so weit eingeschränkt zu sein, dass für jede Methylgruppe des Liganden ein Signal in Form eines Dubletts beobachtet werden kann. Die ^{119}Sn -Signale können bei 67 ppm und 59 ppm für die N-SnMe₃- und 18 ppm für die CH-SnMe₃-Substituenten beobachtet werden.

Schlussfolgerung: Die in Kapitel 3.2.3 vorgestellten Verbindungen sind für Transmetallierungen mit Übergangsmetallvorstufen nicht geeignet. Beim heterobimetallischen Komplex $\{\text{Dip}[\text{NCN}]\text{ZnLi}(\text{thf})_3\}_2$ (**II**) und der dreifach stannylierten Ligandenvorstufe $\text{Dip}[\text{NCN}](\text{SnMe}_3)_3$ (**22**) ist die Lokalisierung der Abgangsgruppe seitlich am Siebenring hinderlich für die Synthese symmetrisch substituierter NCN-Komplexe. Bei den Umsetzungen von $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{Li}_2\text{SiMe}_3$ (**20**) und $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{Li}_2\text{SnMe}_3$ (**21**) mit Übergangsmetallvorstufen findet dagegen nur die Abspaltung eines Hydridions unter Bildung einer RCH=NR-Funktion statt.

3.2.4 Synthese und Charakterisierung eines $\text{Dip}[\text{NCN}]$ -Yttrium-Komplexes

Bei der Umsetzung von **19** mit dem THF-Addukt des Yttriumtrichlorids in Benzol entsteht innerhalb weniger Minuten eine tiefviolette Suspension. Nach der Kristallisation des Rohproduktes kann $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{Y}(\text{thf})_2$ (**23**) in Form eines violetten, kristallinen Feststoffes in moderaten Ausbeuten von bis zu 40 % isoliert werden.



Schema 38: Synthese von $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{Y}(\text{thf})_2$ (**23**).

Kristallstrukturanalyse: Die Molekülstruktur von **23** ist in Abbildung 27 dargestellt. Das Metallzentrum wird vom NCN-Liganden *pseudo-facial* über alle drei Donoratome koordiniert. Zusätzlich sind zwei THF-Donoren an das Metallzentrum gebunden. Das Ligandenrückgrat des NCN-Liganden koordiniert über eine η^3 -Koordination an das Yttrium-Atom, an dem die Atome C1, C2 und C3 beteiligt sind. Diese Art der Koordination delokalisierten π -Systeme in Yttrium-Komplexen ist literaturbekannt und keine Seltenheit.^[433-437] Mit Abständen von 2.5545 Å – 2.6707 Å zwischen den beteiligten Kohlenstoffatomen und dem Metallzentrum sind diese im unteren Bereich bekannter Yttrium-Komplexe mit einer η^3 -Koordination anzusiedeln.^[438-441] Eine η^5 -Koordination des Ligandensystems kann ausgeschlossen werden, da die Abstände der beiden seitlichen CH-Atome des Siebenringes zum Metallzentrum mit 2.913 Å und 3.113 Å deutlich größer sind. Die an der η^3 -Koordination beteiligten Atome C1, C2 und C3 sind stark nach unten, weg vom Yttrium-Zentrum, abgewinkelt. Die Ebene, die die Atome C1, C2 und C3 aufspannen, und die Ebene des anellierten Benzolringes schneiden sich mit einem Winkel von 44°. Das Metallzentrum befindet sich 2.215 Å oberhalb der Ebene C1, C2, C3. Auch die N-Donor-Substituenten sind für die Koordination nach oben, in Richtung des Metallzentrums orientiert und befinden sich 2.250 Å bzw. 2.207 Å oberhalb dieser Ebene.

Die Koordinationsgeometrie kann am ehesten mit einer verzerrt trigonal bipyramidalen Anordnung beschrieben werden, bei der die Atome C2 und O2 die axialen Liganden darstellen ($C2-Y-O2 = 140.09^\circ$). Die Atome O1, N1 und N2 nehmen die äquatorialen Positionen ein. Die Winkel zwischen den äquatorialen Liganden befinden sich mit 112.41° , 122.58° und 124.09° im Bereich des idealen Winkels von 120° .^[442] Die Winkelsumme beträgt 359.08° . Der durchschnittliche Winkel zwischen axialen und äquatorialen Liganden beträgt 90.36° und weicht damit nur marginal vom idealen Winkel von 90° ab.^[442] Die einzelnen Winkel unterscheiden sich allerdings mit einer Spanne von $74.97^\circ - 128.37^\circ$ z.T. stark voneinander.

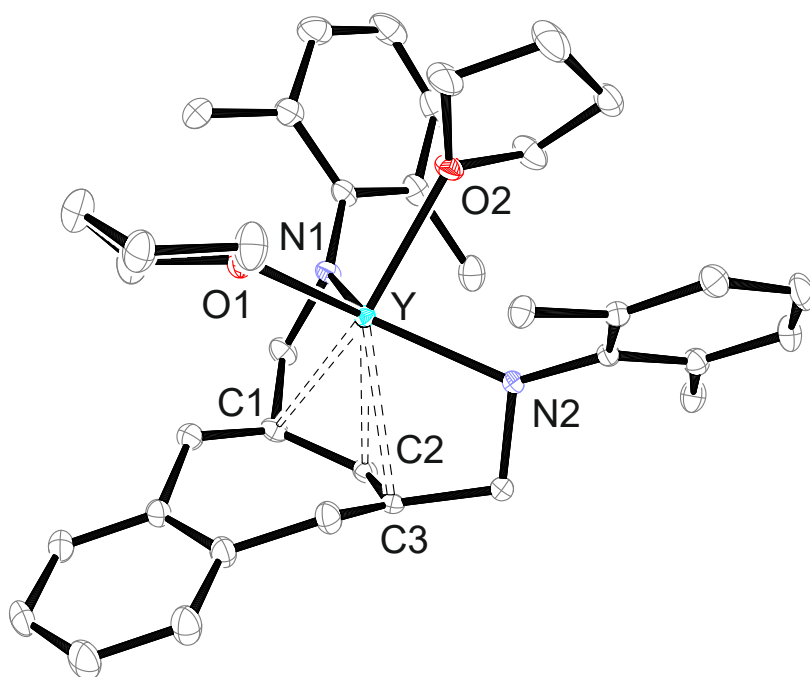


Abbildung 27: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **23** in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet und die *iso*-Propylgruppen zu Methylgruppen reduziert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Y–C1 2.6707(13), Y–C2 2.5545(2), Y–C3 2.5776(13), Y–N1 2.2482(12), Y–N2 2.2548(11), Y–O1 2.4023(11), Y–O2 2.3324(10), C2–Y–N1 74.97(4), C2–Y–N2 78.04(4), C2–Y–O1 128.37(4), C2–Y–O2 140.09(4), N1–Y–N2 122.58(4), N1–Y–O1 112.41(4), N1–Y–O2 85.90(4), N2–Y–O1 124.09(4), N2–Y–O2 83.72(4), O1–Y–O2 91.18(4).

NMR-Spektroskopie: Die Signale der CH-Protonen des Siebenringes können im ^1H -NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von 5.37 ppm für das zentrale, an das Metallzentrum gebundene CH-Atom und bei 5.03 ppm für die beiden seitlichen CH-Atome beobachtet werden. Aus beiden Signalen kann eine weitreichende Kopplung ausgelesen werden ($^4J_{\text{HH}} = 2.0\text{ Hz}$). Das Signal der CH_2 -Seitenarm-Protonen spaltet in je ein Dublett für die axialen und äquatorialen Protonen auf ($^2J_{\text{HH}} = 8.0\text{ Hz}$). Die Signale der *iso*-Propylgruppen in Form von zwei Septetts und vier Dubletts sowie die Signale der THF-Donoren sind leicht verbreitert, was auf eine dynamische Situation hindeutet. Die

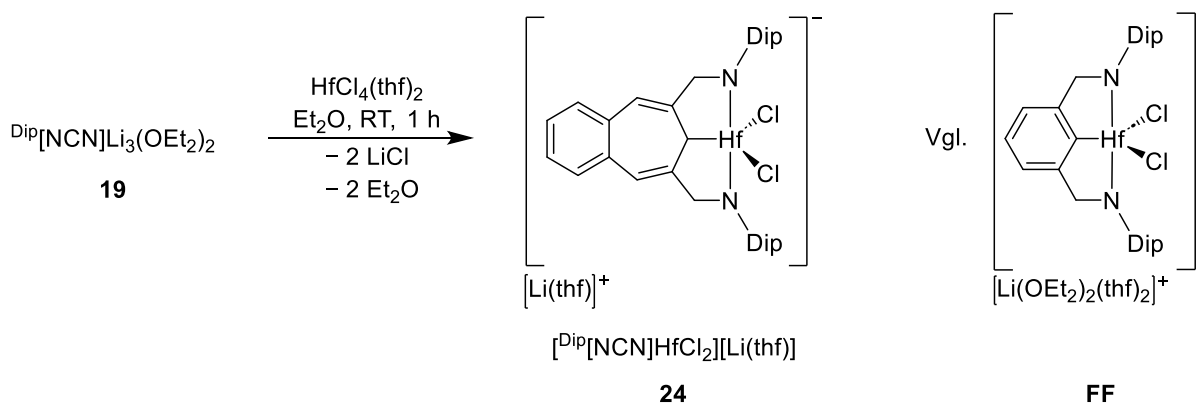
chemische Verschiebung des ^{89}Y -Kerns wurde über ein ^1H - ^{89}Y -HMQC-NMR-Experiment bestimmt und beträgt 371 ppm.

Einordnung in die Literatur: **23** reiht sich ein in eine Reihe literaturbekannter Yttrium-Pincer-Komplexe mit N-Donor-Substituenten. So sind NCN- und NNN-Pincer-Komplexe mit monoanionischen Liganden von Wang^[443] und Cui^[444] sowie NON- und NNN-Komplexe mit dianionischen Liganden von Schrock^[445] und Anwender^[446] bekannt.

3.2.5 Anionische $\text{Dip}[\text{NCN}]$ -Hafnium-Komplexe

3.2.5.1 Umsetzung des trianionischen Liganden $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{Li}_3(\text{OEt}_2)_2$ mit $\text{HfCl}_4(\text{thf})_2$

Die Synthese des anionischen NCN-Hafnium-Pincer-Komplexes $[\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HfCl}_2][\text{Li}(\text{thf})]$ (**24**) wurde angelehnt an die von Veige beschriebene Synthese des analogen Pincer-Komplexes mit aromatischem Ligandenrückgrat (**FF**) durchgeführt (Schema 39).^[292]



Schema 39: Synthese des At-Komplexes $[\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HfCl}_2][\text{Li}(\text{thf})]$ (**24**) und Gegenüberstellung des analogen Pincer-Komplexes mit aromatischem Ligandenrückgrat **FF** von der Arbeitsgruppe um Veige.^[292]

Bei der Reaktion von **19** mit dem Bis-THF-Addukt des Hafniumtetrachlorids in Diethylether fällt aus der Lösung nach kurzer Zeit das Produkt in Form eines orangefarbenen Feststoffes aus. Der Feststoff kann anschließend abgetrennt und weiter aufgearbeitet werden. Die Fällung des Produktes ist unbedingt notwendig und stellt den ersten Aufreinigungsschritt dar. Andernfalls sind im ^1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes breite Hügel zu erkennen, die selbst nach der weiteren Aufreinigung beobachtet werden können. Zudem wird der Kristallisationsprozess gestört, was zum Ausölen des Produktes führt. Bei den Verunreinigungen könnte es sich um polymere Strukturen handeln, die durch die Aggregation des trianionischen NCN-Liganden und den in der Reaktionslösung vorhandenen Salzen (HfCl_4 , LiCl) zustande kommen. Nach Extraktion des Rohproduktes mit Benzol und *n*-Pentan können die verbleibenden unlöslichen Salze abgetrennt und das Produkt in Form eines violetten Feststoffes erhalten

werden. Die Ausbeute ist mit 61 % deutlich besser als die des von *Veige* beschriebenen Komplexes **FF** (16 %).^[292] Die im Folgenden vorgestellten Umsetzungen von **23** wurden mit dem violetten Feststoff durchgeführt, da die Reinheit ausreichend ist und bei der zweistufigen Kristallisation Ausbeuteverluste hingenommen werden müssen.

Die Synthese des analogen Zirkonium-Pincer-Komplexes war nicht möglich. Zwar können im ¹H-NMR-Spektrum nach der Umsetzung von **19** mit dem Bis-THF-Addukt des Zirkoniumtetrachlorids Signale beobachtet werden, die denen des At-Komplexes **24** ähneln, jedoch war die Isolierung der Verbindung nicht möglich. Bei der Reaktion in Diethylether findet keine Fällung eines orangefarbenen Feststoffes statt. Eine Aufreinigung wie für **24** beschrieben ist daher nicht möglich. Bei Kristallisationsversuchen kann lediglich die Bildung eines farblosen bis braunen Niederschlages beobachtet werden.

Kristallstrukturanalyse: Die Kristallisation erfolgt über zwei Schritte. Im ersten wird das Rohprodukt in *ortho*-Difluorbenzol gelöst. Durch Eindiffundieren von Diethylether bilden sich Kristalle, die allerdings ein schlechtes Röntgenbeugungsverhalten aufweisen. Erst nach Lösen der Kristalle in Tetrahydrofuran und anschließendem Eindiffundieren von *n*-Pentan entstehen im zweiten Schritt orangefarbene Kristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind (Abbildung 26). Wird der erste Schritt der Kristallisation übersprungen, ölt das Produkt aus. Im Zuge des zweiten Kristallisationsschrittes werden die an das Lithiumkation koordinierenden Diethylether-Moleküle durch vier Tetrahydrofuran-Donoren substituiert. Das Metallzentrum wird vom NCN-Liganden über eine κ^3 -Koordination koordiniert, bei denen die drei Donoratome *pseudo-facial* angeordnet sind. Die Donoratome N1, N2 und C2 sowie das Metallzentrum befinden sich nicht in einer Ebene. Die Koordinationssphäre wird von zwei Chlorid-Liganden vervollständigt. Die Koordinationsgeometrie kann zum einen als verzerrt trigonale Bipyramide mit den axialen Atomen C2 und Cl2 ($C2-Hf-Cl2 = 142.55^\circ$) oder C1 und N2 ($N1-Hf-N2 = 140.39^\circ$) interpretiert werden. Zum anderen ähnelt die Anordnung der Liganden auch einer verzerrt quadratisch planaren Pyramide mit den Atomen N1, C2, N2 und Cl2 als Grundfläche. Die Winkelsumme beträgt 340° . Die Atome C1, C2 und C3 des Siebenringes sind leicht nach unten, weg vom Metallzentrum, abgewinkelt. C2 befindet sich $0.410 \text{ \AA}$ unterhalb der Benzolring-Ebene. Die Molekülstrukturen von **24** und **FF** unterscheiden sich vor allem darin, dass bei letzterer das Metallzentrum in der Ebene des aromatischen Ligandenrückgrats liegt. In der Molekülstruktur von **24** ist dieses dagegen oberhalb der Benzolring-Ebene lokalisiert ($1.205 \text{ \AA}$). Die N-Donoren befinden sich mit einem Abstand von $0.598 \text{ \AA}$ und $0.434 \text{ \AA}$ zur Benzolring-Ebene unterhalb des Metallzentrums. Die beiden Dip-Reste sind aufgrund der Koordination beider N-Donoratome nach außen, weg vom Atom Cl2, abgewinkelt. Die Hf-C2-Bindung ist mit $2.322 \text{ \AA}$ etwas länger als die des NCN-Komplexes mit aromatischen Ligandenrückgrat **FF** ($Hf-C_{Aryl} = 2.217 \text{ \AA}$).^[292]

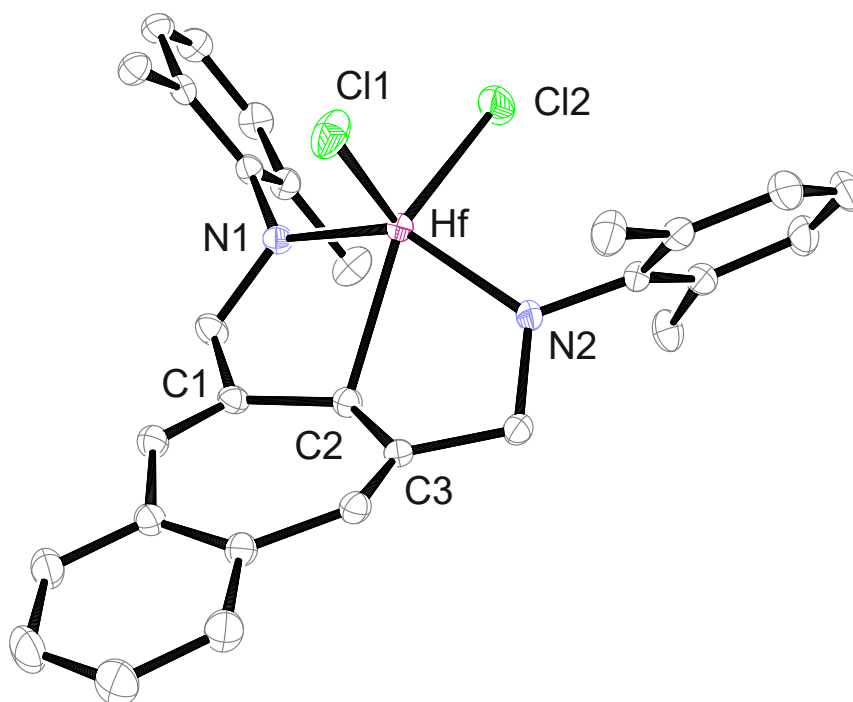


Abbildung 28: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **24** in monokliner Raumgruppe $P2_1/c$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet und die *iso*-Propylgruppen zu Methylgruppen reduziert. Das Kation $[\text{Li}(\text{thf})_4]^+$ ist nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Hf–C2 2.322(2), Hf–N1 2.0931(16), Hf–N2 2.0852(17), Hf–Cl1 2.3764(6), Hf–Cl2 2.4070(6), C2–Hf–N1 73.52(7), C2–Hf–N2 73.37(7), C2–Hf–Cl1 110.20(6), C2–Hf–Cl2 142.55(6), N1–Hf–N2 140.39, N1–Hf–Cl1 106.24(5), N1–Hf–Cl2 96.41(5), N2–Hf–Cl1 105.15(5), N2–Hf–Cl2 96.76(5), Cl1–Hf–Cl2 107.25(2).

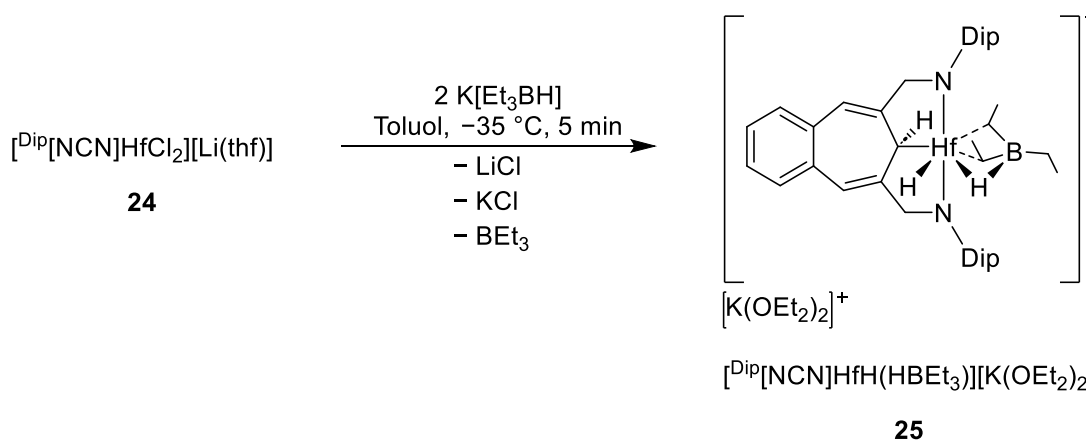
NMR-Spektroskopie: Wird das Produkt in Form des violetten Feststoffes vor der Kristallisation NMR-spektroskopisch untersucht, können im ^1H -NMR-Spektrum nur zwei THF-Signale mit je einem Integral von vier beobachtet werden. Vermutlich koordiniert das THF-Molekül an das Lithiumkation, welches zusätzlich über die freien Elektronenpaare der beiden Chlorid-Liganden koordiniert wird. Die Chlorid-Liganden würden damit eine μ_2 -verbrückende Funktion zwischen dem Hafnium-Metallzentrum und dem Lithiumkation einnehmen. Im ^1H -NMR-Spektrum ist das Signal des an das Metallzentrum gebundenen C(H)-Atoms mit einer chemischen Verschiebung von 4.95 ppm weit im Tieffeld zu finden und befindet sich damit in dem Bereich, der für olefinische Protonen typisch ist ($\delta \approx 4.5 \text{ ppm} - 6.5 \text{ ppm}$).^[348] Das Signal spaltet in ein Triplett auf, in dem eine weitreichende Kopplung zu den beiden seitlichen CH-Protonen des Siebenringes abgelesen werden kann ($^4J_{\text{HH}} = 1.7 \text{ Hz}$). Das Signal der letztgenannten Protonen spaltet in ein Dublett mit gleicher Kopplungskonstante auf ($\delta = 5.66 \text{ ppm}$). Die Koordination der beiden N-Donor-Substituenten resultiert in der Aufspaltung des Signals der Methylengruppe der Seitenarme in zwei Dubletts für die axialen und äquatorialen Protonen ($\delta = 4.30 \text{ ppm}, 3.30 \text{ ppm}$) mit einer geminalen Kopplungskonstante von $^2J_{\text{HH}} = 8.4 \text{ Hz}$. Zudem ist die Rotation um die N–Dip-Bindung eingeschränkt. Im ^1H -NMR-Spektrum spalten die Signale der

iso-Propylgruppen daher in zwei Septetts für die Methin-Protonen oberhalb des Metallzentrums, in räumlicher Nähe zum Chlorid-Liganden Cl1, und unterhalb des Metallzentrums auf. Zudem können die Signale der dazugehörigen Methyl-Protonen beobachtet werden, die aufgrund einer eingeschränkten Rotation um die C_{Aryl}-CH(CH₃)₂-Bindung in vier Dubletts aufspalten. Im ¹H-NMR-Spektrum kann daher zwischen den Methylgruppen, die nach innen, zum Metallzentrum, und nach außen, weg vom Metallzentrum, orientiert sind, unterschieden werden.

3.2.5.2 Substitution der beiden Chlorid-Liganden in [Dip[NCN]HfCl₂][Li(thf)]

Beim Versuch, die Chlorid-Liganden in **24** zu substituieren, wurde die Verbindung zum einen mit Kaliumtriethylborhydrid (K[Et₃BH]) und zum anderen mit Lithium-*tert*-butylamid (^tBuNHLi) umgesetzt. Bei den Umsetzungen mit einem Äquivalent K[Et₃BH] bzw. ^tBuNHLi kann im ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes ein Gemisch verschiedener Verbindungen beobachtet werden. Die selektive Substitution nur eines Chlorid-Liganden war nicht möglich.

Bei der Umsetzung von **24** mit zwei Äquivalenten K[Et₃BH] entsteht innerhalb weniger Minuten eine rote Suspension. Aus einer gesättigten Diethyletherlösung bei -35 °C fällt das Produkt [Dip[NCN]HfH(HBEt₃)] [K(OEt₂)₂] (**25**) in Form eines rotbraunen Feststoffes aus (Schema 40). Die Ausbeute beträgt 36%. Der At-Komplex **25** zersetzt sich in Lösung bei Raumtemperatur langsam, weshalb die NMR-Spektren bei 0 °C in Toluol-d₈ aufgenommen wurden. Dabei bilden sich rote Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.



Schema 40: Synthese von [Dip[NCN]HfH(HBEt₃)] [K(OEt₂)₂] (**25**).

Kristallstrukturanalyse: Die Molekülstruktur ist in Abbildung 29 dargestellt und offenbart, dass die beiden Diethylether-Moleküle substituiert wurden und stattdessen zwei Toluol-Moleküle über je eine η²-Koordination an das Kaliumkation koordinieren. Letzteres liegt nicht wie in der Molekülstruktur von **24** isoliert vor, sondern ist oberhalb des Ligandenrückgrats positioniert und wechselwirkt mit dem

π -System des Ligandenrückgrats über eine η^4 -Koordination. Die Atome C3 und C5 sind mit Abständen von 3.408 Å und 3.472 Å im Vergleich zum durchschnittlichen Abstand der Atome C1, C2, C6 und C7 ($d = 3.222$ Å) weiter vom Kaliumatom entfernt und damit vermutlich nicht an der Koordination des Kations beteiligt.

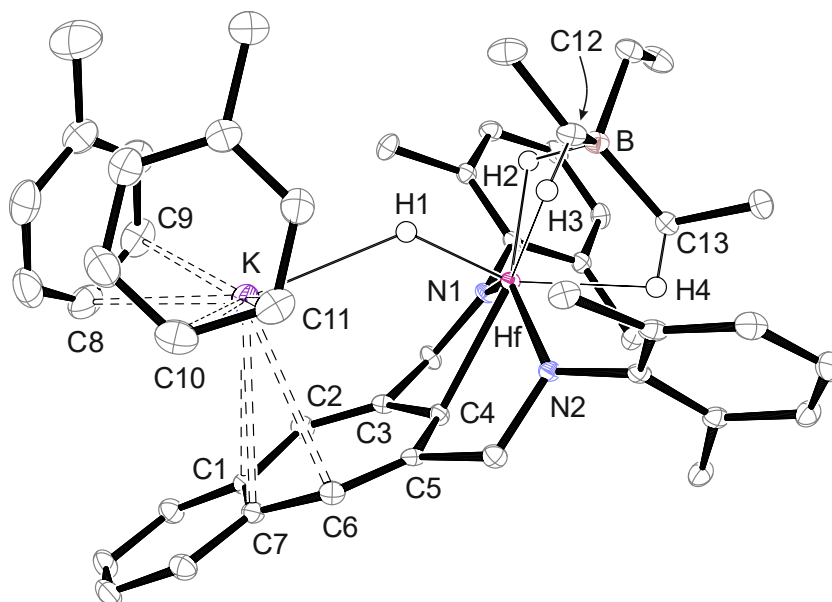


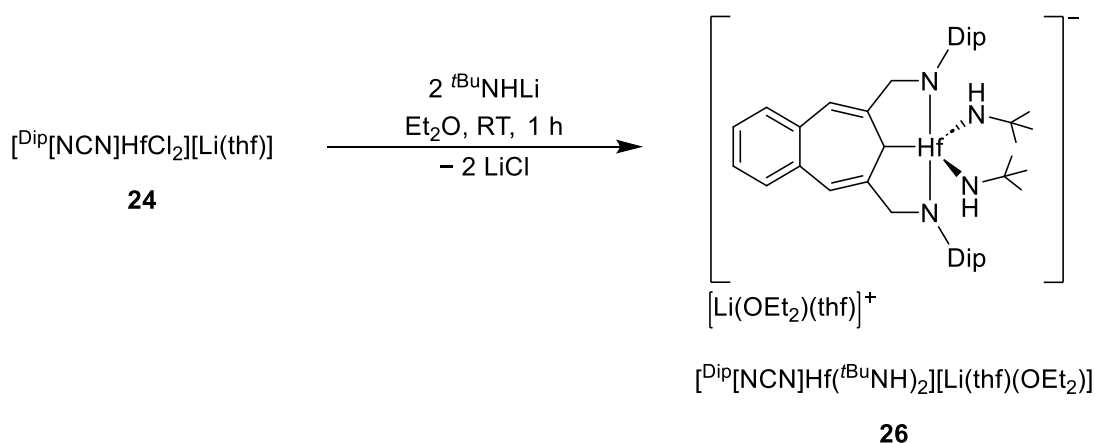
Abbildung 29: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **25** in monokliner Raumgruppe $P2_1/n$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Die Wasserstoffatome sind, mit Ausnahme von H1 und H2, zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet und die *iso*-Propylgruppen zu Methylgruppen reduziert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Hf–C4 2.3289(15), Hf–N1 2.1121(13), Hf–N2 2.1280(13), Hf–H1 1.812(19), Hf–H2 1.992(19), Hf–H3 2.364(18), Hf–H4 2.220(19), K–H1 2.588(19), K–C1 3.2708(16), K–C2 3.2749(16), K–C6 3.1567(16), K–C7 3.1875(16), K–C8 3.237(2), K–C9 3.219(2), K–C10 3.250(2), K–C11 3.135(2), B–H2 1.206(18), C4–Hf–N1 72.36(5), C4–Hf–N2 72.54(5), C4–Hf–H1 90.3(6), C4–Hf–H2 145.9(5), N1–Hf–N2 136.75(5), N1–Hf–H1 101.5(6), N1–Hf–H2 76.8(5), N2–Hf–H1 103.2(6), N2–Hf–H2 141.6(5), H1–Hf–H2 81.6(8), K–H1–Hf 131.44, B–H2–Hf 98.21.

Das an das Hafniumatom gebundene Wasserstoffatom H1 agiert als verbrückender Ligand zwischen dem Hafnium-Metallzentrum und dem Kaliumkation und bildet eine 3-Zentren-2-Elektronen-Bindung mit diesen aus. Die Einlagerung von Alkalikationen in Hydrid-Komplexe der Gruppe 4 unter Verbrückung der beiden Metallatome durch einen Hydrid-Liganden ist bekannt und wird vermehrt in Cluster-Verbindungen beobachtet.^[447-450] Neben dem NCN-Liganden, welcher mit allen drei Donoratomen über eine κ^3 -Koordination *pseudo-facial* an das Metallzentrum koordiniert, ist dieses zusätzlich über einen verbrückenden Hydrid-Liganden in Form einer 3-Zentren-2-Elektronen-Bindung mit einem Triethylboran-Molekül verknüpft. Der Abstand zwischen B und H2 ist mit 1.206 Å fast genauso lang wie die für das $K[Et_3BH]$ gemessene B–H-Bindung (1.20 Å)^[451]. Der Abstand von H2 zum Metallzentrum ist mit 1.992 Å dagegen etwas größer, ist aber mit dem Abstand von

Hf–H1 (1.812 Å) vergleichbar. Die beiden Methylen-Kohlenstoffatome C13 und C12 sind in Richtung des Metallzentrums orientiert. Die beiden Protonen H4 und H3 befinden sich in räumlicher Nähe zum Hafniumatom. Die Abstände zum Metallzentrum sind mit 2.220 Å und 2.364 Å etwas länger als die Abstände in bekannten Hafniumkomplexen mit agostischer Wechselwirkung ($d = 1.93 \text{ Å} - 2.29 \text{ Å}$),^[452-454] dennoch kann eine solche Wechselwirkung diskutiert werden. Eine ähnliche Koordination des komplexen Anions $[\text{BEt}_3\text{H}]^-$ über einen verbrückenden Hydrid-Liganden mit dem Boratom, sowie über zwei C–H-Bindungen benachbarter Methylengruppen über agostische Wechselwirkungen wurde von *Mindiola* bei einem NacNac-stabilisierten Scandiumanilid-Komplex beobachtet $((\text{NacNac})\text{Sc}(\text{NHAr})(\text{HBEt}_3), \text{NacNac} = \text{ArNC}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CNAr}, \text{Ar} = \text{Dip})$.^[455] Im Falle von **25** kann dann von einer verzerrt pentagonalen Bipyramide mit den axialen Liganden H1 und H4 gesprochen werden.

NMR-Spektroskopie: Das Signal des an das Hafniumatom gebundenen Wasserstoffatoms H1 in Form eines scharfen Singulett mit einer chemischen Verschiebung von 13.0 ppm befindet sich deutlich im Tieffeld. Diese Verschiebung ist typisch für Hafniumhydrid-Komplexe mit stark entschirmten terminalen Hydrid-Liganden.^[456-458] Im Gegensatz dazu ist das Signal des verbrückenden Wasserstoffliganden zwischen Bor- und Hafniumatom sehr breit und im Hochfeld zu finden ($\delta = 1.83 \text{ ppm}$), was ebenso in der Literatur bekannt ist.^[459-460] Dies geht einher mit den ebenfalls verbreiterten ^1H -Signalen der Ethyl-Reste. Tieftemperatur-NMR-Messungen wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht durchgeführt. Im Zuge von ^1H - ^1H -NOESY-NMR-Experimenten konnten die Signale der axialen und äquatorialen Methylen-Protonen der Seitenarme eindeutig zugeordnet werden. Gleiches gilt für die Signale der Methin-Protonen der *iso*-Propylgruppen oberhalb und unterhalb des Ligandenrückgrats sowie die entsprechenden Signale der Methyl-Gruppen, die zum Metallzentrum hin und von diesem weg orientiert sind. Das ^{11}B -Signal mit einer chemischen Verschiebung von -7.4 ppm ist stark verbreitert.

Wird **24** mit zwei Äquivalenten Lithium-*tert*-butylamid umgesetzt, zeigt ein Farbwechsel von Dunkelviolet zu Rot die Bildung einer neuen Verbindung an (Schema 41). Das Produkt in Form des At-Komplexes $[\text{Dip}[\text{NCN}]\text{Hf}(\text{tBuNH})_2][\text{Li}(\text{thf})(\text{OEt}_2)]$ (**26**) kann anschließend aus einem Diethylether/*n*-Pentan-Gemisch bei -35°C kristallisiert werden. Die Ausbeute beträgt 21 %.



Schema 41: Synthese von $[\text{Dip[NCN]Hf}(^t\text{BuNH})_2][\text{Li}(\text{thf})(\text{OEt}_2)]$ (**26**).

Kristallstrukturanalyse: Die Kristalle weisen ein schlechtes Röntgenbeugungsverhalten auf, weshalb bei der röntgendiffraktometrischen Untersuchung nur ein rudimentärer Strukturbeweis erhalten werden konnte (Abbildung 30). Die Messergebnisse reichen jedoch aus, um eine zweimalige Substitution der Chlorid-Liganden durch zwei *tert*-Butylamid-Liganden nachzuweisen. Die an den Stickstoffatomen N3 und N4 befindlichen Wasserstoffatome konnten aufgrund der schlechten Messergebnisse nicht lokalisiert werden.

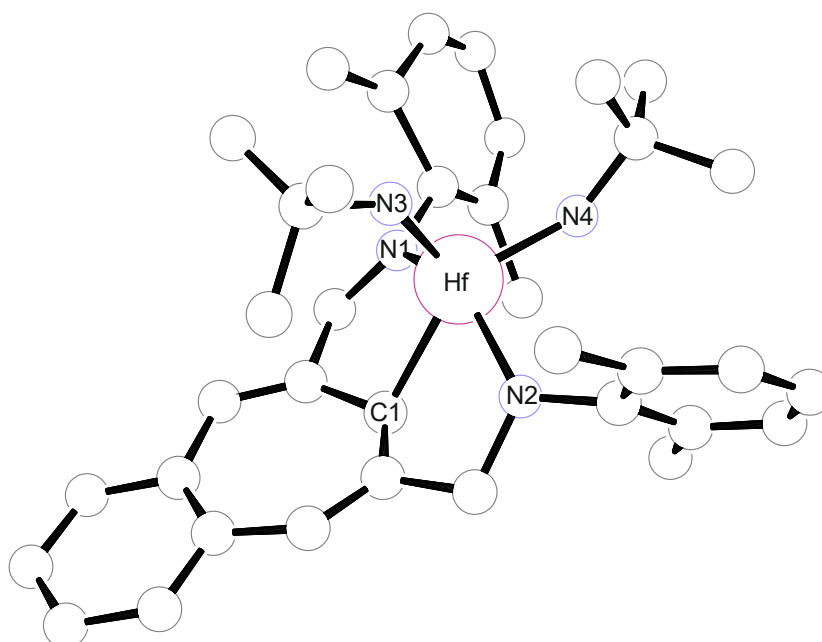
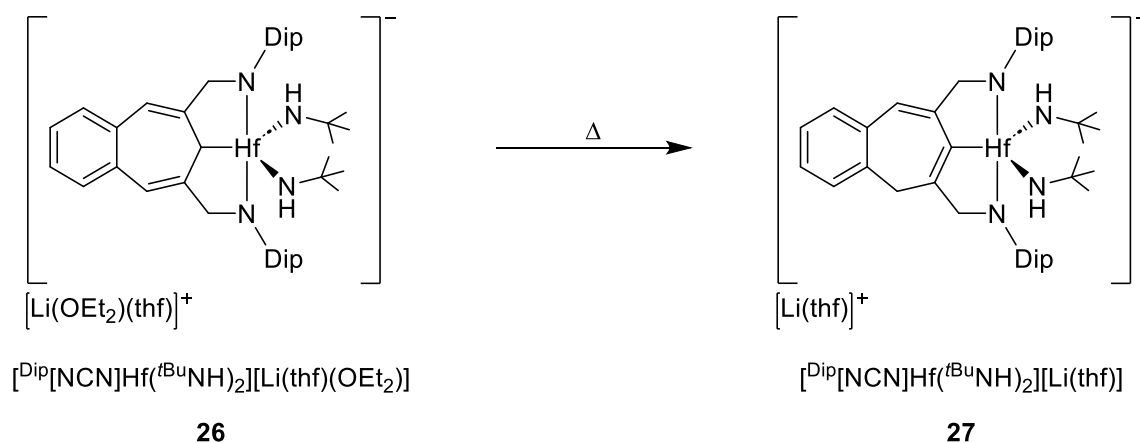


Abbildung 30: PLUTO-Darstellung der Molekülstruktur von **26** in monokliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Aufgrund der schlechten Messparameter wurden keine Wasserstoffatome angerechnet und auf eine Darstellung der Ellipsoide verzichtet. Die *iso*-Propylgruppen wurden zur besseren Übersichtlichkeit zu Methylgruppen reduziert und das Kation $[\text{Li}(\text{OEt}_2)_2(\text{thf})_2]^+$ ausgeblendet. Eine Diskussion der Bindungslängen und -winkel ist nicht angebracht.

NMR-Spektroskopie: Im ^1H -NMR-Spektrum können die bereits bekannten Signalaufspaltungen des Ligandensystems beobachtet werden. Die beiden Signale in Form zweier verbreiteter Singulets bei chemischen Verschiebungen von 2.95 ppm und 3.51 ppm können eindeutig den NH-Protonen der *tert*-Butylamid-Liganden zugeordnet werden. Die zugehörigen Signale der *tert*-Butyl-Reste der Liganden können bei 2.95 ppm und 0.69 ppm beobachtet werden, wobei ersteres Signal stark verbreitert ist.

3.2.5.3 Isomerisierung des Ligandenrückgrats in $[\text{Dip}[\text{NCN}]\text{Hf}(^t\text{BuNH})_2][\text{Li}(\text{thf})(\text{OEt}_2)]$

Beim Erwärmen einer Toluol- d_8 -Lösung von **26** auf 80 °C über Nacht kann ein Farbwechsel der Lösung von Dunkelrot zu Orangefarben beobachtet werden. Unter erhöhter Temperatur findet eine Isomerisierung des Ligandenrückgrats unter 1,3-H-Wanderung des Wasserstoffatoms an der zentralen an das Metallzentrum gebundenen CH-Einheit statt. Die 1,3-H-Wanderung resultiert in einer CH_2 -Einheit seitlich am Siebenring des Liganden unter Bildung des At-Komplexes $[\text{Dip}[\text{NCN}]\text{Hf}(^t\text{BuNH})_2][\text{Li}(\text{thf})]$ (**27**) (Schema 42).



Schema 42: Isomerisierung des Ligandenrückgrats in $[\text{Dip}[\text{NCN}]\text{Hf}(^t\text{BuNH})_2][\text{Li}(\text{thf})(\text{OEt}_2)]$ (**26**) durch 1,3-H-Wanderung unter Bildung von $[\text{Dip}[\text{NCN}]\text{Hf}(^t\text{BuNH})_2][\text{Li}(\text{thf})]$ (**27**).

Kristallstrukturanalyse: Aus einer Diethyletherlösung, welche mit *n*-Pentan überschichtet und bei −35 °C gelagert wurde, können farblose Kristalle erhalten werden, die röntgendiffraktometrisch untersucht werden können. Aufgrund des stark fehlgeordneten Tetrahydrofurans war eine Fertigstellung der .cif-Datei nicht möglich. Eine Diskussion der Bindungslängen und -winkel ist aufgrund der guten Messparameter dennoch angebracht. Die Molekülstruktur von **27** ist in Abbildung 31 dargestellt. Die 1,3-H-Wanderung führt zur Bildung eines sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatoms C6. Die Bindungslängen C6–C5 und C6–C7 befinden sich mit 1.516 Å und 1.518 Å im Bereich bekannter $\text{C}(\text{sp}^3)$ – $\text{C}(\text{sp}^2)$ -Bindungslängen und sind deutlich länger als die Bindungslängen C2–C1 (1.466 Å) und C2–C3 (1.353 Å) des sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatoms C2.^[461] Der Bindungswinkel C5–C6–C7 befindet sich mit 110.08° nahe am idealen Tetraederwinkel (109.5°) und im Bereich sp^3 -hybridisierter

Kohlenstoffatome, wohingegen der Winkel C1–C2–C3 mit 127.7° größer ist und dem idealen Winkel sp^2 -hybridisierter Kohlenstoffatome ähnelt (120°).^[462] Die Atome C3, C4 und C5 des Siebenringes befinden sich oberhalb der Benzolring-Ebene. Aufgrund des kleineren Winkels C5–C6–C7 und der längeren Bindungen befindet sich das Atom C5 $1.067 \text{ \AA}$ oberhalb der Benzolring-Ebene, wohingegen sich das Atom C3 nur $0.527 \text{ \AA}$ oberhalb dieser befindet. Das Gegenion des anionischen Komplexes in Form eines koordinierten Lithiumkations liegt, wie in der Molekülstruktur von **25**, nicht separiert vor, sondern ist in das Ligandensystem eingebaut. Das Ligandenrückgrat koordiniert über die C4=C5-Doppelbindung an das Lithiumkation, welches zusätzlich durch je ein freies Elektronenpaar eines N-Donor-Substituenten des Ligandensystems sowie eines *tert*-Butylamid-Liganden stabilisiert wird. Die Koordinationssphäre des Lithiumkations wird durch ein THF-Molekül vervollständigt.

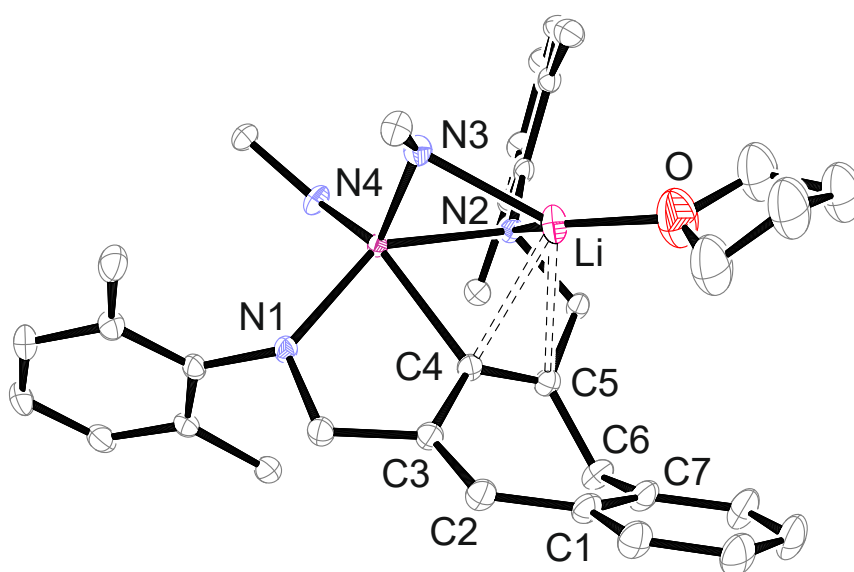


Abbildung 31: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **27** in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet und die *iso*-Propyl- und *tert*-Butylgruppen zu Methylgruppen reduziert. Ausgewählte Bindungslängen [$\text{\AA}$] und -winkel [$^\circ$]: Hf–C4 2.254, Hf–N1 2.112, Hf–N2 2.225, Hf–N3 2.108, Hf–N4 2.055, Li–N2 2.207, Li–N3 2.220, Li–C4 2.413, Li–C5 2.586, Li–O 1.892, C4–Hf–N1 74.82, C4–Hf–N2 71.10, C4–Hf–N3 98.20, C4–Hf–N4 136.17, N1–Hf–N2 141.15, N1–Hf–N3 109.72, N1–Hf–N4 104.66, N2–Hf–N3 92.31, N2–Hf–N4 88.80, N3–Hf–N4 121.80, Li–N2–Hf 76.47, Li–N3–Hf 78.62, O–Li–N2 131.81, O–Li–N3 130.82.

NMR-Spektroskopie: Die Isomerisierung des Ligandenrückgrats wird auch im ^1H -NMR-Spektrum ersichtlich. Im Spektrum der in Toluol- d_8 gelösten Verbindung **27** sind deutlich mehr Signale zu sehen als bei den NMR-Spektren des Eduktes **26** beobachtet wurden. Eine solche Vergrößerung des Signalsatzes bei Umsetzungen und Reaktionen von BCHT-Pincer-Komplexen weist auf ein asymmetrisches Ligandensystem hin. Auffällig ist die Verdopplung der Signale der *iso*-Propylgruppen im Vergleich zum Spektrum des Eduktes **26**, resultierend in vier Septetts mit je einem Integral von Eins

für die Methin- und acht Dubletts mit je einem Integral von Drei für die Methyl-Protonen. Aufgrund des sterischen Anspruchs der beiden Dip-Reste des NCN-Liganden und der *tert*-Butylamid-Liganden ist die Rotation um die N–Dip-Bindung eingeschränkt und eine Unterscheidung der *iso*-Propylgruppen, welche sich unterhalb und oberhalb des Ligandenrückgrats befinden, möglich. Durch die unterschiedliche Hybridisierung der beiden seitlichen Kohlenstoffatome des Siebenringes sind die Protonen der sich jeweils auf dieser Seite befindlichen N-Donor-Substituenten chemisch inäquivalent. Aufgrund einer eingeschränkten Rotation um die C_{Aryl}–CH(CH₃)₂-Bindung in den Dip-Resten ist zudem eine Unterscheidung im ¹H-NMR-Spektrum zwischen den Protonen der Methylgruppen, die nach innen zum Metallzentrum hin und nach außen vom Metallzentrum weg orientiert sind, möglich. Die Methylenprotonen der beiden Seitenarme befinden sich aufgrund des asymmetrisch substituierten Ligandenrückgrats ebenfalls in unterschiedlichen chemischen Umgebungen und spalten je in zwei Dubletts mit einer geminalen Kopplung der axialen und äquatorialen Protonen auf (²J_{HH} = 17.5 Hz, ²J_{HH} = 20.4 Hz). Auch das Signal der seitlichen CH₂-Gruppe im Siebenring spaltet in zwei Dubletts für die axialen und äquatorialen Protonen auf (²J_{HH} = 13.1 Hz).

3.2.6 Neutrale ^{Dip}[NCN]-Hafnium-Komplexe

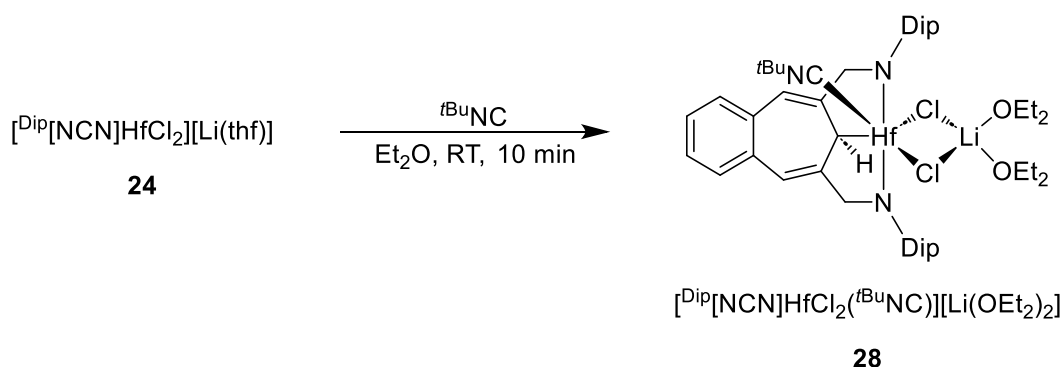
Die Synthese neutraler NCN-Hafnium-Pincer-Komplexe – ausgehend vom NCN-Pincer-at-Komplex [^{Dip}[NCN]HfCl₂][Li(thf)] (**24**) – wurde über zwei verschiedene Routen angegangen. Zum einen wurde der Komplex mit einem Silber(I)-Salz eines schwachkoordinierenden Anions in Form von Silber(I)-tetrafluoroborat umgesetzt. Durch die starke Tendenz des einwertigen Silberkations schwerlösliche Salze mit Halogeniden zu bilden,^[463] sollte so ein Halogenid-Ligand abstrahiert werden. Dabei konnte jedoch nur die Abscheidung eines schwarzen Niederschlages unter Zersetzung des Pincer-Komplexes beobachtet werden.

Durch die Zugabe eines neutralen Donors in Form von Phosphanen, *iso*-Nitrilen oder N-Heterocyclischen Carbenen ist eine Substitutionsreaktion unter Abspaltung des intramolekular gebundenen Äquivalents Lithiumchlorid denkbar. Während bei der Umsetzung mit Trimethylphosphan keine Reaktion beobachtet werden konnte, bilden sich mit den beiden letztgenannten Verbindungsklassen neue NCN-Komplexe, die in den folgenden Kapiteln beschrieben werden.

3.2.6.1 Chlorid-Substitutionsversuche in [^{Dip}[NCN]HfCl₂][Li(thf)] mit *tert*-Butyl-*iso*-nitril

Entgegen der Erwartung findet bei der Umsetzung von [^{Dip}[NCN]HfCl₂][Li(thf)] (**24**) mit *tert*-Butyl-*iso*-nitril keine Substitution des Chlorid-Liganden statt. Vielmehr koordiniert der Ligand zusätzlich an das Metallzentrum unter Bildung des *iso*-Nitril-Addukts [^{Dip}[NCN]HfCl₂(^tBuNC)][Li(OEt₂)₂] (**28**) (Schema 43). Die Aufarbeitung durch Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und

anschließendem Waschen des Rohproduktes ist nicht möglich, da im Zuge des Trocknungsvorgangs das koordinierte *iso*-Nitril entfernt und das Edukt **24** erhalten wird. Eine Isolierung von **28** ist daher nur durch Kristallisation aus der Reaktionslösung möglich. Die geringe Ausbeute von 21 % kann auf die gute Löslichkeit des Produktes zurückgeführt werden.



Schema 43: Bildung des *iso*-Nitril-Adduktes $[\text{Dip}][\text{NCN}]\text{HfCl}_2(t\text{BuNC})[\text{Li}(\text{OEt}_2)_2]$ (**28**).

Kristallstrukturanalyse: Durch Übersichten der Reaktionslösung mit *n*-Pentan und Lagern bei -35°C können orangefarbene Kristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind (Abbildung 32). Der *iso*-Nitril-Ligand koordiniert oberhalb des Ligandenrückgrats mit einem Winkel $\text{N5}-\text{C4}-\text{Hf}$ von 175.56° fast linear an das Metallzentrum. Das Hafnium-Metallzentrum befindet sich in einer oktaedrischen Umgebung, wobei der NCN-Ligand annähernd *meridional* koordiniert. Aufgrund der Belegung der sechsten Koordinationsstelle durch den *Iso*-nitril-Liganden verringern sich die Winkel $\text{C2}-\text{Hf}-\text{Cl2}$ mit 124.20° (**24**: 142.55°) und $\text{Cl1}-\text{Hf}-\text{Cl2}$ 83.41° (**24**: 107.25°) im Vergleich zum Edukt deutlich, wohingegen der Winkel $\text{C2}-\text{Hf}-\text{Cl1}$ mit 152.35° (**24**: 110.20°) aus demselben Grund größer wird. Die anderen Winkel bleiben fast unverändert. Anders als in **24** liegt das Lithiumkation in **28** nicht koordiniert von vier Lösungsmittelmolekülen vor. Vielmehr haben die Chlorid-Liganden eine μ_2 -verbrückende Funktion zwischen dem Hafnium-Metallzentrum und dem Lithiumkation. Letzteres wird zusätzlich von zwei Diethylether-Molekülen koordiniert. Das Ligandenrückgrat ist relativ flach angeordnet, die Atome C1, C2 und C3 befinden sich nur $0.271 \text{ \AA}$, $0.266 \text{ \AA}$ und $0.082 \text{ \AA}$ unterhalb der Benzolring-Ebene. Das Metallzentrum befindet sich nicht in der Ligandenrückgrat-Ebene, sondern oberhalb dieser. Der Abstand des Hafniumatoms zur Benzolring-Ebene beträgt $1.137 \text{ \AA}$.

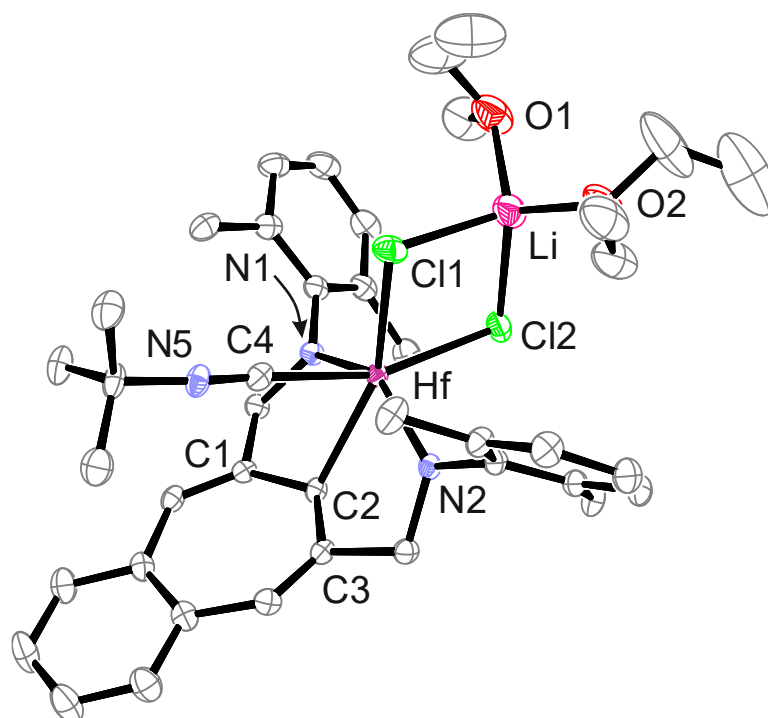
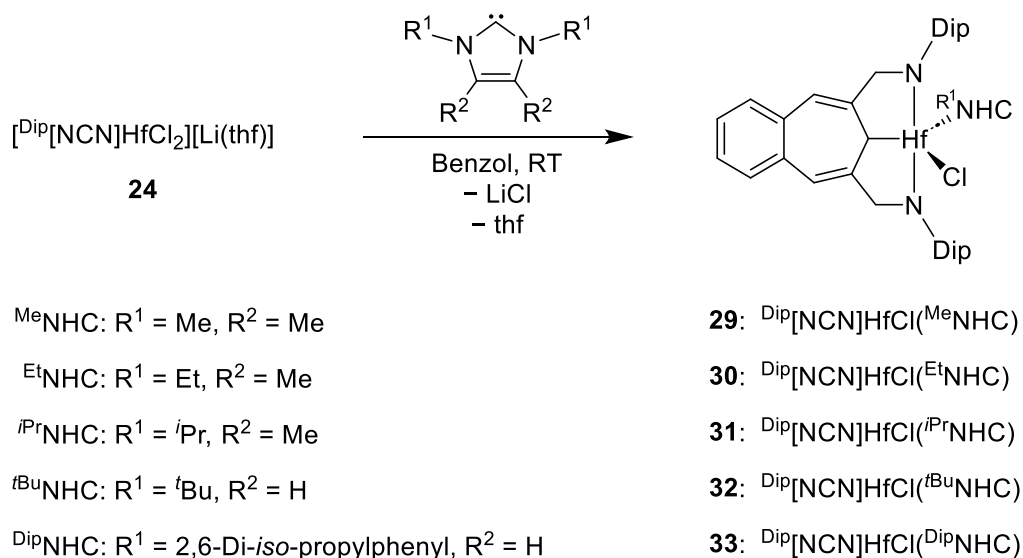


Abbildung 32: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **28** in monokliner Raumgruppe $P2_1/c$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet und die *iso*-Propylgruppen zu Methylgruppen reduziert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Hf–C2 2.338(2), Hf–N1 2.1024(17), Hf–N2 2.0895(18), Hf–C4 2.333(2), Hf–Cl1 2.5298(6), Hf–Cl2 2.5010(6), Li–Cl1 2.398(5), Li–Cl2 2.386(5), Li–O1 1.964(5), Li–O2 1.896(5), C2–Hf–N1 72.05(7), C2–Hf–N2 72.90(7), C2–Hf–C4 75.60(7), C2–Hf–Cl1 152.35(5), C2–Hf–Cl2 124.20(5), N1–Hf–N2 143.12(7), N1–Hf–C4 89.32(7), N1–Hf–Cl1 110.96(5), N1–Hf–Cl2 93.90(5), N2–Hf–C4 92.88(7), N2–Hf–Cl1 105.37(5), N2–Hf–Cl2 96.33(5), C4–Hf–Cl1 76.95(6), C4–Hf–Cl2 159.92(6), Cl1–Hf–Cl2 83.41(2), Hf–Cl1–Li 94.41(12), Hf–Cl2–Li 93.38(12), Cl1–Li–Cl2 88.80(16), N5–C4–Hf 175.56(19).

NMR-Spektroskopie: Das ^1H -NMR-Spektrum von **28** ähnelt im Aufspaltungsmuster dem des Eduktes **24** und wird lediglich durch die Signale der Protonen der Methylgruppen des koordinierenden *iso*-Nitrils ergänzt ($\delta = 1.29$ ppm). Im Vergleich zum Edukt **24** sind die Signale der CH-Protonen des Siebenringes stark hochfeldverschoben. Das Signal der seitlichen CH-Protonen kann bei einer chemischen Verschiebung von 4.81 ppm beobachtet werden, wohingegen das Protonensignal der zentralen, an das Metallzentrum gebundenen CH-Gruppe bei einer chemischen Verschiebung von 2.85 ppm erscheint. Dies stellt eine Hochfeldverschiebung von 0.85 ppm bzw. 2.1 ppm im Vergleich zum Edukt dar. Wie für **25** beschrieben, konnten auch für **28** im Zuge von ^1H - ^1H -NOESY-NMR-Experimenten die Signale der axialen und äquatorialen Methylen-Protonen der Seitenarme bestimmt sowie die einzelnen Signale der *iso*-Propylgruppen den jeweiligen Methin- und Methyl-Protonen oberhalb und unterhalb des Metallzentrums zugeordnet werden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum konnten die Signale des quartären Kohlenstoffatoms des *iso*-Nitril-Liganden und das des endständigen Kohlenstoff-Donoratoms nicht detektiert werden.

3.2.6.2 Chlorid-Substitution in $[\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HfCl}_2][\text{Li}(\text{thf})]$ durch NHC-Liganden

Die Synthese neutraler NCN-Hafnium-Pincer-Komplexe gelingt durch die Umsetzung des NCN-Pincer-at-Komplexes $[\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HfCl}_2][\text{Li}(\text{thf})]$ (**24**) mit N-Heterocyclischen Carbenen (NHC) (Schema 44). Dabei wird unter Abspaltung von Lithiumchlorid ein Halogenid-Ligand substituiert und die freiwerdende Koordinationsstelle durch einen NHC-Liganden besetzt. Der Umsatz hängt dabei maßgeblich vom eingesetzten NHC ab und korreliert mit dem sterischen Anspruch des Liganden (Tabelle 1). Während bei den Reaktionen von **24** mit einem Äquivalent 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden ($^{\text{Me}}\text{NHC}$) und 1,3-Diethyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden ($^{\text{Et}}\text{NHC}$) ein vollständiger Umsatz beobachtet werden kann, ist dieser für die sterisch anspruchsvolleren Liganden 1,3-Di-*iso*-propyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden ($^{\text{iPr}}\text{NHC}$) und 1,3-Di-*tert*-butylimidazol-2-yliden ($^{\text{tBu}}\text{NHC}$) auf 50 % bzw. 20 % beschränkt. Wird das Carben $^{\text{iPr}}\text{NHC}$ dagegen im Überschuss eingesetzt (2 Äq.), wird **24** vollständig zum neutralen NCN-Pincer-Komplex $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HfCl}(\text{}^{\text{iPr}}\text{NHC})$ (**31**) umgesetzt. Bei der Verwendung von 1,3-Bis(2,6-di-*iso*-propylphenyl)imidazol-2-yliden ($^{\text{Dip}}\text{NHC}$) als Edukt können dagegen nur Spuren des Produktes **33** im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet werden. Eine Erwärmung der Reaktionslösung auf 80 °C führt nur zu geringen Verbesserungen des Umsatzes.



Schema 44: Synthese neutraler NCN-Hafnium-Pincer-Komplexe durch Umsetzung des anionischen Pincer-Komplexes **24** mit N-Heterocyclischen Carbenen.

Aufgrund der sterisch anspruchsvollen Dip-Reste der beiden N-Donor-Substituenten des NCN-Liganden ist die Koordinationssphäre des Metallzentrums sterisch bereits gut abgesättigt, was eine Substitution durch Liganden mit großen Resten erschwert. Die Umsetzungen von **24** mit $^{\text{tBu}}\text{NHC}$ und $^{\text{Dip}}\text{NHC}$ sind aus diesem Grund nicht quantitativ durchführbar und die entsprechenden NCN-Pincer-Komplexe **32** und **33** für Folgereaktionen unattraktiv. Die Komplexe **29**, **30** und **31** sind dagegen präparativ gut zugänglich. Aufgrund des für die vollständige Reaktion notwendigen Überschusses

ⁱPrNHC ist das Produkt **31** jedoch verunreinigt, was zu Störungen bei Folgereaktionen führen kann. Aufgrund des ähnlichen sterischen Anspruches von ^{Me}NHC und ^{Et}NHC sind nur geringfügige Unterschiede in der Reaktivität der Komplexe **29** und **30** zu erwarten. Im Folgenden wurde daher der NCN-Hafnium-Pincer-Komplex **29** als Beispielverbindung hinsichtlich Folgereaktionen untersucht. Die Umsetzung von **24** mit ^{Me}NHC läuft quantitativ ab, wobei **29** wird in Form eines orangefarbenen Feststoffes erhalten wird. Das Rohprodukt kann ohne weitere Aufarbeitung für Folgereaktionen eingesetzt werden.

Tabelle 1: Umsatz von **24** nach der Reaktion mit einem Äquivalent des entsprechenden NHC-Derivats bei Raumtemperatur.

	^{Me} NHC	^{Et} NHC	ⁱ PrNHC	^t BuNHC	DipNHC
Umsatz	100 %	100 %	50 %	20 %	Spuren

Kristallstrukturanalyse: Aus einer konzentrierten Toluollösung von **29** und **31** bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ können Kristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind (Abbildung 33). Sowohl in **29** als auch in **31** wurde je ein Chlorid-Ligand durch einen NHC-Liganden substituiert, der jeweils von oben an das Metallzentrum koordiniert. Die Molekülstruktur von **31** enthält aufgrund der parallelen Ausrichtung des ⁱPrNHC-Liganden zum Ligandenrückgrat eine Spiegelebene, die unter anderem die Atome C2, C4, Hf und Cl enthält. Dagegen ist in **29** der ^{Me}NHC-Ligand aufgrund der kleineren Methylreste leicht gedreht, sodass sich je eine Methylgruppe des NHC-Liganden in räumlicher Nähe zu einer *iso*-Propylgruppe eines N-Donor-Substituenten befindet. Aufgrund des größeren sterischen Anspruches des NHC-Liganden im Vergleich zum substituierten Chlorid-Liganden ist der Winkel C2–Hf–Cl in der Molekülstruktur von **29** mit 137.08° kleiner als der von **24** ($\text{C2–Hf–Cl2} = 142.55^{\circ}$).

Die für die Molekülstruktur von **24** diskutierte verzerrt quadratisch pyramidale Koordinationsumgebung des Metallzentrums nähert sich für **29** einer trigonal bipyramidalen Struktur mit den beiden axialen Atomen N1 und N2 an. Die Bindungswinkel zwischen den äquatorialen (äq) ($\text{D}_{\text{äq}}\text{–M–D}_{\text{äq}} = 107.64^{\circ} - 137.08^{\circ}$) sowie zwischen den äquatorialen und axialen (ax) Liganden ($\text{D}_{\text{äq}}\text{–M–D}_{\text{ax}} = 73.03^{\circ} - 103.47^{\circ}$) nähern sich den idealen Winkeln einer trigonalen Bipyramide an ($\text{D}_{\text{äq}}\text{–M–D}_{\text{äq}} = 120^{\circ}$, $\text{D}_{\text{äq}}\text{–M–D}_{\text{ax}} = 90^{\circ}$).^[442] Der ⁱPrNHC-Ligand mit den, im Vergleich zu den Methylgruppen, noch größeren *iso*-Propylgruppen drückt den verbliebenen Chlorid-Liganden noch weiter nach unten, sodass sich der Winkel C2–Hf–Cl mit 124.97° noch weiter verringert. In **31** stimmen die Bindungswinkel noch besser mit denen der idealen Geometrie einer trigonalen Bipyramide (siehe oben) überein ($\text{D}_{\text{äq}}\text{–M–D}_{\text{äq}} = 116.80^{\circ} - 124.97^{\circ}$, $\text{D}_{\text{äq}}\text{–M–D}_{\text{ax}} = 73.55^{\circ} - 100.99^{\circ}$). Sowohl bei **29** als auch bei **31** kann von einer annähernd *meridionalen* Koordination des Ligandenrückgrats gesprochen

werden. Während das Metallzentrum in **29** nur 0.276 Å oberhalb der Ebene liegt, die die drei Donoratome aufspannen, verringert sich der Abstand in **31** auf 0.181 Å.

Die Molekülstrukturen von **29** und **31** verdeutlichen den Einfluss von NHC-Liganden mit unterschiedlichem sterischem Anspruch auf die Geometrie solcher Komplexe und zeigen einen Trend auf, der Rückschlüsse auf die Molekülstrukturen von **32** und **33** zulässt.

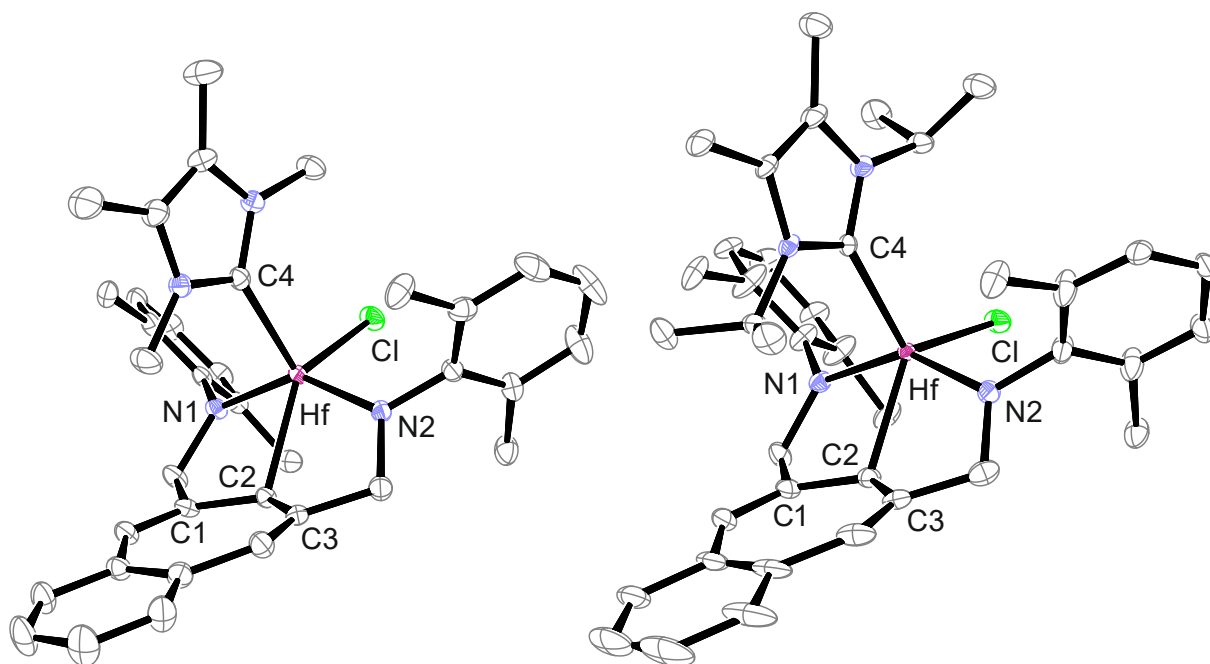


Abbildung 33: ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen von **29** (links, monoklin, $P2_1/n$) und **31** (rechts, orthorhombisch, $Pnma$). Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Die *iso*-Propylgruppen der Dip-Reste des NCN-Liganden wurden jeweils zu Methylgruppen reduziert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **29**: Hf–C2 2.3365(19), Hf–N1 2.0827(17), Hf–N2 2.0673(17), Hf–C4 2.323(2), Hf–Cl 2.3916(5), C2–Hf–N1 73.03(7), C2–Hf–N2 73.17(7), C2–Hf–C4 115.27(7), C2–Hf–Cl 137.08(5), N1–Hf–N2 144.21(6), N1–Hf–C4 103.47(7), N1–Hf–Cl 96.75(5), N2–Hf–C4 101.26(7), N2–Hf–Cl 99.95(5), C4–Hf–Cl 107.64(5). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **31**: Hf–C2 2.304(4), Hf–N1 2.093(3), Hf–N2 2.093(3), Hf–C4 2.344(4), Hf–Cl 2.3955(10), C2–Hf–N1 73.55(7), C2–Hf–N2 73.55(7), C2–Hf–C4 118.23(15), C2–Hf–Cl 124.97(11), N1–Hf–N2 146.23(14), N1–Hf–C4 100.99(7), N1–Hf–Cl 96.30(7), N2–Hf–C4 100.99(7), N2–Hf–Cl 96.30(7), C4–Hf–Cl 116.80(10).

NMR-Spektroskopie: Im ^1H -NMR-Spektrum von **29** sind die Signale des koordinierenden $^{\text{Me}}\text{NHC}$ -Liganden in Form von je zwei Signalen für die N–Me-Protonen ($\delta = 4.64 \text{ ppm}$, 2.64 ppm) und für die C–Me-Protonen ($\delta = 1.19 \text{ ppm}$, 0.38 ppm) zu sehen. Aufgrund des sterischen Anspruches der Dip-Reste ist die Rotation des NHC-Liganden eingeschränkt, sodass im ^1H -NMR-Spektrum zwischen den stickstoffgebundenen Methylgruppen in räumlicher Nähe zum Chlorid-Liganden und denen oberhalb

des Siebenringes unterschieden werden kann. Die benachbarten kohlenstoffgebundenen Methylgruppen befinden sich ebenfalls in unterschiedlichen chemischen Umgebungen, die Differenz der chemischen Verschiebungen ist allerdings deutlich geringer. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **29** ist das Signal des an das Metallzentrum koordinierenden Carben-Kohlenstoffatoms mit einer chemischen Verschiebung von 201.3 ppm, wie erwartet, stark tieffeldverschoben.^[464-465]

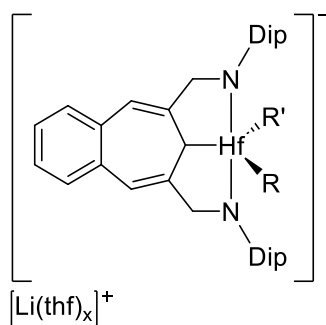
Das ^1H -NMR-Spektrum von **31** ähnelt dem von **29**. Abweichungen ergeben sich aufgrund des unterschiedlich substituierten NHC-Liganden. Auch für die Signale der *iso*-Propylgruppen des NHC-Liganden können aufgrund der eingeschränkten Drehbarkeit zwei Signale für die Methyl- und Methin-Protonen beobachtet werden. Auffällig ist die starke Tieffeldverschiebung der Signale der Methin-Protonen des NHC-Liganden in Form zweier Septetts bei chemischen Verschiebungen von 6.68 ppm und 4.72 ppm im Vergleich zu den analogen Signalen der *iso*-Propylgruppen des Dip-Restes ($\delta = 3.96$ ppm, 3.64 ppm)

Reaktivitätsuntersuchungen: Bei der Umsetzung von **29** mit Kaliumtriethylborhydrid und Lithiumaluminiumhydrid, mit dem Ziel einer Halogenid-Substitution unter Bildung eines NCN-Hafnium-Hydrid-Komplexes, können in den ^1H -NMR-Spektren die Signalsätze mehrere Produkte beobachtet werden. Kristallisationsversuche führten lediglich zur Bildung von Ölen. Eine Isolierung einer der Verbindungen war nicht möglich.

Die Abstraktion eines NHC-Liganden durch Triarylborane ist literaturbekannt.^[466-468] Bei der Umsetzung von Triphenylboran mit **29** konnte jedoch keine Reaktion beobachtet werden. Tris(pentafluorphenyl)boran (BCF) weist aufgrund der perfluorierten Arylreste eine gesteigerte *Lewis*-Acidität des Borzentrums auf. Die Reaktion von **29** mit BCF wird in Kapitel 3.2.4.3 vorgestellt, dabei kommt es allerdings ebenfalls nicht zur Abstraktion des NHC-Liganden.

3.2.6.3 Alkylierte NCN-Hafnium-Pincer-Komplexe mit symmetrischem Ligandenrückgrat

Wie *Reuter* in seiner Masterarbeit zeigen konnte, sind Alkyl- und Arylierungen des Komplexes $[\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HfCl}_2][\text{Li}(\text{thf})]$ (**24**) unter der Bildung ebenfalls anionischer NCN-Hafnium-Pincer-Komplexe (**36a** – **36f**) möglich (Schema 45).^[1] Eine vergleichbare Reaktion ist auch für die Umsetzung des neutralen NCN-Pincer-Komplexes $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HfCl}(\text{MeNHC})$ (**29**) mit Lithiumorganylen und Grignard-Verbindungen erwartbar.



36a R = R' = Me

36b R = R' = *n*-Bu

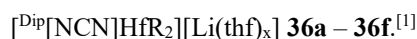
36c R = R' = C₃H₅

36d R = R' = Ph

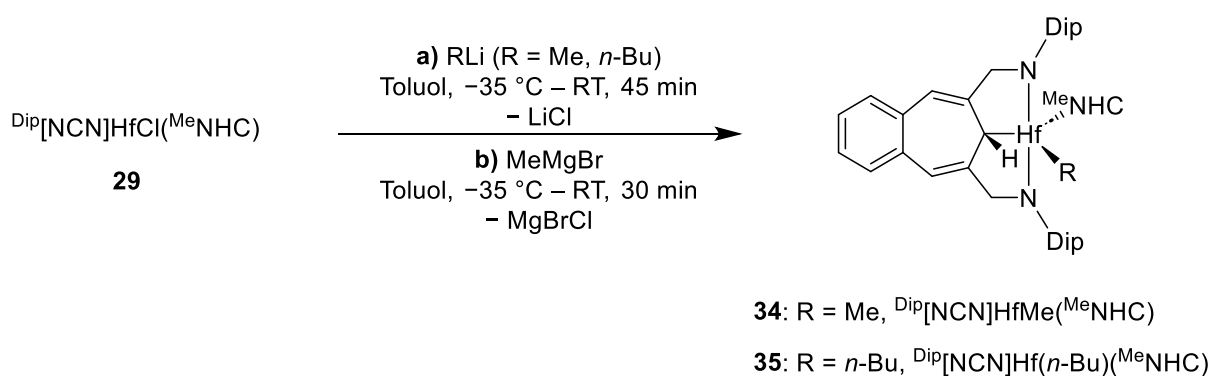
36e R = R' = CH₂Ph

36f R = Cp, R' = Cl

Schema 45: Von *Reuter* synthetisierte NCN-Hafnium-Pincer-at-Komplexe



Bei der Umsetzung von **29** mit Lithiumorganylen RLi (R = Me, *n*-Bu) in aromatischen Kohlenwasserstoffen bilden sich unter Salzmetathese Lithiumchlorid und die einfach-substituierten Pincer-Komplexe $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HfMe}(\text{MeNHC})$ (**34**) bzw. $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{Hf}(n\text{-Bu})(\text{MeNHC})$ (**35**) (Schema 46).



Schema 46: Synthese der alkylsubstituierten NCN-Hafnium-Pincer-Komplexe $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HfMe}(\text{MeNHC})$ (**34**) und $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{Hf}(n\text{-Bu})(\text{MeNHC})$ (**35**).

Die Lithiumorganyle werden in Form von Maßlösungen (1.6 M in *n*-Hexan) zugetropft. Eine Orangefärbung der Lösung zeigt die Bildung der Komplexe an. Bei der Reaktion ist besonders auf die Stöchiometrie zu achten, da es bei Zugabe eines Überschusses des Lithiumorganyls zu einer zweifachen Substitution unter Bildung der oben beschriebenen anionischen Komplexe (**36a**, **36b**) kommt. Ist dies der Fall, färbt sich die Reaktionslösung dunkelrot bis dunkelbraun. Beim Aufreinigen des Produktes kommt es dann zur Bildung von Ölen. Die anionischen Komplexe **36a** und **36b** stören zudem den Kristallisationsprozess, sodass **34** und **35** in geringeren Ausbeuten und z.T. in verunreinigter Form

erhalten werden. *n*-Butyllithium wurde in Form einer 1.6M *n*-Hexanlösung verwendet, welche bei -35°C gelagert wurde. Der Titer solcher Lösungen bleibt erfahrungsgemäß über einen längeren Zeitraum konstant. Das eingesetzte Methyllithium wurde dagegen kommerziell in Form einer Diethyletherlösung erworben und eingesetzt. Umsetzungen mit frisch geöffneten Chargen der Maßlösungen führen zu guten Ausbeuten von bis zu 80 %. Im Laufe der Zeit verdampft allerdings das Lösungsmittel nach und nach, sodass eine stöchiometrische Umsetzung nicht mehr möglich ist.

Als alternative Syntheseroute kann **29** mit einer 0.2M Lösung des Methylmagnesiumbromids in Di-*n*-butylether und Tetrahydrofuran umgesetzt werden. Aufgrund des höheren Siedepunktes der beiden Lösungsmittel ist eine Veränderung des Titers durch langsames Abdampfen ein geringeres Problem. Problematisch bei der Aufarbeitung ist allerdings der hohe Siedepunkt von Di-*n*-butylether (141°C), da dieser im Zuge der Aufreinigung des Produktes durch Trocknen unter vermindertem Druck nicht vollständig entfernt werden kann.^[469] Aus diesem Grund ist eine Kristallisation des Rohproduktes notwendig. Diese gelingt aus der Reaktionslösung durch Übersichten mit *n*-Pentan bei -35°C , wodurch **34** in kristalliner Form und guten Ausbeuten von 73 % erhalten werden kann. Die Kristalle weisen allerdings ein schlechtes Röntgenbeugungsverhalten auf, weshalb eine röntgendiffraktometrische Untersuchung dieser nicht möglich war.

Kristallstrukturanalyse: Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können dagegen aus einer gesättigten *ortho*-Difluorbenzollösung durch Eindiffundieren von *n*-Pentan bei -35°C erhalten werden (Abbildung 34). Geeignete Kristalle von **35** konnten dagegen nicht erhalten werden. Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt die Substitution des Halogenid-Liganden und Bildung einer Hf-CH₃-Bindung. Der NCN-Ligand koordiniert dabei *meridional* an das Metallzentrum. Im Vergleich zu **29** ($\text{C2-Hf-Cl} = 137.08^{\circ}$) ist der Winkel C2-Hf-C5 in **34** mit 120.19° deutlich kleiner, während gleichzeitig der Winkel C2-Hf-C4 mit 129.09° im Vergleich zum Edukt größer wird (Vgl. **29**: 115.27°). Die Winkel zwischen den Carben-Liganden und dem Chlorid- bzw. Methyliganden befinden sich dagegen im ähnlichen Bereich (**29**: $\text{C4-Hf-Cl} = 107.64^{\circ}$; **34**: $\text{C4-Hf-C5} = 110.70^{\circ}$). Die Winkel zwischen den äquatorial positionierten Atomen C2, C4 und C5 und dem Metallzentrum nähern sich dem idealen Winkel von 120° einer trigonalen Bipyramide an.^[442]

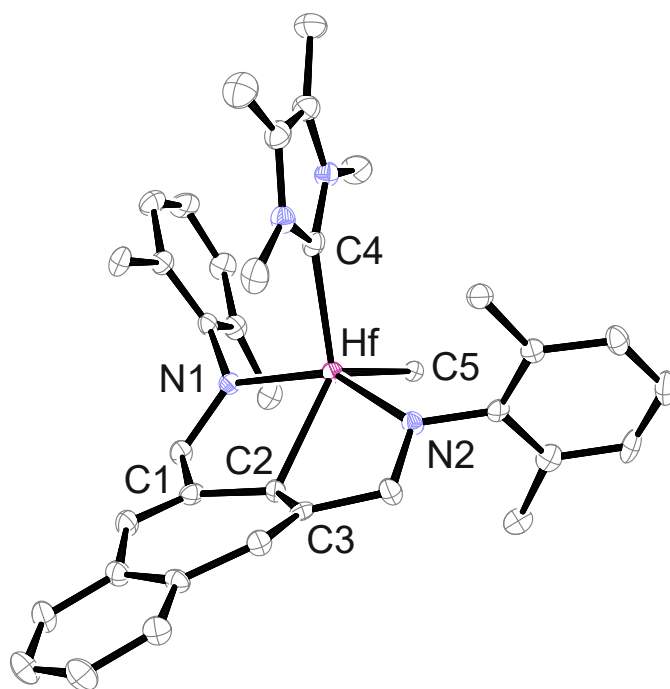


Abbildung 34: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **34** in monokliner Raumgruppe $P2_1/n$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet und die *iso*-Propylgruppen zu Methylgruppen reduziert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Hf–C2 2.327(3), Hf–N1 2.076(3), Hf–N2 2.094(3), Hf–C4 2.343(3), Hf–C5 2.255(3), C2–Hf–N1 73.32(10), C2–Hf–N2 73.81(10), C2–Hf–C4 129.09(11), C2–Hf–C5 120.19(11), N1–Hf–N2 147.09(10), N1–Hf–C4 98.47(11), N1–Hf–C5 99.14(10), N2–Hf–C4 103.19(11), N2–Hf–C5 96.03(10), C4–Hf–C5 110.70(11).

NMR-Spektroskopie: Die ^1H -NMR-Spektren der beiden alkylierten NCN-Hafnium-Pincer-Komplexe **34** und **35** unterscheiden sich jeweils kaum vom Spektrum des Eduktes **29**. Neben geringfügigen Veränderungen der chemischen Verschiebungen wird der Signalsatz des Eduktes lediglich um die Signale der Methyl- bzw. *n*-Butyl-Substituenten ergänzt. Die Signale der direkt an das Metallzentrum gebundenen Methyl- bzw. Methylen-Protonen sind bei chemischen Verschiebungen von 0.08 ppm bzw. 0.48 ppm – 0.44 ppm zu finden. Diese Verschiebungen sind typisch für alkylsubstituierte Hafnium-Komplexe.^[470-473]

Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind die Signale der Carben-Kohlenstoffatome mit 204.8 ppm für **34** und 204.4 ppm für **35** weit im Tieffeld zu finden.

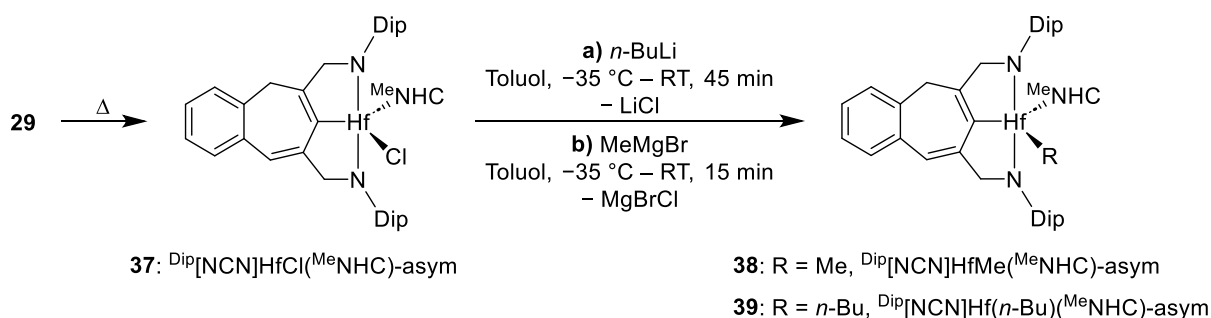
Reaktivitätsuntersuchungen: Eine Insertion von *iso*-Nitrilen in die Hf–CH₃- bzw. Hf–CH₂-Bindung von **34** und **35** – wie von *Reuter* für den Komplex **36a** beschrieben – ist ebenso wenig möglich wie die Insertion von Kohlenmonoxid.^[1] Bei der Umsetzung entsprechender Lösungen mit Kohlenmonoxid bzw. nach Zugabe von *tert*-Butyl-*iso*-nitril und Adamantyl-*iso*-nitril konnte selbst nach Erwärmen auf 80 °C keine Reaktion beobachtet werden. Die Synthese von Hafnium-Hydrid-Komplexen

gelingt, wie von *Bercaw* und *Jones* beschrieben, durch die Umsetzung eines Alkyl-Hafnium-Komplexes mit Wasserstoff unter Abspaltung des entsprechenden Alkans.^[457-458] Eine solche Reaktivität für **34** und **35** konnte ebenfalls nicht beobachtet werden.

3.2.6.4 Neutrale NCN-Hafnium-Pincer-Komplexe mit asymmetrischem Ligandenrückgrat

Wie bereits für **26** beschrieben, können beim Erwärmen der Lösungen der Komplexe mit BCHT-Ligandenrückgrat 1,3-H-Wanderungen beobachtet werden, bei denen das Wasserstoffatom der zentralen CH-Gruppe des Siebenringes unter Isomerisierung des Ligandenrückgrats an eine der beiden seitlichen CH-Gruppen wandert. Daraus resultiert ein ungesättigtes, an das Metallzentrum gebundenes Kohlenstoffatom sowie eine CH₂-Gruppe seitlich am Siebenring. Der Reaktionsfortschritt kann dabei über das ¹H-NMR-Spektrum beobachtet werden, da sich der Signalsatz aufgrund der Asymmetrie des Ligandenrückgrats verdoppelt.

Die Bildung eines NCN-Hafnium-Pincer-Komplexes mit asymmetrischem Ligandenrückgrat findet auch nach der Erwärmung einer Toluollösung des NHC-stabilisierten Hafnium-Chlorid-Komplexes Dip[NCN]HfCl(MeNHC) (**29**) statt (Schema 47). Die 1,3-H-Wanderung läuft über Nacht bei 80 °C vollständig ab. Der Komplex mit asymmetrischem Ligandenrückgrat Dip[NCN]HfCl(MeNHC)-asym (**37**) kann in kristalliner Form in guten Ausbeuten von 69% erhalten werden. Im Anschluss ist die Alkylierung des Metallzentrums unter Bildung der Komplexe Dip[NCN]HfMe(MeNHC)-asym (**38**) und Dip[NCN]Hf(*n*-Bu)(MeNHC)-asym (**39**) möglich. Wie bereits für die Synthese von **34** und **35** beschrieben, findet auch hier bei Umsetzungen mit einem Überschuss des Alkylierungsmittels eine zweifache Substitution unter Bildung eines At-Komplexes statt. Bei der Erwärmung der Lösungen der Komplexe Dip[NCN]HfMe(MeNHC) (**34**) und Dip[NCN]Hf(*n*-Bu)(MeNHC) (**35**) kann dagegen keine wärmeinduzierte 1,3-H-Wanderung beobachtet werden. Eine Synthese der Komplexe **38** und **39** über diesen Weg ist daher nicht möglich. Die kristalline Ausbeute des methylierten Pincer-Komplexes **38** beträgt 49%. Vom Komplex **39** konnten dagegen nur vereinzelte Kristalle erhalten werden.



Schema 47: Isomerisierung des Ligandenrückgrats in **29** durch eine 1,3-H-Wanderung unter Bildung von Dip[NCN]HfCl(MeNHC)-asym (**37**) und Synthese der alkylierten Komplexe Dip[NCN]HfMe(MeNHC)-asym (**38**) und Dip[NCN]Hf(*n*-Bu)(MeNHC)-asym (**39**).

Kristallstrukturanalyse: Für die Röntgendiffraktometrie geeignete Kristalle der Komplexe **37**, **38** und **39** können aus konzentrierten *ortho*-Difluorbenzollösungen durch Eindiffundieren oder Übersichten mit *n*-Pentan erhalten werden. Die Kristallstrukturen sind in Abbildung 35 dargestellt.

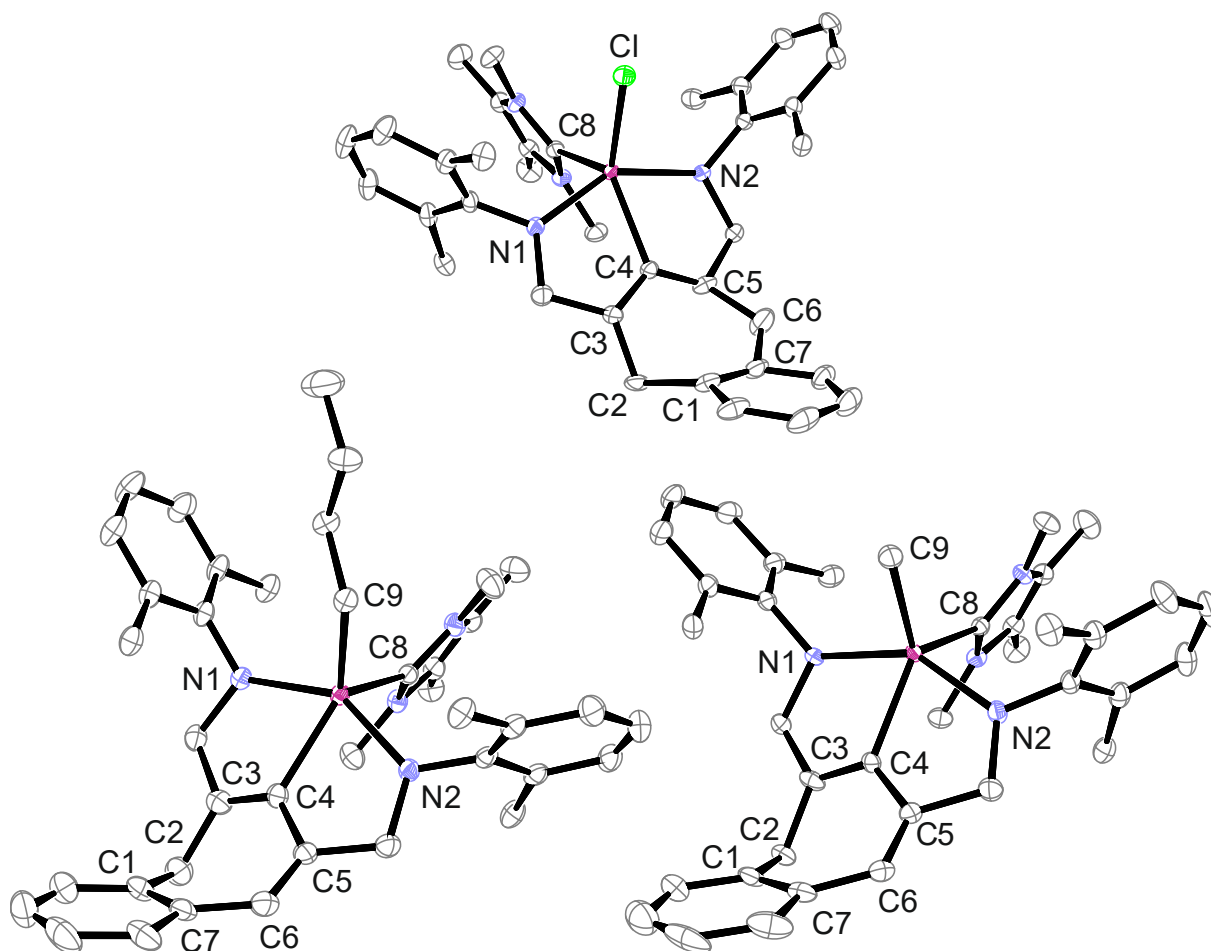


Abbildung 35: ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen von **37** (oben, triklin, $P\bar{1}$), **39** (unten links, monoklin, $P2_1/n$) und **38** (unten rechts, triklin, $P\bar{1}$). Die Ellipsoide sind mit 50%iger

Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Die *iso*-Propylgruppen wurden jeweils zu Methylgruppen reduziert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **37**: Hf–C4 2.2189 (14), Hf–N1 2.0985(12), Hf–N2 2.1111(12), Hf–C8 2.3247(14), Hf–Cl 2.4020(4), C4–Hf–N1 72.73(5), C4–Hf–N2 73.78(5), C4–Hf–C8 120.87(5), C4–Hf–Cl 127.02(4), N1–Hf–N2 146.13(5), N1–Hf–C8 94.41(5), N1–Hf–Cl 106.07(4), N2–Hf–C8 98.35(5), N2–Hf–Cl 97.94(4), C8–Hf–Cl 112.08(4). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **38**: Hf–C4 2.217(2), Hf–N1 2.1240(19), Hf–N2 2.1078(18), Hf–C8 2.343(2), Hf–C9 2.232(2), C4–Hf–N1 74.11(8), C4–Hf–N2 72.73(8), C4–Hf–C8 123.34(8), C4–Hf–C9 121.87(9), N1–Hf–N2 146.55(8), N1–Hf–C8 99.43(8), N1–Hf–C9 96.59(8), N2–Hf–C8 95.01(7), N2–Hf–C9 104.47(8), C8–Hf–C9 114.78(9). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **39**: Hf–C4 2.228(3), Hf–N1 2.116(2), Hf–N2 2.112(2), Hf–C8 2.344(3), Hf–C9 2.234(3), C4–Hf–N1 73.48(9), C4–Hf–N2 72.49(9), C4–Hf–C8 123.03(9), C4–Hf–C9 125.51(9), N1–Hf–N2 145.84(8), N1–Hf–C8 97.63(8), N1–Hf–C9 102.07(9), N2–Hf–C8 98.25(8), N2–Hf–C9 99.94(9), C8–Hf–C9 111.44(9).

Auffällig ist der stark verzerrte Siebenring mit dem sp^3 -hybridisierten Methylen-Kohlenstoffatom C2. Erwartungsgemäß sind die Bindungslängen C1–C2 und C2–C3 mit 1.538 Å – 1.506 Å größer als die zwischen den rein sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen C5–C6 und C6–C7 (1.357 Å – 1.462 Å). Die Bindungswinkel C1–C2–C3 (107.1° – 107.3°) und C5–C6–C7 (125.4° – 125.6°) sind im Bereich der idealen Winkel sp^3 -hybridisierter (109.5°) und sp^2 -hybridisierter-Systeme (120°).^[462] Der vordere Teil des Siebenrings ist stark nach oben, zum Metallzentrum hin, abgewinkelt. Die Ebenen, die die Atome C3, C4 und C5 aufspannen, schneiden die Benzolring-Ebene mit durchschnittlich 57.2° . Das Metallzentrum ist im Schnitt 3.36 Å oberhalb der Benzolring-Ebene lokalisiert und befindet sich in einer verzerrt trigonal bipyramidalen Koordinationsumgebung mit den beiden axialen Liganden N1 und N2 des *meridional* koordinierenden NCN-Liganden.

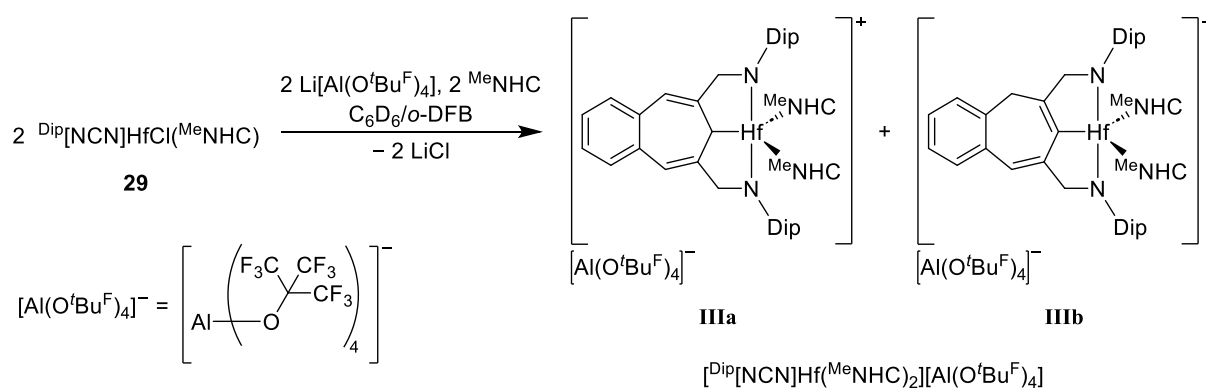
NMR-Spektroskopie: Die ^1H -NMR-Spektren von **37**, **38** und **39** zeichnen sich durch den bereits erwähnten doppelten Signalsatz im Vergleich zum Spektrum des Eduktes **29** aus. Durch die seitliche CH_2 -Gruppe im Siebenring ist keine Spiegelebene durch die Atome C4, Hf und C8 vertikal durch das Ligandenrückgrat mehr vorhanden. Aufgrund der eingeschränkten Drehbarkeit der Dip-Reste ist zudem eine Unterscheidung zwischen den *iso*-Propylgruppen oberhalb und unterhalb des Metallzentrums sowie zwischen den Methyl-Gruppen, die zum Metallzentrum hin und von diesem weg orientiert sind, möglich. Dies resultiert in der Aufspaltung in je vier Septetts und acht Dubletts für die *iso*-Propylgruppen. Aufgrund der Asymmetrie des Ligandenrückgrats können vier Signale für die axialen und äquatorialen CH_2 -Seitenarm-Protonen beider Seiten beobachtet werden. Zudem spalten auch die diastereotopen Methylenprotonen des Siebenrings in zwei Dubletts mit geminaler Kopplung auf.

3.2.7 Kationische $\text{Dip}[\text{NCN}]$ -Hafnium-Komplexe

3.2.7.1 Umsetzung von $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HfCl}(\text{MeNHC})$ mit Alkalisalzen schwachkoordinierender Anionen

$\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HfCl}(\text{MeNHC})$ (**29**) wurde mit den Alkalisalzen schwachkoordinierender Anionen umgesetzt, mit der Intention, unter Abspaltung eines Chlorid-Liganden kationische NCN-Hafnium-Pincer-Komplexe zu erzeugen. Als Salze der schwachkoordinierenden Anionen wurden $\text{Na}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ und $\text{Li}[\text{Al}(\text{O}^{\text{F}}\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ ($^{\text{F}}\text{Bu}^{\text{F}} = \text{C}(\text{CF}_3)_3$) eingesetzt.^[337, 474] Die Reaktionen wurden allesamt in *J. Young*-NMR-Rohren durchgeführt, um den Reaktionsverlauf über ^1H -NMR-Spektren verfolgen zu können. In allen Fällen wurde zuerst das Edukt in deuteriertem Benzol (0.35 mL) und *ortho*-Difluorbenzol (0.05 mL) gelöst und anschließend das Natrium- bzw. Lithiumsalz in fester Form zugegeben. Eine Farbveränderung der Lösungen konnte dabei nicht beobachtet werden. In den ^1H -NMR-Spektren unmittelbar nach Zugabe der Salze sind nur geringfügige Verschiebungen der Signale im Vergleich zu

denen des Eduktes zu beobachten. Auffällig sind die Signale der N-Me-Protonen des NHC-Liganden, die im ^1H -NMR-Spektrum von **29** in Form zweier scharfer Signale beobachtet werden können. Nach der Umsetzung mit den Salzen der schwachkoordinierenden Anionen werden diese Signale sehr breit und sind z.T. kaum noch von der Basislinie zu unterscheiden. Die beiden Signale der C-Me-Protonen laufen dagegen zu einem leicht verbreiterten Signal mit einem Integral von sechs zusammen. Diese Beobachtungen deuten auf ein dynamisches Verhalten des NHC-Liganden hin.



Schema 48: Bildung eines kationischen NCN-Hafnium-Pincer-Komplex-Gemisches

$[\text{Dip[NCN]Hf(MeNHC)}_2][\text{Al(O}^t\text{BuF)}_4]$ (**III**) durch Abstraktion eines Chlorid-Liganden durch das Lithiumsalz eines schwachkoordinierenden Anions.

In weiteren Experimenten sollte die freiwerdende Koordinationsstelle am Metallzentrum *in situ* durch Zugabe eines neutralen Donors besetzt werden. Weder nach der Zugabe eines zusätzlichen Äquivalentes MeNHC noch bei der Zugabe von Trimethylphosphan (PMe_3) konnte in den NMR-Spektren eine Koordination der Donor-Moleküle an das Metallzentrum beobachtet werden. Vielmehr sind im ^1H -NMR- bzw. ^{31}P -NMR-Spektrum nur die Signale der freien Liganden zu sehen.

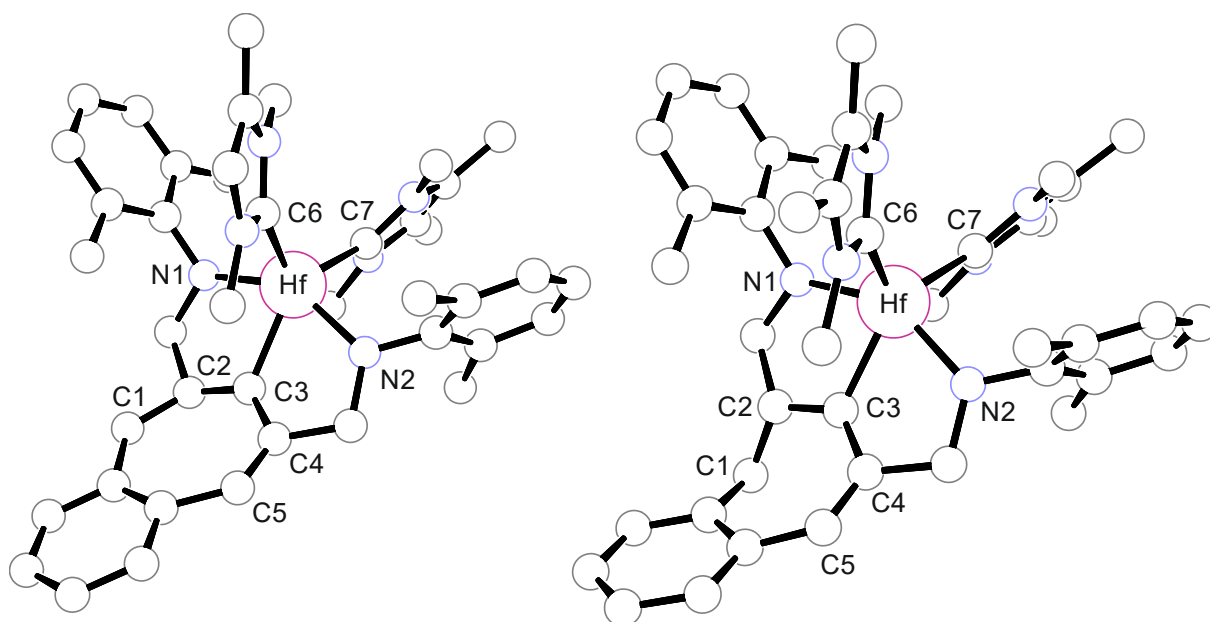


Abbildung 36: PLUTO-Darstellungen der Molekülstrukturen von **III** in orthorhombischer Raumgruppe *Pccn* mit symmetrischem (links, **IIIa**) und asymmetrischem (rechts, **IIIb**) Ligandenrückgrat. Aufgrund der schlechten Messparameter wurden keine Wasserstoffatome angerechnet und auf eine Darstellung der Ellipsoide verzichtet. Die *iso*-Propylgruppen wurden zur besseren Übersichtlichkeit zu Methylgruppen reduziert und das Anion $[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]^-$ nicht abgebildet. Eine Diskussion der Bindungslängen und -winkel ist nicht angebracht.

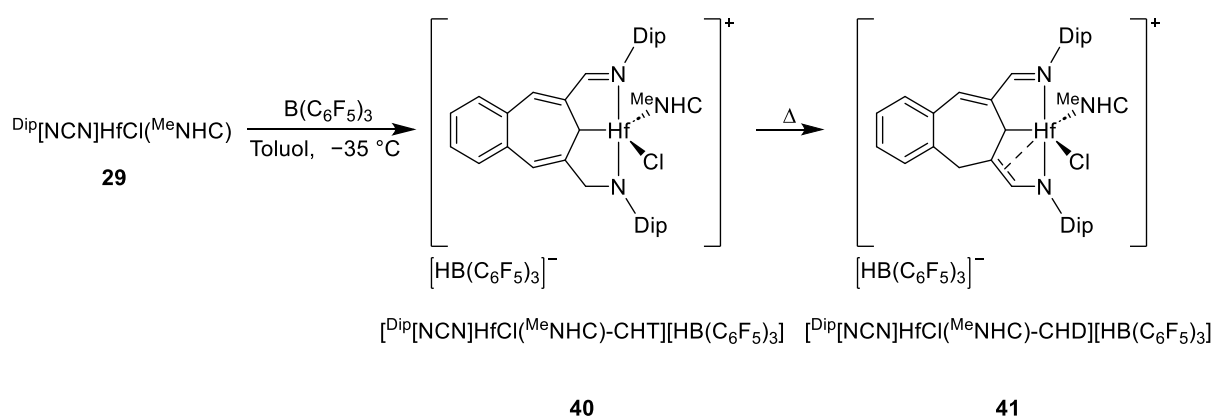
Kristallstrukturanalyse: Nach der Umsetzung von **29** mit $\text{Li}[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ und einem zusätzlichen Äquivalent $^{\text{Me}}\text{NHC}$ wurde die Reaktionslösung mit *n*-Pentan überschichtet und bei -35°C gelagert. Nach mehreren Tagen konnte die Bildung von orangefarbenen Kristallen beobachtet werden. Aufgrund eines schlechten Röntgenbeugungsverhaltens der Kristalle wurde lediglich ein rudimentärer Strukturbeweis erhalten (Abbildung 36). Bei der röntgendiffraktometrischen Untersuchung konnte festgestellt werden, dass zwei kristallographisch unabhängige Moleküle in der Elementarzelle kristallisieren, bei denen es sich um die kationischen NCN-Hafnium-Pincer-Komplexe **IIIa** und **IIIb** handelt. **IIIa** und **IIIb** unterscheiden sich in der Molekülstruktur lediglich in der Symmetrie des Ligandenrückgrats, sodass zum einen eine Struktur mit symmetrischem Ligandenrückgrat (**IIIa**) – mit zwei ungesättigten CH-Gruppen seitlich am Siebenring – und zum anderen eine Struktur mit asymmetrischem Ligandenrückgrat (**IIIb**) – mit einer sich seitlich befindlichen CH_2 -Gruppe – erhalten werden konnten. Der Chlorid-Ligand am Metallzentrum wurde durch einen $^{\text{Me}}\text{NHC}$ -Liganden substituiert. Das Gegenion $[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]^-$ wurde zugunsten der Übersichtlichkeit nicht abgebildet, beweist aber das Vorliegen eines kationischen Pincer-Komplexes.

Eine NMR-spektroskopische Untersuchung der Kristalle war aufgrund der geringen Anzahl dieser nicht möglich. Ein Vergleich der ^1H -NMR-Signale, die *in situ* nach Zugabe von $\text{Li}[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ beobachtet werden, mit denen der gelösten Kristalle konnte daher nicht durchgeführt werden. Aus diesem Grund ist es auch nicht möglich eine Aussage zu treffen, ob die Bildung der kationischen

Verbindung unmittelbar nach Zugabe des Lithiumsalzes stattfindet oder sich der Komplex **III** erst während des Kristallisationsprozesses bildet. Mehrere Versuche, **III** in größeren Mengen zu kristallisieren und zu isolieren, schlugen fehl. Die Bildung kationischer NCN-Hafnium-Komplexe unter Abstraktion eines Halogenid-Liganden scheint jedoch generell möglich zu sein.

3.2.7.2 Umsetzung von $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HfCl}(\text{MeNHC})$ mit Tris(pentafluorphenyl)boran ($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$)

Die Umsetzung von $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HfCl}(\text{MeNHC})$ (**29**) mit Tris(pentafluorphenyl)boran führt, wie in Kapitel 3.2.4.2 erwähnt, nicht zur Bildung eines vierfachkoordinierten Metallzentrums unter Abstraktion des MeNHC -Liganden durch das Lewis-acide Boran. Unmittelbar nach Zugabe des Borans zu einer Toluollösung von **29** färbt sich diese tiefviolett. Das Boran reagiert mit dem NCN-Liganden in Form einer Hydridabspaltung an einem der beiden CH_2 -Seitenarme unter Bildung des kationischen Komplexes mit asymmetrischem NCN-Liganden und Cyclohexatrien(HT)-Rückgrat $[\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HfCl}(\text{MeNHC})\text{-HT}][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (**40**) (Schema 49).



Schema 49: Bildung des kationischen Komplexes $[\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HfCl}(\text{MeNHC})\text{-HT}][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (**39**) durch Hydridabstraktion und thermisch induzierte Isomerisierung des Ligandenrückgrats unter Bildung von $[\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HfCl}(\text{MeNHC})\text{-CHD}][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (**40**).

Das freie Elektronenpaar des anionischen N-Donor-Substituenten verschiebt sich dabei unter Bildung einer N=C-Doppelbindung. Der NCN-Ligand ist dianionisch, sodass dem Metallzentrum neben dem anionischen N-Donor auf der einen Seite nur noch eine neutrale Imino-Donor-Funktion auf der anderen Seite zur Verfügung steht. Diese Art der Koordination ist für das Hafniumatom in **40** offenbar ungünstig, da es bei Temperaturen größer als 0°C zu einer Isomerisierung des Ligandenrückgrats in Form einer 1,3-H-Wanderung unter Bildung des ebenfalls kationischen Komplexes mit Cyclohexadien(CHD)-Rückgrat $[\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HfCl}(\text{MeNHC})\text{-CHD}][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (**41**) kommt. Wird eine Lösung von **40** bei Raumtemperatur gelagert, findet innerhalb weniger Stunden ein Farbwechsel hin zu Dunkelrot statt. Der Reaktionsverlauf kann am besten über ^1H -NMR-Spektren kontrolliert werden. Schon vor der Rotfärbung der Lösung kann in den Spektren die Bildung von **41** beobachtet werden,

sodass diese lediglich die Vollständigkeit der Isomerisierung anzeigt. Soll daher **40** möglichst ohne Verunreinigung durch **41** synthetisiert werden, muss die Reaktion bei -35°C durchgeführt werden. **40** kann dann ausschließlich *in situ* über NMR-spektroskopische Untersuchungen bei tiefen Temperaturen beobachtet werden. Bei Kristallisationsversuchen (-35°C) konnte lediglich das Ausölen des Produktes beobachtet werden. Ein Strukturbeweis steht daher aus.

Der kationische Komplex **41** kann dagegen in Form eines dunkelroten Feststoffes mit einer Ausbeute von 80% erhalten werden. Aufgrund des Ausölen eines Großteils des Produktes bei Kristallisationsversuchen ist eine Aufreinigung auf diesem Weg nicht möglich.

Kristallstrukturanalyse: Aus einer Tetrahydrofuranlösung, die mit *n*-Pentan überschichtet und bei -35°C gelagert wurde, konnten vereinzelt rote Kristalle erhalten werden, die für röntgendiffraktometrische Untersuchungen geeignet sind. Die Molekülstruktur von **40** ist in Abbildung 37 dargestellt. Das Metallzentrum befindet sich in einer verzerrt oktaedrischen Koordinationsgeometrie, wobei der NCN-Ligand neben der zentralen CH-Einheit (C3) und dem anionischen N-Donor-Substituenten (N1) zusätzlich über die $\text{HC}=\text{C}_{\text{CHT}}$ -Doppelbindung des Seitenarmes (C4, C6) an das Hafniumatom koordiniert. Zusätzlich koordinieren zwei THF-Moleküle sowie der MeNHC -Ligand an das Metallzentrum. Der Imino-Substituent (N2) ist dagegen nicht an der Koordination beteiligt.

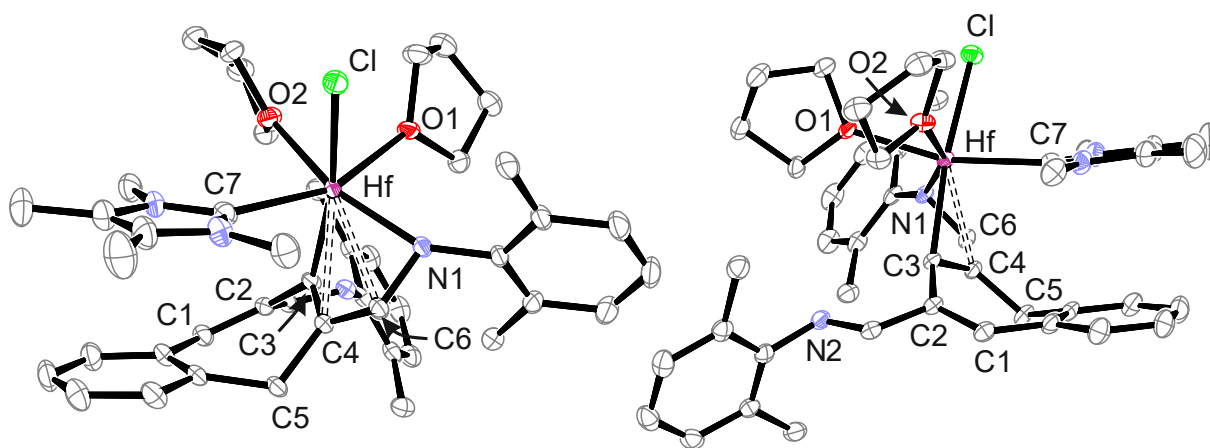


Abbildung 37: ORTEP-Darstellungen der Molekülstruktur von **41** in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$ aus zwei verschiedenen Perspektiven. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet und die *iso*-Propylgruppen zu Methylgruppen reduziert. Das Gegenion $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ ist ebenfalls nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Hf–C3 2.322(2), Hf–N1 2.0452(18), Hf–C7 2.372(2), Hf–Cl 2.4417(5), Hf–O1 2.2690(15), Hf–O2 2.2680(16), Hf–C4 2.562(2), Hf–C6 2.475(2), C3–Hf–N1 82.71(7), C3–Hf–C7 90.88(8), C3–Hf–Cl 170.73(5), C3–Hf–O1 99.40(6), C3–Hf–O2 91.58(6), N1–Hf–C7 117.19(8), N1–Hf–Cl 104.95(5), N1–Hf–O1 82.23(6), N1–Hf–O2 153.86(7), C7–Hf–Cl 81.02(6), C7–Hf–O1 159.22(7), C7–Hf–O2 88.27(7), Cl–Hf–O1 86.97(4), Cl–Hf–O2 83.73(4), O1–Hf–O2 73.54(6).

Aufgrund der Koordination der beiden THF-Moleküle, die erst durch das Lösen des Komplexes im Zuge des Kristallisationsprozesses in das System eingebracht wurden, können anhand der Molekülstruktur nur indirekt Schlüsse auf die Koordinationsumgebung in Lösung vor der Kristallisation gezogen und Vergleiche mit den Daten der unten vorgestellten NMR-spektroskopischen Untersuchung gemacht werden. Die THF-Donoren stehen dem kationischen Komplex **41** bei der Synthese in Toluol nicht zur Verfügung, weshalb die Koordinationssphäre des Metallzentrums vermutlich durch die Koordination des Imino-Donor-Substituenten abgesättigt wird. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung der Kristalle war aufgrund der geringen Menge nicht möglich. Die Kristallisation war zudem nicht zuverlässig reproduzierbar und die Bildung der Kristalle konnte nur vereinzelt beobachtet werden. Die folgenden Beobachtungen im Rahmen NMR-spektroskopischer Untersuchungen von **41** beziehen sich daher auf das Rohprodukt, welches nicht in Kontakt mit Tetrahydrofuran gekommen ist. Die NMR-Spektren des *in situ* generierten Komplexes **40** wurden bei 0 °C aufgenommen. Bei dieser Temperatur findet bereits eine Isomerisierung des Ligandenrückgrats unter Bildung von **41** statt. Im Rahmen der Messungen konnte so nach einer Nacht ein Umsatz von 57% beobachtet werden. Eine Zuordnung der Signale war dennoch möglich.

NMR-Spektroskopie: Die Signale der *iso*-Propylgruppen in Form von vier Septetts und acht Dubletts, die jeweils in den ¹H-NMR-Spektren von **40** und **41** zu sehen sind, bestätigen die Bildung eines Komplexes mit asymmetrischem Ligandensystem. Das Spektrum von **40** zeichnet sich zudem durch das tieffeldverschobene Signal des Imino-CH-Protons in Form eines nicht aufgelösten Multipletts mit kleiner Kopplungskonstante bei einer chemischen Verschiebung von 8.17 ppm aus. Das Signal liegt damit im typischen Verschiebungsbereich (8.8 ppm – 7.4 ppm) für Imino-CH-Protonen.^[127, 129, 134-135, 137] Die geringe Kopplungskonstante von ca. 1.0 Hz deutet auf eine weitreichende Kopplung hin. Ein Signal mit ähnlicher Aufspaltung und Kopplungskonstante stellt das Protonensignal des auf dieser Seite des Ligandensystems befindlichen seitlichen CH-Atoms im Siebenring dar (δ = 6.32 ppm). Das Signal der axialen und äquatorialen Protonen des CH₂-Seitenarms spaltet in zwei leicht verbreiterte Dubletts mit je einem Integral von Eins und einer Kopplungskonstante von $^2J_{HH}$ = 17.0 Hz auf (δ = 4.82 ppm, 4.20 ppm). Das Protonensignal der zentralen, an das Metallzentrum gebundenen CH-Gruppe (δ = 2.05 ppm) ist ebenfalls leicht verbreitert, was auf weitreichende Kopplungen zu den CH₂-Seitenarmprotonen hindeutet. Das Signal des an das Boran gebundenen Wasserstoffatoms kann bei 4.36 ppm in Form eines stark verbreiterten Signals beobachtet werden.^[475-476] Im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von -24.2 ppm ist das Signal des hydrierten Borans zu sehen.^[475-476]

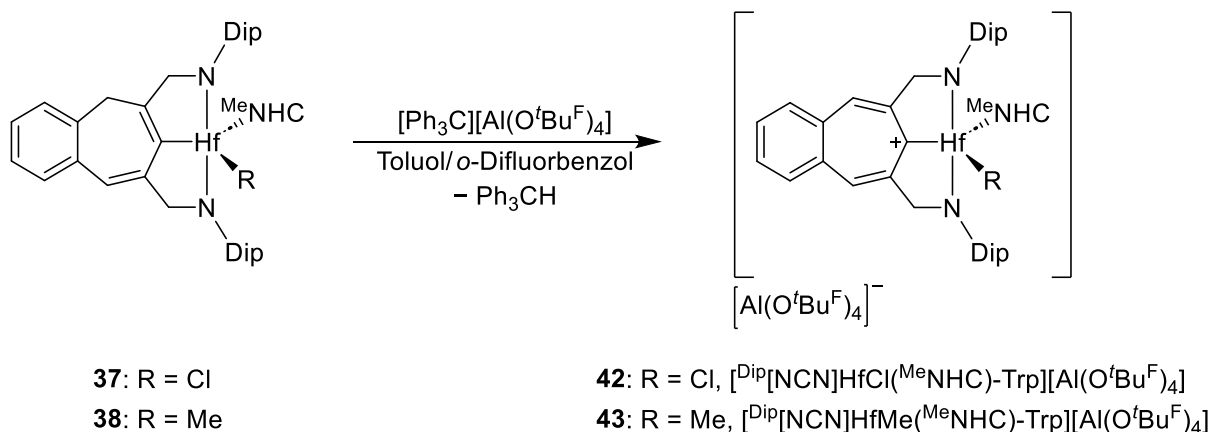
Im ¹H-NMR-Spektrum von **41** können, wie im Spektrum von **40**, die Signale zweier axialer und äquatorialer Protonen mit einer geminalen Kopplungskonstante von $^2J_{HH}$ = 15.4 Hz beobachtet werden (δ = 3.17 ppm, 2.97 ppm). Diese können über 2D-NMR-spektroskopische Untersuchungen jedoch

eindeutig der CH₂-Gruppe innerhalb des Siebenringes zugeordnet werden. Das Protonensignal der durch die 1,3-H-Wanderung entstandenen ungesättigten Amido-CH-Funktion erscheint in Form eines nicht aufgelösten Multipletts ($\delta = 5.78 \text{ ppm} - 5.77 \text{ ppm}$), was auf eine Kopplung zu den CH₂-Protonen des Siebenringes sowie zum Proton der zentralen, an das Metallzentrum gebundenen CH-Einheit schließen lässt. Letzteres Signal kann im ¹H-NMR-Spektrum nicht isoliert betrachtet werden und wird vom Signal der Methyl-Protonen einer *iso*-Propylgruppe überlagert. Über 2D-NMR-spektroskopische Untersuchungen konnte das Signal allerdings identifiziert und dem entsprechenden Proton zugeordnet werden.

3.2.7.3 Synthese und Charakterisierung von NCN-Hafnium-Tropyliumkationen

Wie in Kapitel 2.5 vorgestellt, gelingt die Synthese von BCHT-Tropyliumkationen unter anderem durch die Umsetzung eines BCHT-Pincer-Komplexes mit dem Tritylium Salz eines schwachkoordinierten Anions unter Hydridabstraktion am zentralen C(H)-Atom, welches an das Metallzentrum gebunden ist.^[281] Als Sonde für die erfolgreiche Synthese von BCHT-Tropyliumkationen fungiert im ¹H-NMR-Spektrum das Signal der beiden seitlichen CH-Protonen des Siebenringes mit einer starken Tieffeldverschiebung ($\delta > 8 \text{ ppm}$) sowie das ebenfalls stark tieffeldverschobene ¹³C-Signal des an das Metallzentrum gebundenen Kohlenstoffatoms des Siebenringes ($\delta > 200 \text{ ppm}$).^[281, 283, 285] Bei der Umsetzung der NCN-Hafnium-Pincer-Komplexe ^{Dip}[NCN]HfCl(^{Me}NHC) (**29**) und ^{Dip}[NCN]HfMe(^{Me}NHC) (**34**) mit den Trityliumsalzen [Ph₃C][BAr^F₄] und [Ph₃C][Al(O^tBu^F)₄] können in den ¹H-NMR-Spektren z.T. stark tieffeldverschobene Signale beobachtet werden, allerdings handelt es sich bei den Umsetzungen keinesfalls um selektive Reaktionen. Vielmehr sind die Signale verschiedener Produkte zu sehen.

Werden dagegen die NCN-Pincer-Komplexe ^{Dip}[NCN]HfCl(^{Me}NHC)-*asym* (**37**) und ^{Dip}[NCN]HfMe(^{Me}NHC)-*asym* (**38**) mit der seitlich am Siebenring befindlichen CH₂-Gruppe mit [Ph₃C][Al(O^tBu^F)₄] zur Reaktion gebracht, findet sofort ein Farbwechsel der orangefarbenen Lösung hin zu Tiefviolett statt. Es bilden sich die entsprechenden NCN-Hafnium-Tropyliumkationen [^{Dip}[NCN]HfCl(^{Me}NHC)-Trp][Al(O^tBu^F)₄] und (**42**) [^{Dip}[NCN]HfMe(^{Me}NHC)-Trp][Al(O^tBu^F)₄] (**43**) (Trp = Tropylium) (Schema 50).



Schema 50: Synthese der NCN-Hafnium-Tropyliumkationen $[\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HfCl}(\text{MeNHC})\text{-Trp}][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^f)_4]$ und **(42)** $[\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HfMe}(\text{MeNHC})\text{-Trp}][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^f)_4]$ **(43)** unter Hydridabstraktion durch das Trityliumsalz eines schwachkoordinierenden Anions.

Als Grund für die unterschiedliche Selektivität bei der Umsetzung der Trityliumsalze mit den Komplexen mit asymmetrischem Ligandenrückgrat **37** und **38** im Vergleich zu den Komplexen $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HfCl}(\text{MeNHC})$ (**29**) und $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HfMe}(\text{MeNHC})$ (**34**) mit symmetrischem Ligandenrückgrat sind die ebenfalls reaktiven CH_2 -Gruppen der Seitenarme zu nennen. Wie bei der Synthese von $[\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HfCl}(\text{MeNHC})\text{-CHT}][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (**40**) und $[\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HfCl}(\text{MeNHC})\text{-CHD}][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (**41**) nachgewiesen, reagieren diese Gruppen ebenfalls unter einer Hydridabstraktion mit Lewis-aciden Verbindungen wie Tris(pentafluorphenyl)boran. Die Abstraktion eines Hydridions am zentralen C(H)-Atom in **29** und **34** scheint weniger begünstigt zu sein. Die Hydridabstraktion findet hier vermutlich bevorzugt an den CH_2 -Seitenarmen statt. In **37** und **38** stellt die seitliche CH_2 -Gruppe des Siebenringes eine alternative reaktive Stelle dar. Diese ist für die sterisch anspruchsvolle Lewis-Säure besser zugänglich. Zudem ist die Bildung des resonanzstabilisierten Tropyliumkations thermodynamisch bevorzugt.

Die Synthese von **42** kann mit guten kristallinen Ausbeuten von 70 % durchgeführt werden. Der violette Feststoff ist bei Raumtemperatur unter Argon lagerbar und auch in Lösung kann über mehrere Tage keine Zersetzung beobachtet werden. Die Synthese von **43** muss dagegen bei -35°C durchgeführt werden, da in Lösung bei Raumtemperatur innerhalb von einer Stunde eine Zersetzung stattfindet. **43** konnte daher nur *in situ* bei 0°C NMR-spektroskopisch untersucht werden. Bei dieser Temperatur konnte auch nach einem Tag keine Zersetzung beobachtet werden. Eine Isolierung des Produktes steht ebenso aus wie der Strukturbeweis durch die röntgendiffraktometrische Untersuchung geeigneter Kristalle.

Kristallstrukturanalyse: Aus einer gesättigten *ortho*-Difluorbenzollösung von **42**, die mit *n*-Pentan versetzt wurde, können violette Kristalle erhalten werden, die für die röntgendiffraktometrische Untersuchung geeignet sind (Abbildung 37). In der Molekülstruktur befinden sich die Kohlenstoffatome des anellierten Benzolringes und des Siebenringes sowie die beiden CH₂-Seitenarmprotonen und eines der beiden N-Donoratome (N2) in einer Ebene. Lediglich N1 liegt mit 0.277 Å etwas oberhalb der Benzolring-Ebene. Der NCN-Ligand koordiniert *meridional* an das ebenfalls in der Ebene liegende Metallzentrum. **42** weist damit das für Pincer-Komplexe, mit sp²-hybridisiertem Rückgrat, typische Koordinationsmotiv auf.^[99, 128, 174, 419] Das Metallzentrum befindet sich in einer verzerrt trigonal bipyramidalen Koordinationsumgebung mit den beiden N-Donoratomen N1 und N2 als axiale Liganden. Die Bindungswinkel unterscheiden sich im Vergleich zur Molekülstruktur des neutralen Komplexes **29** mit der zentralen CH-Einheit im Siebenring kaum. Auch die Bindungslängen haben ähnliche Werte. Lediglich die Hf–C1-Bindung ist mit 2.2859 Å im Vergleich zu **29** (2.3365 Å) etwas kürzer.

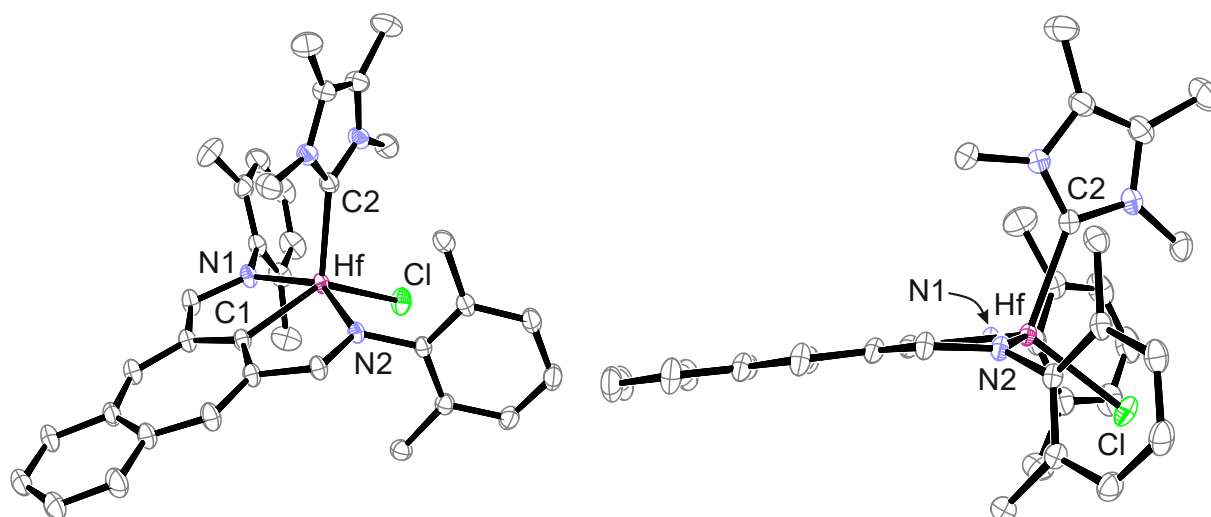


Abbildung 37: ORTEP-Darstellungen der Molekülstruktur von **42** in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet und die *iso*-Propylgruppen zu Methylgruppen reduziert. Das Gegenion $[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^f)_4]^-$ ist ebenfalls nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Hf–C1 2.2859(18), Hf–N1 2.0842(16), Hf–N2 2.0772(16), Hf–C2 2.306(2), Hf–Cl 2.3825(5), C1–Hf–N1 71.80(6), C1–Hf–N2 72.19(6), C1–Hf–C2 115.93(7), C1–Hf–Cl 136.34(5), N1–Hf–N2 143.36(6), N1–Hf–C2 100.09(7), N1–Hf–Cl 103.74(5), N2–Hf–C2 101.45(7), N2–Hf–Cl 97.49(4), C2–Hf–Cl 107.66(5).

NMR-Spektroskopie: Die ¹H-NMR-Spektren der Tropyliumkationen **42** und **43** zeichnen sich durch die stark tieffeldverschobenen Signale der CH-Protonen des Siebenringes aus (**42**: δ = 8.26 ppm, **43**: δ = 8.21 ppm). Die Protonensignale des anellierten Benzolringes erfahren im Vergleich zu den neutralen Pincer-Komplexen mit zentraler CH-Einheit ^{Dip}[NCN]HfCl(^{Me}NHC) (**29**) und ^{Dip}[NCN]HfMe(^{Me}NHC) (**34**) ebenfalls eine signifikante Tieffeldverschiebung von bis zu 0.47 ppm und

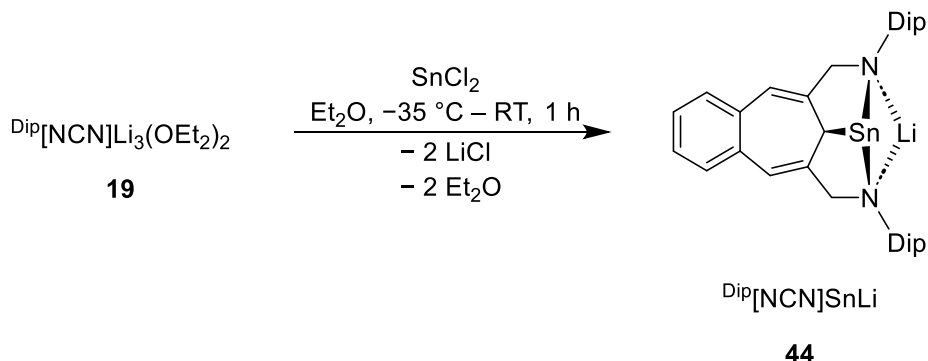
können bei chemischen Verschiebungen von 7.74 ppm – 7.70 ppm bzw. 7.60 ppm – 7.56 ppm für **42** und 7.71 ppm – 7.68 ppm bzw. 7.61 ppm – 7.58 ppm für **43** beobachtet werden. Selbiges gilt für die Signale der axialen und äquatorialen CH₂-Seitenarm-Protonen (**42**: δ = 5.98 ppm, 5.73 ppm; **43**: δ = 5.92 ppm, 5.82 ppm). Die starke Entschirmung kann mit dem Einfluss der positiven Ladung des Siebenringes auf die Protonen innerhalb des Ringes sowie auf die direkt benachbarten Gruppen innerhalb des Ligandensystems erklärt werden.

In den ¹³C-NMR-Spektren sind die Signale des an das Metallzentrum gebundenen Siebenring-Kohlenstoffes ebenfalls stark tieffeldverschoben. Die Signale der entsprechenden Kohlenstoffatome können bei chemischen Verschiebungen von 250.3 ppm für **42** und 258.4 ppm für **43** beobachtet werden.

3.2.8 ^{Dip}[NCN]-Komplexe der Gruppe 14

3.2.8.1 Umsetzung des trianionischen Liganden ^{Dip}[NCN]Li₃(OEt₂)₂ mit SnCl₂

Bei der Umsetzung des trianionischen Liganden ^{Dip}[NCN]Li₃(OEt₂)₂ (**19**) mit Zinnchlorid findet eine zweifache Salzmetathese unter Bildung des NCN-Zinn-Komplexes ^{Dip}[NCN]SnLi (**44**) statt (Schema 51).



Schema 51: Synthese des NCN-Zinn-Komplexes ^{Dip}[NCN]SnLi (**44**).

Kristallstrukturanalyse: Aus einer konzentrierten *n*-Hexanlösung können rote Kristalle erhalten werden, die für die röntgendiffraktometrische Untersuchung geeignet sind (Abbildung 38). Bei der Reaktion entsteht ein anionischer NCN-Zinn(II)-Komplex wobei der NCN-Ligand mit allen drei anionischen Donoratomen über eine κ³-Koordinations*facial* an das Metallzentrum koordiniert. Aufgrund des am Zinnatom befindlichen freien Elektronenpaares kann von einer verzerrt tetraedrischen Geometrie gesprochen werden. Das Gegenion in Form des verbliebenen Lithiumkations liegt nicht separiert vor, sondern ist in die Molekülstruktur des NCN-Komplexes integriert. Die beiden anionischen N-Donoratome koordinieren zusätzlich an das Lithiumkation, sodass sich, ähnlich wie für den dianionischen Liganden **18** beschrieben, ein viergliedriger LiN₂Sn-Ring ausbildet, bei der die beiden

N-Donoratome N1 und N2 die Atome Li und Sn μ_2 -artig verbrücken. Auffällig ist die räumliche Orientierung der beiden unteren *iso*-Propylgruppen in Richtung des Lithiumatoms. Die Abstände der beiden Methin-Protonen H1 und H2 zum Lithiumatom (Li–H1 2.025 Å und Li–H2 2.098 Å) befinden sich im Bereich von literaturbekannten Verbindungen mit agostischer Wechselwirkung zwischen dem Lithiumatom und einer intramolekularen C–H-Bindung.^[477-479]

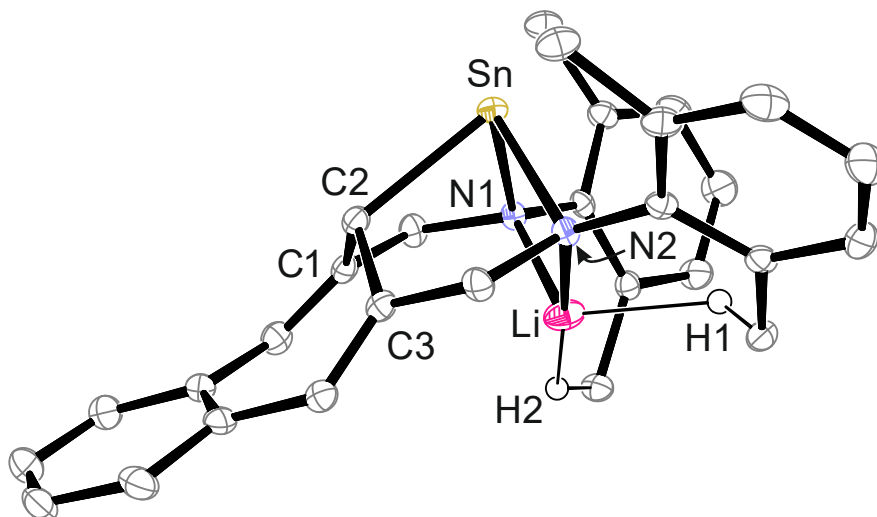


Abbildung 38: ORTEP-Darstellung der Molekülstrukturen von **44** in monokliner Raumgruppe $C2/c$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Die *iso*-Propylgruppen wurden jeweils zu Methylgruppen reduziert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sn–C2 2.259(2), Sn–N1 2.2324(17), Sn–N2 2.2242(17), Li–N1 2.000(4), Li–N2 1.997(4), C2–Sn–N1 77.74(7), C2–Sn–N2 79.79(7), Sn–N1–Li 83.65(13), Sn–N2–Li 83.93(13), N1–Sn–N2 89.13(6), N1–Li–N2 102.97(18).

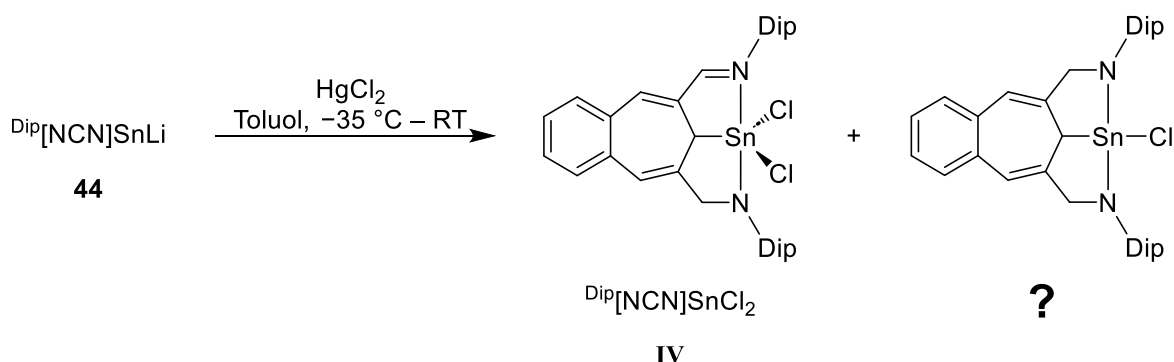
NMR-Spektroskopie: Im ^1H -NMR-Spektrum erscheint das Signal der Methin-Protonen der *iso*-Propylgruppen in Form eines breiten Signals bei einer chemischen Verschiebung von 3.14 ppm ohne sichtbare Aufspaltung. Die beiden Signale der Methyl-Protonen in Form zweier Dubletts ($\delta = 1.22$ ppm, 1.11 ppm) zeigen zwar die erwartete Multiplizität, jedoch ist das hochfeldverschobene Signal ebenfalls leicht verbreitert. Das Protonensignal der an das Zinnatom gebundenen CH-Gruppe bei einer chemischen Verschiebung von 2.57 ppm weist Zinnsatelliten mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{\text{SnH}} \approx 76$ Hz auf. Das Signal des ^{119}Sn -Kerns ist bei einer chemischen Verschiebung von 291 ppm zu finden.

Einordnung in die Literatur: Ähnliche Zinn(II)-Komplexe mit einer μ_2 -Verbrückung eines Zinn- und Lithiumatoms durch zwei anionische Stickstoffdonoren wurden unter anderem von *Hahn* und *Inoue* beschrieben.^[480-481]

3.2.8.2 Oxidation von $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{SnLi}$

Die Oxidation zweiwertiger Zinn-Verbindung mit Quecksilberdichlorid ist eine in der Arbeitsgruppe von *Wesemann* etablierte und gut untersuchte Reaktion.^[482-483] Das dabei entstehende elementare Quecksilber setzt sich am Boden des Reaktionsgefäßes ab und kann daher gut von der überstehenden Reaktionslösung abgetrennt werden.

Bei der Umsetzung von **44** mit Quecksilberdichlorid findet ein Farbwechsel der Reaktionslösung von Dunkelrot zu Orange statt (Schema 52). Die Bildung eines metallischen Feststoffes lässt auf elementares Quecksilber und damit eine Reduktion von Hg^{2+} und Oxidation des Komplexes **44** schließen. Jedoch ist die Reaktion schwer zu kontrollieren. Im ^1H -NMR-Spektrum kann die Bildung zweier unterschiedlicher Verbindungen beobachtet werden. Durch Variation der Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Temperatur, Reaktionszeit) wurde versucht, die selektive Bildung einer der beiden Verbindungen zu beeinflussen. Im ^1H -NMR-Spektrum der Rohprodukte kann dabei scheinbar willkürlich die Bildung der einen oder anderen Verbindung, oder die eines Gemisches, beobachtet werden. Zum Teil findet auch keine Umsetzung des Eduktes **44** statt. Die einzelnen Umsetzungen waren nicht reproduzierbar, sodass sich unter scheinbar identischen Reaktionsbedingungen das jeweils andere Produkt bildete.



Schema 52: Oxidation des NCN-Zinn-Komplexes $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{SnLi}$ (**44**) mit Quecksilberdichlorid unter Bildung von $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{SnCl}_2$ (**IV**) und eines unbekannten Nebenproduktes.

Kristallstrukturanalyse: Eines der beiden Produkte in Form des NCN-Zinn(IV)-Pincer-Komplexes $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{SnCl}_2$ (**IV**) konnte in Form von orangefarbenen Nadeln kristallisiert und röntgendiffraktometrisch untersucht werden (Abbildung 39). Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt die Bildung einer vierwertigen Zinnverbindung. Der NCN-Ligand koordiniert *pseudo-facial* über alle drei Donoratome an das Metallzentrum. Zusätzlich wird die Koordinationssphäre des Zinnatoms durch zwei Chlorid-Liganden vervollständigt. Die beiden N-Donoratome unterscheiden sich jedoch in ihrer Ladung. Während N2 nach wie vor eine einfach negativ geladene Amido-Donorfunktion darstellt, findet im Laufe der Reaktion eine Hydridabstraktion am gegenüberliegenden CH_2 -Seitenarm unter Bildung einer Imino-Funktion statt. Die unterschiedliche Natur der beiden Seitenarme des Ligandensystems lässt

sich auch anhand der Bindungslängen ablesen. Aufgrund des Doppelbindungscharakters ist die Bindungslänge N1–C4 mit 1.321 Å signifikant kürzer als die der gegenüberliegenden Bindung N2–C5 mit 1.400 Å. Zudem ist der Abstand Sn–N2 mit 2.106 Å aufgrund der stärkeren elektrostatischen Wechselwirkung zwischen dem vierwertigen Metallzentrum und dem negativ geladenen amidischen N-Donor-Atome kürzer als der zwischen dem Metallzentrum und dem Seitenarm mit der Imino-Funktion Sn–N1 (2.235 Å). Durch den nunmehr dianionischen NCN-Liganden trägt der Komplex **IV** keine Ladung.

Die Anordnung der Liganden kann als verzerrt trigonal bipyramidal mit den beiden axial positionierten Atomen C2 und Cl1 beschrieben werden. Die Winkel zwischen den äquatorial positionierten Atomen unterscheiden sich jedoch stark voneinander. So weicht der größte Winkel N1–Sn–N2 mit 143.45° deutlich vom kleinsten N1–Sn–Cl2 mit 102.73° ab. Die Koordinationsgeometrie ähnelt ebenso einer quadratisch pyramidalen Struktur mit den Atomen C2, N1, N2 und Cl1 als Grundfläche.

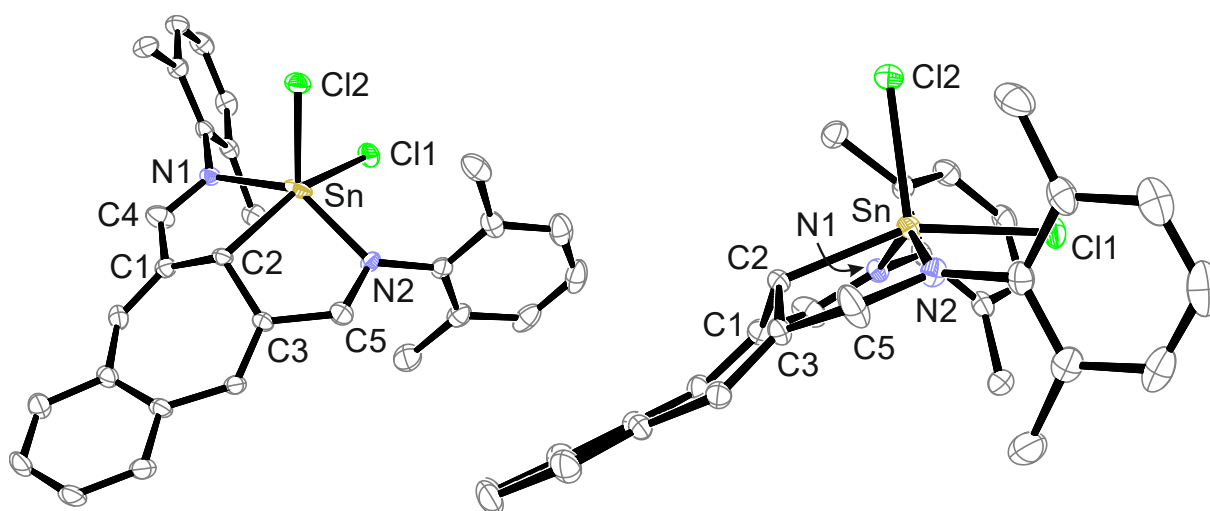


Abbildung 39: ORTEP-Darstellungen der Molekülstruktur von **IV** in monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Die *iso*-Propylgruppen wurden jeweils zu Methylgruppen reduziert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **IV**: Sn–C2 2.188(3), Sn–N1 2.235(3), Sn–N2 2.106(2), Sn–Cl1 2.3578(8), Sn–Cl2 2.3661(8), N1–C4 1.321(4), N2–C5 1.400(4), C2–Sn–N1 80.04(10), C2–Sn–N2 83.45(10), C2–Sn–Cl1 155.86(8), C2–Sn–Cl2 105.28(8), N1–Sn–N2 143.45(9), N1–Sn–Cl1 89.92(7), N1–Sn–Cl2 102.73(7), N2–Sn–Cl1 92.14(7), N2–Sn–Cl2 113.04(7), Cl1–Hf–Cl2 98.30(3).

NMR-Spektroskopie: Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse decken sich mit dem ^1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes, in welchem die Signale eines Komplexes mit asymmetrischem Liganden zu sehen sind. Das Signal bei ca. 7.7 ppm bestätigt zudem die Bildung einer Imino-Funktion. [127, 129, 134-135, 137] Eine Auswertung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren war aufgrund von Verunreinigungen des Rohproduktes nicht möglich. Die Kristallisation war nicht im großen Maßstab reproduzierbar, sodass keine Isolierung von **IV** in großen Mengen für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen sowie für weitere Umsetzungen möglich war.

Das ^{119}Sn -Signal von **IV** kann bei einer chemischen Verschiebung von 146 ppm beobachtet werden. Die Verschiebung ist im Vergleich zu literaturbekannten pentakoordinierten vierwertigen Zinnverbindungen tieffeldverschoben. [484-485]

Im ^1H -NMR-Spektrum der oben erwähnten zweiten beobachteten Spezies sind die Signale eines symmetrischen Ligandenrückgrats mit der charakteristischen Aufspaltung der axialen und äquatorialen Protonen der CH_2 -Seitenarme in je ein Dublett mit einem Integral von Zwei zu sehen. Das gemeinsame Signal der beiden seitlichen CH-Protonen des Siebenringes sowie das im Vergleich dazu hochfeldverschobene Signal der zentralen, an das Metallzentrum gebundenen CH-Einheit bekräftigen die Bildung eines Zinn-Komplexes mit symmetrischem Ligandenrückgrat. Das ^{119}Sn -Signal der bislang unbekannten Verbindung weist mit einer chemischen Verschiebung von 455 ppm eine, im Vergleich zum Signal von **IV**, stärkere Tieffeldverschiebung auf (**IV**: $\delta = 146$ ppm). Da die ^{119}Sn -Verschiebung stark von der Anzahl der Liganden am Zinnatom abhängig ist und die chemische Verschiebung mit sinkender Koordinationszahl weiter im Tieffeld beobachtet werden kann, scheint das Vorliegen eines tetrakoordinierten Zinnatoms wahrscheinlich. [423-424] Neben dem intakten trianionischen NCN-Liganden könnte zusätzlich ein Chlorid-Ligand an das Metallzentrum unter Ausbildung einer tetraedrischen Geometrie koordinieren (Schema 52).

4 Zusammenfassung

Im Zuge der vorliegenden Arbeit sollte die bislang auf PCP-Systeme beschränkte Chemie des von *Mayer* entwickelten BCHT-Ligandensystems um NCN-Pincer-Komplexe erweitert und der Einfluss der N-Donor-Substituenten auf die Synthese, Struktur und Reaktivität der BCHT-Komplexe untersucht werden.^[285, 341-342]

Die $i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{H}$ -Ligandenvorstufe (**1**) ist der von der Arbeitsgruppe von *Mayer* erstmals beschriebenen $t\text{Bu}_2[\text{PCP}]\text{H}$ -Ligandenvorstufe nachempfunden und unterscheidet sich nur in der Art der Donoratome und den sterisch weniger anspruchsvollen *iso*-Propylresten an ebendiesen (Schema 53). Die Umsetzung mit Metallvorstufen verschiedener Übergangsmetalle mit dem Versuch einer direkten Cyclometallierung führte nicht zur Bildung von NCN-Pincer-Komplexen und weist damit einen ersten signifikanten Unterschied im Vergleich zum Musterliganden auf. Aufgrund der schlechteren Donor-Funktion ist eine Vorab-Koordination der Metallvorstufe thermodynamisch weniger begünstigt, welche ihrerseits jedoch essentiell für die Aktivierung der zentralen CH_2 -Gruppe des Ligandenrückgrats ist. Die Umsetzung mit *n*-Butyllithium führte zur Bildung des aktivierten, monoanionischen Liganden **2**. Die negative Ladung ist dabei über den Siebenring delokalisiert, weshalb für die Positionierung des Metallzentrums im Zuge einer Transmetallierung drei Positionen in Frage kommen.

Die Umsetzung von **2** mit Magnesium- und Zinkdibromid führte zur Bildung der asymmetrisch substituierten NCN-Komplexe **3** und **4**, bei denen zwei NCN-Liganden über zwei seitliche C(H)-Atome des Siebenringes an das Metallzentrum gebunden sind. Während diese Konnektivität in der Kristallstruktur ersichtlich ist, sind in den jeweiligen ^1H -NMR-Spektren die Signale eines symmetrischen Ligandenrückgrats zu sehen. Dies spricht für ein dynamisches Verhalten der Komplexe in Lösung. Mit einem Überschuss an Zinkdibromid reagiert **2** unter der Bildung des C–C-Kupplungsproduktes **5**, bei dem jeweils zwei NCN-Ligandensysteme über die beiden mittleren, die beiden seitlichen oder über ein mittleres und ein seitliches C(H)-Atom des Siebenringes miteinander verknüpft sind. Bei der Reaktion fällt unter Reduktion des Metallzentrums elementares Zink aus. Die Bildung eines C–C-Kupplungsproduktes unter Oxidation eines BCHT-Systems wurde bereits vielfach in der Literatur beschrieben.^[336, 370-371] Umsetzungen von **3** und **4** mit Metallvorstufen führten nicht zur Bildung von symmetrisch substituierten NCN-Pincer-Komplexen. Die Verbindungen sind ebenso wenig eine Alternative zur Organolithium-Spezies **2** geeignet wie der asymmetrisch substituierte Gold(I)-Komplex **6** und die silylierte Ligandenvorstufe **7**. Letztere ist aufgrund der starken Si–C-Bindung gegenüber einer Aktivierung des Ligandenrückgrats inert.

Umsetzungen von **2** mit einwertigen Metallvorstufen der Gruppe 9 führten zur Bildung der Rhodium- und Iridium-Komplexe **8** und **9**, bei denen das Metallzentrum über das delokalisierte π -System des Siebenringes koordiniert wird. Eine Koordination der beiden N-Donor-Substituenten konnte nicht beobachtet werden. Vielmehr wird die Koordinationssphäre des Metallzentrums durch einen Cyclooctadien-Liganden abgesättigt. Diese Beobachtung deckt sich mit literaturbekannten NCN-Komplexen von Metallen der Gruppen 5, 8 und 9, bei denen die Metallzentren dem sterischen Druck der N-Donor-Substituenten ausweichen und die *ortho,ortho*-Stellung im Zuge einer 1,3-Wanderung aufgeben.^[203, 205-206]

Bei der Reaktion von **2** mit Halogenidverbindungen der Gruppe 13 konnte die Bildung mehrerer Verbindungen beobachtet werden, die oft in Form eines Gemisches und selten selektiv synthetisiert werden konnten. Die symmetrisch und asymmetrisch substituierten Monoorganoaluminium-Komplexe **10** und **11** konnten nur in Form eines Gemisches erhalten werden. Die Trennung der beiden Verbindungen gelang händisch durch das Sortieren der unterschiedlich farbigen Kristalle. Die Diorgano-Spezies **I** konnte nicht selektiv synthetisiert werden. Die dreifache Substitution aller drei Halogenid-Liganden gelang durch die Umsetzung von drei Äquivalenten **2** mit einem Äquivalent Aluminiumbromid unter Bildung der Verbindung **12**. Sowohl in **I** als auch in **12** sind die NCN-Liganden jeweils über ein seitliches C(H)-Atom des Siebenringes an das Metallzentrum gebunden. Die Synthese der kationischen Aluminiumspezies **13** mit Tetrabromidoaluminat als Anion ist durch Umsetzung von **2** mit einem Überschuss des Aluminiumhalogenids möglich. Dabei findet eine zusätzliche Halogenid-Abstraktion durch das überschüssige Aluminiumbromid statt. Das Lösen von **13** in Tetrahydrofuran führt zu einer Rückbildung der AlBr_2 -Einheit und Koordination eines THF-Liganden an das Metallzentrum unter Bildung von **14**.

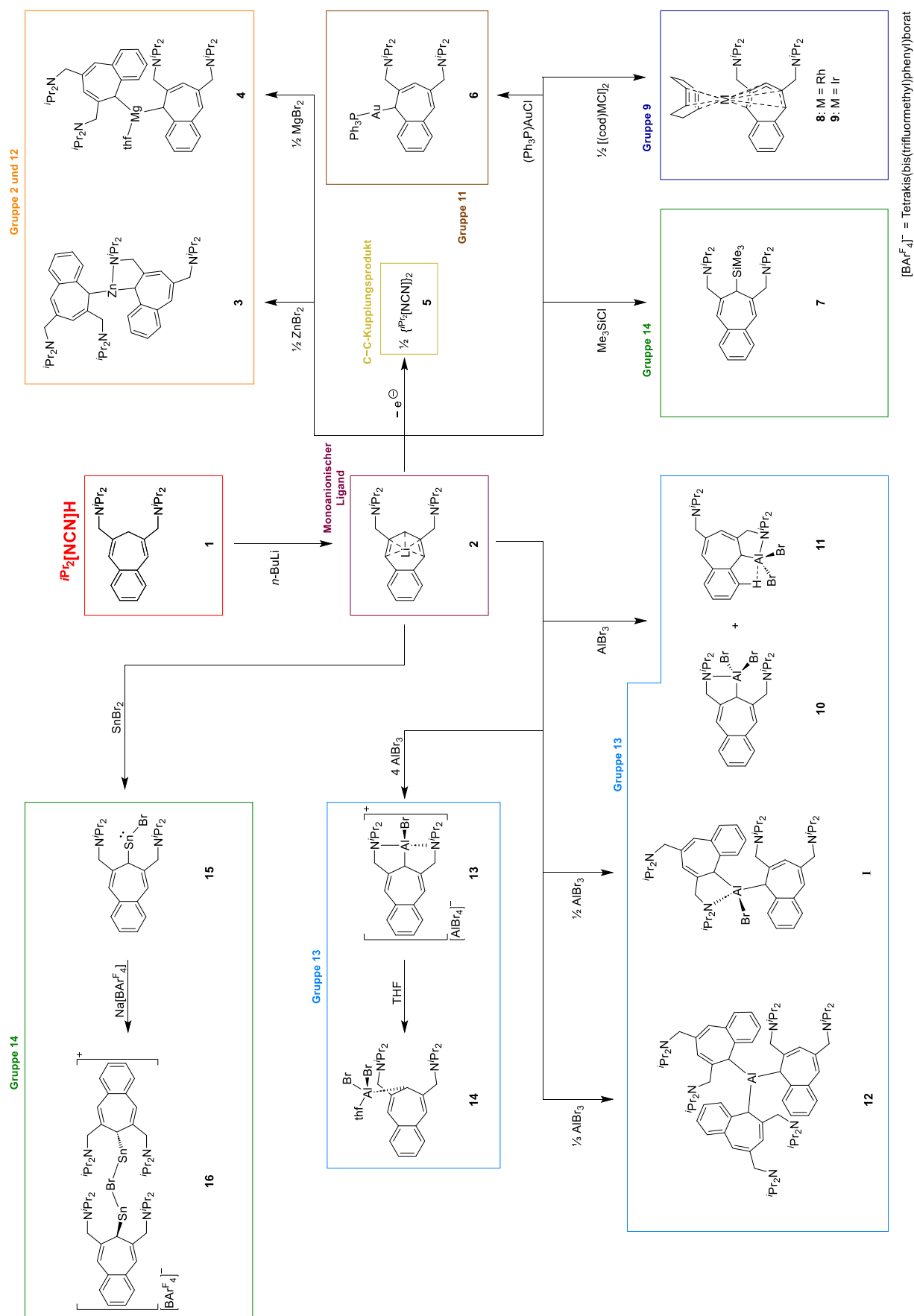
Im weiteren Verlauf konnte der thermisch labile Stannyliden-Komplex **15** synthetisiert werden. Bei Temperaturen über -35°C findet eine Zersetzung unter der Bildung von **5** statt. Eine Stabilisierung des Metallzentrums durch die N-Donor-Substituenten scheint hier nur bedingt vorzuliegen. Die Umsetzung von **15** mit dem Natriumsalz eines schwachkoordinierenden Anions führte zur Bildung des halogenid-verbrückten Stannylidenium-Kations **16**, bei dem formal zwei $^i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{Sn}$ -Einheiten über einen Bromid-Liganden verbrückt sind.

Eine Substitution der Phosphor-Donoren durch Stickstoff-Donoren in Form tertiärer Amine verringert die Stabilität von BCHT-Komplexen. Pincer-Komplexe mit Metallzentren der späten Übergangsmetalle wie von *Baur*, *Speth* und *Wiedmaier* für BCHT-PCP-Liganden beschrieben, konnten im Zuge der Arbeit nicht synthetisiert werden.^[281, 335-336] Die N-Donor-Substituenten sind nicht in der Lage, das Metallzentrum ausreichend zu stabilisieren und dessen „*ortho,ortho*“-Positionierung zu gewährleisten. Aufgrund der Beobachtungen in den ^1H -NMR-Spektren kann in Lösung zudem von einer

dynamischen Situation ausgegangen werden, sodass 1,3-Wanderungen der Metallzentren möglich sind. Im Zuge dessen kommt es zu Diskrepanzen zwischen den in den ^1H -NMR-Spektren beobachteten Signalen eines symmetrischen Liganden und den asymmetrisch substituierten Verbindungen im Festkörper (**3**, **4**, **6**, **12**). Die N-Donoren sind dabei so schwach, dass bevorzugt mehrfachsubstituierte Komplexe (**3**, **4**, **1**, **12**) gebildet werden. In Gegenwart stärkerer Donoren wie Phosphanen oder Tetrahydrofuran (**6**, **14**) findet keine Koordination der N-Donor-Substituenten statt.

Klassische Pincer-Komplexe mit einer κ^3 -Koordination des NCN-Liganden im Festkörper konnten nur in Form des kationischen Aluminium-Komplexes **13** erhalten werden. Zudem konnte bei den symmetrisch substituierten Komplexen **10** und **15** eine Koordination der beiden N-Donor-Substituenten in Lösung beobachtet werden.

Die Verwendung des monoanionischen Liganden **2** bringt zwei entscheidende Nachteile im Vergleich zur Syntheseroute der BCHT-PCP-Komplexe über eine direkte Cyclometallierung mit sich. Zum einen ist, aufgrund des delokalisierten π -Systems und den schwachen, nicht dirigierenden N-Donoren, eine Substitution seitlich am Siebenring statistisch begünstigt. Zum anderen sorgt die Redoxaktivität von **2** für eine begrenzte Anzahl an Metallvorstufen, die für eine Transmetallierung in Frage kommen. Metallvorstufen mit hohen Oxidationsstufen oder der Tendenz im Allgemeinen unter Reduktion zu reagieren, können nicht eingesetzt werden. Vor allem bei Transmetallierungen mit Vorstufen der mittleren und späten Übergangsmetalle konnte die Bildung von **5** unter Reduktion der Metallvorstufe beobachtet werden.


 Schema 53: Zusammenfassung der synthetisierten Komplexe des $iPr_2[NCN]$ -Liganden.

In der vorliegenden Arbeit konnte die Ausbeute der bereits in der Masterarbeit des Autors vorgestellten Ligandenvorstufe $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{H}_3$ (**17**) verbessert sowie die Struktur des ebenfalls bekannten dianionischen Liganden **18** in Form eines Monomers aufgeklärt werden. Umsetzungen von **2** mit Metallvorstufen mittlerer und später Übergangsmetalle führten nicht zur Koordination der beiden Amido-Donoren unter Bildung der entsprechenden Komplexe.

Durch die Umsetzung von **17** mit drei Äquivalenten *n*-Butyllithium gelang die Synthese des trianionischen Liganden **19**, bei der zusätzlich das Ligandenrückgrat aktiviert wurde (Schema 54). **19** liegt im Festkörper in Form eines Dimers vor, wobei zwei NCN-Liganden über zwei Li_2N_2 -Vierringe miteinander verknüpft sind, und ähnelt damit dem von *Veige* beschriebenen trianionischen Liganden mit aromatischem Ligandenrückgrat.^[292] Wie in **2** liegt auch in **19** die negative Ladung im Siebenring delokalisiert vor.

In Form des zinksubstituierten Komplexes **II** sowie den silylierten und stannylierten Verbindungen **20**, **21** und **22** konnten potentielle alternative $\text{Dip}[\text{NCN}]$ -Verbindungen für die Transmetallierung synthetisiert werden. Während für **II** und **22** aufgrund der seitlich substituierten CH-Gruppen des Siebenringes im Vergleich zu **19** keine Verbesserung der Selektivität bei der Transmetallierung zu erwarten war, konnte bei den Umsetzungen von **20** und **21** mit Metallvorstufen nur die Abspaltung eines Hydridions unter Bildung einer $\text{RCH}=\text{NR}$ -Funktion beobachtet werden. Wie für den ${}^i\text{Pr}_2[\text{NCN}]$ -Liganden beschrieben, sind daher auch die Liganden **20** und **21** sowie die Ligandenvorstufen **22** und **II** keine Alternativen zur Trilithio-Verbindung **19**.

Durch die Umsetzung von **19** mit $\text{YCl}_3(\text{thf})_{3,5}$ gelang die Synthese des Yttrium-Komplexes **23**. An das Metallzentrum koordinieren, neben dem NCN-Liganden, zusätzlich zwei THF-Moleküle.

Der NCN-Dichlorido-at-Komplex **24** ähnelt dem von *Veige* vorgestellten Komplex mit aromatischem Ligandenrückgrat und stellte die Ausgangsverbindung für weitere Reaktionen dar.^[292] Die anionischen Komplexe **25** und **26** konnten durch Umsetzungen von **24** mit zwei Äquivalenten $\text{K}[\text{Et}_3\text{BH}]$ bzw. ${}^t\text{BuNHLi}$ synthetisiert werden. In **25** wird das Metallzentrum mit terminalem Hydridliganden zusätzlich von einem $[\text{Et}_3\text{BH}]^-$ -Anion koordiniert. Das Gegenion in Form eines Kaliumkations liegt dabei in der Molekülstruktur komplexiert vor und wird vom π -System des Liganden koordiniert. Beim Erwärmen einer Lösung von **26** konnte eine Isomerisierung des Ligandenrückgrats in Form einer 1,3-H-Wanderung des Wasserstoffatoms der zentralen, an das Metallzentrum gebundenen CH-Gruppe unter Bildung von **27** beobachtet werden.

Die Synthese neutraler NCN-Hafnium-Pincer-Komplexe unter Abspaltung von Lithiumchlorid gelang durch die Umsetzung von **24** mit N-Heterocyclischen Carbenen. Während mit den sterisch anspruchsvollen Carbenen ⁱPrNHC, ^{Dip}NHC und ^tBuNHC nur eine teilweise Umsetzung unter Bildung der Komplexe **31**, **32** und **33** beobachtet werden konnte, läuft die Reaktion mit den sterisch weniger anspruchsvollen Liganden ^{Me}NHC und ^{Et}NHC unter der Bildung von **29** und **30** vollständig ab. Eine Fällung von Lithiumchlorid durch *tert*-Butyl-*iso*-nitril ist dagegen nicht möglich. Hierbei konnte nur die Bildung des Adduktes **28** beobachtet werden.

Die Substitution des Chlorid-Liganden in **29** unter Bildung der Komplexe **34** und **35** mit alkylierten Metallzentren gelang durch die Umsetzung mit Lithiumorganylen (Methylolithium, *n*-Butyllithium) und Grignard-Reagenzien (Methylmagnesiumbromid). Bei einem Überschuss des Alkylierungsmittels konnte die Bildung der zweifachsubstituierten At-Komplexe beobachtet werden.^[1] Ausgehend von **29** findet bei erhöhten Temperaturen eine 1,3-H-Wanderung unter Bildung des Komplexes **37** mit asymmetrischem Ligandenrückgrat statt. Durch anschließende Alkylierung des Metallzentrums war die Synthese der Komplexe **38** und **39** möglich.

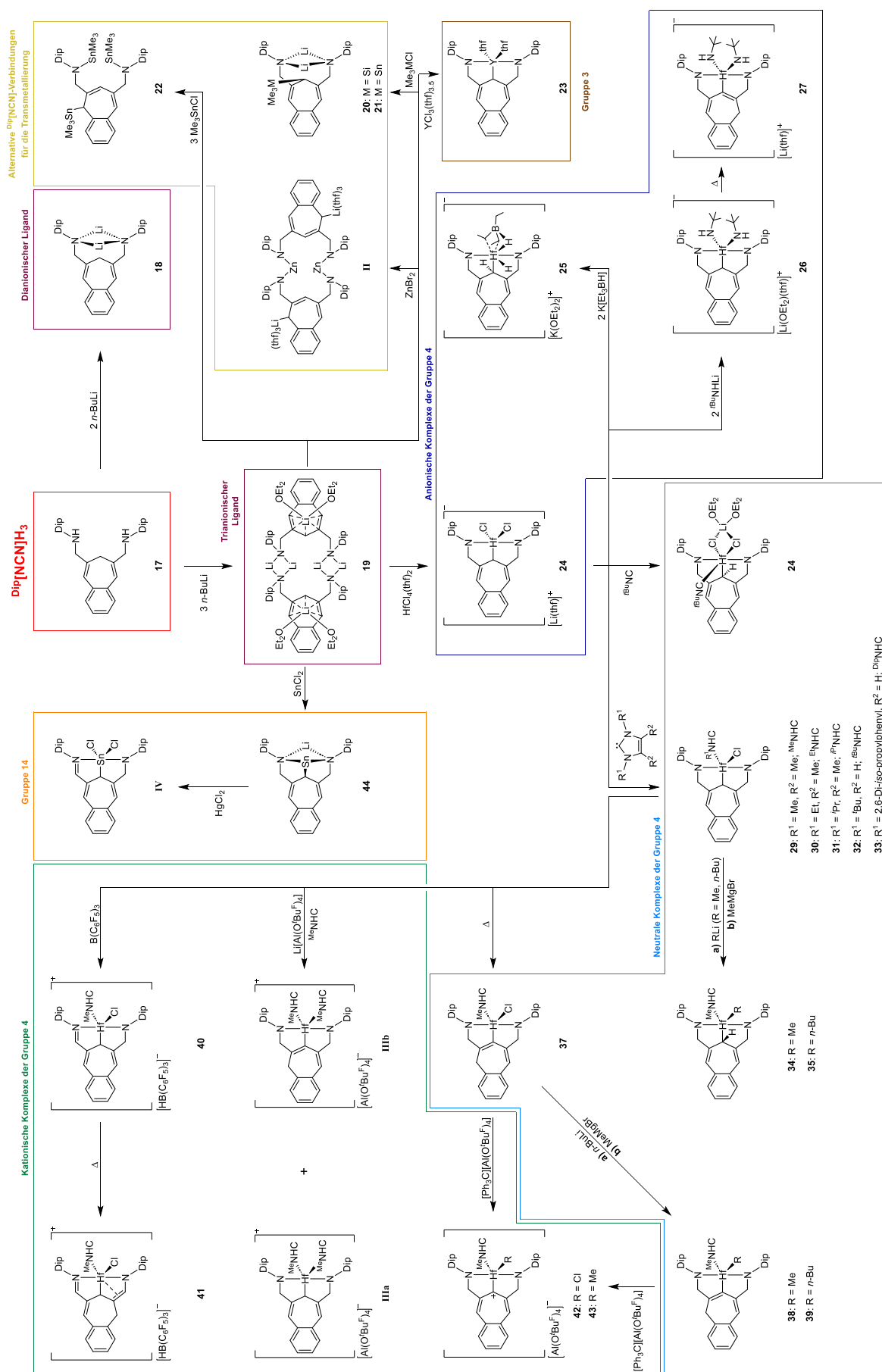
Die Synthese kationischer NCN-Hafnium-Komplexe gelang unter anderem durch die Umsetzung von **29** mit dem Lithiumsalz eines schwachkoordinierenden Anions Li[Al(O^tBu^F)₄].^[474] Im Zuge einer Halogenidabstraktion konnte über röntgendiffraktometrische Untersuchungen die Bildung des NHC-stabilisierten kationischen Komplexes **III** nachgewiesen werden. Eine zuverlässige Synthese des Komplexes war allerdings nicht möglich. Die Umsetzung von **29** mit Tris(pentafluorphenyl)boran führte nicht zur Abstraktion des NHC-Liganden. Vielmehr konnte eine Hydrid-Abstraktion am CH₂-Seitenarm beobachtet werden. Der dabei entstehende kationische Komplex **40** stabilisiert sich bei Temperaturen oberhalb von -35 °C in Form einer 1,3-H-Wanderung unter Bildung von **41**. Durch die Umsetzung von **37** und **38** mit dem Tritylium-Salz eines schwachkoordinierenden Anions ([Ph₃C][Al(O^tBu^F)₄])^[486] gelang die Synthese der Tropylium-Kationen **42** und **43**. Eine Abstraktion des Hydridions an der zentralen, an das Metallzentrum gebundenen CH-Gruppe in **29** und **34** war dagegen, aufgrund der Konkurrenz der besser zugänglichen Wasserstoffatome der CH₂-Seitenarme, nicht möglich.

Die Umsetzung von **19** mit Zinndichlorid führte zur Bildung des Zinn(II)-Komplexes **44**. Die beiden anionischen N-Donoratome weisen dabei eine μ_2 -verbrückende Funktion zwischen dem Zinn- und dem Lithiumatom auf. Bei der Oxidation von **44** mit Quecksilberdichlorid konnte die Bildung zweier unterschiedlicher Komplexe beobachtet werden. Bei der einen Verbindung handelt es sich um den Zinn(IV)-Komplex **IV**. Dabei findet eine Hydrid-Abstraktion an einem der CH₂-Seitenarme unter Bildung einer Imino-Funktion statt. Neben dem nun dianionischen Liganden koordinieren zwei Chlorid-Liganden an das Metallzentrum. Die Molekülstruktur der zweiten sich bildenden Spezies konnte nicht aufgeklärt werden. Aufgrund der, im Vergleich zu **IV**, starken Tieffeldverschiebung des ¹¹⁹Sn-NMR-

Signals scheint die Bildung eines vierfachkoordinierten Zinn(IV)-Komplexes jedoch wahrscheinlich. Die selektive Synthese einer der beiden Verbindungen war nicht zuverlässig möglich.

Aufgrund der negativen Ladung der beiden N-Donoratome und des dadurch im Vergleich zum $i\text{Pr}_2[\text{NCN}]$ -Liganden härteren Charakters des Donors, hat die Stickstoff-Metall-Bindung einen ionischen Charakter. Anders als bei den $i\text{Pr}_2[\text{NCN}]$ -Komplexen findet eine Substitution ausschließlich am zentralen CH-Atom statt. Für die Komplexe kann weder eine 1,3-Wanderung des Metallzentrums noch ein dynamisches Verhalten in Lösung beobachtet werden. Anders als für einige $i\text{Pr}_2[\text{NCN}]$ -Komplexe beschrieben, treten keine Diskrepanzen zwischen Molekülstruktur und ^1H -NMR-Spektrum auf.

Die BCHT-NCN-Komplexe mit trianionischem Ligandenrückgrat zeichnen sich durch thermisch induzierte 1,3-H-Wanderungen aus (**27**, **37**, **41**). Zudem stellt die Methylen-Gruppe der Seitenarme eine reaktive Stelle dar und ist zugänglich für Hydrid-Abstraktionen (**40**, **IV**). Die Synthese von NCN-Komplexen mittlerer und später Übergangsmetalle war nicht möglich. Grund dafür ist vermutlich ein ähnliches reduzierendes Verhalten von **19** wie für **2** beschrieben. Der trianionische Ligand **19** scheint daher auf Umsetzungen mit frühen Übergangsmetall- und Hauptgruppenmetall-Vorstufen, die eine geringe Tendenz zu Reduktionen zeigen, beschränkt zu sein.



Schema 54: Zusammenfassung der synthetisierten Komplexe des $\text{Dip}[\text{NCN}]$ -Liganden.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeines

5.1.1 Arbeitstechniken und verwendete Chemikalien

Alle vorgestellten Synthesen wurden, sofern nicht anders angegeben, unter Feuchtigkeits- und Luftausschluss unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Gearbeitet wurde dabei entweder mit Standard-Schlenk-Technik oder in einer Glovebox der Firma *M. Braun Inertgas-Systeme GmbH*. Das als Inertgas verwendete Argon wurde von der *Westfalen AG* bezogen und wies eine Reinheit von 99.999 % auf. Vor Verwendung in der Standard-Schlenk-Technik wurde das Argon über Phosphorpentoxid (SICAPENT®, *Merck Millipore*) getrocknet. Die Lösungsmittel Toluol, Diethylether, *n*-Pentan, *n*-Hexan und Tetrahydrofuran wurden über ein „Solvent Purification System“ (SPS) der Firma *M. Braun Inertgas-Systeme GmbH* getrocknet. Toluol, Diethylether und Tetrahydrofuran wurden zusätzlich über eine NaK-Legierung destilliert. Benzol und *o*-Difluorbenzol wurden zur Trocknung über eine mit aktiviertem Aluminiumoxid gepackte Säule geleitet. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden im Anschluss über die „freeze-pump-thaw“-Methode (drei Cyclen) entgast und unter Inertgasatmosphäre gelagert. Kommerziell erworbene Chemikalien wurden von *abcr*, *Acros Organics*, *Alfa Aesar*, *Fischer Scientific*, *Merck* und *TCI* erworben, im Falle von Flüssigkeiten entgast, und, soweit nicht anders angegeben, ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Sauerstoff- und/oder wasserempfindliche Chemikalien wurden unter Schutzgasatmosphäre gelagert. Di-*iso*-propylamin und 2,6-Di-*iso*-propylanilin wurden vor der Verwendung über Calciumhydrid getrocknet und anschließend, ebenso wie Chlor(trimethyl)silan, destilliert. Aluminiumbromid und Aluminiumtrichlorid wurden vor der Verwendung sublimiert und inert gelagert. Durch Entfernen des Lösungsmittels einer Maßlösung wurde Kaliumtriethylborhydrid in fester Form erhalten. Der Feststoff wurde anschließend über mehrere Stunden unter vermindertem Druck getrocknet und mehrfach mit *n*-Pentan coevaporiert. Die für Reaktionen verwendeten Gase H₂ in der Reinheit 5.0 (99.999%) sowie CO in der Reinheit 3.7 (99.97%) wurden von der *Westfalen AG* bezogen. Die Filtrationen wurden mit handelsüblichen Glasfritten (P4) oder Spritzenfiltern der Firma *Macherey-Nagel* durchgeführt. Die Verbindungen BCHT-Br₂,^[285] HfCl₄(thf)₂,^[487] Na[BAr^F₄],^[337] Dip[NCN]HLi₂ (**18**),^[2] MeNHC,^[488] EtNHC,^[488] *i*PrNHC,^[488] *t*BuNHC,^[489] DipNHC,^[490] Li[Al(O^tBu^F)₄],^[474] *t*BuNHLi,^[491] [PhC₃][Al(O^tBu^F)₄]^[486] und YCl₃(thf)_{3.5}^[438] wurden nach literaturbekannten Vorschriften synthetisiert.

5.1.2 Kristallstrukturanalyse

Die Einkristalle wurden in einer Glovebox der Firma *M. Braun Inertgas-Systeme GmbH* in ein hoch viskoses, chemisch inertes Öl (Perfluorpolyalkylether, Viskosität 500 cSt von *abcr* oder *Parabar 10312*)

überführt und zu einem Lichtmikroskop gebracht, an welchem sie ausgewählt und für die röntgendiffraktometrische Vermessung vorbereitet wurden. Die Kristallstrukturbestimmungen fanden an einem Smart APEX II Diffraktometer der Firma *Bruker* mit einem Graphit-Monochromator und Mo-K α -Strahlung statt. Die Datenprozessierung wurde mithilfe folgender Programme durchgeführt: *Bruker* APEX2 Ver. 2011.8-0 mit SADABS zur Absorptionskorrektur, SAINT zur Datenreduzierung und SHELXS zur Strukturlösung.^[492-494] Für die Verfeinerung der Strukturen wurde WinGX Ver. 1.70.01 oder GUI ShelXle mit SHELXL verwendet.^[495-500] Nicht modellierbare und stark fehlgeordnete Lösungsmittelmoleküle wurden mittels PLATON/SQUEEZE entfernt.^[501-502] Für die graphische Darstellung der Molekülstrukturen wurde das Programm ORTEP-3 Ver. 2020.1 verwendet. Für die Bestimmung von Strukturinformationen, die nicht aus der .cif-Datei ausgelesen werden konnten, wurde neben ORTEP-3 das Programm Mercury Ver. 2022.3.0 genutzt.^[498, 503-504]

5.1.3 Kernresonanzspektroskopie

Die kernresonanzspektroskopischen Experimente wurden entweder an einem *Bruker* AVIII-300 NanoBay Spektrometer (5 mm BBFO-Probenkopf), einem *Bruker* AVII+400 Spektrometer (5 mm QNP Probenkopf), einem *Bruker* AVII+500 Spektrometer (5 mm TBO-Probenkopf oder 5 mm BBO ATM-Probenkopf mit VT-NMR-Einheit) oder einem *Bruker* Avance III HDX 600 Spektrometer (5 mm Prodigy BBO Kryo Probenkopf) durchgeführt. Die Temperatur und das verwendete Lösungsmittel wurden bei den jeweiligen Analytikdaten angegeben. Die chemischen Verschiebungen δ werden relativ zu einem externen Standard (Tabelle 2) in ppm und die Kopplungskonstante J in Hz angegeben. Die Spektren wurden über die Resonanzfrequenz des Deuteriumsignals des deuterierten Lösungsmittels referenziert.^[505] Bei großen Abweichungen des Restprotonen- oder ^{13}C -Signals des deuterierten Lösungsmittels ($\Delta\delta(^1\text{H}) > 0.05 \text{ ppm}$, $\Delta\delta(^{13}\text{C}) > 0.5 \text{ ppm}$) wurde eine Referenzierung auf literaturbekannte Werte vorgenommen.^[506] Die Resonanz des ^{89}Y -Kerns wurde über die Kopplung zu benachbarten ^1H -Kernen über ein zweidimensionales NMR-Experiment (^1H - ^{89}Y -HMQC, 5 mm BBO ATM-Probenkopf) gemessen. Die Aufnahme der ^{29}Si -NMR-Spektren erfolgte durch INEPT-ND-NMR-Experimente. Für die Messungen luftempfindlicher Proben wurden handelsübliche *J. Young*-NMR-Rohre verwendet.

Die vorgeschlagene Zuordnung der Protonen- bzw. Kohlenstoffsignale in den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren erfolgte mithilfe von ^1H - ^1H -COSY-, ^1H - ^1H -NOESY-, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPT-135-, ^1H - ^{13}C -HSQC- und ^1H - ^{13}C -HMBC-NMR-Experimenten. Die Multiplizitäten der Signale wurden wie folgt abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, sept = Septett, m = Multiplett bzw. nicht aufgelöstes Signal und br. = breites Signal. Sofern nicht anders angegeben handelt es sich bei den beschriebenen ^{13}C -Signalen um Singuletts. Die axialen bzw. äquatorialen Protonen der CH_2 -Gruppen werden im Index von CHH_x mit x = ax für axial bzw. x = äq für äquatorial gekennzeichnet.

Tabelle 2: Übersicht über die Spektrometer-Frequenzen und relevanten Eigenschaften der gemessenen NMR-aktiven Kerne.^[507]

Kern	Natürliche Häufigkeit [%]	Spektrometer-Frequenz [MHz]				Referenz	Frequenz-verhältnis [%]
		300	400	500	600		
¹ H	99.9885	300.13	400.11	500.13	600.13	SiMe ₄	100
⁷ Li	92.41	116.64		194.37	233.23	LiCl	38.863797
¹¹ B	80.1	96.29		160.46		BF ₃ · Et ₂ O	32.083974
¹³ C	1.07	75.47	100.61	125.76	150.90	SiMe ₄	25.145020
¹⁹ F	100	282.40	376.48			CCl ₃ F	94.094011
²⁷ Al	100	78.20	104.26	130.32		Al(NO ₃) ₃	26.056859
²⁹ Si	4.6832	59.63				SiMe ₄	19.867187
³¹ P	100			202.46		H ₃ PO ₄ (85 %)	40.480742
⁸⁹ Y	100			24.51		Y(NO ₃) ₃	4.900198
¹¹⁹ Sn	8.59	111.92		186.50	223.79	SnMe ₄	37.290632

Die deuterierten Lösungsmittel wurden vor der Verwendung folgendermaßen getrocknet: Benzol-d₆ wurde über eine NaK-Legierung destilliert und anschließend über eine mit aktiviertem Aluminiumoxid gepackte Säule geleitet, Toluol-d₈ und THF-d₈ wurden über eine NaK-Legierung destilliert und letzteres anschließend vor der Verwendung mehrere Wochen über Molsieb gelagert. Alle deuterierten Lösungsmittel wurden zudem vor der Verwendung über die „freeze-pump-thaw“-Methode (drei Cyclen) entgast und unter Inertgasatmosphäre gelagert.

5.1.4 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden von Herrn Wolfgang Bock und Herrn Mohammad Ghani am Institut für Anorganische Chemie an der Eberhard Karls Universität Tübingen durchgeführt. Dabei wurde ein vario MICRO CUBE oder UNICUBE der Firma *elementar* verwendet.

5.1.5 Sonstiges

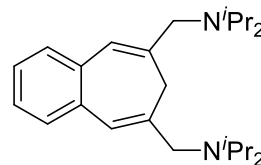
Einfachheitshalber werden die stöchiometrischen Berechnungen in den Synthesevorschriften, in denen **19** als Edukt verwendet wird, ausgehend von **19** in monomerer Form ^{Dip}[NCN]Li₃(OEt)₂ durchgeführt. Die Verbindungen **I** – **IV** konnten nur vereinzelt und in geringen Mengen kristallisiert und röntgendiffraktometrisch untersucht werden. Eine zuverlässige und reproduzierbare Synthese der Verbindungen bzw. eine Aufreinigung größerer Mengen war nicht möglich. Aus diesem Grund wird im Folgenden auf eine Synthesevorschrift verzichtet. Um die Verbindungen von reproduzierbaren Synthesen abzugrenzen, werden diese daher mit römischen Zahlen abgekürzt.

5.2 Synthesevorschriften

5.2.1 $i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{H}$ (1)

Anmerkung: Die Synthese wird angelehnt an eine Vorschrift von Han *et al.* durchgeführt.^[508]

BCHT-Br₂ (6.00 g, 18.3 mmol, 1.00 Äq.) wird in DCM (50 mL) gelöst und die farblose Lösung auf 0 °C gekühlt. Anschließend wird unter Rühren Di-*iso*-propylamin (12.9 mL, 91.5 mmol, 5.00 Äq.) zugetropft, die Lösung langsam auf RT erwärmt und für 4 Tage bei dieser Temperatur gerührt. Dann wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der farblose Rückstand mit einer 4 M NaOH-Lösung versetzt (50 mL). Im Anschluss wird die wässrige Phase mit *n*-Pentan (3 × 50 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet, der Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt. Das resultierende gelbe Öl wird in *n*-Hexan (15 mL) gelöst und über Nacht zum Kristallisieren bei –35 °C gelagert. $i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{H}$ (1) wird in Form von farblosen Kristallen (5.70 g, 15.5 mmol, 85 %) erhalten.



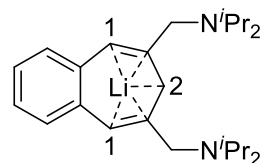
¹H-NMR-Spektrum (300.13 MHz, C₆D₆, 299.15 K): δ (ppm) = 7.33 – 7.28 (m, 2H, CH_{*o*-Benzo}), 7.12 – 7.06 (m, 2H, CH_{*m*-Benzo}), 6.70 (br. t, 2H, ⁴*J*_{HH} = 1.4 Hz, CH_{CHT}), 3.24 (d, 4H, ⁴*J*_{HH} = 1.4 Hz, CH₂N), 3.06 (sept, 4H, ³*J*_{HH} = 6.6 Hz, CH(CH₃)₂), 2.67 (s, 2H, CH₂CHT), 1.01 (d, 24H, ³*J*_{HH} = 6.6 Hz, CH(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR-Spektrum (75.47 MHz, C₆D₆, 299.15 K): δ (ppm) = 142.8 (C_{CHT}), 137.0 (C_{Benzo}), 130.0 (CH_{*o*-Benzo}), 126.1 (CH_{CHT}), 125.3 (CH_{*m*-Benzo}), 52.4 (CH₂N), 47.2 (CH(CH₃)₂), 29.8 (CH₂CHT), 20.5 (CH(CH₃)₂).

Elementaranalyse berechnet für C₂₅H₄₀N₂ (%): C 81.46, H 10.94, N 7.60; gefunden: C 81.26, H 10.73, N 7.35.

5.2.2 $i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{Li}$ (2)

$i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{H}$ (1) (2.00 g, 5.43 mmol, 1.00 Äq.) wird in *n*-Pentan (15 mL) gelöst und die farblose Lösung auf –35 °C gekühlt. Anschließend wird unter Rühren *n*-Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan, 3.73 mL, 5.97 mmol, 1.10 Äq.) zugetropft, auf RT erwärmt und für 18 h gerührt. Dabei entsteht eine grünbraune Suspension. Dann wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der grünbraune Feststoff getrocknet. Anschließend wird das Produkt mit Et₂O (4 × 4 mL) extrahiert, die unlöslichen Bestandteile abfiltriert, die dunkelgrüne Lösung um ca. die Hälfte eingeeengt und über Nacht



zum Kristallisieren bei -35°C gelagert. Es entstehen dunkelgrüne Kristalle, die beim Trocknen unter vermindertem Druck eine schwarzbraune Farbe annehmen. Der Kristallisationsprozess wird daraufhin noch zweimal wiederholt. $i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{Li}$ (**2**) wird in Form eines schwarzbraunen Feststoffes (1.27 g, 3.39 mmol, 62 %) erhalten.

Die oben erwähnten dunkelgrünen Kristalle sind für die Röntgenstrukturanalyse geeignet. Diese dürfen jedoch nicht mit dem zum Schutz vor Luft vorgesehenen Öl in Berührung kommen, da sich die Kristalle ansonsten unter Bildung eines amorphen Stoffes zersetzen und eine röntgendiffraktometrische Untersuchung nicht mehr möglich ist.

^1H -NMR-Spektrum (300.13 MHz, THF- d_8 , 299.15 K): δ (ppm) = 4.94 – 4.88 (m, 2H, $\text{CH}_{m\text{-Benzo}}$), 3.91 – 3.86 (m, 2H, $\text{CH}_{o\text{-Benzo}}$), 3.18 (sept, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.03 (br. m, 2H, $\text{C}(1)\text{H}_{\text{CHT}}$), 1.47 (br. m, 1H, $\text{Li}-\text{C}(2)\text{H}_{\text{CHT}}$), 1.44 (s, 4H, CH_2N), 0.90 (d, 24H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

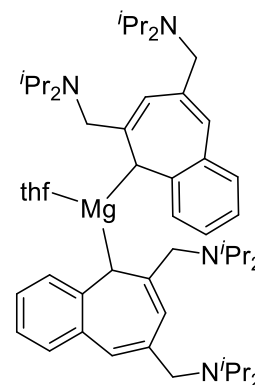
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75.47 MHz, THF- d_8 , 299.15 K): δ (ppm) = 158.9 ($\text{C}(1)_{\text{CHT}}$), 155.6 (C_{Benzo}), 125.0 ($\text{CH}_{m\text{-Benzo}}$), 124.1 ($\text{CH}_{o\text{-Benzo}}$), 104.4 (CH_{CHT}), 90.6 ($\text{Li}-\text{C}(2)\text{H}_{\text{CHT}}$), 52.8 (CH_2N), 47.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 21.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{LiN}_2$ (%): C 80.17, H 10.50, N 7.48; gefunden: C 80.45, H 10.48, N 7.66.

5.2.3 $\{i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\}_2\text{Mg}(\text{thf})$ (**3**)

$i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{Li}$ (**2**) (40.0 mg, 107 μmol , 2.00 Äq.) wird in THF (1 mL) gelöst und auf -35°C gekühlt. Zur dunkelroten Lösung wird unter Rühren eine auf -35°C gekühlte Lösung von MgBr_2 (9.80 mg, 53.4 μmol , 1.00 Äq.) in THF (1 mL) getropft und für 15 min gerührt. Die dunkelrote Farbe der Lösung bleibt erhalten. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, mit *n*-Pentan ($1 \times 1\text{ mL}$) coevaporiert und der Rückstand unter vermindertem Druck getrocknet. Der Rückstand wird mit *n*-Pentan (2 mL) extrahiert, der farblose Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. $\{i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\}_2\text{Mg}(\text{thf})$ (**3**) wird in Form eines roten Feststoffes (37.0 mg, 44.4 μmol , 83 %) erhalten.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einer gesättigten *n*-Pentanlösung über Nacht bei -35°C erhalten werden.



^1H -NMR-Spektrum (500.13 MHz, C_6D_6 , 299.15 K): δ (ppm) = 6.81 – 6.77 (m, 4H, $\text{CH}_{m\text{-Benzo}}$), 6.61 – 6.58 (m, 4H, $\text{CH}_{o\text{-Benzo}}$), 5.29 (br., 2H, $\text{Mg}-\text{CH}_{\text{CHT}}$), 5.00 (s, 4H, CH_{CHT}), 3.43 (br. m, 4H, $\text{thf}-\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 3.35 (d, 4H, $^2J_{\text{HH}} = 15.1$ Hz, CHHN), 3.14 (sept, 8H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.01 (d, 4H, $^2J_{\text{HH}} = 15.1$ Hz, CHHN), 1.16 (d, 24H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.13 (br. m, 4H, $\text{thf}-\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 0.99 (d, 24H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (125.76 MHz, C_6D_6 , 299.15 K): δ (ppm) = 159.6 (C_{CHT}), 145.6 (C_{Benzo}), 125.4 ($\text{CH}_{o\text{-Benzo}}$), 124.9 ($\text{CH}_{m\text{-Benzo}}$), 110.6 (br., $\text{Mg}-\text{CH}_{\text{CHT}}$), 89.5 (br., CH_{CHT}), 68.3 ($\text{thf}-\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 52.1 (CH_2N), 47.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.7 ($\text{thf}-\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 22.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 18.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

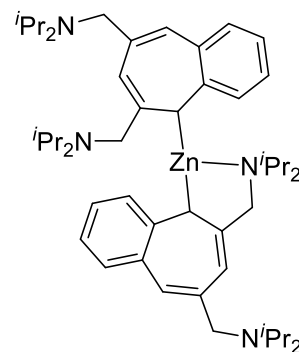
Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{54}\text{H}_{86}\text{MgN}_4\text{O}$ (%): C 77.99, H 10.42, N 6.74; gefunden: C 78.61, H 10.60, N 6.73.

5.2.4 $\{\text{}^i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\}_2\text{Zn}$ (**4**)

$\text{}^i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{Li}$ (**2**) (100 mg, 267 μmol , 2.00 Äq.) wird in THF (2 mL) gelöst. Zur dunkelroten Lösung wird unter Rühren portionsweise ZnBr_2 (30.1 mg, 133 μmol , 1.00 Äq.) zugegeben und für 5 min bei RT gerührt. Es entsteht eine dunkelorangefarbene Lösung. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt, mit *n*-Pentan (1 $\times$ 1 mL) coevaporiert und der Rückstand unter vermindertem Druck getrocknet. Der Rückstand wird mit *n*-Pentan (3 $\times$ 1 mL) extrahiert und alle unlöslichen Bestandteile abfiltriert. Das Filtrat wird über Nacht bei -35°C gelagert.

$\{\text{}^i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\}_2\text{Zn}$ (**4**) wird in Form von orangefarbenen Kristallen (90.0 mg, 112 μmol , 84 %) erhalten.

Die Kristalle sind für die Röntgenstrukturanalyse geeignet.



^1H -NMR-Spektrum (300.13 MHz, $\text{THF}-d_8$, 299.1 K): δ (ppm) = 6.76 – 6.71 (m, 4H, $\text{CH}_{m\text{-Benzo}}$), 6.65 – 6.60 (m, 4H, $\text{CH}_{o\text{-Benzo}}$), 5.62 (br. s, 2H, $\text{Zn}-\text{CH}_{\text{CHT}}$), 4.70 (br. s, 4H, CH_{CHT}), 3.08 (br. d, 4H, $^2J_{\text{HH}} = 14.9$ Hz, CHHN), 2.95 (br. d, 4H, $^2J_{\text{HH}} = 14.9$ Hz, CHHN), 2.96 (sept, 8H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.93 (d, 24H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.88 (d, 24H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75.47 MHz, $\text{THF}-d_8$, 299.15 K): δ (ppm) = 149.9 (C_{CHT}), 142.2 (C_{Benzo}), 126.2 ($\text{CH}_{o\text{-Benzo}}$), 124.6 ($\text{CH}_{m\text{-Benzo}}$), 117.9 ($\text{Zn}-\text{CH}_{\text{CHT}}$), 86.9 (CH_{CHT}), 51.8 (CH_2N), 47.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 20.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 19.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

Elementaranalyse berechnet für $C_{50}H_{78}N_4Zn$ (%): C 75.01, H 9.82, N 7.00; gefunden: C 75.58, H 9.97, N 7.02.

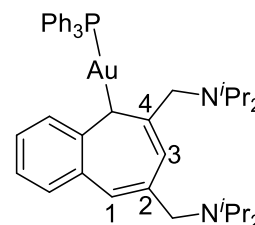
5.2.5 $\{^{iPr_2}[NCN]\}_2$ (**5**)

$^{iPr_2}[NCN]Li$ (**2**) (100 mg, 267 μ mol, 1.00 Äq.) wird in THF (4 mL) gelöst. Zur dunkelroten Lösung wird unter Rühren portionsweise $ZnBr_2$ (60.2 mg, 267 μ mol, 1.00 Äq.) zugegeben und bei RT gerührt. Die rote Lösung verfärbt sich innerhalb weniger Minuten zuerst gelb, dann entsteht eine grünbräunliche Suspension und es scheidet sich ein metallisch glänzender Feststoff ab. Nach 2 h liegt ein Reaktionsgemisch bestehend aus einer farblosen Lösung und dem metallisch glänzenden Feststoff vor. Der Feststoff wird durch Filtration abgetrennt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und $\{^{iPr_2}[NCN]\}_2$ (**5**) in Form eines farblosen Feststoffes (186 mg, 252 μ mol, 95 %) unter vermindertem Druck getrocknet.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einer gesättigten *n*-Pentanlösung über Nacht bei $-35^\circ C$ erhalten werden. Im Zuge der vorliegenden Arbeit konnte ausschließlich das Isomer **5a** kristallisiert werden. Eine Auswertung der NMR-Spektren war aufgrund der Unübersichtlichkeit der Spektren nicht möglich.

5.2.6 $^{iPr_2}[NCN]Au(PPh_3)$ (**6**)

$^{iPr_2}[NCN]Li$ (**2**) (20.0 mg, 53.4 μ mol, 1.00 Äq.) wird in THF (1 mL) gelöst. Zur dunkelroten Lösung wird unter Rühren portionsweise $(PPh_3)AuCl$ (26.4 mg, 53.4 μ mol, 1.00 Äq.) gegeben. Dann wird die Reaktionslösung für 5 min gerührt. Innerhalb dieser Zeit färbt sich die rote Lösung erst orange, dann gelb. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, mit *n*-Pentan (1×1 mL) coevaporiert und der Rückstand unter vermindertem Druck getrocknet. Der Rückstand wird mit *n*-Pentan (3×1 mL) extrahiert, der farblose Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. $^{iPr_2}[NCN]_2AuPPh_3$ (**6**) wird in Form eines gelben Feststoffes (33.6 mg, 40.6 μ mol, 76 %) erhalten.



Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einer gesättigten, mit wenigen Tropfen Et_2O versetzten *n*-Pentanlösung nach mehreren Tagen bei $-35^\circ C$ erhalten werden.

Anmerkung: Die absolute Ausbeute beträgt 40.0 mg und wurde aufgrund einer Verunreinigung in Form eines unbekannten Nebenproduktes (16 %), welches mit dem Produkt **6** kokristallisiert, auf eine relative Ausbeute von 33.6 mg angepasst.

^1H -NMR-Spektrum (500.13 MHz, C_6D_6 , 299.15 K): δ (ppm) = 7.42 – 7.37 (m, 6H, o -P(C_6H_5)₃), 7.24 – 7.22 (m, 2H, CH_{Benzo} + C(1) H_{CHT}), 7.12 – 7.10 (m, 1H, CH_{Benzo}), 7.09 (br. m, 1H, CH_{Benzo}), 6.95 – 6.93 (m, 10H, CH_{Benzo} und m -P(C_6H_5)₃), 6.15 (br. m, 1H, C(3) H_{CHT}), 3.41 – 3.33 (br. m, 4H, CH_2N), 3.23 (br. m, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.02 – 0.99 (br. m, 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (125.76 MHz, C_6D_6 , 299.15 K): δ (ppm) = 154.6 (d, $^3J_{\text{PC}} = 7$ Hz, C(4) CHT), 140.6 (C(2) CHT), 134.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 14$ Hz, o -P(C_6H_5)₃), 131.4 (d, $^1J_{\text{PC}} = 46$ Hz, i -P(C_6H_5)₃), 130.4 (br. m, p -P(C_6H_5)₃), 129.5 (CH_{Benzo}), 128.6 (d, $^3J_{\text{PC}} = 11$ Hz, m -P(C_6H_5)₃), 127.0 (br., C(1) CHT), 124.4 (CH_{Benzo}), 119.0 (d, $^4J_{\text{PC}} = 4$ Hz, C(3) H_{CHT}), 53.0 (br. m, CH_2N), 47.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 20.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 20.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (202.46 MHz, C_6D_6 , 299.15 K): δ (ppm) = 30.1 (s).

Anmerkungen:

- Vier ^{13}C -Signale des benzanellierten Ringes ($2 \times \text{CH}_{\text{Benzo}}$, $2 \times \text{C}_{\text{Benzo}}$) konnten bei RT nicht detektiert werden.
- Das ^1H -Signal der an das Metallzentrum gebundenen CH-Gruppe ($\text{Au}-\text{CH}_{\text{CHT}}$) konnte bei RT nicht detektiert werden. Bei -60°C ist das Signal jedoch sichtbar:

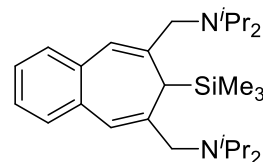
^1H -NMR-Spektrum (500.13 MHz, $\text{Tol}-d_8$, 213.15 K): δ (ppm) = 4.44 (d, 1H, $^3J_{\text{HP}} = 10.1$ Hz, $\text{Au}-\text{CH}_{\text{CHT}}$).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{43}\text{H}_{54}\text{AuN}_2\text{P}$ (%): C 62.46, H 6.58, N 3.39; gefunden: C 64.32, H 7.32, N 3.21.

5.2.7 $i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{SiMe}_3$ (7)

Chlor(trimethyl)silan (23.2 mg, 214 μmol , 1.00 Äq.) wird in Toluol (1 mL) gelöst, auf -35°C gekühlt und langsam zu einer auf -35°C gekühlten Lösung von $i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{Li}$ (2) (80.0 mg, 214 μmol , 1.00 Äq.) in Toluol (4 mL) getropft.

Dann wird die Reaktionslösung langsam auf RT erwärmt und für eine Stunde gerührt. Im Laufe der Reaktion entfärbt sich die grünbraune Lösung. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit n -Pentan (3×2 mL) extrahiert. Nach Filtration wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. $i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{SiMe}_3$ (7) wird in Form eines farblosen Feststoffes (86.0 mg, 195 μmol , 91 %) erhalten.



Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einer gesättigten n -Pentanlösung bei -35°C erhalten werden.

^1H -NMR-Spektrum (300.13 MHz, C_6D_6 , 299.15 K): δ (ppm) = 7.13 – 7.07 (m, 2H, $\text{CH}_{o\text{-Benzo}}$), 7.03 – 6.98 (m, 2H, $\text{CH}_{m\text{-Benzo}}$), 6.68 (br. m, 2H, CH_{CHT}), 3.14 (s, 4H, CH_2N , überlagert von $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.12 (sept, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.62 (br. m, 1H, $\text{Si}-\text{CH}_{\text{CHT}}$), 1.10 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.00 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.00 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

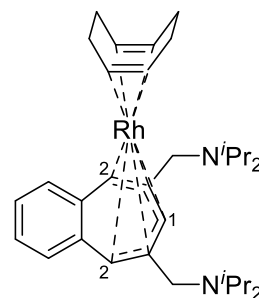
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75.47 MHz, C_6D_6 , 299.15 K): δ (ppm) = 145.8 (C_{CHT}), 139.0 (C_{Benzo}), 131.0 ($\text{CH}_{o\text{-Benzo}}$), 126.6 ($\text{CH}_{m\text{-Benzo}}$), 125.3 (CH_{CHT}), 54.2 (CH_2N), 48.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 36.7 ($\text{Si}-\text{CH}_{\text{CHT}}$), 23.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 20.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.2 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

^{29}Si -NMR-Spektrum (59.63 MHz, C_6D_6 , 299.15 K): δ (ppm) = 4.1 (m).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{Si}$ (%): C 76.30, H 10.98, N 6.36; gefunden: C 76.89, H 11.11, N 6.33.

5.2.8 $^{i\text{Pr}}_2[\text{NCN}]\text{Rh}(\text{cod})$ (**8**)

$^{i\text{Pr}}_2[\text{NCN}]\text{Li}$ (**2**) (50.0 mg, 133 μmol , 2.00 Äq.) wird in THF (1 mL) gelöst. Die dunkelrote Lösung wird tropfenweise zu einer gelben Suspension von $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$ (32.9 mg, 66.7 μmol , 1.00 Äq.) in THF (1 mL) getropft und das Reaktionsgemisch anschließend für 20 min bei RT gerührt. Es entsteht eine dunkelrote Lösung. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mit *n*-Pentan (1 $\times$ 1 mL) coevaporiert und unter vermindertem Druck getrocknet. Der Rückstand wird mit *n*-Pentan (3 $\times$ 1 mL) extrahiert und alle unlöslichen Bestandteile abfiltriert. Das Filtrat wird eingeeengt und über Nacht bei -35°C gelagert. $^{i\text{Pr}}_2[\text{NCN}]\text{Rh}(\text{cod})$ (**8**) wird in Form von dunkelroten Kristallen (56.7 mg, 98.0 μmol , 74%) erhalten.



Die Kristalle sind für die Röntgenstrukturanalyse geeignet.

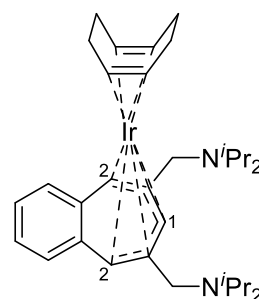
^1H -NMR-Spektrum (400.11 MHz, C_6D_6 , 299.15 K): δ (ppm) = 6.67 – 6.63 (m, 2H, $\text{CH}_{m\text{-Benzo}}$), 6.65 (br., 1H, $\text{C}(1)\text{H}_{\text{CHT}}$, überlagert von $\text{CH}_{m\text{-Benzo}}$), 6.61 – 6.57 (m, 2H, $\text{CH}_{o\text{-Benzo}}$), 4.40 (br. s, 2H, $\text{C}(2)\text{H}_{\text{CHT}}$), 4.06 (br., 4H, $\text{cod}-\text{CH}_2$), 3.21 (sept, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.92 (s, 4H, CH_2N), 2.22 (br., 8H, $\text{cod}-\text{CH}_2$), 1.01 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.97 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (100.61 MHz, C_6D_6 , 299.15 K): δ (ppm) = 143.6 ($\underline{\text{C}}_{\text{Benzo}}$), 125.5 ($\underline{\text{CH}}_{o\text{-Benzo}}$), 125.4 ($\underline{\text{CH}}_{m\text{-Benzo}}$), 116.5 ($2 \times \underline{\text{C}}_{\text{CHT}}$), 95.2 ($\underline{\text{C}}(1)\text{H}_{\text{CHT}}$), 85.1 ($\underline{\text{CH}}_{\text{CHT}}$), 85.0 ($\underline{\text{C}}(2)\text{H}_{\text{CHT}}$), 80.2 (br., cod- $\underline{\text{CH}}$), 70.9 (br., cod- $\underline{\text{CH}}$), 52.9 ($\underline{\text{CH}}_2\text{N}$), 47.1 ($\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$), 34.3 (br., cod- $\underline{\text{CH}}_2$), 30.4 (br., cod- $\underline{\text{CH}}_2$), 21.0 ($\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 20.3 ($\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{33}\text{H}_{51}\text{N}_2\text{Rh}$ (%): C 68.49, H 8.88, N 4.84; gefunden: C 68.85, H 8.86, N 4.83.

5.2.9 $^{i\text{Pr}}_2[\text{NCN}]\text{Ir}(\text{cod})$ (**9**)

$^{i\text{Pr}}_2[\text{NCN}]\text{Li}$ (**2**) (50 mg, 133 μmol , 2.00 Äq.) wird in THF (1 mL) gelöst. Die dunkelrote Lösung wird tropfenweise zu einer orangefarbenen Suspension von $[(\text{cod})\text{IrCl}]_2$ (44.8 mg, 66.7 μmol , 1.00 Äq.) in THF (1 mL) getropft und das Reaktionsgemisch anschließend für 20 min bei RT gerührt. Es entsteht eine rote Lösung. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mit *n*-Pentan (1 $\times$ 1 mL) coevaporiert und unter vermindertem Druck getrocknet. Der Rückstand wird mit *n*-Pentan (3 $\times$ 1 mL) extrahiert und alle unlöslichen Bestandteile abfiltriert. Das Filtrat wird eingedunstet und über Nacht bei -35°C gelagert. $^{i\text{Pr}}_2[\text{NCN}]\text{Ir}(\text{cod})$ (**9**) wird in Form von gelben Kristallen (32.6 mg, 48.8 μmol , 37%) erhalten.



Die Kristalle sind für die Röntgenstrukturanalyse geeignet.

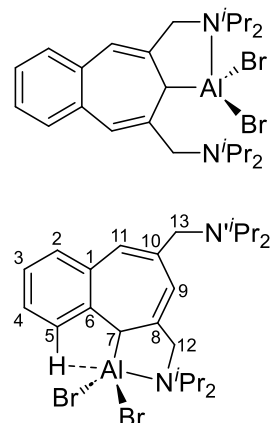
^1H -NMR-Spektrum (400.11 MHz, C_6D_6 , 299.15 K): δ (ppm) = 7.30 (br. m, 1H, $\underline{\text{C}}(1)\text{H}_{\text{CHT}}$), 6.78 – 6.74 (m, 2H, $\underline{\text{CH}}_{o\text{-Benzo}}$), 6.74 – 6.70 (m, 2H, $\underline{\text{CH}}_{m\text{-Benzo}}$), 4.28 (br. s, 2H, $\underline{\text{C}}(2)\text{H}_{\text{CHT}}$), 3.60 (br., 4H, cod- $\underline{\text{CH}}$), 3.19 (sept, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6\text{ Hz}$, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$), 3.00 (s, 4H, $\underline{\text{CH}}_2\text{N}$), 2.29 (br., 8H, cod- $\underline{\text{CH}}_2$), 0.97 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6\text{ Hz}$, $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 0.95 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6\text{ Hz}$, $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (100.61 MHz, C_6D_6 , 299.15 K): δ (ppm) = 148.0 ($\underline{\text{C}}_{\text{Benzo}}$), 125.5 ($\underline{\text{CH}}_{o\text{-Benzo}}$), 124.9 ($\underline{\text{CH}}_{m\text{-Benzo}}$), 108.2 ($\underline{\text{C}}_{\text{CHT}}$), 102.6 ($\underline{\text{C}}(1)\text{H}_{\text{CHT}}$), 64.9 ($\underline{\text{C}}(2)\text{H}_{\text{CHT}}$), 62.6 (br., cod- $\underline{\text{CH}}$), 52.9 (br., cod- $\underline{\text{CH}}$), 51.0 ($\underline{\text{CH}}_2\text{N}$), 47.2 ($\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$), 36.5–31.6 (br., cod- $\underline{\text{CH}}_2$), 20.8 ($\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 20.4 ($\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{33}\text{H}_{51}\text{N}_2\text{Ir}$ (%): C 59.34, H 7.70, N 4.19; gefunden: C 59.55, H 7.70, N 4.20.

5.2.10 $i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{AlBr}_2\text{-sym}$ (**10**) und $i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{AlBr}_2\text{-asym}$ (**11**)

$i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{Li}$ (**2**) (50.0 mg, 133 μmol , 1.00 Äq.) wird in Et_2O (3 mL) gelöst und langsam zu einer Lösung von AlBr_3 (35.6 mg, 133 μmol , 1.00 Äq.) in Et_2O (2 mL) getropft. Dabei findet ein Farbwechsel von Grün zu Gelb statt. Anschließend wird die Reaktionslösung für 5 min bei RT gerührt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der gelbe Rückstand mit n -Pentan ($3 \times 1 \text{ mL}$) extrahiert. Der farblose Feststoff wird abfiltriert und die gelbe Lösung im Anschluss unter langsamem Abdampfen bei RT auf ca. $\frac{1}{3}$ eingengt. Über Nacht bilden sich farblose und gelb-orangefarbene Kristalle. Die beiden Kristallsorten werden voneinander getrennt und beide Stoffe unter vermindertem Druck getrocknet. $i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{AlBr}_2\text{-sym}$ (**10**) wird in Form von gelben Kristallen (16.0 mg, 28.9 μmol , 22%) und $i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{AlBr}_2\text{-asym}$ (**11**) in Form von farblosen Kristallen (34.0 mg, 61.3 μmol , 46%) erhalten.



Die Kristalle von **11** sind für die Röntgenstrukturanalyse geeignet. Geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse von **10** können aus einer gesättigten n -Pentanlösung bei -35°C erhalten werden.

Analytik für $i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{AlBr}_2\text{-sym}$ (**10**):

^1H -NMR-Spektrum (500.13 MHz, C_6D_6 , 299.15 K): δ (ppm) = 6.89 (br. m, 4H, $\text{CH}_{o\text{-Benzo}}$ + $\text{CH}_{m\text{-Benzo}}$), 6.18 (br. m, 2H, CH_{CHT}), 3.26 (sept, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6 \text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.13 (br. d, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 15.2 \text{ Hz}$ CHHN), 3.05 (br. d, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 15.2 \text{ Hz}$ CHHN), 2.43 (br. s, 1H, $\text{Al}-\text{CH}_{\text{CHT}}$), 1.07 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6 \text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.96 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6 \text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (125.76 MHz, C_6D_6 , 299.15 K): δ (ppm) = 140.7 (C_{CHT}), 136.5 (C_{Benzo}), 131.1 ($\text{CH}_{o\text{-Benzo}}$), 127.2 (C_{CHT}), 126.7 ($\text{CH}_{m\text{-Benzo}}$), 57.5 (CH_2N), 51.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 37.3 (br., $\text{Al}-\text{CH}_{\text{CHT}}$), 21.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 20.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

^{27}Al -NMR-Spektrum (130.32 MHz, C_6D_6 , 299.15 K): δ (ppm) = 59.7 (br.).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{AlBr}_2\text{N}_2$ (%): C 54.16, H 7.09, N 5.05; gefunden: C 54.45, H 7.00, N 5.08.

Analytik für $i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{AlBr}_2\text{-asym (11)}$:

^1H -NMR-Spektrum (500.13 MHz, C_6D_6 , 299.15 K): δ (ppm) = 8.65 – 8.64 (m, 1H, C(5) $\underline{\text{H}}_{o\text{-Benzo}}$), 7.28 – 7.26 (m, 1H, C(4) $\underline{\text{H}}_{m\text{-Benzo}}$), 7.25 – 7.21 (m, 1H, C(2) $\underline{\text{H}}_{o\text{-Benzo}}$), 7.10 – 7.06 (m, 1H, C(3) $\underline{\text{H}}_{m\text{-Benzo}}$), 6.93 (br. m, 1H, C(11) $\underline{\text{H}}_{\text{CHT}}$), 6.09 (br. m, 1H, C(9) $\underline{\text{H}}_{\text{CHT}}$), 3.53 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$, C $\underline{\text{H}}(\text{CH}_3)_2$), 3.37 (br. d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 14.2 \text{ Hz}$, C(12) $\underline{\text{H}}_{\text{HN}}$), 3.24 (dd, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 14.0 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.4 \text{ Hz}$, C(13) $\underline{\text{H}}_{\text{HN}}$), 3.37 (br. d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 14.2 \text{ Hz}$, C(12) $\underline{\text{H}}_{\text{HN}}$), 3.19 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$, C $\underline{\text{H}}(\text{CH}_3)_2$), 3.13 (dd, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 14.0 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.4 \text{ Hz}$, C(13) $\underline{\text{H}}_{\text{HN}}$), 2.98 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$, N'-C $\underline{\text{H}}(\text{CH}_3)_2$), 2.39 (br. s, 1H, Al-C(7) $\underline{\text{H}}_{\text{CHT}}$), 1.29 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$, CH(C $\underline{\text{H}}_3$) $_2$), 1.08 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$, CH(C $\underline{\text{H}}_3$) $_2$), 1.25 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$, CH(C $\underline{\text{H}}_3$) $_2$), 0.94 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$, CH(C $\underline{\text{H}}_3$) $_2$), 0.94 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$, N'-CH(C $\underline{\text{H}}_3$) $_2$), 0.67 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$, N'-CH(C $\underline{\text{H}}_3$) $_2$).

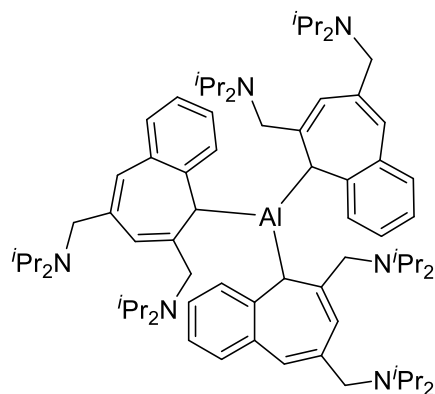
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (125.76 MHz, C_6D_6 , 299.15 K): δ (ppm) = 139.2 (C(1) $\underline{\text{C}}_{\text{Benzo}}$), 139.1 (C(6) $\underline{\text{C}}_{\text{Benzo}}$), 138.2 (C(10) $\underline{\text{C}}_{\text{CHT}}$), 137.5 (C(8) $\underline{\text{C}}_{\text{CHT}}$), 132.9 (C(11) $\underline{\text{H}}_{\text{CHT}}$), 131.0 (C(5) $\underline{\text{H}}_{o\text{-Benzo}}$), 128.6 (C(2) $\underline{\text{H}}_{o\text{-Benzo}}$), 128.5 (C(4) $\underline{\text{H}}_{m\text{-Benzo}}$), 128.3 (C(9) $\underline{\text{H}}_{\text{CHT}}$), 125.4 (C(3) $\underline{\text{H}}_{m\text{-Benzo}}$), 60.4 (C(12) $\underline{\text{H}}_{\text{N}}$), 57.9 (N-C $\underline{\text{H}}(\text{CH}_3)_2$), 52.8 (N-C $\underline{\text{H}}(\text{CH}_3)_2$), 52.4 (C(13) $\underline{\text{H}}_{\text{N}}$), 46.8 (N'-C $\underline{\text{H}}(\text{CH}_3)_2$), 31.7 (br., Al-C(7) $\underline{\text{H}}_{\text{CHT}}$), 22.7 (N-CH(C $\underline{\text{H}}_3$) $_2$), 21.1 (N'-CH(C $\underline{\text{H}}_3$) $_2$), 21.0 (N-CH(C $\underline{\text{H}}_3$) $_2$), 20.0 (N-CH(C $\underline{\text{H}}_3$) $_2$), 19.8 (N'-CH(C $\underline{\text{H}}_3$) $_2$), 19.2 (CH(C $\underline{\text{H}}_3$) $_2$).

^{27}Al -NMR-Spektrum (130.32 MHz, C_6D_6 , 299.15 K): δ (ppm) = 62.4 (br.).

5.2.11 $\{i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\}_3\text{Al (12)}$

AlBr_3 (11.9 mg, 44.5 μmol , 1.00 Äq.) wird in Benzol (2 mL) gelöst und unter Rühren portionsweise $i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{Li (2)}$ (50.0 mg, 133 μmol , 3.00 Äq.) zugegeben. Dann wird das Reaktionsgemisch für 10 min bei RT gerührt, der farblose Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird mit *n*-Pentan ($3 \times 1 \text{ mL}$) extrahiert. Nach Filtration wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. $\{i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\}_3\text{Al (12)}$ wird in Form eines hellgelben Feststoffes (50.1 mg, 44.5 μmol , quantitativ) erhalten.

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einer gesättigten *n*-Pentanlösung über Nacht bei -35°C erhalten werden.



^1H -NMR-Spektrum (500.13 MHz, C_6D_6 , 299.15 K): δ (ppm) = 7.04 – 7.00 (m, 12H, $\text{CH}_{\rho\text{-Benzo}}$ + $\text{CH}_{m\text{-Benzo}}$), 5.81 (s, 3H, CH_{CHT}), 5.02 (br. s, 6H, CH_{CHT}), 3.20 (s, 12H, CH_2N), 2.96 (sept, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.09 (d, 36H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.98 (d, 36H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

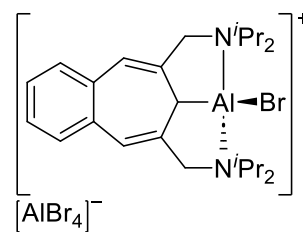
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (125.76 MHz, C_6D_6 , 299.15 K): δ (ppm) = 147.7 (C_{CHT}), 139.9 (C_{Benzo}), 127.8 ($\text{CH}_{\rho\text{-Benzo}}$), 126.0 ($\text{CH}_{m\text{-Benzo}}$), 121.3 (CH_{CHT}), 90.0 (br., CH_{CHT}), 52.9 (CH_2N), 46.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 21.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 19.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

^{27}Al -NMR-Spektrum (130.32 MHz, C_6D_6 , 299.15 K): δ (ppm) = 68.5 (br).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{75}\text{H}_{117}\text{AlN}_6$ (%): C 79.73, H 10.44, N 7.44; gefunden: C 78.96, H 10.56, N 7.13.

5.2.12 $[\text{}^i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{AlBr}][\text{AlBr}_4](13)$

AlBr_3 (114.0 mg, 427 μmol , 4.00 Äq.) wird in Benzol (2 mL) gelöst und anschließend unter Rühren portionsweise $^i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{Li}$ (**2**) (40.0 mg, 107 μmol , 1.00 Äq.) zugegeben. Dann wird das Reaktionsgemisch für 40 min bei RT gerührt, dabei entsteht eine rosafarbene Emulsion. Nach Beendigung des Rührens scheidet sich am Boden des Reaktionsgefäßes eine rosafarbene Flüssigkeit ab. Die überstehende farblose Lösung wird abgenommen, der rosafarbene Stoff am Vakuum getrocknet und mit *n*-Pentan (1 mL) coevaporiert. $[\text{}^i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{AlBr}][\text{AlBr}_4]$ (**13**) wird in Form eines rosafarbenen Feststoffes (51.0 mg, 62.0 μmol , 58 %) erhalten.



Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete farblose Kristalle können aus dem Reaktionsgemisch über Nacht bei 0 °C erhalten werden.

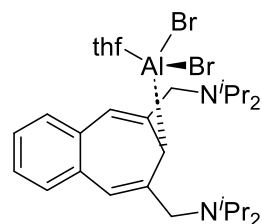
^1H -NMR-Spektrum (500.13 MHz, Tol-d_8 , 253.15 K): δ (ppm) = 7.46 – 7.43 (m, 2H, $\text{CH}_{\rho\text{-Benzo}}$), 7.23 – 7.26 (m, 2H, $\text{CH}_{m\text{-Benzo}}$), $\text{CH}_{m\text{-Benzo}}$ 6.47 (br. m, 2H, CH_{CHT}), 3.77 (d, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 17.4\text{ Hz}$, CHHN), 3.45 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.37 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.23 (br. d, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 17.4\text{ Hz}$, CHHN), 1.38 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.23 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.82 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.76 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.76 (br. s, 1H, $\text{Al}-\text{CH}_{\text{CHT}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (125.76 MHz, Tol- d_8 , 253.15 K): δ (ppm) = 136.4 ($\underline{\text{C}}_{\text{Benzo}}$), 135.6 ($\underline{\text{C}}_{\text{CHT}}$), 130.5 ($\underline{\text{CH}}_{o\text{-Benzo}}$), 125.6 ($\underline{\text{CH}}_{m\text{-Benzo}}$), 123.0 ($\underline{\text{C}}_{\text{CHT}}$), 59.9 ($\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$), 56.8 ($\underline{\text{CH}}_2\text{N}$), 53.8 ($\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$), 21.5 (br., Al- $\underline{\text{CH}}_{\text{CHT}}$), 20.8 ($\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 20.6 ($\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 20.4 ($\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 18.5 ($\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$).

^{27}Al -NMR-Spektrum (130.32 MHz, Tol- d_8 , 253.15 K): δ (ppm) = 84.1 (br.), 97 (br.).

5.2.13 $i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{AlBr}_2(\text{thf})(14)$

$[i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{AlBr}][\text{AlBr}_4]$ (**13**) (20.0 mg, 24.3 μmol , 1.00 Äq.) wird in THF (1 mL) gelöst, anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und der farblose Feststoff unter vermindertem Druck getrocknet. $i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{AlBr}_2(\text{thf})$ (**14**) wird in Form eines farblosen Feststoffes erhalten. Eine Ausbeute wurde nicht bestimmt.



Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einer gesättigten Diethyletherlösung bei RT erhalten werden.

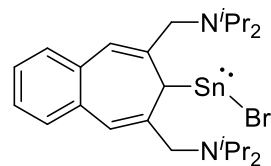
^1H -NMR-Spektrum (400.11 MHz, C_6D_6 , 299.15 K): δ (ppm) = 6.82 – 6.78 (m, 2H, $\underline{\text{CH}}_{o\text{-Benzo}}$), 6.75 – 6.71 (m, 2H, $\underline{\text{CH}}_{m\text{-Benzo}}$), $\underline{\text{CH}}_{m\text{-Benzo}}$ 6.43 (br. m, 2H, $\underline{\text{CH}}_{\text{CHT}}$), 3.66 (br. m, 4H, $\text{thf-OCH}_2\text{CH}_2$), 3.44 (dd, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 16.3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, $\underline{\text{CH}}\text{HN}$), 3.30 (dd, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 16.3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, $\underline{\text{CH}}\text{HN}$), 3.16 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$), 1.17 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 1.06 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 0.92 (br. m, 4H, $\text{thf-OCH}_2\text{CH}_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (100.61 MHz, C_6D_6 , 299.15 K): δ (ppm) = 148.6 ($\underline{\text{C}}_{\text{CHT}}$), 138.5 ($\underline{\text{C}}_{\text{Benzo}}$), 129.9 ($\underline{\text{CH}}_{o\text{-Benzo}}$), 125.1 ($\underline{\text{CH}}_{m\text{-Benzo}}$), 121.3 ($\underline{\text{C}}_{\text{CHT}}$), 72.4 ($\text{thf-OCH}_2\text{CH}_2$), 53.3 ($\underline{\text{CH}}_2\text{N}$), 47.9 ($\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$), 39.4 (br., Al- $\underline{\text{CH}}_{\text{CHT}}$), 24.4 ($\text{thf-OCH}_2\text{CH}_2$), 21.8 ($\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 19.8 ($\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$).

^{27}Al -NMR-Spektrum (78.20 MHz, C_6D_6 , 299.15 K): δ (ppm) = 89.7 (br.).

5.2.14 $i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{SnBr}$ (**15**)

$i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{Li}$ (**2**) (100 mg, 267 μmol , 1.00 Äq.) wird in Et_2O (6 mL) gelöst, auf -35°C gekühlt und langsam zu einer auf -35°C gekühlten Lösung von SnBr_2 (74.4 mg, 267 μmol , 1.00 Äq.) in Et_2O (4 mL) getropft. Dann wird das Reaktionsgemisch für 10 min bei -35°C gerührt. Es entsteht eine orangefarbene Suspension. Nach Beendigung des Rührens wird die überstehende Lösung abgenommen und der orangefarbene Feststoff unter vermindertem Druck getrocknet. Im Anschluss wird der Feststoff



in Toluol (7 mL) gelöst, alle unlöslichen Bestandteile abfiltriert, das Filtrat eingeeengt und über Nacht bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. $i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{SnBr}$ (**15**) wird in Form von orangefarbenen Kristallen (52.5 mg, $92.7\text{ }\mu\text{mol}$, 35 %) erhalten.

Die Kristalle sind für die Röntgenstrukturanalyse geeignet.

^1H -NMR-Spektrum (600.13 MHz, Tol- d_8 , 233.15 K): δ (ppm) = 6.66 (br. m, 2H, $\text{CH}_{o\text{-Benzo}}$), 6.57 (br. m, 2H, $\text{CH}_{m\text{-Benzo}}$), 5.27 (br. s, 2H, CH_{CHT}), 3.76 (br. sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.5\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.92 (br. sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.5\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.51 (br. d, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 12.1\text{ Hz}$, CHHN), 2.12 (br. d, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 12.1\text{ Hz}$, CHHN), 1.41 (s + Satelliten, 1H, $^2J_{\text{SnH}} = 54\text{ Hz}$, $\text{Sn}-\text{CH}_{\text{NHC}}$), 1.25 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.5\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.80 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.5\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.66 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.5\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.57 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.5\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

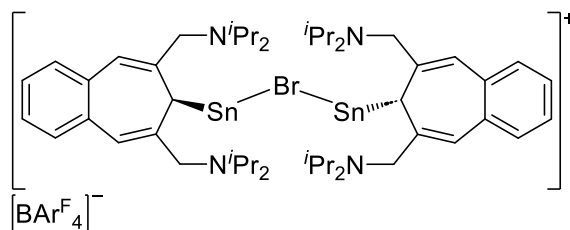
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (150.90 MHz, Tol- d_8 , 233.15 K): δ (ppm) = 140.0 (C_{CHT}), 137.3 (C_{Benzo} , überlagert vom Signal des deuterierten Lösungsmittels), 131.4 ($\text{CH}_{o\text{-Benzo}}$), 127.1 ($\text{CH}_{m\text{-Benzo}}$), 127.0 (CH_{CHT}), 66.5 ($\text{Sn}-\text{CH}_{\text{CHT}}$), 54.8 (CH_2N), 50.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 45.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 21.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 19.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 16.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

^{119}Sn -NMR-Spektrum (223.79 MHz, Tol- d_8 , 233.15 K): δ (ppm) = 189 (s).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{BrN}_2\text{Sn}$ (%): C 53.03, H 6.94, N 4.95; gefunden: C 53.52, H 6.76, N 4.88.

5.2.15 $[i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{SnBrSn}[\text{NCN}]i\text{Pr}_2][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$ (**16**)

$i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{SnBr}$ (**15**) (10.0 mg, $17.7\text{ }\mu\text{mol}$, 1.00 Äq.) und $\text{Na}[\text{BAR}^{\text{F}}_4]$ (15.7 mg, $17.7\text{ }\mu\text{mol}$, 1.00 Äq.) werden in einem *J. Young*-NMR-Rohr vorgelegt. Anschließend wird auf $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühltes Toluol- d_8 (0.1 mL) und *o*-DFB (0.3 mL) zugegeben.



Es entsteht eine gelbe Lösung. $[i\text{Pr}_2[\text{NCN}]\text{Sn}][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$ (**16**) kann *in situ* bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ NMR-spektroskopisch beobachtet und charakterisiert werden.

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einer gesättigten *o*-Difluorbenzollösung durch Übersichten mit *n*-Pentan bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten werden.

^1H -NMR-Spektrum (500.13 MHz, $\text{Tol-d}_8 + o$ -Difluorbenzol, 273.15 K): δ (ppm) = 8.27 (br. m, 8H, o -[BAr^{F}_4]), 7.55 (s, 4H, p -[BAr^{F}_4]), 7.34 (br. m, 2H, CH_{Benzo}), 7.21 (br. m, 2H, CH_{Benzo}), 6.67 (br. m, 2H, CH_{CHT} , überlagert vom Signal des Lösungsmittels o -Difluorbenzol), 3.79 (d, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 15.3$ Hz, CHHN), 3.18 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.69 (d, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 15.3$ Hz, CHHN), 2.69 (sept, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, überlagert vom CHHN -Signal), 1.19 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.10 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.07 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.00 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.37 (br. s, 1H, $\text{Sn-CH}_{\text{CHT}}$).

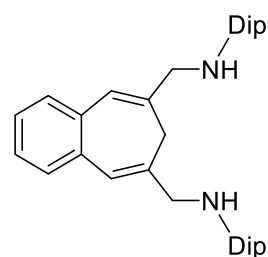
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (125.76 MHz, $\text{Tol-d}_8 + o$ -Difluorbenzol, 273.15 K): δ (ppm) = 162.4 (q, $^1J_{\text{CB}} = 50$ Hz, i -[BAr^{F}_4]), 141.0 (C_{CHT}), 136.0 (C_{Benzo}), 134.9 (br., o -[BAr^{F}_4]), 130.3 (CH_{Benzo}), 129.4 (br. q, $^2J_{\text{FC}} = 32$ Hz, m -[BAr^{F}_4]), 126.9 (CH_{CHT}), 126.2 (CH_{Benzo}), 124.7 (q, $^1J_{\text{FC}} = 274$ Hz, [$\text{BAr}^{\text{F}}_4\text{-CF}_3$]), 117.4 (br. m, p -[BAr^{F}_4]), 62.1 ($\text{Sn-CH}_{\text{CHT}}$), 56.3 (CH_2N), 53.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 51.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 21.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 20.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 20.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 17.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

^{119}Sn -NMR-Spektrum (186.5 MHz, $\text{Tol-d}_8 + o$ -Difluorbenzol, 273.15 K): δ (ppm) = 794 (s)

5.2.16 $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{H}_3$ (**17**)

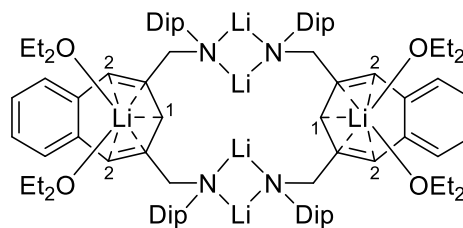
Anmerkung: Die Synthese von **17** wurde erstmals in der Masterarbeit des Autors beschrieben und im Laufe der vorliegenden Arbeit optimiert. Die Auswertung der analytischen Daten sind der Masterarbeit des Autors zu entnehmen.^[2]

2,6-Di-*iso*-propylanilin (1.17 mL, 6.22 mmol, 2.00 Äq.) wird in THF (8 mL) gelöst und die gelbliche Lösung auf -78°C gekühlt. Dann wird tropfenweise unter Rühren *n*-Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan, 3.89 mL, 6.22 mmol, 2.00 Äq.) zugegeben und für 4 h bei -78°C gerührt. Im Anschluss wird diese Reaktionslösung über eine Stahlkanüle zu einer auf -63°C gekühlten Lösung von BCHT- Br_2 (1.02 g, 3.11 mmol, 1.00 Äq.) in THF (15 mL) getropft und die Reaktionslösung für 18 h bei -63°C gerührt. Dann werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand getrocknet und mit *n*-Pentan (1×2 mL) coevaporiert. Anschließend wird der Rückstand mit *n*-Pentan (2×15 mL) extrahiert, die unlöslichen Bestandteile abfiltriert, die farblose Lösung um die Hälfte eingeeengt und über Nacht zum Kristallisieren bei -63°C gelagert. $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{H}_3$ (**17**) wird in Form von farblosen Kristallen (1.43 g, 2.75 mmol, 86 %) erhalten.



5.2.17 $\{\text{Dip}[\text{NCN}]\text{Li}_3(\text{OEt}_2)_2\}_2$ (**19**)

$\text{Dip}[\text{NCN}]\text{H}_3$ (**17**) (500 mg, 960 μmol , 1.00 Äq.) wird in Et_2O (2 mL) gelöst und die farblose Lösung auf -35°C gekühlt. Anschließend wird unter Kühlung und Rühren *n*-Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan, 1.80 mL, 2.88 mmol, 3.00 Äq.) zugetropft und das Reaktionsgemisch für 15 min bei -35°C gerührt. Dann wird langsam auf RT erwärmt und für 18 h bei RT gerührt. Es entsteht ein dunkelgrüner Feststoff. Dieser wird auf einer Fritte aufgefangen, mit *n*-Pentan (3×3 mL) gewaschen und im Anschluss unter vermindertem Druck getrocknet. $\{\text{Dip}[\text{NCN}]\text{Li}_3(\text{OEt}_2)_2\}_2$ (**19**) wird in Form eines dunkelgrünen Feststoffes (456 mg, 346 μmol , 72 %) erhalten.



Für die Röntgendiffraktometrie geeignete Kristalle können aus einer gesättigten Diethyletherlösung bei -35°C erhalten werden.

^1H -NMR-Spektrum (500.13 MHz, THF-d_8 , 299.15 K): δ (ppm) = 6.47 (d, 8H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $\text{CH}_{m\text{-Dip}}$), 5.84 (t, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $\text{CH}_{p\text{-Dip}}$), 4.71 – 4.68 (m, 4H, $\text{CH}_{m\text{-Benzo}}$), 3.65 – 3.62 (m, 4H, $\text{CH}_{o\text{-Benzo}}$), 3.46 (sept, 8H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.37 (q, 16H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $\text{Et}_2\text{O}-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 2.09 (br. s, 8H, CH_2N), 1.53 (br. s, 4H, C(2) H_{CHT}), 1.10 (t, 24H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $\text{Et}_2\text{O}-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 1.04 (d, 48H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.62 (br. m, 2H, C(1) H_{CHT}).

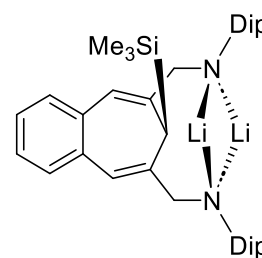
^7Li -NMR-Spektrum (194.37 MHz, THF-d_8 , 299.15 K): δ (ppm) = -1.3 (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (125.76 MHz, THF-d_8 , 299.15 K): δ (ppm) = 164.3 (C_{CHT}), 160.5 (C_{Dip}), 154.7 (C_{Benzo}), 135.0 ($\text{C}_{o\text{-Dip}}$), 125.5 ($\text{CH}_{m\text{-Benzo}}$), 124.2 ($\text{CH}_{o\text{-Benzo}}$), 122.8 ($\text{CH}_{m\text{-Dip}}$), 108.8 ($\text{CH}_{p\text{-Dip}}$), 104.0 (br., $\text{C}(2)\text{H}_{\text{CHT}}$), 86.7 ($\text{C}(1)\text{H}_{\text{CHT}}$), 66.2 (CH_2N), 66.1 ($\text{Et}_2\text{O}-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 27.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 15.4 ($\text{Et}_2\text{O}-\text{OCH}_2\text{CH}_3$).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{45}\text{H}_{65}\text{Li}_3\text{N}_2\text{O}_2$ (%): C 78.69, H 9.54, N 4.08; gefunden: C 77.99, H 9.50, N 4.07.

5.2.18 $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{Li}_2\text{SiMe}_3$ (**20**)

Me_3SnCl (25.9 μL , 204 μmol , 1.00 Äq.) wird in Toluol (2 mL) gelöst und auf -35°C gekühlt. Anschließend wird die farblose Lösung zu einer -35°C kalten Lösung von $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{Li}_3(\text{OEt}_2)_2$ (**19**) (100 mg, 186 μmol , 1.10 Äq.) in Toluol (4 mL) getropft. Dann wird die Reaktionslösung langsam auf RT erwärmt und für 1.5 h gerührt. Daraufhin werden alle unlöslichen Bestandteile abfiltriert, das



Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{Li}_2\text{SiMe}_3$ (**20**) in Form eines orangefarbenen Feststoffes (107 mg, 177 μmol , 95 %) getrocknet.

Für die Röntgendiffraktometrie geeignete farblose Kristalle können aus einer gesättigten Toluollösung bei -35°C erhalten werden.

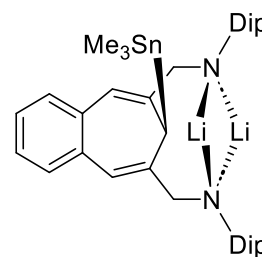
^1H -NMR-Spektrum (300.13 MHz, C_6D_6 , 299.15 K): δ (ppm) = 7.16 – 7.09 (m, 4H, $\text{CH}_{m\text{-Dip}}$), 7.09 – 7.04 (m, 2H, $\text{CH}_{p\text{-Dip}}$), 6.96 (br. m, 4H, $\text{CH}_{m\text{-Benzo}}$ + $\text{CH}_{m\text{-Benzo}}$), 6.69 (br. m, 2H, CH_{CHT}), 4.37 (br. d, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 10.2\text{ Hz}$, CH_{HN}), 3.64 (d, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 10.2\text{ Hz}$, CH_{HN}), 3.43 (sept, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.34 (s, 1H, $\text{Si}-\text{CH}_{\text{CHT}}$), 1.28 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.16 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), -0.05 (s, 9H, SiMe_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75.47 MHz, C_6D_6 , 299.15 K): δ (ppm) = 156.1 (C_{Dip}), 150.1 (C_{CHT}), 145.1 ($\text{C}_{o\text{-Dip}}$), 137.6 (C_{Benzo}), 130.2 ($\text{CH}_{o\text{-Benzo}}$), 126.6 ($\text{CH}_{m\text{-Benzo}}$), 126.5 (CH_{CHT}), 124.2 ($\text{CH}_{m\text{-Dip}}$), 121.3 ($\text{CH}_{p\text{-Dip}}$), 68.9 (CH_2N), 42.8 ($\text{Si}-\text{CH}_{\text{CHT}}$), 28.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), -0.8 (SiMe_3).

^{29}Si -NMR-Spektrum (59.63 MHz, C_6D_6 , 299.15 K): δ (ppm) = 5.5 (m).

5.2.19 $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{Li}_2\text{SnMe}_3$ (**21**)

Me_3SnCl (200 mg, 371 μmol , 1.00 Äq.) wird in Toluol (1 mL) gelöst und auf -35°C gekühlt. Anschließend wird die farblose Lösung zu einer auf -35°C gekühlten Lösung von $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{Li}_3(\text{OEt})_2$ (**19**) (200 mg, 371 μmol , 1.00 Äq.) in Toluol (8 mL) getropft. Dann wird das Reaktionsgemisch langsam auf RT erwärmt und für 1.5 h gerührt. Daraufhin werden alle unlöslichen Bestandteile abfiltriert, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{Li}_2\text{SnMe}_3$ (**21**) in Form eines roten Feststoffes (236 mg, 339 μmol , 92 %) getrocknet.



Für die Röntgendiffraktometrie geeignete farblose Kristalle können aus einer gesättigten *n*-Pentanolösung bei RT erhalten werden.

^1H -NMR-Spektrum (500.13 MHz, C_6D_6 , 299.15 K): δ (ppm) = 7.13 – 7.11 (m, 4H, $\text{CH}_{m\text{-Dip}}$), 7.05 – 7.01 (m, 2H, $\text{CH}_{p\text{-Dip}}$), 6.92 (br. m, 4H, $\text{CH}_{m\text{-Benzo}}$ + $\text{CH}_{m\text{-Benzo}}$), 6.49 (s + Satelliten, 2H, $^4J_{\text{Sn-H}} = 17.8\text{ Hz}$, CH_{CHT}), 4.37 (d, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 10.8\text{ Hz}$, CH_{HN}), 3.65 (d, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 10.8\text{ Hz}$, CH_{HN}), 3.52 (s, 1H, $\text{Sn}-\text{CH}_{\text{CHT}}$), 3.46 (sept, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.28 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.17 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.00 (s, 9H, SnMe_3).

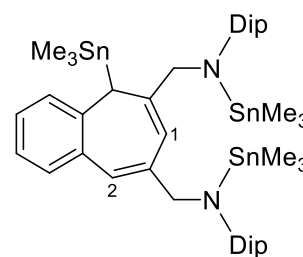
$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (125.76 MHz, C_6D_6 , 299.15 K): δ (ppm) = 156.2 ($\underline{\text{C}}_{\text{Dip}}$), 152.5 ($\underline{\text{C}}_{\text{CHT}}$), 144.4 ($\underline{\text{C}}_{o\text{-Dip}}$), 138.2 ($\underline{\text{C}}_{\text{Benzo}}$), 130.0 ($\underline{\text{CH}}_{\text{Benzo}}$), 126.2 ($\underline{\text{CH}}_{\text{Benzo}}$), 124.8 ($\underline{\text{CH}}_{\text{CHT}}$), 123.8 ($\underline{\text{CH}}_{m\text{-Dip}}$), 120.6 ($\underline{\text{CH}}_{p\text{-Dip}}$), 67.4 ($\underline{\text{CH}}_2\text{N}$), 40.5 ($\text{Sn}-\underline{\text{CH}}_{\text{CHT}}$), 28.5 ($\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$), 24.7 ($\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 24.6 ($\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), -8.1 ($\text{Sn}\underline{\text{Me}}_3$).

¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum (111.92 MHz, C₆D₆, 299.15 K): δ (ppm) = -110 (s, SnMe₃).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{40}\text{H}_{54}\text{Li}_2\text{N}_2\text{Sn}$ (%): C 69.08, H 7.83, N 4.03; gefunden: C 69.19, H 9.25, N 3.74.

5.2.20 Dip[NCN](SnMe₃)₃ (22)

Me_3SnCl (238 mg, 278 μmol , 3.00 Äq.) wird in Toluol (2 mL) gelöst und auf -35°C gekühlt. Anschließend wird die farblose Lösung zu einer -35°C kalten Lösung von $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{Li}_3(\text{OEt}_2)_2$ (**19**) (50.0 mg, 92.8 μmol , 1.00 Äq.) in Toluol (3 mL) getropft. Dann wird das Reaktionsgemisch langsam auf RT erwärmt und für 2 h gerührt. Daraufhin werden alle unlöslichen Bestandteile abfiltriert, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{Li}_2\text{SnMe}_3$ (**22**) in Form eines orangefarbenen Feststoffes (74.7 mg, 74.0 μmol , 80%) getrocknet.



Für die Röntgendiffraktometrie geeignete farblose Kristalle können aus einer gesättigten Toluollösung bei -35°C erhalten werden.

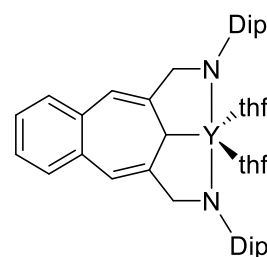
¹H-NMR-Spektrum (400.11 MHz, C₆D₆, 299.15 K): δ (ppm) = 7.14 – 7.10 (m, 6H, CH_{Aryl}), 6.63 (br. m, 1H, C(2)H_{CHT}), 6.20 (s + Satelliten, 1H, ⁴J_{Sn-H} = 22.5 Hz, C(1)H_{CHT}), 4.33 – 4.22 (m, 1H, CH(CH₃)₂), 4.30 (br. d, 2H, ²J_{HH} = 12.6 Hz, CHHN), 4.05 (sept, 1H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, CH(CH₃)₂), 3.92 (s, 1H, Sn-CHH_{CHT}), 3.72 (br. d, 2H, ²J_{HH} = 12.6 Hz, CHHN), 3.70 – 3.57 (m, 2H, CH(CH₃)₂), 1.47 (br. d, 12H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, CH(CH₃)₂), 1.37 (br. d, 12H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, CH(CH₃)₂), 1.32 (br. d, 12H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, CH(CH₃)₂), 1.28 (br. d, 12H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, CH(CH₃)₂), 1.28 (br. d, 12H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, CH(CH₃)₂), 1.24 (br. d, 12H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, CH(CH₃)₂), 1.21 (br. d, 12H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, CH(CH₃)₂), 1.19 (br. d, 12H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, CH(CH₃)₂), 0.16 (s, 18H, (N-SnMe₃), -0.01 (s, 18H, CH_{CHT}-SnMe₃).

¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum (111.92 MHz, C₆D₆, 299.15 K): δ (ppm) = 67 (s, N-SnMe₃), 59 (s, N-SnMe₃), 18 (s, CH_{CHT}-SnMe₃).

Elementaranalyse berechnet für C₄₆H₇₂N₂Sn₃ (%): C 54.75, H 7.19, N 2.78; gefunden: C 55.44, H 7.19, N 2.76.

5.2.21 $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{Y}(\text{thf})_2$ (**23**)

$\text{Dip}[\text{NCN}]\text{Li}_3(\text{OEt}_2)_2$ (**19**) (50.0 mg, 72.8 μmol , 1.00 Äq.) wird vorgelegt und in Benzol (2 mL) suspendiert. Anschließend wird unter Rühren $\text{YCl}_3(\text{thf})_{3.5}$ (32.6 mg, 72.8 μmol , 1.00 Äq.) gelöst in Benzol (2 mL) zugegeben und für 30 min bei RT gerührt. Es entsteht eine tiefviolette Suspension. Die unlöslichen Bestandteile werden abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es entsteht ein violetter Feststoff. Dieser wird in *o*-Difluorbenzol (ca. 0.2 mL) gelöst. Durch Eindiffundieren von *n*-Pentan über Nacht bei RT wird $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{Y}(\text{thf})_2$ (**23**) in Form von violetten Kristallen (22.0 mg, 29.2 μmol , 40 %) erhalten.



Die Kristalle sind für die Röntgenstrukturanalyse geeignet.

^1H -NMR-Spektrum (500.13 MHz, C_6D_6 , 299.15 K): δ (ppm) = 7.12 – 7.11 (m, 4H, $\text{CH}_{m\text{-Dip}}$), 7.05 – 7.02 (m, 2H, $\text{CH}_{p\text{-Dip}}$), 6.49 – 6.46 (m, 2H, $\text{CH}_{m\text{-Benzo}}$), 5.86 – 5.83 (m, 2H, $\text{CH}_{o\text{-Benzo}}$), 5.37 (t, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 2.0\text{ Hz}$, $\text{Y}-\text{CH}_{\text{CHT}}$), 5.03 (d, 2H, $^4J_{\text{HH}} = 2.0\text{ Hz}$, CH_{CHT}), 4.44 (br. m, 4H, $\text{thf}-\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 4.26 (d, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 8.0\text{ Hz}$, CH_{axHN}), 3.77 (br. m, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.30 (d, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 8.0\text{ Hz}$, $\text{CH}_{\text{H}_{\text{aq}}\text{N}}$), 3.26 (br. m, 4H, $\text{thf}-\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 1.49 (br. m, 4H, $\text{thf}-\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 1.36 (br. d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.31 (br. d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.28 (br. d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.18 (br. d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.68 (br. m, 4H, $\text{thf}-\text{OCH}_2\text{CH}_2$).

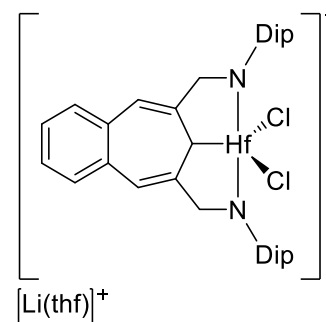
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (125.76 MHz, C_6D_6 , 299.15 K): δ (ppm) = 163.3 (C_{CHT}), 154.4 (C_{Dip}), 147.8 (C_{Benzo}), 145.7 ($\text{C}_{o\text{-Dip}}$), 144.7 ($\text{C}_{o\text{-Dip}}$), 126.8 ($\text{CH}_{o\text{-Benzo}}$), 126.7 ($\text{CH}_{m\text{-Dip}}$), 123.9 ($\text{CH}_{m\text{-Dip}}$), 122.4 ($\text{CH}_{m\text{-Dip}}$), 121.7 ($\text{CH}_{p\text{-Dip}}$), 115.2 (CH_{CHT}), 105.4 ($\text{Y}-\text{CH}_{\text{CHT}}$), 72.5 ($\text{thf}-\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 69.9 ($\text{thf}-\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 68.1 (CH_2N), 28.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 27.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 27.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 27.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.0 ($\text{thf}-\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 24.2 ($\text{thf}-\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 23.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

^{89}Y -NMR-Spektrum (24.51 MHz, C_6D_6 , 299.15 K): δ (ppm) = 371.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{45}\text{H}_{61}\text{N}_2\text{O}_2\text{Y}$ (%): C 71.98, H 8.19, N 3.73; gefunden: C 72.05, H 8.17, N 3.83.

5.2.22 [^{Dip}[NCN]HfCl₂][Li(thf)] (24)

^{Dip}[NCN]Li₃(OEt)₂ (**19**) (100 mg, 146 μmol, 1.00 Äq.) wird in Et₂O (3 mL) gelöst. Anschließend wird unter Rühren portionsweise HfCl₄(thf)₂ (67.6 mg, 146 μmol, 1.00 Äq.) zugegeben und für 1 h gerührt. Es entsteht eine orangefarbene Suspension. Dann wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mit Benzol (3 × 1 mL) extrahiert und alle unlöslichen Bestandteile abfiltriert. Anschließend wird das Lösungsmittel des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt, der



Rückstand mit *n*-Pentan (4 × 4 mL) extrahiert, alle unlöslichen Bestandteile abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt. [^{Dip}[NCN]HfCl₂][Li(thf)] (**24**) wird in Form eines violetten Feststoffes (75.5 mg, 89.2 μmol, 61 %) erhalten.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können durch einen zweistufigen Kristallisationsprozess erhalten werden: Zunächst werden aus einer *o*-Difluorbenzollösung durch Eindiffundieren von Et₂O bei RT orangefarbene Kristalle erhalten. Im Anschluss werden diese aus einer Tetrahydrofuranlösung durch Eindiffundieren von *n*-Pentan bei RT umkristallisiert.

¹H-NMR-Spektrum (600.13 MHz, C₆D₆, 299.15 K): δ (ppm) = 7.08 – 7.04 (m, 2H, CH_{m-Dip}), 6.99 – 6.96 (m, 2H, CH_{m-Dip}), 6.97 (br. m, 2H, CH_{p-Dip}), 6.66 – 6.63 (m, 2H, CH_{m-Benzo}), 6.21 – 6.19 (m, 2H, CH_{p-Benzo}), 5.66 (d, 2H, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, CH_{CHT}), 4.95 (t, 1H, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, Hf-CH_{CHT}), 4.30 (d, 2H, ²J_{HH} = 8.4 Hz, CH_{HN}), 4.19 (sept, 2H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 3.82 – 3.80 (m, 4H, thf-OCH₂CH₂), 3.39 (sept, 2H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 3.29 (d, 2H, ²J_{HH} = 8.4 Hz, CH_{HN}), 1.38 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 1.20 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 1.19 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 1.18 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 0.47–0.44 (m, 4H, thf-OCH₂CH₂).

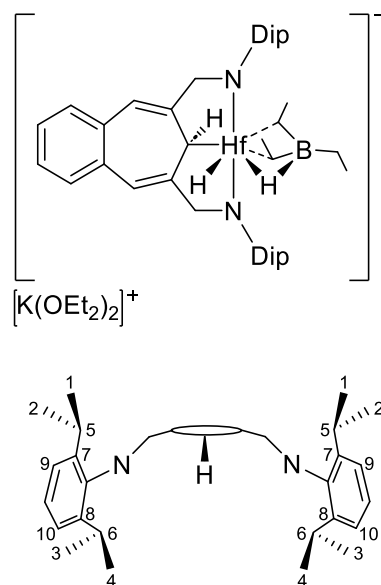
¹³C{¹H}-NMR-Spektrum (150.90 MHz, C₆D₆, 299.15 K): δ (ppm) = 150.0 (C_{Dip}), 147.2 (C_{o-Dip}), 145.4 (C_{o-Dip}), 145.0 (C_{CHT}), 142.1 (C_{Benzo}), 132.0 (CH_{CHT}), 130.3 (CH_{o-Benzo}), 128.8 (CH_{m-Benzo}), 125.2 (CH_{p-Dip}), 124.2 (CH_{m-Dip}), 123.8 (CH_{m-Dip}), 99.6 (Hf-CH_{CHT}), 74.9 (thf-OCH₂CH₂), 67.1 (CH₂N), 28.2 (CH(CH₃)₂), 28.1 (CH(CH₃)₂), 27.9 (CH(CH₃)₂), 27.8 (CH(CH₃)₂), 25.1 (CH(CH₃)₂), 24.1 (thf-OCH₂CH₂), 23.2 (CH(CH₃)₂).

⁷Li-NMR-Spektrum (233.23 MHz, C₆D₆, 299.15 K): δ (ppm) = 1.6 (s)

Elementaranalyse berechnet für C₅₃H₇₇Cl₂HfLiN₂O₄ (%): C 59.91, H 7.30, N 2.64; gefunden: C 59.63, H 7.27, N 2.62.

5.2.23 $[\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HfH}(\text{HBEt}_3)][\text{K}(\text{OEt}_2)_2]$ (**25**)

$[\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HfCl}_2][\text{Li}(\text{thf})]$ (**24**) (93.0 mg, 110 μmol , 1.00 Äq.) wird in Toluol (2 mL) gelöst und die dunkelviolette Lösung auf -35°C gekühlt. Anschließend wird unter Rühren portionsweise $\text{K}[\text{Et}_3\text{BH}]$ (30.4 mg, 220 μmol , 2.00 Äq.) zugegeben und für 5 min bei -35°C gerührt. Es entsteht eine rote Suspension. Dann wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Et_2O (2 mL) gelöst und über Nacht bei -35°C gelagert. Aus der gesättigten Lösung fällt ein rotbrauner Feststoff aus. Die überstehende Lösung wird abgenommen, der Feststoff mit *n*-Pentan (3×0.5 mL) gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. $[\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HfH}(\text{HBEt}_3)][\text{K}(\text{OEt}_2)_2]$ (**25**) wird in Form eines rotbraunen Feststoffes (38.8 mg, 38.4 μmol , 36 %) erhalten.



Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einer gesättigten Toluollösung bei 0°C erhalten werden.

^1H -NMR-Spektrum (500.13 MHz, Tol-d_8 , 273.15 K): δ (ppm) = 13.0 (s, 1H, Hf-H), 7.22 – 7.18 (m, 2H, $\text{C}(9)\text{H}_{m\text{-Dip}}$), 7.13 – 7.09 (m, 2H, $\text{C}(10)\text{H}_{m\text{-Dip}}$), 7.12 (br. m, 2H, $\text{CH}_{p\text{-Dip}}$), 6.32 – 6.29 (m, 2H, $\text{CH}_{m\text{-Benzo}}$), 5.86 – 5.83 (m, 2H, $\text{CH}_{o\text{-Benzo}}$), 4.29 (d, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 14.5$ Hz, CH_{axHN}), 4.15 (br. m, 2H, CH_{CHT}), 4.14 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{C}(5)\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 3.71 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{C}(6)\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 3.57 (d, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 14.5$ Hz, $\text{CH}_{\text{H}_{\text{aq}}\text{N}}$), 3.23 (q, 8H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $\text{Et}_2\text{O-OCH}_2\text{CH}_3$), 2.80 (s, 1H, $\text{Hf-CH}_{\text{CHT}}$), 1.83 (br., 1H, $\text{HB}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 1.52 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{C}(1)\text{H}_3)_2$), 1.46 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{C}(4)\text{H}_3)_2$), 1.34 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{C}(3)\text{H}_3)_2$), 1.28 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{C}(2)\text{H}_3)_2$), 1.10 (t, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $\text{Et}_2\text{O-OCH}_2\text{CH}_3$), 0.56 (br. t, 9H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $\text{HB}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 0.37 (br. q, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $\text{HB}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$).

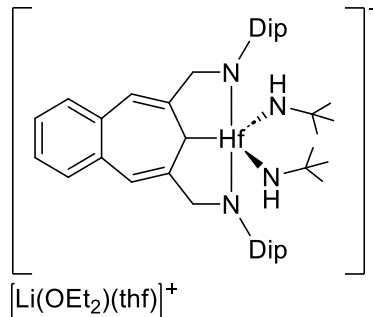
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (125.76 MHz, Tol-d_8 , 273.15 K): δ (ppm) = 155.0 (C_{CHT}), 152.4 (C_{Dip}), 145.7 ($\text{C}(7)_{o\text{-Dip}}$), 144.8 ($\text{C}(8)_{o\text{-Dip}}$), 139.3 (C_{Benzo}), 130.3 ($\text{CH}_{o\text{-Benzo}}$), 127.1 ($\text{CH}_{m\text{-Benzo}}$), 124.8 ($\text{CH}_{p\text{-Dip}}$), 124.1 ($\text{C}(9)_{m\text{-Dip}}$), 124.1 ($\text{C}(10)_{m\text{-Dip}}$), 108.8 (CH_{CHT}), 93.0 ($\text{Hf-CH}_{\text{CHT}}$), 70.7 ($\text{C}_{\text{H}_2\text{N}}$), 65.9 ($\text{Et}_2\text{O-OCH}_2\text{CH}_3$), 29.3 ($\text{CH}(\text{C}(3)\text{H}_3)_2$), 28.7 ($\text{C}(6)\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 27.9 ($\text{CH}(\text{C}(2)\text{H}_3)_2$), 27.7 ($\text{C}(7)\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 23.9 ($\text{CH}(\text{C}(4)\text{H}_3)_2$), 23.6 ($\text{CH}(\text{C}(1)\text{H}_3)_2$), 15.6 ($\text{Et}_2\text{O-OCH}_2\text{CH}_3$), 10.9 ($\text{HB}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 9.5 (br., $\text{HB}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (160.46 MHz, Tol-d_8 , 273.15 K): δ (ppm) = -7.4 (br., $\text{HB}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$).

Elementaranalyse berechnet für $C_{57}H_{78}BHfKN_2$ (%): C 67.14, H 7.71, N 2.75; gefunden: C 67.43, H 7.65, N 2.76.

5.2.24 [^{Dip}[NCN]Hf(^tBuNH)₂][Li(OEt₂)(thf)] (26)

Zu einer Lösung von [^{Dip}[NCN]HfCl₂][Li(thf)] (**24**) (53.0 mg, 62.6 μmol, 1.00 Äq.) in Benzol (1 mL) wird unter Rühren portionsweise Lithium-*tert*-butylamid (9.90 mg, 125 μmol, 2.00 Äq.) gegeben und anschließend für 17 h bei RT gerührt. Es findet ein Farbwechsel von Dunkelviolet zu Rot statt. Dann werden alle unlöslichen Bestandteile abfiltriert, das Lösungsmittel des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt und der rote Feststoff getrocknet.



Dieser wird in Et₂O (ca. 1 ml) gelöst und anschließend so viel *n*-Pentan zugegeben, bis ein roter Feststoff ausfällt. Dann wird tropfenweise so viel Et₂O zugegeben, bis der ganze Feststoff wieder gelöst ist. Die Lösung wird über Nacht bei –35 °C gelagert. Es entstehen rote Kristalle. Die überstehende Lösung wird abgenommen, die Kristalle werden mit –35 °C kaltem *n*-Pentan (3 × 0.5 mL) gewaschen und anschließend unter vermindertem Druck getrocknet. [^{Dip}[NCN]Hf(^tBuNH)₂][Li(OEt₂)(thf)] (**26**) wird in Form eines roten kristallinen Feststoffes (13.0 mg, 13.1 μmol, 21 %) erhalten.

Die oben erwähnten Kristalle weisen bei der Röntgenstrukturanalyse ein schlechtes Röntgenbeugungsverhalten auf. Es konnte daher nur ein rudimentärer Strukturbeweis erhalten werden.

¹H-NMR-Spektrum (300.13 MHz, C₆D₆, 299.15 K): δ (ppm) = 7.27 – 7.24 (m, 2H, CH_{m-Dip}), 7.21 – 7.16 (m, 2H, CH_{p-Dip}), 7.19 – 7.15 (m, 2H, CH_{m-Dip}), 6.37 – 6.31 (m, 2H, CH_{m-Benzo}), 5.83 – 5.77 (m, 2H, CH_{o-Benzo}), 4.42 (br. s, 2H, CH_{CHT}), 4.12 (br. d, 2H, ²J_{HH} = 14.1 Hz, CH_{HN}), 3.95 (br. sept, 2H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 3.88 (sept, 2H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 3.81 (br. s, 1H, Hf–CH_{CHT}), 3.77 (br. d, 2H, ²J_{HH} = 14.1 Hz, CH_{HN}, überlagert vom Hf–CH_{CHT}-Signal), 3.54 (br. m, 4H, thf–OCH₂CH₂), 3.51 (s, 1H, Hf–NH–C(CH₃)₃, überlagert vom thf–OCH₂CH₂-Signal), 3.26 (q, 4H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, Et₂O–OCH₂CH₃), 2.95 (br. s, 1H, Hf–NH–C(CH₃)₃), 1.62 (br. s, 9H, Hf–NH–C(CH₃)₃), 1.55 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 1.48 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 1.41 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 1.36 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 1.25 (br. m, 4H, thf–OCH₂CH₂), 1.11 (t, 9H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, Et₂O–OCH₂CH₃), 0.69 (s, 9H, Hf–NH–C(CH₃)₃).

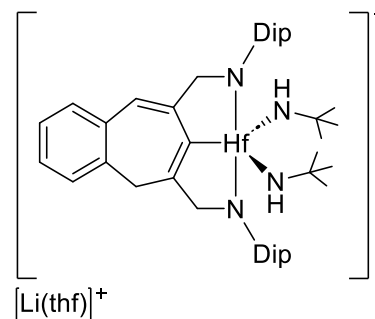
⁷Li{¹H}-NMR-Spektrum (116.64 MHz, C₆D₆, 299.15 K): δ (ppm) = 4.0 (s).

¹³C{¹H}-NMR-Spektrum (75.47 MHz, C₆D₆, 299.15 K): δ (ppm) = 157.0 (C_{CHT}), 154.3 (C_{Dip}), 146.0 (C_{o-Dip}), 145.4 (C_{o-Dip}), 141.9 (C_{Benzo}), 128.4 (CH_{o-Benzo}), 126.9 (CH_{m-Benzo}), 124.6 (CH_{m-Dip}), 124.4 (CH_{m-Dip}), 123.9 (CH_{p-Dip}), 108.4 (CH_{CHT}), 78.6 (Hf–CH_{CHT}), 68.7 (CH₂N), 68.0 (thf–OCH₂CH₂), 65.9 (Et₂O–OCH₂CH₃), 54.9 (Hf–NH–C(CH₃)₃), 54.4 (Hf–NH–C(CH₃)₃), 36.0 (Hf–NH–C(CH₃)₃).

34.7 (Hf–NH–C(CH₃)₃), 29.1 (CH(CH₃)₂), 27.9 (CH(CH₃)₂), 27.5 (CH(CH₃)₂), 27.3 (CH(CH₃)₂), 25.4 (CH(CH₃)₂), 25.4 (thf–OCH₂CH₂), 24.9 (CH(CH₃)₂), 15.5 (OCH₂CH₃).

5.2.25 [Dip][NCN]Hf(*t*BuNH)₂][Li(thf)] (27)

[Dip][NCN]Hf(*t*BuNH)₂][Li(thf)(OEt₂)] (26) (40.0 mg, 43.5 μmol, 1.00 Äq.) wird in Toluol-d₈ (0.5 mL) gelöst und die dunkelrote Lösung in ein *J. Young*-NMR-Rohr überführt. Dieses wird anschließend für 15 h in einem Ölbad auf 80 °C erhitzt. Es entsteht eine orangefarbene Lösung. [Dip][NCN]Hf(*t*BuNH)₂][Li(thf)] (27) kann anschließend NMR-spektroskopisch beobachtet und analysiert werden. Eine Ausbeute wurde nicht bestimmt.



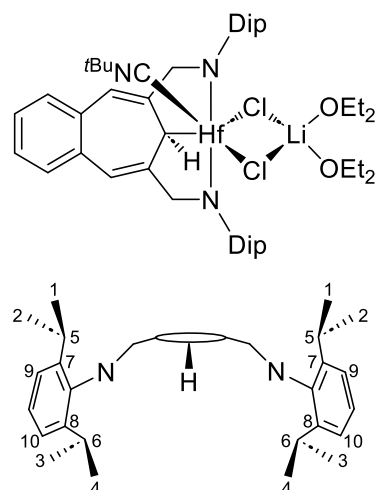
Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einer Diethyletherlösung, die mit *n*-Pentan überschichtet wurde, bei –35 °C erhalten werden.

¹H-NMR-Spektrum (400.11 MHz, C₆D₆, 299.15 K): δ (ppm) = 7.29 – 7.25 (m, 3H, CH_{Dip}), 7.20 – 7.18 (m, 1H, CH_{Dip}), 7.16 – 7.12 (m, 3H, CH_{Benzo}, CH_{Dip}), 7.04 – 7.00 (m, 2H, CH_{Benzo}), 6.93 – 6.89 (m, 1H, CH_{Benzo}), 6.68 (br. m, 1H, CH_{CHT}), 5.65 (br. d, 1H, ²J_{HH} = 17.5 Hz, CH_{HN}), 5.65 (br. d, 1H, ²J_{HH} = 20.4 Hz, CH_{HN}), 4.89 (d, 1H, ²J_{HH} = 20.4 Hz, CH_{HN}), 4.67 (br. d, 1H, ²J_{HH} = 17.5 Hz, CH_{HN}), 4.39 (sept, 1H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 3.74 (sept, 1H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 3.48 (sept, 1H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 3.34 (d, 1H, ²J_{HH} = 13.1 Hz, CH₂CHT), 3.12 (br. d, 1H, ²J_{HH} = 13.1 Hz, CH₂CHT), 3.14 (sept, 1H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 2.70 (s, 1H, Hf–NH–C(CH₃)₃), 1.57 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 1.55 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 1.54 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 1.52 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 1.45 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 1.38 (s, 9H, Hf–NH–C(CH₃)₃), 1.35 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 1.16 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 0.75 (s, 9H, Hf–NH–C(CH₃)₃).

Anmerkung: Das Signal des aminischen Protons eines der *tert*-Butylamid-Liganden (Hf–NH–C(CH₃)₃) konnte nicht detektiert werden.

5.2.26 [^{Dip}[NCN]HfCl₂(^tBuNC)][Li(OEt)₂] (28)

Tert-Butyl-*iso*-nitril (2.95 mg, 35.5 μmol, 1.50 Äq.) wird zu einer violetten Lösung von [^{Dip}[NCN]HfCl₂][Li(thf)] (**24**) (20.0 mg, 23.6 μmol, 1.00 Äq) in Et₂O (1 mL) getropft, dabei färbt sich die Lösung rot. Im Anschluss wird die Lösung für 10 min bei RT gerührt. Die Lösung wird in einer Glovebox ohne die Zuhilfenahme einer Vakuumpumpe durch Abdampfen des Lösungsmittels um die Hälfte eingengt, mit *n*-Pentan (1 mL) überschichtet und bei –35 °C gelagert. Nach zwei Tagen bilden sich orangefarbene Kristalle. Die überstehende Lösung wird abgenommen und die Kristalle in der Glovebox ohne Zuhilfenahme einer Vakuumpumpe getrocknet. [^{Dip}[NCN]HfCl₂(^tBuNC)][Li(OEt)₂] (**28**) wird in Form eines orangefarbenen kristallinen Feststoffes (5.00 mg, 4.95 μmol, 21 %) erhalten.



Die oben erwähnten Kristalle sind für die Röntgenstrukturanalyse geeignet.

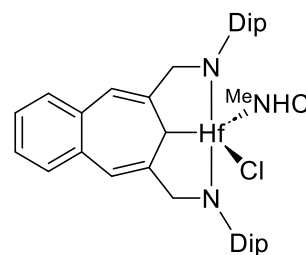
¹H-NMR-Spektrum (500.13 MHz, C₆D₆, 299.15 K): δ (ppm) = 7.23 – 7.21 (m, 2H, C(9)H_{m-Dip}), 7.12 – 7.09 (m, 2H, CH_{p-Dip}), 7.05 – 7.03 (m, 2H, C(10)H_{m-Dip}), 6.53 – 6.50 (m, 2H, CH_{m-Benzo}), 6.29 – 6.26 (m, 2H, CH_{o-Benzo}), 4.81 (s, 2H, CH_{CHT}), 4.56 (br. d, 2H, ²J_{HH} = 14.0 Hz, CH_{axHN}), 4.19 (sept, 2H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, C(6)H(CH₃)₂), 3.71 (d, 2H, ²J_{HH} = 14.0 Hz, CH_{äqN}), 3.71 (sept, 2H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, C(5)H(CH₃)₂), 2.85 (s, 1H, Hf–CH_{CHT}), 1.64 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(C(1)H₃)₂), 1.33 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(C(4)H₃)₂), 1.33 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(C(2)H₃)₂), 1.29 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(C(3)H₃)₂), 1.29 (s, 9H, N–C(H₃)₃).

¹³C{¹H}-NMR-Spektrum (125.75 MHz, C₆D₆, 299.15 K): δ (ppm) = 150.5 (CC_{CHT}), 147.4 (CC(7)_{o-Dip}), 146.9 (CC_{Dip}), 145.7 (CC(8)_{o-Dip}), 140.2 (CC_{Benzo}), 129.9 (CH_{o-Benzo}), 126.0 (CH_{m-Benzo}), 125.7 (CH_{p-Dip}), 123.9 (CC(9)_{Hm-Dip}), 122.6 (CC(10)_{Hm-Dip}), 113.1 (CH_{CHT}), 97.2 (Hf–CH_{CHT}), 71.1 (CH_{2N}), 29.1 (N–C(H₃)₃), 28.2 (CH(CC(3)H₃)₂), 27.9 (CC(5)H(CH₃)₂), 27.8 (CC(6)H(CH₃)₂), 27.2 (CH(CC(2)H₃)₂), 23.4 (CH(CC(4)H₃)₂), 23.1 (CH(CC(1)H₃)₂).

Anmerkung: Das ¹³C-Signal des quartären Kohlenstoffatoms des *tert*-Butyl-*iso*-nitril-Liganden ((CH₃)₃C–N≡C) sowie das des endständigen Kohlenstoff-Donoratoms ((CH₃)₃C–N≡C) konnte nicht detektiert werden.

5.2.27 $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HfCl}(\text{MeNHC})$ (**29**)

MeNHC (14.7 mg, 118 μmol , 1.00 Äq) wird in Benzol (0.5 mL) gelöst und tropfenweise zu einer Suspension von $[\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HfCl}_2][\text{Li}(\text{thf})]$ (**24**) (100 mg, 118 μmol , 1.00 Äq.) in Benzol (2 mL) getropft. Im Anschluss wird das Reaktionsgemisch für 1 h bei RT gerührt. Der entstandene farblose Feststoff wird abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt. $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HfCl}(\text{MeNHC})$ (**29**) wird in Form eines orangefarbenen Feststoffes (92.0 mg, 118 μmol , quantitativ) erhalten.



Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einer Toluollösung durch Überschichten mit *n*-Pentan bei -35°C erhalten werden.

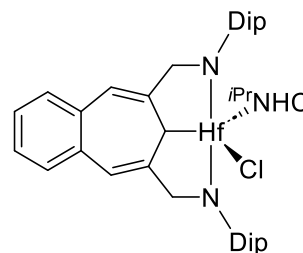
^1H -NMR-Spektrum (400.11 MHz, C_6D_6 , 299.15 K): δ (ppm) = 7.26 – 7.24 (m, 2H, $\text{CH}_{m\text{-Dip}}$), 7.16 – 7.12 (m, 2H, $\text{CH}_{p\text{-Dip}}$), 7.05 – 7.02 (m, 2H, $\text{CH}_{m\text{-Dip}}$), 6.68 – 6.64 (m, 2H, $\text{CH}_{m\text{-Benzo}}$), 6.51 – 6.48 (m, 2H, $\text{CH}_{o\text{-Benzo}}$), 5.21 (br. m, 2H, CH_{CHT}), 4.87 (br. d, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 13.6\text{ Hz}$, CHHN), 4.64 (s, 3H, NMe_{NHC}), 3.92 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.79 (d, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 13.6\text{ Hz}$, CHHN), 3.36 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.90 (s, 1H, $\text{Hf}-\text{CH}_{\text{CHT}}$), 2.64 (s, 3H, NMe_{NHC}), 1.69 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.37 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.19 (s, 3H, $\text{C}=\text{CMe}_{\text{NHC}}$), 1.14 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.01 (s, 3H, $\text{C}=\text{CMe}_{\text{NHC}}$), 0.38 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (100.61 MHz, C_6D_6 , 299.15 K): δ (ppm) = 201.3 ($\text{Hf}-\text{C}_{\text{NHC}}$), 151.6 (C_{CHT}), 149.4 (C_{Dip}), 147.4 ($\text{C}_{o\text{-Dip}}$), 145.7 ($\text{C}_{o\text{-Dip}}$), 139.2 (C_{Benzo}), 130.6 ($\text{CH}_{o\text{-Benzo}}$), 126.8 ($\text{C}=\text{C}_{\text{NHC}}$), 126.7 ($\text{CH}_{m\text{-Benzo}}$), 125.4 ($\text{CH}_{p\text{-Dip}}$), 125.3 ($\text{CH}_{m\text{-Dip}}$), 122.6 ($\text{CH}_{m\text{-Dip}}$), 117.6 (CH_{CHT}), 93.0 ($\text{Hf}-\text{CH}_{\text{CHT}}$), 72.5 (CH_2N), 36.1 (NMe_{NHC}), 35.3 (NMe_{NHC}), 29.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 27.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 27.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 7.8 ($\text{C}=\text{CMe}_{\text{NHC}}$), 7.7 ($\text{C}=\text{CMe}_{\text{NHC}}$).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{44}\text{H}_{57}\text{ClHfN}_4$ (%): C 61.75, H 6.71, N 6.55; gefunden: C 62.22, H 6.48, N 5.78.

5.2.28 $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HfCl}(i\text{PrNHC})$ (**31**)

$i\text{PrNHC}$ (12.8 mg, 70.9 μmol , 2.00 Äq) wird in Benzol (0.5 mL) gelöst und tropfenweise zu einer Suspension von $[\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HfCl}_2][\text{Li}(\text{thf})]$ (**24**) (30.0 mg, 35.5 μmol , 1.00 Äq.) in Benzol (1 mL) getropft. Im Anschluss wird das Reaktionsgemisch für 20 min bei RT gerührt. Der entstandene farblose Feststoff wird abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt. $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HfCl}(i\text{PrNHC})$ (**31**) wird in Form eines orangefarbenen Feststoffes erhalten. Eine Ausbeute wurde nicht bestimmt.



Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle (rotorange) können aus einer Toluollösung durch Überschichten mit *n*-Pentan bei -35°C erhalten werden.

^1H -NMR-Spektrum (400.11 MHz, C_6D_6 , 299.15 K): δ (ppm) = 7.26 – 7.23 (m, 2H, $\text{CH}_{m\text{-Dip}}$), 7.16 – 7.12 (m, 2H, $\text{CH}_{o\text{-Dip}}$), 7.04 – 7.02 (m, 2H, $\text{CH}_{m\text{-Dip}}$), 6.68 – 6.63 (m, 2H, $\text{CH}_{m\text{-Benzo}}$), 6.68 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{ NHC}$), 6.48 – 6.43 (m, 2H, $\text{CH}_{o\text{-Benzo}}$), 5.19 (br. m, 2H, CH_{CHT}), 4.89 (br. d, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 13.5\text{ Hz}$, CHHN), 4.72 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{ NHC}$), 3.96 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{ Dip}$), 3.84 (d, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 13.6\text{ Hz}$, CHHN), 3.64 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{ Dip}$), 2.92 (s, 1H, $\text{Hf}-\text{CH}_{\text{CHT}}$), 1.77 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{ NHC}$), 1.71 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.62 (s, 3H, $\text{C}=\text{CMe}_{\text{NHC}}$), 1.36 (s, 3H, $\text{C}=\text{CMe}_{\text{NHC}}$), 1.35 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{ Dip}$), 1.15 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{ Dip}$), 0.57 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{ NHC}$), 0.50 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{ Dip}$).

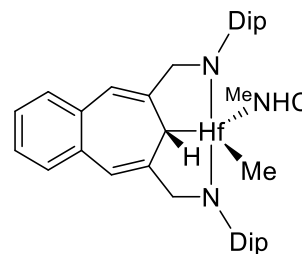
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (100.61 MHz, C_6D_6 , 299.15 K): δ (ppm) = 150.7 (C_{CHT}), 149.0 (C_{Dip}), 147.6 ($\text{C}_{o\text{-Dip}}$), 145.2 ($\text{C}_{o\text{-Dip}}$), 138.9 (C_{Benzo}), 130.1 ($\text{CH}_{o\text{-Benzo}}$), 126.4 ($\text{CH}_{m\text{-Benzo}}$), 125.0 ($\text{CH}_{p\text{-Dip}}$), 124.8 ($\text{CH}_{m\text{-Dip}}$), 122.4 ($\text{CH}_{m\text{-Dip}}$), 117.1 (CH_{CHT}), 93.0 ($\text{Hf}-\text{CH}_{\text{CHT}}$), 71.7 (CH_2N), 55.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{ NHC}$), 53.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{ NHC}$), 29.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{ Dip}$), 28.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{ Dip}$), 27.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{ Dip}$), 27.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{ Dip}$), 23.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{ Dip}$), 22.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{ NHC}$), 22.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{ Dip}$), 21.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{ NHC}$), 9.9 ($\text{C}=\text{CMe}_{\text{NHC}}$), 9.7 ($\text{C}=\text{CMe}_{\text{NHC}}$).

Anmerkung: Die ^{13}C -Signale der ungesättigten Kohlenstoffatome des $^i\text{PrNHC}$ -Liganden ($\text{C}=\text{C}_{\text{NHC}}$) sowie das Signal des Carben-Kohlenstoffatoms ($\text{Hf}-\text{C}_{\text{NHC}}$) konnten nicht detektiert werden.

5.2.29 $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HfMe}(\text{MeNHC})$ (**34**)

Variante A:

$\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HfCl}(\text{MeNHC})$ (**29**) (50.0 mg, $58.4\text{ }\mu\text{mol}$, 1.00 Äq.) wird vorgelegt, in Toluol (2 mL) gelöst und die orangefarbene Lösung auf -35°C gekühlt. Anschließend wird unter Rühren Methyllithium (1.6 M in Et_2O , $36.5\text{ }\mu\text{L}$, $58.4\text{ }\mu\text{mol}$, 1.00 Äq.) zugegeben, das Reaktionsgemisch langsam auf RT erwärmt und für 45 min gerührt. Der entstandene farblose Feststoff wird abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt. $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HfMe}(\text{MeNHC})$ (**34**) wird in Form eines orangefarbenen Feststoffes (40.0 mg, $47.8\text{ }\mu\text{mol}$, 80 %) erhalten.



Variante B:

$\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HfCl}(\text{MeNHC})$ (**29**) (50.0 mg, 58.4 μmol , 1.00 Äq.) wird vorgelegt, in Toluol (2 mL) gelöst und die orangefarbene Lösung auf -35°C gekühlt. Anschließend wird unter Rühren Methylmagnesiumbromid (0.2 M in *n*-Bu₂O und THF, 292 μL , 58.4 μmol , 1.00 Äq.) zugetropft, das Reaktionsgemisch langsam auf RT erwärmt und für 30 min gerührt. Die orangefarbene Lösung wird dabei dunkler. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck um ca. die Hälfte eingeeengt und anschließend so lange tropfenweise *n*-Pentan zugegeben, bis sich ein rotbraunes Öl absetzt. Die überstehende orangefarbene Suspension wird abgenommen, filtriert, mit *n*-Pentan (ca. 4 mL) überschichtet und über Nacht bei -35°C gelagert. $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HfMe}(\text{MeNHC})$ (**34**) wird in Form von orangefarbenen Kristallen (36.0 mg, 43.1 μmol , 73 %) erhalten.

Die Kristalle weisen bei der Röntgenstrukturanalyse ein schlechtes Röntgenbeugungsverhalten auf. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einer *o*-Difluorbenzollösung durch eindiffundieren von *n*-Pentan bei -35°C nach mehreren Tagen erhalten werden.

^1H -NMR-Spektrum (600.13 MHz, C₆D₆, 299.15 K): δ (ppm) = 7.24 – 7.23 (m, 2H, $\text{CH}_{m\text{-Dip}}$), 7.16 – 7.13 (m, 2H, $\text{CH}_{p\text{-Dip}}$), 7.07 – 7.06 (m, 2H, $\text{CH}_{m\text{-Dip}}$), 6.66 – 6.63 (m, 2H, $\text{CH}_{m\text{-Benzo}}$), 6.50 – 6.47 (m, 2H, $\text{CH}_{o\text{-Benzo}}$), 5.22 (br. m, 2H, CH_{CHT}), 4.93 (br. d, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 12.8\text{ Hz}$, CH_{HN}), 4.48 (s, 3H, NMe_{NHC}), 4.05 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.71 (d, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 12.8\text{ Hz}$, CH_{HN}), 3.52 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.61 (s, 1H, $\text{Hf}-\text{CH}_{\text{CHT}}$), 2.29 (s, 3H, NMe_{NHC}), 1.55 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.36 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.25 (s, 3H, $\text{C}=\text{CMe}_{\text{NHC}}$), 1.17 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.04 (s, 3H, $\text{C}=\text{CMe}_{\text{NHC}}$), 0.34 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.08 (s, 3H, $\text{Hf}-\text{Me}$).

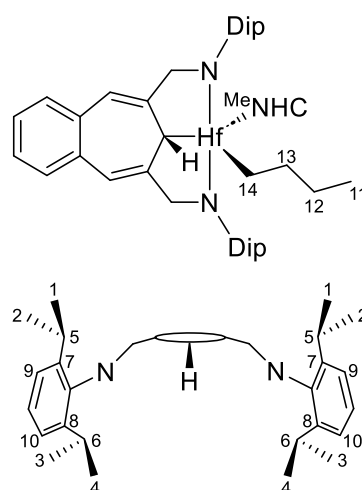
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (150.90 MHz, C₆D₆, 299.15 K): δ (ppm) = 204.8 ($\text{Hf}-\text{C}_{\text{NHC}}$), 152.0 (C_{CHT}), 149.8 (C_{Dip}), 147.8 ($\text{C}_{o\text{-Dip}}$), 146.4 ($\text{C}_{o\text{-Dip}}$), 139.9 (C_{Benzo}), 130.3 ($\text{CH}_{o\text{-Benzo}}$), 126.8 ($\text{C}=\text{C}_{\text{NHC}}$), 126.6 ($\text{CH}_{m\text{-Benzo}}$), 126.2 ($\text{C}=\text{C}_{\text{NHC}}$), 124.8 ($\text{CH}_{p\text{-Dip}}$), 124.8 ($\text{CH}_{m\text{-Dip}}$), 122.7 ($\text{CH}_{m\text{-Dip}}$), 117.4 (CH_{CHT}), 93.4 ($\text{Hf}-\text{CH}_{\text{CHT}}$), 71.6 (CH_2N), 64.6 ($\text{Hf}-\text{Me}$), 35.9 (NMe_{NHC}), 33.5 (NMe_{NHC}), 28.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 27.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 27.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 7.7 ($\text{C}=\text{CMe}_{\text{NHC}}$), 7.5 ($\text{C}=\text{CMe}_{\text{NHC}}$).

Elementaranalyse berechnet für C₄₅H₆₀HfN₄ (%): C 64.69, H 7.24, N 6.71; gefunden: C 64.88, H 7.20, N 6.38.

5.2.30 $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{Hf}(n\text{-Bu})(^{\text{Me}}\text{NHC})$ (**35**)

$\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HfCl}(^{\text{Me}}\text{NHC})$ (**29**) (48.0 mg, 56.0 μmol , 1.00 Äq.) wird vorgelegt, in Toluol (2 mL) gelöst und die orangefarbene Lösung auf -35°C gekühlt. Anschließend wird unter Rühren *n*-Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan, 35.0 μL , 56.0 μmol , 1.00 Äq.) zugegeben, die Reaktionslösung langsam auf RT erwärmt und für 45 min gerührt. Die orangefarbene Lösung wird ca. auf die Hälfte eingengt, mit *n*-Pentan (2 mL) überschichtet und über Nacht bei -35°C gelagert. $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{Hf}(n\text{-Bu})(^{\text{Me}}\text{NHC})$ (**35**) wird in Form von orangefarbenen Kristallen (40.0 mg, 47.8 μmol , 80 %) erhalten.

Die Kristalle weisen bei der Röntgenstrukturanalyse ein schlechtes Röntgenbeugungsverhalten auf. Ein Strukturbeweis konnte nicht erhalten werden.



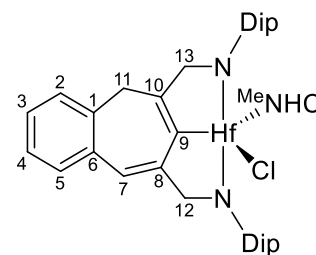
^1H -NMR-Spektrum (500.13 MHz, C_6D_6 , 299.15 K): δ (ppm) = 7.22 – 7.20 (m, 2H, $\text{CH}_{m\text{-Dip}}$), 7.13 – 7.10 (m, 2H, $\text{CH}_{p\text{-Dip}}$), 7.04 – 7.02 (m, 2H, $\text{CH}_{m\text{-Dip}}$), 6.66 – 6.63 (m, 2H, $\text{CH}_{m\text{-Benzo}}$), 6.50 – 6.47 (m, 2H, $\text{CH}_{o\text{-Benzo}}$), 5.24 (br. m, 2H, CH_{CHT}), 4.93 (br. d, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 13.2\text{ Hz}$, CH_{axHN}), 4.40 (s, 3H, NMe_{NHC}), 3.95 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, $\text{C}(6)\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 3.79 (d, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 13.2\text{ Hz}$, CHH_{aqN}), 3.52 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, $\text{C}(5)\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 2.65 (s, 1H, $\text{Hf}-\text{CH}_{\text{CHT}}$), 2.49 (s, 3H, NMe_{NHC}), 1.50 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{C}(4)\text{H}_3)_2$), 1.35 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{C}(3)\text{H}_3)_2$), 1.28 (s, 3H, $\text{C}=\text{CMe}_{\text{NHC}}$), 1.15 (s, 3H, $\text{C}=\text{CMe}_{\text{NHC}}$), 1.14 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{C}(2)\text{H}_3)_2$), 0.94 – 0.87 (m, 2H, $\text{C}(12)\text{H}_2$), 0.64 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2\text{ Hz}$, $\text{C}(11)\text{H}_3$), 0.48 – 0.44 (m, 2H, $\text{C}(14)\text{H}_2$), 0.40 – 0.34 (m, 2H, $\text{C}(13)\text{H}_2$), 0.40 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{C}(1)\text{H}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (125.76 MHz, C_6D_6 , 299.15 K): δ (ppm) = 204.4 ($\text{Hf}-\underline{\text{C}}_{\text{NHC}}$), 151.8 ($\underline{\text{C}}_{\text{CHT}}$), 149.8 ($\underline{\text{C}}_{\text{Dip}}$), 147.4 ($\underline{\text{C}}(8)_{o\text{-Dip}}$), 145.8 ($\underline{\text{C}}(7)_{o\text{-Dip}}$), 139.5 ($\underline{\text{C}}_{\text{Benzo}}$), 129.8 ($\underline{\text{CH}}_{o\text{-Benzo}}$), 126.4 ($\underline{\text{C}}=\text{C}_{\text{NHC}}$), 126.1 ($\underline{\text{CH}}_{m\text{-Benzo}}$), 125.8 ($\underline{\text{C}}=\text{C}_{\text{NHC}}$), 124.3 ($\underline{\text{CH}}_{p\text{-Dip}}$), 124.2 ($\underline{\text{C}}(9)_{\text{H}_{m\text{-Dip}}}$), 122.2 ($\underline{\text{C}}(10)_{\text{H}_{m\text{-Dip}}}$), 117.2 ($\underline{\text{CH}}_{\text{CHT}}$), 93.0 ($\text{Hf}-\underline{\text{CH}}$), 80.3 ($\underline{\text{C}}(14)\text{H}_2$), 71.4 ($\underline{\text{CH}}_2\text{N}$), 35.4 (NMe_{NHC}), 33.2 (NMe_{NHC}), 29.9 ($\underline{\text{C}}(12)\text{H}_2$), 28.2 ($\text{CH}(\underline{\text{C}}(3)\text{H}_3)_2$), 28.2 ($\underline{\text{C}}(6)\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 27.4 ($\underline{\text{C}}(5)\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 27.3 ($\text{CH}(\underline{\text{C}}(2)\text{H}_3)_2$), 26.7 ($\underline{\text{C}}(13)\text{H}_2$), 23.7 ($\text{CH}(\underline{\text{C}}(4)\text{H}_3)_2$), 22.0 ($\text{CH}(\underline{\text{C}}(1)\text{H}_3)_2$), 13.7 ($\underline{\text{C}}(11)\text{H}_3$), 7.4 ($\text{C}=\text{CMe}_{\text{NHC}}$), 7.3 ($\text{C}=\text{CMe}_{\text{NHC}}$).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{48}\text{H}_{66}\text{HfN}_4$ (%): C 65.70, H 7.58, N 6.38; gefunden: C 64.78, H 7.67, N 5.87.

5.2.31 $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HfCl}(\text{MeNHC})\text{-asym (37)}$

$\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HfCl}(\text{MeNHC})$ (**29**) (100 mg, 117 μmol , 1.00 Äq.) wird vorgelegt und in Toluol (4 mL) gelöst. Die orangefarbene Lösung wird für 17 h bei 80 °C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der orangefarbene Feststoff getrocknet. Der Feststoff wird in *o*-Difluorbenzol (0.2 mL) und THF (2 Tropfen) gelöst, die Lösung mit *n*-Pentan (2 mL) überschichtet und bei -35 °C gelagert. Über Nacht bilden sich orangefarbene Kristalle. Die überstehende Lösung wird abgenommen, die Kristalle mit -35 °C kaltem *n*-Pentan (3 $\times$ 0.5 mL) gewaschen und anschließend unter vermindertem Druck getrocknet. $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HfCl}(\text{MeNHC})\text{-asym (37)}$ wird in Form eines orangefarbenen Feststoffes (69.0 mg, 80.6 μmol , 69%) erhalten.



Die Kristalle weisen bei der Röntgenstrukturanalyse ein schlechtes Röntgenbeugungsverhalten auf. Ein Strukturbeweis konnte nicht erhalten werden.

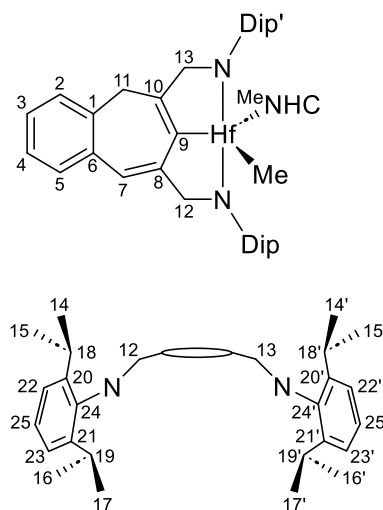
^1H -NMR-Spektrum (400.11 MHz, C_6D_6 , 299.15 K): δ (ppm) = 7.37 – 7.35 (m, 1H, C(5) $\underline{\text{H}}_{o\text{-Benzo}}$), 7.33 – 7.31 (m, 2H, $\underline{\text{CH}}_{m\text{-Dip}}$), 7.22 – 7.16 (m, 4H, $\underline{\text{CH}}_{p\text{-Dip}}$ + C(3,4) $\underline{\text{H}}_{m\text{-Benzo}}$), 7.11 – 7.07 (m, 1H, $\underline{\text{CH}}_{m\text{-Dip}}$ + C(2) $\underline{\text{H}}_{o\text{-Benzo}}$), 7.03 – 7.01 (m, 1H, $\underline{\text{CH}}_{m\text{-Dip}}$), 6.94 (br. m, 1H, C(7) $\underline{\text{H}}_{\text{CHT}}$), 5.74 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}}$ = 15.5 Hz, C(12) $\underline{\text{H}}_{\text{HN}}$), 5.27 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}}$ = 21.0 Hz, C(13) $\underline{\text{H}}_{\text{HN}}$), 4.94 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}}$ = 21.0 Hz, C(13) $\underline{\text{H}}_{\text{HN}}$), 4.86 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}}$ = 15.5 Hz, C(12) $\underline{\text{H}}_{\text{HN}}$), 4.12 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$), 3.45 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}}$ = 12.5 Hz, C(11) $\underline{\text{H}}_{\text{CHT}}$), 3.29 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$), 3.21 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}}$ = 12.5 Hz, C(11) $\underline{\text{H}}_{\text{CHT}}$), 3.03 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$), 2.86 (br. s, 3H, $\text{N}\underline{\text{Me}}_{\text{NHC}}$), 2.67 (s, 3H, $\text{N}\underline{\text{Me}}_{\text{NHC}}$), 1.71 (br. d, 6H, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 1.42 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 1.34 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 1.20 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 1.05 (br. s, 3H, $\text{C}=\underline{\text{C}}\underline{\text{Me}}_{\text{NHC}}$), 1.04 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 0.96 (br. s, 3H, $\text{C}=\underline{\text{C}}\underline{\text{Me}}_{\text{NHC}}$), 0.39 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 0.24 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (100.61 MHz, C_6D_6 , 299.15 K): δ (ppm) = 200.7 ($\text{Hf}-\underline{\text{C}}_{\text{NHC}}$), 198.4 ($\text{Hf}-\underline{\text{C}}(9)_{\text{CHT}}$), 153.1 ($\underline{\text{C}}(8)_{\text{CHT}}$), 149.8 ($\underline{\text{C}}_{\text{Dip}}$), 149.5 ($\underline{\text{C}}_{\text{Dip}}$), 149.1 ($\underline{\text{C}}(10)_{\text{CHT}}$), 147.5 ($\underline{\text{C}}_{o\text{-Dip}}$), 146.9 ($\underline{\text{C}}_{o\text{-Dip}}$), 145.4 ($\underline{\text{C}}_{o\text{-Dip}}$), 145.1 ($\underline{\text{C}}_{o\text{-Dip}}$), 137.3 ($\underline{\text{C}}(1)_{\text{Benzo}}$), 133.3 ($\underline{\text{C}}(6)_{\text{Benzo}}$), 128.2 ($\underline{\text{C}}(5)_{\text{H-}o\text{-Benzo}}$), 127.7 ($\underline{\text{C}}(2)_{\text{H-}o\text{-Benzo}}$, überlagert vom Signal des deuterierten Lösungsmittels), 126.8 ($\underline{\text{C}}(4)_{\text{H-}m\text{-Benzo}}$), 126.2 ($\underline{\text{C}}=\underline{\text{C}}_{\text{NHC}}$), 126.0 ($\underline{\text{C}}=\underline{\text{C}}_{\text{NHC}}$), 124.9 ($\underline{\text{CH}}_{m\text{-Dip}}$), 124.9 ($\underline{\text{CH}}_{m\text{-Dip}}$), 124.7 ($\underline{\text{C}}(3)_{\text{H-}m\text{-Benzo}}$), 124.7 ($\underline{\text{CH}}_{p\text{-Dip}}$), 124.7 ($\underline{\text{CH}}_{p\text{-Dip}}$), 122.2 ($\underline{\text{CH}}_{m\text{-Dip}}$), 122.0 ($\underline{\text{CH}}_{m\text{-Dip}}$), 117.4 ($\underline{\text{C}}(7)_{\text{HCHT}}$), 74.0 ($\underline{\text{C}}(12)_{\text{H}_2}$), 73.8 ($\underline{\text{C}}(13)_{\text{H}_2}$), 37.3 ($\underline{\text{C}}(11)_{\text{H}_2\text{CHT}}$), 34.7 ($\text{N}\underline{\text{Me}}_{\text{NHC}}$), 33.2 ($\text{N}\underline{\text{Me}}_{\text{NHC}}$), 28.5 ($\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$), 28.4 ($\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 28.3 ($\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$), 28.1 ($\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 27.5 ($\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 27.3 ($\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$), 27.2 ($\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$), 27.1 ($\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 23.7 ($\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 23.6 ($\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 22.7 ($\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 22.4 ($\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 7.3 ($\text{C}=\underline{\text{C}}\underline{\text{Me}}_{\text{NHC}}$), 7.3 ($\text{C}=\underline{\text{C}}\underline{\text{Me}}_{\text{NHC}}$).

Elementaranalyse berechnet für $C_{44}H_{57}ClHfN_4$ (%): C 61.75, H 6.71, N 6.55; gefunden: C 62.96, H 6.98, N 6.15.

5.2.32 $Dip[NCN]HfMe(MeNHC)$ -asym (**38**)

$Dip[NCN]HfCl(MeNHC)$ -asym (**37**) (50.0 mg, 58.4 μ mol, 1.00 Äq.) wird vorgelegt, in Toluol (2 mL) gelöst und die orangefarbene Lösung auf $-35^\circ C$ gekühlt. Anschließend wird unter Rühren Methylmagnesiumbromid (0.2 M in *n*-Bu₂O und THF, 292 μ L, 58.4 μ mol, 1.00 Äq.) zugetropft, langsam auf RT erwärmt und für 15 min gerührt. Die Lösung wird unter vermindertem Druck um ca. die Hälfte eingengt und anschließend tropfenweise *n*-Pentan zugegeben, bis sich ein rotbraunes Öl absetzt. Die überstehende blass-orangefarbene Suspension wird abgenommen, filtriert, mit *n*-Pentan (ca. 4 mL) überschichtet und über Nacht bei $-35^\circ C$ gelagert. $Dip[NCN]HfMe(MeNHC)$ -asym (**38**) wird in Form von blass-orangefarbenen Kristallen (24.0 mg, 28.7 μ mol, 49%) erhalten.



Die Kristalle weisen bei der Röntgenstrukturanalyse ein schlechtes Röntgenbeugungsverhalten auf. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einer *o*-Difluorbenzollösung durch Eindiffundieren von *n*-Pentan bei $-35^\circ C$ nach mehreren Tagen erhalten werden.

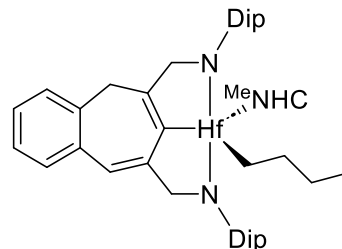
1H -NMR-Spektrum (500.13 MHz, Tol-*d*₈, 299.15 K): δ (ppm) = 7.40 – 7.38 (m, 1H, C(5) $\underline{H}_{o-Benzo}$), 7.31 – 7.29 (m, 1H, C(23) $\underline{H}_{m-Dip}$), 7.26 – 7.24 (m, 2H, C(23') $\underline{H}_{m-Dip}$ + C(4) $\underline{H}_{m-Benzo}$), 7.21 – 7.18 (m, 2H, C(3) $\underline{H}_{m-Benzo}$ + C(2) $\underline{H}_{o-Benzo}$), 7.18 – 7.15 (m, 1H, C(25) $\underline{H}_{p-Dip}$), 7.14 – 7.11 (m, 1H, C(25') $\underline{H}_{p-Dip}$), 7.04 – 7.03 (m, 1H, C(22) $\underline{H}_{m-Dip}$), 7.02 – 7.00 (m, 1H, C(22') $\underline{H}_{m-Dip}$), 6.97 (br. m, 1H, C(7) $\underline{H}_{CHT}$), 5.55 (dd, 1H, $^2J_{HH} = 15.1$ Hz, $^4J_{HH} = 1.1$ Hz, C(12) $\underline{H}_{axHN}$), 5.12 (d, 1H, $^2J_{HH} = 20.4$ Hz, C(13) $\underline{H}_{axHN}$), 5.06 (dd, 1H, $^2J_{HH} = 15.1$ Hz, $^4J_{HH} = 1.1$ Hz, C(12) $\underline{H}_{\ddot{a}qN}$), 4.88 (d, 1H, $^2J_{HH} = 20.4$ Hz, C(13) $\underline{H}_{\ddot{a}qN}$), 4.34 (sept, 1H, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, C(19) $\underline{H}(\text{CH}_3)_2$), 3.92 (sept, 1H, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, C(19') $\underline{H}(\text{CH}_3)_2$), 3.36 (s, 2H, C(11) $\underline{H}_2$ CHT), 3.34 (sept, 1H, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, C(18) $\underline{H}(\text{CH}_3)_2$), 3.14 (sept, 1H, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, C(18') $\underline{H}(\text{CH}_3)_2$), 3.03 (s, 3H, $N\underline{Me}_{NHC}$), 2.33 (s, 3H, $N\underline{Me}_{NHC}$), 1.54 (d, 3H, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, CH(C(16) $\underline{H}_3$)₂), 1.40 (d, 3H, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, CH(C(17) $\underline{H}_3$)₂), 1.38 (d, 3H, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, CH(C(16') $\underline{H}_3$)₂), 1.32 (br. m, 3H, C=C $\underline{Me}_{NHC}$), 1.30 (d, 3H, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, CH(C(17') $\underline{H}_3$)₂), 1.25 (d, 3H, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, CH(C(15) $\underline{H}_3$)₂), 1.16 (br. m, 3H, C=C $\underline{Me}_{NHC}$), 1.09 (d, 3H, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, CH(C(15') $\underline{H}_3$)₂), 0.30 (d, 3H, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, CH(C(14) $\underline{H}_3$)₂), 0.27 (d, 3H, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, CH(C(14') $\underline{H}_3$)₂), 0.05 (s, 3H, Hf- $\underline{Me}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (125.76 MHz, C_6D_6 , 299.15 K): δ (ppm) = 204.2 (Hf- $\underline{\text{C}}_{\text{NHC}}$), 199.9 (Hf- $\underline{\text{C}}(9)_{\text{CHT}}$), 153.1 ($\underline{\text{C}}(8)_{\text{CHT}}$), 150.9 ($\underline{\text{C}}(24')_{\text{Dip}}$), 149.6 ($\underline{\text{C}}(24)_{\text{Dip}}$), 148.0 ($\underline{\text{C}}(21)_{o\text{-Dip}}$), 147.7 ($\underline{\text{C}}(21')_{o\text{-Dip}}$), 146.4 ($\underline{\text{C}}(20)_{o\text{-Dip}}$), 145.4 ($\underline{\text{C}}(20')_{o\text{-Dip}}$), 144.9 ($\underline{\text{C}}(10)_{\text{CHT}}$), 137.4 ($\underline{\text{C}}(1)_{\text{Benzo}}$), 132.5 ($\underline{\text{C}}(6)_{\text{Benzo}}$), 128.4 ($\underline{\text{C}}(5)_{\text{H}_o\text{-Benzo}}$), 127.6 ($\underline{\text{C}}(2)_{\text{H}_o\text{-Benzo}}$, überlagert vom Signal des deuterierten Lösungsmittels), 126.4 ($\underline{\text{C}}(4)_{\text{H}_m\text{-Benzo}}$), 126.2 ($\underline{\text{C}}=\underline{\text{C}}_{\text{NHC}}$), 125.5 ($\underline{\text{C}}=\underline{\text{C}}_{\text{NHC}}$), 124.5 ($\underline{\text{C}}(23')_{\text{H}_m\text{-Dip}}$), 124.5 ($\underline{\text{C}}(3)_{\text{H}_m\text{-Benzo}}$), 124.3 ($\underline{\text{C}}(23)_{\text{H}_m\text{-Dip}}$), 124.2 ($\underline{\text{C}}(25)_{\text{H}_p\text{-Dip}}$), 124.1 ($\underline{\text{C}}(25')_{\text{H}_p\text{-Dip}}$), 122.1 ($\underline{\text{C}}(22)_{\text{H}_m\text{-Dip}}$), 121.8 ($\underline{\text{C}}(22')_{\text{H}_m\text{-Dip}}$), 117.1 ($\underline{\text{C}}(7)_{\text{H}_{\text{CHT}}}$), 73.2 ($\underline{\text{C}}(12)_{\text{H}_2}$), 73.1 ($\underline{\text{C}}(13)_{\text{H}_2}$), 62.0 (Hf- $\underline{\text{Me}}$), 37.7 ($\underline{\text{C}}(11)_{\text{H}_2\text{CHT}}$), 32.4 ($\text{N}\underline{\text{Me}}_{\text{NHC}}$), 32.5 ($\text{N}\underline{\text{Me}}_{\text{NHC}}$), 28.6 ($\text{CH}(\underline{\text{C}}(17)_{\text{H}_3})_2$), 28.2 ($\text{CH}(\underline{\text{C}}(17')_{\text{H}_3})_2$), 27.9 ($\underline{\text{C}}(19)_{\text{H}(\text{CH}_3)_2}$), 27.9 ($\text{CH}(\underline{\text{C}}(15)_{\text{H}_3})_2$), 27.5 ($\underline{\text{C}}(19')_{\text{H}(\text{CH}_3)_2}$), 27.4 ($\underline{\text{C}}(18)_{\text{H}(\text{CH}_3)_2}$), 27.4 ($\text{CH}(\underline{\text{C}}(15')_{\text{H}_3})_2$), 27.0 ($\underline{\text{C}}(18')_{\text{H}(\text{CH}_3)_2}$), 24.2 ($\text{CH}(\underline{\text{C}}(16')_{\text{H}_3})_2$), 23.8 ($\text{CH}(\underline{\text{C}}(16)_{\text{H}_3})_2$), 22.5 ($\text{CH}(\underline{\text{C}}(14')_{\text{H}_3})_2$), 22.1 ($\text{CH}(\underline{\text{C}}(14)_{\text{H}_3})_2$), 7.2 ($\text{C}=\underline{\text{C}}_{\text{MeNHC}}$), 7.0 ($\text{C}=\underline{\text{C}}_{\text{MeNHC}}$).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{45}\text{H}_{60}\text{HfN}_4$ (%): C 64.69, H 7.24, N 6.71; gefunden: C 64.31, H 7.10, N 5.77.

5.2.33 $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{Hf}(n\text{-Bu})(^{\text{Me}}\text{NHC})\text{-asym}$ (**39**)

$\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HfCl}(^{\text{Me}}\text{NHC})\text{-asym}$ (**37**) (20.0 mg, 23.4 μmol , 1.00 Äq.) wird vorgelegt, in Toluol (1 mL) gelöst und die orangefarbene Lösung auf -35°C gekühlt. Anschließend wird unter Rühren *n*-Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan, 14.6 μL , 23.4 μmol , 1.00 Äq.) zugetropft, die Reaktionslösung langsam auf RT erwärmt und für 45 min gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernen. $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{Hf}(n\text{-Bu})(^{\text{Me}}\text{NHC})\text{-asym}$ (**39**) wird in Form eines orangefarbenen Feststoffes erhalten. Eine Ausbeute wurde nicht bestimmt.



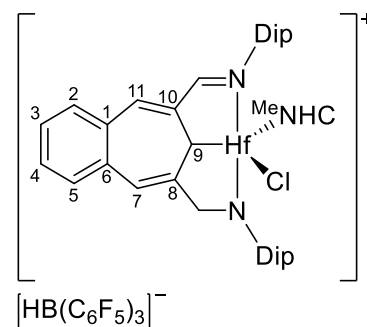
Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einer *o*-Difluorbenzollösung durch Eindiffundieren von *n*-Pentan bei -35°C nach mehreren Tagen erhalten werden.

^1H -NMR-Spektrum (400.11 MHz, C_6D_6 , 299.15 K): δ (ppm) = 7.43 – 7.41 (m, 1H, $\underline{\text{CH}}_{\text{Aryl}}$), 7.33 – 7.10 (m, 8H, $\underline{\text{CH}}_{\text{Aryl}}$), 7.02 – 6.99 (m, 2H, $\underline{\text{CH}}_{\text{Aryl}}$, $\underline{\text{CH}}_{\text{CHT}}$), 5.54 (br. d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 15.6\text{ Hz}$, $\underline{\text{CH}}_{\text{HN}}$), 5.23 (br. d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 15.6\text{ Hz}$, $\underline{\text{CH}}_{\text{HN}}$), 5.03 (AB, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 20.4\text{ Hz}$, $\underline{\text{CH}}_{\text{HN}}$), 4.93 (AB, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 20.4\text{ Hz}$, $\underline{\text{CH}}_{\text{HN}}$), 4.33 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$), 3.70 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$), 3.44 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12.3\text{ Hz}$, $\underline{\text{CH}}_{\text{HCHT}}$), 3.33 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$), 3.25 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12.3\text{ Hz}$, $\underline{\text{CH}}_{\text{HCHT}}$), 3.15 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$), 3.12 (s, 3H, $\text{N}\underline{\text{Me}}_{\text{NHC}}$), 2.70 (br. s, 1H, Hf- $\underline{\text{CH}}_{\text{CHT}}$), 2.41 (s, 3H, $\text{N}\underline{\text{Me}}_{\text{NHC}}$), 1.53 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$), 1.39 (d, 3H,

$$^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz, CH}(\text{CH}_3)_2, 1.25 \text{ (s, 3H, C=CMe}_{\text{NHC}}), 1.23 \text{ (d, 3H, } ^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz, CH}(\text{CH}_3)_2), 1.20 \text{ (d, 3H, } ^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz, CH}(\text{CH}_3)_2), 1.20 \text{ (d, 3H, } ^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz, CH}(\text{CH}_3)_2), 1.09 \text{ (s, 3H, C=CMe}_{\text{NHC}}), 1.05 \text{ (d, 3H, } ^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz, CH}(\text{CH}_3)_2), 1.04 - 0.98 \text{ (m, 2H, CH}_2\text{-n-Bu)}, 0.70 \text{ (t, 3H, } ^3J_{\text{HH}} = 7.3 \text{ Hz, CH}_3\text{-n-Bu)}, 0.63 - 0.46 \text{ (m, 4H, CH}_2\text{-n-Bu)}, 0.37 \text{ (d, 3H, } ^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz, CH}(\text{CH}_3)_2), 0.27 \text{ (d, 3H, } ^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz, CH}(\text{CH}_3)_2).$$

5.2.34 [Dip[NCN]HfCl(MeNHC)-CHT][HB(C₆F₅)₃] (40)

Dip[NCN]HfCl(^{Me}NHC) (**29**) (10.0 mg, 11.7 μmol, 1.00 Äq.) und Tris(pentafluorphenyl)boran (BCF) (6.00 mg, 11.7 μmol, 1.00 Äq) werden in einem *J. Young*-NMR-Rohr vorgelegt und dieses wird auf -35 °C gekühlt. Anschließend wird -35 °C kaltes Toluol-d₈ (0.5 mL) zugegeben. Es entsteht sofort eine tiefviolette Färbung. Das *J. Young*-NMR-Rohr wird in einem mit Trockeneis gefüllten Dewargefäß gelagert. Anschließend kann die Probe bei tiefen Temperaturen (T ≤ 0 °C) NMR-Spektroskopisch untersucht werden.



Anmerkung: Im Laufe der NMR-spektroskopischen Untersuchung isomerisiert der Ligand unter Bildung von **41**.

¹H-NMR-Spektrum (500.13 MHz, Told-d₈, 273.15 K): δ (ppm) = 8.17 (br. m, 1H, CH=N), 7.16 – 7.11 (m, 3H, CH_{*m*}-Dip, CH_{*p*}-Dip), 7.06 – 7.04 (m, 1H, CH_{*m*}-Dip), 6.98 – 6.96 (m, 1H, CH_{*m*}-Dip), 6.88 – 6.84 (m, 3H, CH_{*m*}-Dip, C(2)H_{*o*}-Benzo, C(2)H_{*m*}-Benzo), 6.79 – 6.76 (m, 1H, C(4)H_{*m*}-Benzo), 6.53 – 6.52 (m, 1H, C(5)H_{*o*}-Benzo), 6.32 (m, 1H, C(11)H_{CHT}), 5.39 (m, 1H, C(7)H_{CHT}), 4.82 (br. d, 1H, ²*J*_{HH} = 17.0 Hz, CHHN), 4.36 (br., 1H, BH), 4.20 (d, 1H, ²*J*_{HH} = 17.0 Hz, CHHN), 3.75 (s, 3H, NMe_{NHC}), 3.39 (sept, 1H, ³*J*_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 2.96 (sept, 1H, ³*J*_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 2.83 (sept, 1H, ³*J*_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 2.31 (s, 3H, NMe_{NHC}), 2.05 (br. m, 1H, Hf-C(9)H_{CHT}), 1.77 (s, 3H, C=CMe_{NHC}) 1.64 (sept, 1H, ³*J*_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 1.52 (d, 3H, ³*J*_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 1.40 (d, 3H, ³*J*_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 1.35 (s, 3H, C=CMe_{NHC}) 1.25 (d, 3H, ³*J*_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 1.08 (d, 3H, ³*J*_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 1.02 (d, 3H, ³*J*_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 0.83 (d, 3H, ³*J*_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 0.33 (d, 3H, ³*J*_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 0.26 (d, 3H, ³*J*_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂).

¹B{¹H}-NMR-Spektrum (96.29 MHz, C₆D₆, 299.15 K): δ (ppm) = -24.2 (br., [HB(C₆F₅)₃]).

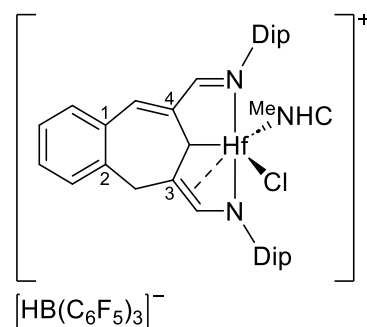
¹³C{¹H}-NMR-Spektrum (125.76 MHz, Told-d₈, 273.15 K): δ (ppm) = 199.3 (Hf-C_{NHC}), 186.9 (CH=N), 148.7 (br. d, ¹J_{FC} = 240 Hz, CF_{Ar}), 149.0 (C(8)_{CHT}), 147.2 (C(11)_{HCHT}), 146.8 (C_{o-Dip}), 146.6 (C_{o-Dip}), 142.8 (C(10)_{CHT}), 142.8 (C_{Dip}), 142.1 (C_{o-Dip}), 139.1 (C_{o-Dip}), 139.2 (C(1)_{Benzo}), 138.3 (C_{Dip}), 138.1 (br. d, ¹J_{FC} ≈ 240 Hz, CF_{Ar}, überlagert vom Signal des deuterierten Lösungsmittels, des C_{o-Dip}-Signals (139.1 ppm) und des C(1)_{Benzo}-Signals (139.2 ppm)), 136.8 (br. dq, ¹J_{FC} = 244 Hz,

$^2J_{\text{BC}} = 10.6 \text{ Hz}$, $o\text{-CF}_{\text{Ar}}$) 136.2 ($\underline{\text{C}}(2)\text{H}_{o\text{-Benzo}}$), 133.2 ($\underline{\text{C}}(3)\text{H}_{m\text{-Benzo}}$), 132.4 ($\underline{\text{C}}(6)\text{Benzo}$), 131.9 ($\underline{\text{C}}(5)\text{H}_{o\text{-Benzo}}$), 129.6 ($\underline{\text{C}}=\text{C}_{\text{NHC}}$) 128.8 ($\underline{\text{CH}}_{p\text{-Dip}}$, überlagert vom Signal des deuterierten Lösungsmittels), 128.7 ($\underline{\text{C}}=\text{C}_{\text{NHC}}$, überlagert vom Signal des deuterierten Lösungsmittels), 128.2 ($\underline{\text{CH}}_{p\text{-Dip}}$), 127.7 ($\underline{\text{C}}(4)\text{H}_{m\text{-Benzo}}$, überlagert vom Signal des deuterierten Lösungsmittels), 125.4 ($\underline{\text{CH}}_{m\text{-Dip}}$), 124.7 ($\underline{\text{CH}}_{m\text{-Dip}}$, überlagert vom Signal des deuterierten Lösungsmittels), 123.5 ($\underline{\text{CH}}_{m\text{-Dip}}$), 123.5 ($\underline{\text{CH}}_{m\text{-Dip}}$), 120.1 ($\underline{\text{C}}(7)_{\text{CHT}}$), 102.2 ($\text{Hf}-\underline{\text{C}}(9)\text{H}_{\text{CHT}}$), 69.6 ($\underline{\text{CH}}_2\text{N}$), 33.9 ($\text{N}\underline{\text{Me}}_{\text{NHC}}$), 33.8 ($\text{N}\underline{\text{Me}}_{\text{NHC}}$), 29.6 ($\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$), 29.2 ($\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$), 29.2 ($\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$), 28.5 ($\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 27.9 ($\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$), 26.8 ($\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 25.6 ($\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 25.3 ($\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 22.4 ($\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 21.7 ($\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 21.6 ($\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 21.1 ($\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 7.2 ($\text{C}=\underline{\text{C}}_{\text{MeNHC}}$), 7.1 ($\text{C}=\underline{\text{C}}_{\text{MeNHC}}$).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (282.40 MHz, C_6D_6 , 299.15 K): δ (ppm) = -132.3 (br. m, 6F, $o\text{-CF}_{\text{Ar}}$), -164.0 (br. m, 3F, $p\text{-CF}_{\text{Ar}}$), -166.8 (br. m, 6F, $m\text{-CF}_{\text{Ar}}$).

5.2.35 [$\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HfCl}(\text{MeNHC})\text{-CHD}][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (**41**)

$\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HfCl}(\text{MeNHC})$ (**29**) (133 mg, 155 μmol , 1.00 Äq.) und Tris(pentafluorphenyl)boran (BCF) (79.2 mg, 155 μmol , 1.00 Äq) werden vorgelegt und auf -35°C gekühlt. Anschließend wird auf -35°C gekühltes Toluol (5 mL) zugegeben, das Reaktionsgemisch unter Rühren langsam auf RT erwärmt und über Nacht bei RT gerührt. Es entsteht eine dunkelrote Emulsion. Daraufhin wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Feststoff getrocknet. [$\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HfCl}(\text{MeNHC})\text{-CHD}][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (**41**) wird in Form eines dunkelroten Feststoffes (190 mg, 139 μmol , 90%) erhalten.



Für die Röntgendiffraktometrie geeignete Kristalle können aus einer Tetrahydrofuranlösung durch Überschieben mit *n*-Pentan bei -35°C erhalten werden. Eine Aufreinigung des Rohproduktes durch Kristallisation im großen Maßstab war nicht möglich.

^1H -NMR-Spektrum (300.13 MHz, C_6D_6 , 299.15 K): δ (ppm) = 8.75 (s, 1H, $\underline{\text{CH}}=\text{N}$), 7.20 – 7.16 (m, 1H, $\underline{\text{CH}}_{m\text{-Dip}}$), 7.15 (br. m, 1H, $\underline{\text{CH}}_{m\text{-Benzo}}$), 7.11 – 7.08 (m, 3H, $\underline{\text{CH}}_{m\text{-Benzo}}$ + $\underline{\text{CH}}_{p\text{-Dip}}$ + $\underline{\text{CH}}_{o\text{-Benzo}}$), 7.03 – 7.02 (m, 1H, $\underline{\text{CH}}_{m\text{-Dip}}$), 7.02 – 7.00 (m, 1H, $\underline{\text{CH}}_{p\text{-Dip}}$), 6.95 – 6.94 (m, 1H, $\underline{\text{CH}}_{\text{CHT}}$), 6.93 – 6.89 (m, 2H, $\underline{\text{CH}}_{m\text{-Dip}}$ + $\underline{\text{CH}}_{o\text{-Benzo}}$), 6.79 – 6.73 (m, 1H, $\underline{\text{CH}}_{m\text{-Dip}}$), 5.78 – 5.77 (1H, m, $\underline{\text{CH}}-\text{N}$), 4.37 (br., 1H, BH), 3.41 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$), 3.34 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$), 3.17 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 15.4 \text{ Hz}$, $\underline{\text{CH}}\text{H}_{\text{CHT}}$), 2.97 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 15.4 \text{ Hz}$, $\underline{\text{CH}}\text{H}_{\text{CHT}}$), 2.64 (br. m, 6H, $\text{N}\underline{\text{Me}}_{\text{NHC}}$), 2.50 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$), 1.93 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$), 1.38 (br. m, 1H, $\text{Hf}-\underline{\text{CH}}_{\text{CHT}}$, überlagert vom $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ -Signal (1.37 ppm)), 1.37 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$, $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 1.26 (br. s, 3H, $\text{C}=\underline{\text{C}}_{\text{MeNHC}}$), 1.20 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$, $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 1.13 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$, $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 1.13 (br. s,

3H, C=C $\underline{\text{Me}}_{\text{NHC}}$), 1.08 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$, CH(CH $\underline{\text{H}}_3$) $_2$), 0.90 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$, CH(CH $\underline{\text{H}}_3$) $_2$), 0.75 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$, CH(CH $\underline{\text{H}}_3$) $_2$), 0.41 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$, CH(CH $\underline{\text{H}}_3$) $_2$), 0.35 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$, CH(CH $\underline{\text{H}}_3$) $_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75.47 MHz, C_6D_6 , 299.15 K): δ (ppm) = 195.5 (Hf-C $\underline{\text{NHC}}$), 187.5 (CH=N), 148.8 (br. d, $^1J_{\text{FC}} = 239 \text{ Hz}$, C $\underline{\text{F}}_{\text{Ar}}$), 145.3 (C $\underline{o}$ -Dip), 145.0 (CH $\underline{\text{C}}_{\text{HT}}$), 144.9 (C $\underline{\text{Dip}}$), 143.0 (C $\underline{o}$ -Dip), 142.4 (C $\underline{\text{Dip}}$), 140.6 (C $\underline{o}$ -Dip), 140.3 (C $\underline{o}$ -Dip), 140.1 (C(2) $\underline{\text{Benzo}}$), 136.8 (br. d, $^1J_{\text{FC}} = 243 \text{ Hz}$, C $\underline{\text{F}}_{\text{Ar}}$), 137.6 (C(4) $\underline{\text{C}}_{\text{HT}}$), 134.9 (C(1) $\underline{\text{Benzo}}$), 131.2 (CH $\underline{o}$ -Benzo), 131.1 (CH $\underline{p}$ -Dip), 129.6 (CH $\underline{o}$ -Benzo), 128.8 (CH $\underline{m}$ -Benzo), 127.3 (CH $\underline{m}$ -Benzo), 126.6 (CH $\underline{p}$ -Dip), 125.1 (CH $\underline{m}$ -Dip), 124.4 (CH $\underline{m}$ -Dip), 123.2 (CH $\underline{m}$ -Dip), 122.9 (CH $\underline{m}$ -Dip), 122.3 (C(3) $\underline{\text{C}}_{\text{HT}}$), 118.4 (CH-N), 94.4 (Hf-CH $\underline{\text{C}}_{\text{HT}}$), 33.5 (N $\underline{\text{Me}}_{\text{NHC}}$), 33.4 (N $\underline{\text{Me}}_{\text{NHC}}$), 29.8 (CH(CH $\underline{\text{H}}_3$) $_2$), 29.3 (CH(CH $\underline{\text{H}}_3$) $_2$), 28.5 (CH(CH $\underline{\text{H}}_3$) $_2$), 28.1 (CH(CH $\underline{\text{H}}_3$) $_2$), 26.3 (CH(CH $\underline{\text{H}}_3$) $_2$), 26.3 (CH(CH $\underline{\text{H}}_3$) $_2$), 25.4 (CH(CH $\underline{\text{H}}_3$) $_2$), 25.2 (CH(CH $\underline{\text{H}}_3$) $_2$), 22.6 (CH(CH $\underline{\text{H}}_3$) $_2$), 22.5 (CH(CH $\underline{\text{H}}_3$) $_2$), 21.1 (CH(CH $\underline{\text{H}}_3$) $_2$), 19.4 (CH(CH $\underline{\text{H}}_3$) $_2$), 7.00 (C=C $\underline{\text{Me}}_{\text{NHC}}$), 7.00 (C=C $\underline{\text{Me}}_{\text{NHC}}$).

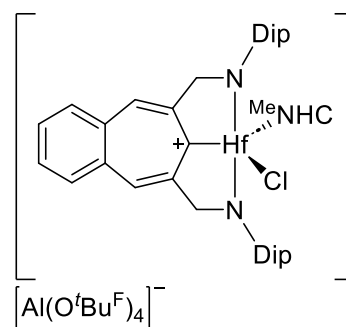
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (282.40 MHz, C_6D_6 , 299.15 K): δ (ppm) = -132.4 (br. m, 6F, $\underline{o}$ -C $\underline{\text{F}}_{\text{Ar}}$), -164.1 (br. m, 3F, $\underline{p}$ -C $\underline{\text{F}}_{\text{Ar}}$), -166.8 (br. m, 6F, $\underline{m}$ -C $\underline{\text{F}}_{\text{Ar}}$).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (96.29 MHz, C_6D_6 , 299.15 K): δ (ppm) = -24.9 (br., [HB(C $\underline{\text{F}}_5$) $_3$] $^-$).

Anmerkung: Die beiden ^{13}C -Signale der ungesättigten Kohlenstoffatome des MeNHC -Liganden (C=C $\underline{\text{NHC}}$) sowie ein ^{13}C -Signal des Tris(pentafluorphenyl)borhydrids (C $\underline{\text{F}}_{\text{Ar}}$) konnten nicht detektiert werden.

5.2.36 [$\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HfCl}(\text{MeNHC})\text{-Trp}][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ (42)

[Ph $_3\text{C}][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ (28.3 mg, 23.4 μmol , 1.00 Äq) wird in *o*-Difluorbenzol (1 mL) gelöst und tropfenweise zu einer Lösung von $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HfCl}(\text{MeNHC})\text{-asym}$ (37) (20.0 mg, 23.4 μmol , 1.00 Äq.) in *o*-Difluorbenzol (1 mL) getropft. Sofort findet ein Farbwechsel von Gelborange zu Dunkelviolett statt. Die Reaktionslösung wird für 5 min bei RT gerührt. Anschließend wird die Lösung auf ca. die Hälfte eingeeengt und so viel *n*-Pentan (ca. 1 mL) zugegeben, bis ein



dunkelvioletter Feststoff ausfällt. Dann wird tropfenweise so viel *o*-Difluorbenzol zugegeben, bis der Feststoff wieder gelöst ist. Die Lösung wird über Nacht bei -35°C gelagert. Es entstehen dunkelviolette Kristalle. Die überstehende Lösung wird abgenommen, die Kristalle werden mit *n*-Pentan ($3 \times 1 \text{ mL}$) gewaschen und anschließend unter vermindertem Druck getrocknet.

[^{Dip}[NCN]HfCl(MeNHC)-Trp][Al(O^tBu^F)₄] (**42**) wird in Form eines dunkelvioletten kristallinen Feststoffes (30.0 mg, 16.5 μmol, 70 %) erhalten.

Die oben erwähnten Kristalle sind für die Röntgenstrukturanalyse geeignet.

¹H-NMR-Spektrum (400.11 MHz, C₆D₆ + *o*-Difluorbenzol, 299.15 K): δ (ppm) = 8.26 (s, 2H, CH_{CHT}), 7.74 – 7.70 (m, 2H, CH_{*o*-Benzo}), 7.60 – 7.56 (m, 2H, CH_{*m*-Benzo}), 7.24 – 7.22 (m, 2H, CH_{*m*-Dip}), 7.21 – 7.17 (m, 2H, CH_{*p*-Dip}), 7.04 – 7.02 (m, 2H, CH_{*m*-Dip}), 5.98 (d, 2H, ²J_{HH} = 23.2 Hz, CH_{HN}), 5.73 (d, 2H, ²J_{HH} = 23.2 Hz, CH_{HN}), 3.31 (sept, 2H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 2.86 (sept, 2H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 2.86 (s, 3H, NMe_{NHC}), 2.72 (s, 3H, NMe_{NHC}), 1.62 (s, 3H, C=CMe_{NHC}), 1.45 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 1.35 (s, 3H, C=CMe_{NHC}), 1.19 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 1.16 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 0.34 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR-Spektrum (100.61 MHz, C₆D₆ + *o*-Difluorbenzol, 299.15 K): δ (ppm) = 250.3 (Hf–C_{CHT}), 197.8 (Hf–C_{NHC}), 167.7 (C_{CHT}), 146.0 (C_{*o*-Dip}), 145.3 (C_{Dip}), 145.3 (C_{*o*-Dip}), 143.4 (CH_{CHT}), 140.5 (C_{Benzo}), 135.5 (CH_{*o*-Benzo}), 134.6 (CH_{*m*-Benzo}), 128.0 (C=C_{NHC}), 127.9 (C=C_{NHC}, überlagert vom Signal des deuterierten Lösungsmittels), 127.1 (CH_{*p*-Dip}), 125.1 (CH_{*m*-Dip}), 122.8 (CH_{*m*-Dip}), 121.7 (q, ¹J_{FC} = 293 Hz, Al(OC(CF₃)₃)₄), 77.6 (CH₂N), 34.6 (NMe_{NHC}), 32.5 (NMe_{NHC}), 28.7 (CH(CH₃)₂), 28.0 (CH(CH₃)₂), 27.8 (CH(CH₃)₂), 27.2 (CH(CH₃)₂), 22.7 (CH(CH₃)₂), 21.5 (CH(CH₃)₂), 7.2 (C=CMe_{NHC}), 6.9 (C=CMe_{NHC}).

¹⁹F{¹H}-NMR-Spektrum (376.48 MHz, C₆D₆ + *o*-Difluorbenzol, 299.15 K): δ (ppm) = –75.1 (s, Al(OC(CF₃)₃)₄).

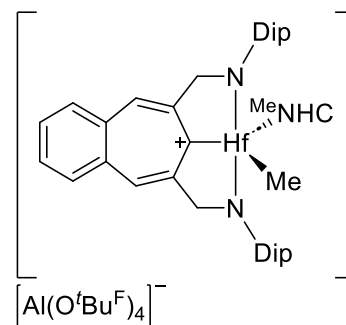
²⁷Al-NMR-Spektrum (104.26 MHz, C₆D₆ + *o*-Difluorbenzol, 299.15 K): δ (ppm) = 35.1 (s, Al(OC(CF₃)₃)₄).

Anmerkung: Das ¹³C-Signal des quartären Kohlenstoffatoms des schwach koordinierenden Anions (Al(OC(CF₃)₃)₄) konnte nicht detektiert werden.

Elementaranalyse berechnet für C₆₀H₅₆AlClF₃₆HfN₄O₄ (%): C 39.55, H 3.10, N 3.08; gefunden: C 39.70, H 3.43, N 3.05.

5.2.37 $[\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HfMe}(\text{MeNHC})\text{-Trp}][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ (43)

$\text{Dip}[\text{NCN}]\text{HfMe}(\text{MeNHC})\text{-asym}$ (37) (4.00 mg, 4.79 mmol, 1.00 Äq.) wird in einem Gemisch aus Toluol- d_8 (0.35 mL) und *o*-Difluorbenzol (0.05 mL) gelöst, die orangefarbene Lösung in ein *J. Young*-NMR-Rohr überführt und auf -35°C gekühlt. Im Anschluss wird $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ (5.80 mg, 4.79 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben. Es entsteht sofort eine tiefviolette Färbung. Das *J. Young*-NMR-Rohr wird in einem mit Trockeneis gefüllten Dewargefäß gelagert. Anschließend kann die Probe bei tiefen Temperaturen ($T \leq 0^\circ\text{C}$) NMR-spektroskopisch untersucht werden.



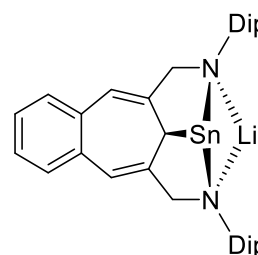
^1H -NMR-Spektrum (500.13 MHz, Tol- d_8 + *o*-Difluorbenzol, 273.15 K): δ (ppm) = 8.21 (s, 2H, CH_{CHT}), 7.71 – 7.68 (m, 2H, $\text{CH}_{o\text{-Benzo}}$), 7.61 – 7.58 (m, 2H, $\text{CH}_{m\text{-Benzo}}$), 7.24 – 7.23 (m, 2H, $\text{CH}_{m\text{-Dip}}$), 7.24 – 7.21 (m, 2H, $\text{CH}_{p\text{-Dip}}$), 7.08 – 7.07 (m, 2H, $\text{CH}_{m\text{-Dip}}$), 5.90 (AB, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 22.9\text{ Hz}$, CH_{HN}), 5.85 (AB, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 22.9\text{ Hz}$, CH_{HN}), 3.49 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.04 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.96 (s, 3H, NMe_{NHC}), 2.42 (s, 3H, NMe_{NHC}), 1.70 (s, 3H, $\text{C}=\text{CMe}_{\text{NHC}}$), 1.45 (s, 3H, $\text{C}=\text{CMe}_{\text{NHC}}$), 1.36 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.25 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.22 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.32 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.21 (s, 3H, $\text{Hf}-\text{Me}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (125.76 MHz, C_6D_6 + *o*-Difluorbenzol, 273.15 K): δ (ppm) = 258.4 ($\text{Hf}-\text{C}_{\text{CHT}}$), 201.2 ($\text{Hf}-\text{C}_{\text{NHC}}$), 168.0 (C_{CHT}), 146.6 ($\text{C}_{o\text{-Dip}}$), 145.8 ($\text{C}_{o\text{-Dip}}$), 145.6 (C_{Dip}), 142.2 (CH_{CHT}), 140.2 (C_{Benzo}), 135.5 ($\text{CH}_{o\text{-Benzo}}$), 134.1 ($\text{CH}_{m\text{-Benzo}}$), 128.0 ($\text{C}=\text{C}_{\text{NHC}}$), 127.4 ($\text{C}=\text{C}_{\text{NHC}}$, überlagert vom Signal des deuterierten Lösungsmittels), 126.6 ($\text{CH}_{p\text{-Dip}}$), 124.9 ($\text{CH}_{m\text{-Dip}}$), 123.0 ($\text{CH}_{m\text{-Dip}}$), 121.8 (q, $^1J_{\text{FC}} = 293\text{ Hz}$, $\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4$), 77.1 (CH_2N), 67.1 ($\text{Hf}-\text{Me}$), 32.7 (NMe_{NHC}), 32.2 (NMe_{NHC}), 28.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 27.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 21.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 6.9 ($\text{C}=\text{CMe}_{\text{NHC}}$), 6.9 ($\text{C}=\text{CMe}_{\text{NHC}}$).

Anmerkung: Das ^{13}C -Signal des quartären Kohlenstoffatoms des schwach koordinierenden Anions ($\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4$) konnte nicht detektiert werden.

5.2.38 $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{SnLi}$ (44)

$\text{Dip}[\text{NCN}]\text{Li}_3(\text{OEt}_2)_2$ (19) (200 mg, 291 μmol , 1.00 Äq.) wird in Et_2O (8 mL) gelöst und die dunkelgrüne Lösung auf -35°C gekühlt. Dann wird unter Kühlung und Rühren portionsweise SnCl_2 (55.2 mg, 291 μmol , 1.00 Äq.) zugegeben. Im Anschluss wird langsam auf RT erwärmt und für 1 h gerührt. Daraufhin werden alle unlöslichen Bestandteile abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es entsteht ein grünbrauner



Feststoff. Nach Coevaporieren mit *n*-Pentan (1×2 mL) und Trocknen unter vermindertem Druck findet ein Farbwechsel zu Rot statt. $\text{Dip}[\text{NCN}]\text{SnLi}$ (**44**) wird in Form eines roten Feststoffes (183 mg, 284 μmol , 77%) erhalten.

Für die Röntgendiffraktometrie geeignete Kristalle können aus einer gesättigten *n*-Hexanlösung bei -35°C erhalten werden.

^1H -NMR-Spektrum (500.13 MHz, C_6D_6 , 299.15 K): δ (ppm) = 7.32 – 7.29 (m, 2H, $\text{CH}_{o\text{-Benzo}}$), 7.14 – 7.11 (m, 2H, $\text{CH}_{m\text{-Benzo}}$), 7.04 (br. m, 6H, $\text{CH}_{m\text{-Dip}}$ + $\text{CH}_{p\text{-Dip}}$), 6.94 (br. m, 2H, CH_{CHT}), 4.52 (br. d, $^2J_{\text{HH}} = 16.3$ Hz, CH_{HN}), 4.43 (br. d, $^2J_{\text{HH}} = 16.3$ Hz, CH_{HN}), 3.14 (br., 4 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.57 (br. m + Satelliten, 1H, $^2J_{\text{SnH}} \approx 76$ Hz, $\text{Sn}-\text{CH}_{\text{CHT}}$), 1.22 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.11 (br. d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

^7Li -NMR-Spektrum (194.37 MHz, C_6D_6 , 299.15 K): δ (ppm) = 1.5 (s).

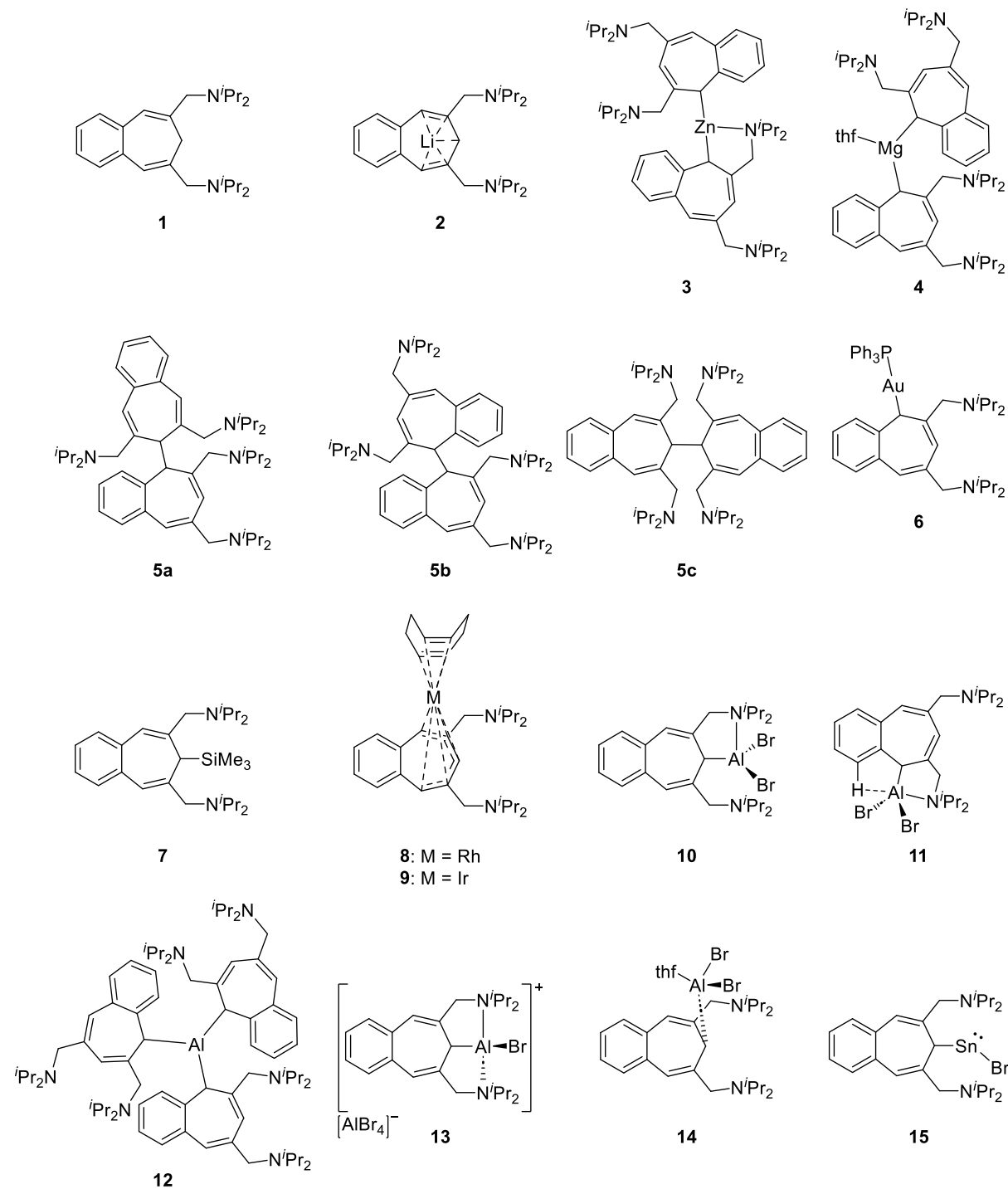
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (125.76 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ (ppm) = 151.3 (C_{CHT}), 150.6 (C_{Dip}), 145.0 (br., $\text{C}_{o\text{-Dip}}$), 137.5 (C_{Benzo}), 129.8 ($\text{CH}_{o\text{-Benzo}}$), 125.1 ($\text{CH}_{m\text{-Benzo}}$), 124.5 (br., $\text{CH}_{p\text{-Dip}}$), 123.8 ($\text{CH}_{m\text{-Dip}}$), 123.5 (CH_{CHT}), 68.4 (CH_2N), 53.0 ($\text{Sn}-\text{CH}_{\text{CHT}}$), 29.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

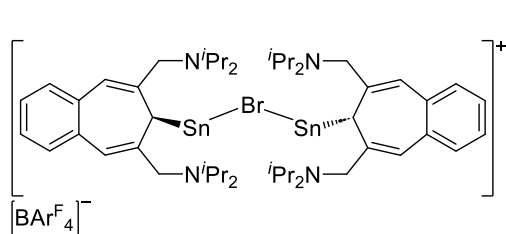
^{119}Sn -NMR-Spektrum (186.50 MHz, C_6D_6 , 299.15 K): δ (ppm) = 291 (s).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{37}\text{H}_{45}\text{LiN}_2\text{Sn}$ (%): C 69.07, H 7.05, N 4.35; gefunden: C 69.18, H 7.48, N 4.03.

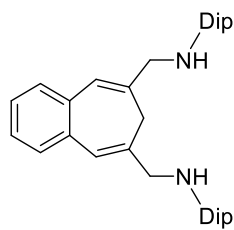
6 Anhang

6.1 Verbindungsverzeichnis

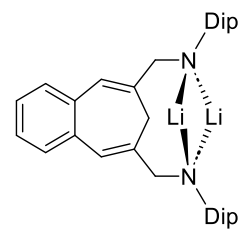




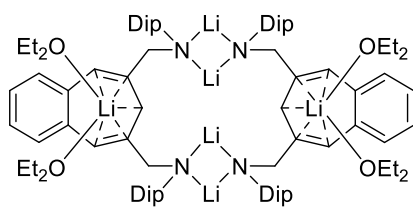
16



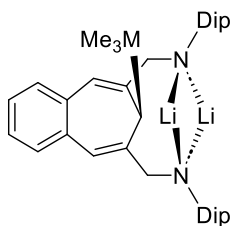
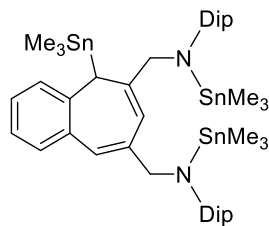
17



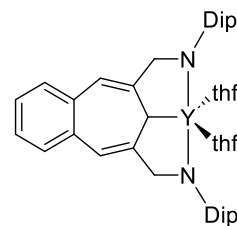
18



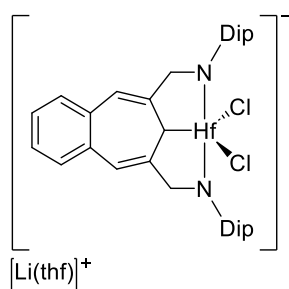
19

20: M = Si
21: M = Sn

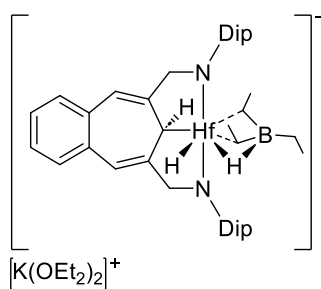
22



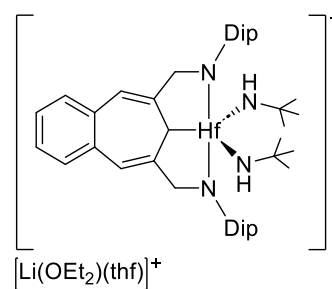
23



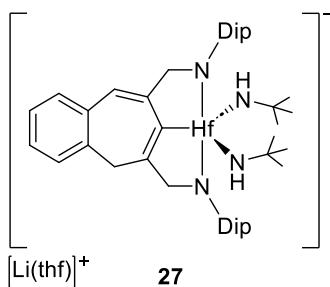
24



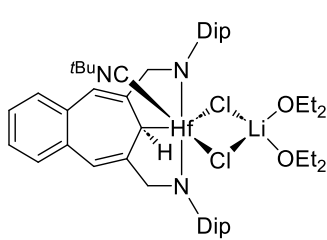
25



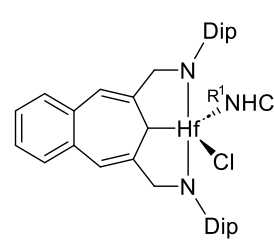
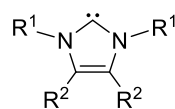
26

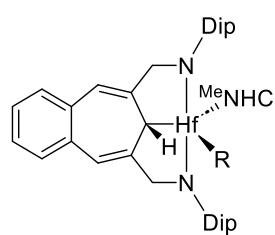


27



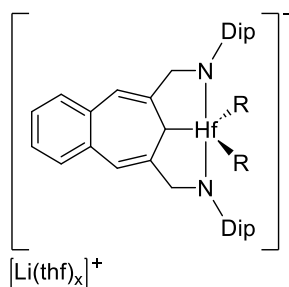
28

29: R¹ = Me, R² = Me; MeNHC30: R¹ = Et, R² = Me; EtNHC31: R¹ = *i*Pr, R² = Me; *i*PrNHC32: R¹ = *t*Bu, R² = H; *t*BuNHC33: R¹ = Dip, R² = H; DipNHC



34: R = Me

35: R = *n*-Bu



$[\text{Li}(\text{thf})_x]^+$

36a R = R' = Me

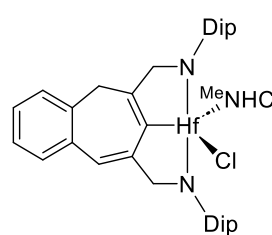
36b R = R' = *n*-Bu

36c R = R' = C₃H₅

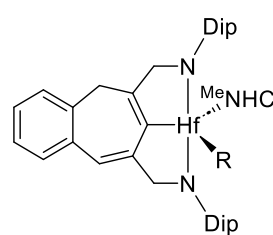
36d R = R' = Ph

36e R = R' = CH₂Ph

36f R = Cp, R' = Cl

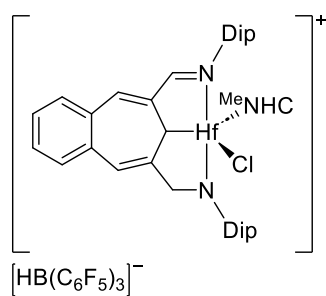


37

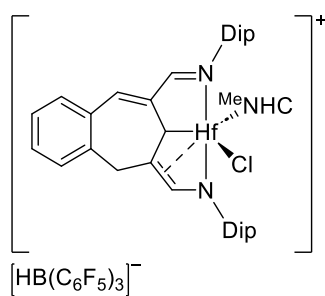


38: R = Me

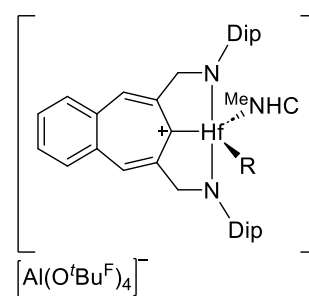
39: R = *n*-Bu



40

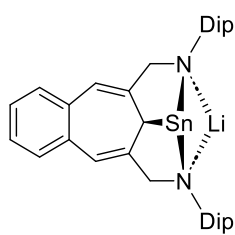


41

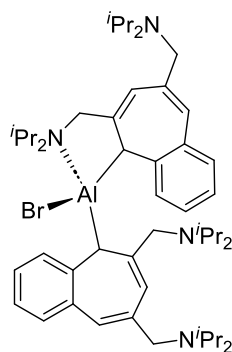


42: R = Cl

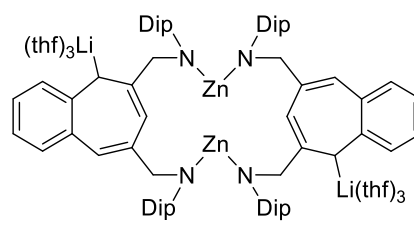
43: R = Me



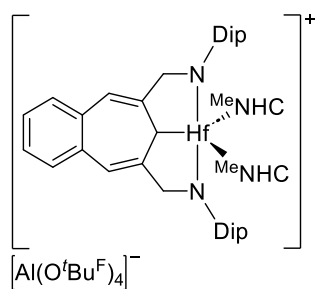
44



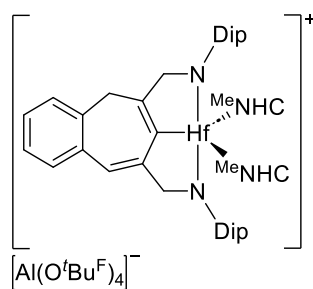
I



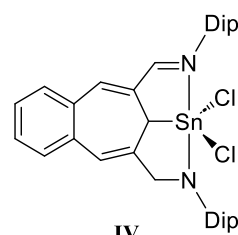
II



IIIa



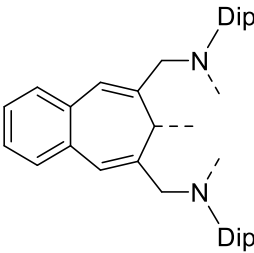
IIIb

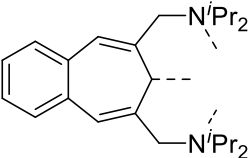


IV

6.2 Abkürzungsverzeichnis

Tabelle 3: Alphabetisches Abkürzungsverzeichnis.

<u>Abkürzungen</u>	
$[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]^-$	$= [\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$, Tetrakis(nonafluor- <i>tert</i> -butoxy)aluminat
Äq	Äquivalent
äq	äquatorial (NMR-Zuordnung und Kristallstrukturanalyse)
Ar	Aryl
asym	asymmetrisch
ax	axial (NMR-Zuordnung und Kristallstrukturanalyse)
$[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$	Tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borat
BCF	Tris(pentafluorphenyl)boran
BCHT	Benzocycloheptatrien
br.	breit (NMR-Zuordnung)
CHT	Cycloheptatrien
CHD	Cycloheptadien
COD, cod	1,5-Cyclooctadien
COSY	Correlation Spectroscopy
d	Dublett (NMR-Multiplizität) und Abstand (engl. distance) (Kristallstrukturanalyse)
DCM	Dichlormethan
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DFB	Difluorbenzol
Dip	2,6-Di- <i>iso</i> -propylphenyl
Dip[NCN]	
^{Dip} NHC	1,3-Bis(2,6-di- <i>iso</i> -propylphenyl)imidazol-2-yliden
DMAP	4-(Dimethylamino)pyridin
DME, dme	1,2-Dimethoxyethan
E	Element
Et	Ethyl
^{Et} NHC	1,3-Diethyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden
Et ₂ O	Diethylether
<i>fac</i> -	<i>facial</i> (NMR-Zuordnung)

HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Correlation
HSAB	hard and soft acids and bases
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
<i>i</i> -	<i>ipso</i> (NMR-Zuordnung)
INEPT	Insensitive Nuclei Enhanced Polarization Transfer
ⁱ Pr	<i>iso</i> -Propyl-
ⁱ Pr ₂ [NCN]	
ⁱ PrNHC	1,3-Di- <i>iso</i> -propyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden
<i>J</i>	Kopplungskonstante
LM	Lösungsmittel
M	Molarität
M	Metall
m	Multiplett (NMR-Multiplizität)
<i>m</i> -	<i>meta</i> (NMR-Zuordnung)
Me	Methyl
MeLi	Methylolithium
<i>mer</i> -	<i>meridional</i> (NMR-Zuordnung)
NacNac	RNC(CH ₃)CHC(CH ₃)NR (1,3-Diketiminatligand)
NapSiH	8-dimethylsilylnaphthyl
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Butyl
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
^{Me} NHC	1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
^t BuNHC	1,3-Di- <i>tert</i> -butylimidazol-2-yliden
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NOESY	Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy
<i>o</i> -	<i>ortho</i> (NMR-Zuordnung)
<i>o</i> -DFB	<i>ortho</i> -Difluorbenzol, 1,2-Difluorbenzol
<i>p</i> -	<i>para</i> (NMR-Zuordnung)
Ph	Phenyl
q	Quartett (NMR Multiplizität)
R	organischer Rest
RT	Raumtemperatur

s	Singulett (NMR Multiplizität)
sept	Septett (NMR Multiplizität)
solv	Lösungsmittel (engl. solvent)
sym	symmetrisch
t	Triplett (NMR Multiplizität)
T	Temperatur
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl-
THF, thf	Tetrahydrofuran
TMEDA	Tetramethylethylendiamin
Tol	Toluol
Trp	Tropylium
VT	Variable Temperatur (NMR)
δ	Chemische Verschiebung (NMR)
Δ	Temperaturerhöhung
%	Prozent

Einheiten

Å	Ångström ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$) ^[509]
d	Tag(e) (engl. day(s))
g	Gramm
h	Stunde(n) (engl. Hour(s))
Hz	Hertz ($\frac{1}{s}$)
K	Temperatur in Kelvin
L	Liter
min	Minute(n)
mol	Mol ($1 \text{ mol} = 6.022136 \cdot 10^{23}$) ^[509]
ppm	parts per million
s	Sekunde(n)
°	Winkel in Grad
°C	Temperatur in Grad Celsius

Präfixe

M	Mega (10^6)
m	Milli (10^{-3})
μ	Mikro (10^{-6})

6.3 Kristallographie

Tabelle 4: Kristallographische Daten und Strukturparameter der Verbindungen **2**, **3**, **4** und **5**.

Verbindung	2	3	4	5
Empirische Formel	C ₃₃ H ₅₉ LiN ₂ O ₂	C ₅₄ H ₈₆ MgN ₄ O	C ₅₀ H ₇₈ N ₄ Zn	C ₅₀ H ₇₈ N ₄
M [g mol ⁻¹]	522.76	831.58	800.55	735.16
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P2 ₁ /n	P $\bar{1}$	P2 ₁ /c
Z	2	4	2	4
a [Å]	8.1419(3)	11.4708(2)	10.6931(2)	10.6322(3)
b [Å]	12.4257(4)	22.9915(4)	14.9047(3)	42.4681(8)
c [Å]	17.0166(6)	20.0768(4)	15.3360(3)	11.2994(3)
α [°]	88.265(2)	90	78.9390(10)	90
β [°]	83.875(2)	102.7120(10)	85.2660(10)	115.7110(10)
γ [°]	74.261(2)	90	79.5660(10)	90
V [Å ³]	1647.54(10)	5165.09(16)	2356.25(8)	4596.9(2)
D _{berechnet} [g cm ⁻³]	1.054	1.069	1.128	1.062
μ [mm ⁻¹]	0.063	0.074	0.557	0.061
F(000)	580	1832	872	1624
Kristallgröße [mm]	0.22 × 0.23 × 0.25	0.22 × 0.26 × 0.28	0.19 × 0.20 × 0.25	0.20 × 0.23 × 0.24
Thetabereich [°]	1.203 – 27.605	1.366 – 28.306	2.992 – 27.368	2.864 – 27.985
	–10 ≤ h ≤ 10	–15 ≤ h ≤ 15	–13 ≤ h ≤ 13	–12 ≤ h ≤ 14
Indexbereich	–16 ≤ k ≤ 16	–28 ≤ k ≤ 30	–19 ≤ k ≤ 19	–55 ≤ k ≤ 55
	0 ≤ l ≤ 22	–26 ≤ l ≤ 26	–19 ≤ l ≤ 19	–14 ≤ l ≤ 14
Gesammelte Reflexe	11870	135940	36819	57520
Unabhängige Reflexe	11870	12816	10500	11028
R _{int}	0.0742	0.0548	0.0335	0.0495
Vollständigkeit	0.987	0.997	0.982	0.996
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.745553, 0.641147	0.7457, 0.7138	0.7455, 0.6970	0.7456, 0.7055
Parameter/Restraints	355/0	653/0	512/0	503/0
R ₁ , ωR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0647, 0.1605	0.0477, 0.1223	0.0414, 0.0931	0.0508, 0.1100
R ₁ , ωR ₂ (alle Daten)	0.1080, 0.1833	0.0697, 0.1371	0.0539, 0.0976	0.0738, 0.1206
GooF bezogen auf F ²	1.028	1.034	1.064	1.030
Δρ _{max,min} [e·Å ⁻³]	0.414, –0.353	0.392, –0.343	0.434, –0.410	0.379, –0.255
CCDC				

Tabelle 5: Kristallographische Daten und Strukturparameter der Verbindungen **6**, **7**, **8** und **9**.

Verbindung	6	7	8	9
Empirische Formel	C ₄₃ H ₅₅ AuN ₂ P · C ₅ H ₁₂ (<i>n</i> -Pentan)	C ₂₈ H ₄₈ N ₂ Si	C ₃₃ H ₅₁ N ₂ Rh	C ₃₃ H ₅₁ N ₂ Ir
M [g mol ⁻¹]	898.97	440.77	578.66	667.96
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P2 ₁ /n	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
Z	2	4	4	8
a [Å]	11.6680(3)	7.8727(2)	11.2212(3)	10.9925(2)
b [Å]	11.6954(3)	32.9195(8)	16.6143(4)	12.3483(2)
c [Å]	17.2085(4)	10.8392(3)	17.0117(4)	12.7685(2)
α [°]	77.1290(10)	90	80.7470(10)	83.2530(10)
β [°]	78.8910(10)	98.0040(10)	72.5970(10)	77.9080(10)
γ [°]	73.1790(10)	90	88.2800(10)	64.2560(10)
V [Å ³]	2170.57(9)	2781.78(12)	2986.43(13)	1525.82(5)
D _{berechnet} [g cm ⁻³]	1.375	1.052	1.287	1.454
μ [mm ⁻¹]	3.459	0.101	0.595	4.398
F(000)	924	976	1232	680
Kristallgröße [mm]	0.20 × 0.22 × 0.26	0.25 × 0.29 × 0.30	0.24 × 0.25 × 0.27	0.19 × 0.24 × 0.26
Thetabereich [°]	3.144 – 28.094	1.237 – 27.670	1.271 – 30.578	3.550 – 28.047
	–15 ≤ <i>h</i> ≤ 15	–10 ≤ <i>h</i> ≤ 10	–16 ≤ <i>h</i> ≤ 16	–14 ≤ <i>h</i> ≤ 14
Indexbereich	–15 ≤ <i>k</i> ≤ 15	–41 ≤ <i>k</i> ≤ 41	–23 ≤ <i>k</i> ≤ 23	–16 ≤ <i>k</i> ≤ 16
	–22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	–14 ≤ <i>l</i> ≤ 13	–24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	–16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Gesammelte Reflexe	55577	43263	96234	58023
Unabhängige Reflexe	10473	6379	18192	7330
R _{int}	0.0464	0.0650	0.0620	0.0392
Vollständigkeit	0.988	0.981	0.992	0.989
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7456, 0.6571	1.000, 0.970	0.7461, 0.6648	0.7456, 0.6137
Parameter/Restraints	479/0	291/0	665/0	357/0
R ₁ , ωR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0170, 0.0426	0.0538, 0.1241	0.0377, 0.0756	0.0129, 0.0304
R ₁ , ωR ₂ (alle Daten)	0.0184, 0.0431	0.0714, 0.1311	0.0653, 0.0846	0.0138, 0.0307
Goof bezogen auf F ²	1.051	1.099	1.011	1.061
Δρ _{max,min} [e·Å ⁻³]	0.476, –0.403	0.346, –0.313	1.056, –0.990	0.572, –0.347
CCDC				

Tabelle 6: Kristallographische Daten und Strukturparameter der Verbindungen **10**, **11**, **12** und **13**.

Verbindung	10	11	12	13
Empirische Formel	2 (C ₂₅ H ₃₉ AlBr ₂ N ₂) · 3 (C ₇ H ₈) (Toluol)	C ₂₅ H ₃₉ AlBr ₂ N ₂	C ₈₀ H ₁₂₉ AlN ₆ · C ₅ H ₁₂ (<i>n</i> -Pentan)	C ₂₅ H ₃₉ Al ₂ Br ₅ N ₂
M [g mol ⁻¹]	1385.13	554.38	1201.88	821.04
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P2 ₁ /c	P $\bar{1}$	P2 ₁ /n
Z	1	4	2	4
a [Å]	11.4140(3)	11.600(2)	12.0689(3)	11.2173(2)
b [Å]	13.1783(3)	12.815(3)	13.2466(4)	18.9589(4)
c [Å]	13.2212(3)	18.497(4)	24.6409(6)	15.1230(3)
α [°]	76.1070(10)	90	96.4380(10)	90
β [°]	69.7590(10)	106.37(3)	99.4400(10)	102.5490(10)
γ [°]	67.8830(10)	90	95.752(2)	90
V [Å ³]	1714.73(7)	2638.1(10)	3833.16(18)	3139.34(11)
D _{berechnet} [g cm ⁻³]	1.341	1.396	1.041	1.737
μ [mm ⁻¹]	2.415	3.120	0.070	6.474
F(000)	722	1144	1328	1616
Kristallgröße [mm]	0.22 × 0.24 × 0.27	0.28 × 0.30 × 0.32	0.27 × 0.28 × 0.32	0.20 × 0.22 × 0.24
Thetabereich [°]	3.007 – 36.391	2.963 – 31.072	1.780 – 27.609	3.804 – 27.432
	–19 ≤ <i>h</i> ≤ 19	–16 ≤ <i>h</i> ≤ 16	–15 ≤ <i>h</i> ≤ 15	–14 ≤ <i>h</i> ≤ 14
Indexbereich	–21 ≤ <i>k</i> ≤ 21	–18 ≤ <i>k</i> ≤ 18	–17 ≤ <i>k</i> ≤ 17	–21 ≤ <i>k</i> ≤ 24
	–21 ≤ <i>l</i> ≤ 22	–26 ≤ <i>l</i> ≤ 26	–32 ≤ <i>l</i> ≤ 32	–19 ≤ <i>l</i> ≤ 13
Gesammelte Reflexe	61541	31163	105486	26817
Unabhängige Reflexe	16322	8404	17719	7105
R _{int}	0.0389	0.0281	0.0465	0.0579
Vollständigkeit	0.978	0.993	0.995	0.990
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7471, 0.6627	0.7462, 0.5710	0.7456, 0.7152	0.7456, 0.5164
Parameter/Restraints	407/0	284/0	836/0	315/0
R ₁ , ωR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0249, 0.0599	0.0272, 0.0565	0.0437, 0.1030	0.0312, 0.0682
R ₁ , ωR ₂ (alle Daten)	0.0333, 0.0630	0.0420, 0.0607	0.0607, 0.1123	0.0446, 0.0727
Goof bezogen auf F ²	1.037	1.015	1.017	1.011
Δρ _{max,min} [e·Å ⁻³]	0.699, –0.352	0.583, –0.369	0.358, –0.263	0.912, –0.685
CCDC				

Tabelle 7: Kristallographische Daten und Strukturparameter der Verbindungen **14**, **15**, **16** und **19**.

Verbindung	14	15	16	19
Empirische Formel	C ₂₉ H ₄₇ AlBr ₂ N ₂ O	C ₂₅ H ₃₉ BrN ₂ Sn	C ₅₀ H ₇₈ BBrN ₄ Sn ₂ , C ₃₂ H ₁₂ F ₂₄ · C ₆ H ₄ F ₂ (<i>o</i> -Difluorbenzol)	C ₄₅ H ₆₅ Li ₃ N ₂ O ₂
M [g mol ⁻¹]	626.48	566.18	2029.80	686.81
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
Z	8	4	2	4
a [Å]	12.9740(2)	14.2298(2)	16.0198(2)	13.9319(4)
b [Å]	14.7385(3)	11.7202(2)	16.6647(2)	14.1521(4)
c [Å]	33.3459(6)	14.8578(2)	20.4903(3)	22.6252(6)
α [°]	90	90	75.0760(10)	91.071(2)
β [°]	90	98.0700(10)	69.0770(10)	107.7560(10)
γ [°]	90	90	71.1390(10)	93.258(2)
V [Å ³]	6476.3(2)	2453.39(6)	4772.26(12)	4238.5(2)
D _{berechnet} [g cm ⁻³]	1.305	1.533	1.413	1.076
μ [mm ⁻¹]	2.593	2.684	1.036	0.063
F(000)	2603	1152	2048	1496
Kristallgröße [mm]	0.119 × 0.127 × 0.185	0.21 × 0.24 × 0.25	0.27 × 0.28 × 0.29	0.19 × 0.20 × 0.22
Thetabereich [°]	2.831 – 30.514	3.270 – 29.321	0.6945 – 0.7457	2.038 – 24.731
	–15 ≤ <i>h</i> ≤ 18	–19 ≤ <i>h</i> ≤ 19	–21 ≤ <i>h</i> ≤ 20	–16 ≤ <i>h</i> ≤ 16
Indexbereich	–21 ≤ <i>k</i> ≤ 20	–16 ≤ <i>k</i> ≤ 16	–22 ≤ <i>k</i> ≤ 22	–16 ≤ <i>k</i> ≤ 16
	–47 ≤ <i>l</i> ≤ 47	–20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	–27 ≤ <i>l</i> ≤ 27	–26 ≤ <i>l</i> ≤ 26
Gesammelte Reflexe	89830	51867	123272	39489
Unabhängige Reflexe	9702	6714	23407	14109
R _{int}	0.0733	0.0376	0.0616	0.0599
Vollständigkeit	0.997	0.998	0.988	0.974
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7461, 0.6475	0.7459, 0.6763	0.7457, 0.6945	0.7451, 0.6914
Parameter/Restraints	342/0	274/0	1209/360	987/0
R ₁ , ωR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0392, 0.0729	0.0206, 0.0450	0.0380, 0.0845	0.0687, 0.1600
R ₁ , ωR ₂ (alle Daten)	0.0710, 0.0811	0.0264, 0.0467	0.0637, 0.0938	0.1384, 0.1946
GooF bezogen auf F ²	1.035	1.030	1.017	1.010
Δρ _{max,min} [e·Å ⁻³]	0.709, –0.474	0.446, –0.307	1.236, –0.461	0.786, –0.322
CCDC				

Tabelle 8: Kristallographische Daten und Strukturparameter der Verbindungen **20**, **21**, **22** und **23**.

Verbindung	20	21	22	23
Empirische Formel	$C_{40}H_{54}Li_2N_2Si \cdot (C_7H_8)$ (Toluol)	$C_{40}H_{54}Li_2N_2Sn$	$2 (C_{46}H_{72}N_2Sn_3) \cdot 3 (C_7H_8)$ (Toluol)	$C_{45}H_{61}N_2O_2Y$
M [g mol ⁻¹]	696.96	695.42	2294.77	750.86
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_12_1$	$P2_1/n$	$P\bar{1}$
Z	2	4	2	2
a [Å]	11.2836(2)	12.0339(2)	10.16610(10)	8.5269(4)
b [Å]	11.8859(2)	16.2890(2)	35.2518(5)	11.8744(4)
c [Å]	18.3720(3)	18.7332(3)	15.6295(2)	20.5684(7)
α [°]	88.1890(10)	90	90	84.286(2)
β [°]	72.2170(10)	90	99.9490(10)	86.633(2)
γ [°]	63.9540(10)	90	90	70.6330(10)
V [Å ³]	2092.78(6)	3672.09(10)	5516.96(12)	1954.25(13)
D _{berechnet} [g cm ⁻³]	1.106	1.258	1.381	1.276
μ [mm ⁻¹]	0.089	0.724	1.383	1.531
F(000)	756	1456	2348	800
Kristallgröße [mm]	$0.19 \times 0.22 \times 0.25$	$0.26 \times 0.27 \times 0.32$	$0.17 \times 0.19 \times 0.22$	$0.136 \times 0.269 \times 0.276$
Thetabereich [°]	1.172 – 28.421	1.657 – 28.029	2.888 – 28.330	3.128 – 27.841
	$-15 \leq h \leq 15$	$-15 \leq h \leq 15$	$-13 \leq h \leq 13$	$-11 \leq h \leq 11$
Indexbereich	$-15 \leq k \leq 15$	$-21 \leq k \leq 21$	$-46 \leq k \leq 44$	$-15 \leq k \leq 15$
	$-24 \leq l \leq 24$	$-24 \leq l \leq 24$	$-20 \leq l \leq 20$	$-26 \leq l \leq 26$
Gesammelte Reflexe	66468	71708	53279	59990
Unabhängige Reflexe	10479	8841	13679	9238
R _{int}	0.0383	0.0824	0.0438	0.0401
Vollständigkeit	0.994	0.995	0.994	0.994
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7457, 0.7204	0.7456, 0.6772	0.7457, 0.6644	0.7992, 0.6286
Parameter/Restraints	480/0	421/0	670/651	467/0
R ₁ , ωR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0450, 0.1171	0.0312, 0.0563	0.0305, 0.0612	0.0276, 0.0692
R ₁ , ωR_2 (alle Daten)	0.0571, 0.1255	0.0439, 0.0598	0.0443, 0.0655	0.0313, 0.0708
GooF bezogen auf F ²	1.042	1.022	1.028	1.062
$\Delta\rho_{\max,\min}$ [e ⁻ Å ⁻³]	0.415, -0.337	0.438, -0.455	0.492, -0.483	0.632, -0.329
CCDC				

Tabelle 9: Kristallographische Daten und Strukturparameter der Verbindungen **24**, **25**, **28** und **29**.

Verbindung	24	25	28	29
Empirische Formel	C ₁₆ H ₃₂ LiO ₄ C ₃₇ H ₄₅ Cl ₂ HfN ₂	C ₅₇ H ₇₈ BHfKN ₂	C ₅₀ H ₇₄ Cl ₂ HfLiN ₃ O ₂ · (C ₄ H ₁₀ O) (Diethylether)	2 (C ₄₄ H ₅₇ ClHfN ₄) · 3 (C ₇ H ₈) (Toluol)
M [g mol ⁻¹]	1062.49	1019.61	1079.57	1988.15
T [K]	124(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
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>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Z	4	4	4	2
a [Å]	11.8523(2)	20.4123(3)	16.1552(3)	15.9311(2)
b [Å]	17.1314(3)	10.56430(10)	14.3854(3)	17.2915(2)
c [Å]	25.9019(5)	26.0354(4)	23.8915(4)	18.6027(2)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	96.7790(10)	112.6550(10)	91.0000(10)	103.9230(7)
γ [°]	90	90	90	90
V [Å ³]	5222.52(16)	5181.12(13)	5551.51(18)	4973.98(10)
D _{berechnet} [g cm ⁻³]	1.351	1.307	1.292	1.327
μ [mm ⁻¹]	2.143	2.131	2.017	2.189
F(000)	2200	2120	2248	2052
Kristallgröße [mm]	0.19 × 0.20 × 0.23	0.24 × 0.25 × 0.27	0.22 × 0.24 × 0.26	0.22 × 0.24 × 0.25
Thetabereich [°]	3.321 – 29.162	3.029 – 28.300	2.924 – 27.971	3.045 – 29.057
	–14 ≤ <i>h</i> ≤ 16	–26 ≤ <i>h</i> ≤ 27	–21 ≤ <i>h</i> ≤ 21	–21 ≤ <i>h</i> ≤ 21
Indexbereich	–21 ≤ <i>k</i> ≤ 23	–14 ≤ <i>k</i> ≤ 14	–18 ≤ <i>k</i> ≤ 18	–23 ≤ <i>k</i> ≤ 23
	–35 ≤ <i>l</i> ≤ 33	–34 ≤ <i>l</i> ≤ 34	–31 ≤ <i>l</i> ≤ 31	–25 ≤ <i>l</i> ≤ 25
Gesammelte Reflexe	68249	120873	180915	61079
Unabhängige Reflexe	13884	12843	13330	13194
R _{int}	0.0402	0.0346	0.0300	0.0494
Vollständigkeit	0.984	0.998	0.997	0.992
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7458, 0.6944	0.7457, 0.6617	0.7456, 0.6051	0.7458, 0.6667
Parameter/Restraints	586/0	600/0	633/24	648/651
R ₁ , ωR ₂ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0285, 0.0541	0.0185, 0.0389	0.0235, 0.0561	0.0251, 0.0539
R ₁ , ωR ₂ (alle Daten)	0.0404, 0.0573	0.0250, 0.0409	0.0308, 0.0609	0.0355, 0.0573
GooF bezogen auf F ²	1.033	1.021	1.052	1.013
Δρ _{max,min} [e·Å ⁻³]	0.682, –0.595	0.600, –0.377	1.662, –0.814	0.792, –0.800
CCDC				

Tabelle 10: Kristallographische Daten und Strukturparameter der Verbindungen **31**, **34**, **37** und **38**.

Verbindung	31	34	37	38
Empirische Formel	C ₄₈ H ₆₅ ClHfN ₄	C ₄₅ H ₆₀ HfN ₄	C ₄₄ H ₅₇ ClHfN ₄ · C ₅ H ₁₂ (<i>n</i> -Pentan)	C ₄₅ H ₆₀ HfN ₄ · C ₅ H ₁₂ (<i>n</i> -Pentan)
M [g mol ⁻¹]	911.98	835.46	928.02	907.60
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P1̄</i>	<i>P1̄</i>
Z	4	4	2	2
a [Å]	24.8659(4)	13.6221(3)	11.0269(2)	11.0682(2)
b [Å]	17.9122(3)	13.7797(3)	14.4450(2)	14.5068(3)
c [Å]	10.9825(2)	21.4705(5)	16.5515(3)	16.5617(3)
α [°]	90	90	109.5880(10)	109.6780(10)
β [°]	90	90.1780(10)	101.1660(10)	101.0100(10)
γ [°]	90	90	106.6010(10)	106.8050(10)
V [Å ³]	4891.64(14)	4030.17(16)	2254.65(7)	2271.04(8)
D _{berechnet} [g cm ⁻³]	1.238	1.377	1.367	1.327
μ [mm ⁻¹]	2.220	2.624	2.410	2.334
F(000)	1880	1720	960	944
Kristallgröße [mm]	0.22 × 0.27 × 0.32	0.23 × 0.25 × 0.27	0.25 × 0.26 × 0.31	0.26 × 0.30 × 0.32
Thetabereich [°]	2.324 – 29.601	2.835 – 28.323	3.101 – 30.311	3.087 – 26.996
	–34 ≤ <i>h</i> ≤ 31	–18 ≤ <i>h</i> ≤ 18	–14 ≤ <i>h</i> ≤ 15	–13 ≤ <i>h</i> ≤ 14
Indexbereich	–24 ≤ <i>k</i> ≤ 24	–18 ≤ <i>k</i> ≤ 17	–20 ≤ <i>k</i> ≤ 20	–18 ≤ <i>k</i> ≤ 18
	–15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	–28 ≤ <i>l</i> ≤ 28	–23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	–21 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Gesammelte Reflexe	49320	84992	114034	24616
Unabhängige Reflexe	7071	9971	13329	9070
R _{int}	0.0527	0.0679	0.0368	0.0330
Vollständigkeit	0.997	0.994	0.985	0.916
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7459, 0.6654	0.7457, 0.6334	0.7460, 0.6553	0.7454, 0.6662
Parameter/Restraints	284/0	468/0	547/0	518/24
R ₁ , ωR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0327, 0.0824	0.0317, 0.0578	0.0172, 0.0444	0.0220, 0.0533
R ₁ , ωR ₂ (alle Daten)	0.0391, 0.0846	0.0551, 0.0641	0.0187, 0.0451	0.0241, 0.0542
GooF bezogen auf F ²	1.088	1.040	1.064	1.048
Δρ _{max,min} [e·Å ⁻³]	1.274, –1.521	1.205, –1.066	0.837, –0.490	0.828, –0.411
CCDC				

Tabelle 11: Kristallographische Daten und Strukturparameter der Verbindungen **39**, **41**, **42** und **44**.

Verbindung	39	41	42	44
Empirische Formel	C ₄₉ H ₆₈ HfN ₄ · C ₆ H ₄ F ₂ (<i>o</i> -Difluorbenzol)	C ₅₂ H ₇₂ ClHfN ₄ O ₂ , C ₁₈ HBF ₁₅ · C ₄ H ₈ O (THF)	C ₄₄ H ₅₆ ClHfN ₄ , C ₁₆ F ₃₆ O ₄ · 3 (C ₆ H ₄ F ₂) (<i>o</i> -Difluorbenzol)	C ₃₇ H ₄₅ LiN ₂ Sn · 0.5 (C ₆ H ₁₄) (<i>n</i> -Hexan)
M [g mol ⁻¹]	991.62	1584.18	2164.28	686.46
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 1̄	<i>P</i> 1̄	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
Z	8	2	4	8
a [Å]	13.0167(3)	13.2806(2)	14.2233(3)	36.9462(8)
b [Å]	25.6319(5)	15.9526(2)	14.3877(3)	10.0665(2)
c [Å]	16.9935(4)	17.8575(3)	21.6076(4)	24.4262(5)
α [°]	90	96.1700(10)	77.0470(10)	90
β [°]	90.4170(10)	91.6050(10)	83.6380(10)	130.4230(10)
γ [°]	90	113.1110(10)	80.5660(10)	90
V [Å ³]	5669.6(2)	3449.30(9)	4238.36(15)	6915.9(3)
D _{berechnet} [g cm ⁻³]	1.162	1.525	1.696	1.319
μ [mm ⁻¹]	1.880	1.643	1.416	0.769
F(000)	2048	1612	2152	2872
Kristallgröße [mm]	0.25 × 0.27 × 0.29	0.26 × 0.31 × 0.34	0.32 × 0.35 × 0.41	0.17 × 0.21 × 0.22
Thetabereich [°]	1.438 – 27.869	3.559 – 27.883	1.467 – 33.150	3.424 – 28.146
	–17 ≤ <i>h</i> ≤ 17	–17 ≤ <i>h</i> ≤ 17	–21 ≤ <i>h</i> ≤ 21	–48 ≤ <i>h</i> ≤ 48
Indexbereich	–33 ≤ <i>k</i> ≤ 33	–20 ≤ <i>k</i> ≤ 20	–22 ≤ <i>k</i> ≤ 22	–13 ≤ <i>k</i> ≤ 13
	–22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	–23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	–33 ≤ <i>l</i> ≤ 32	–28 ≤ <i>l</i> ≤ 32
Gesammelte Reflexe	175017	106570	308511	65416
Unabhängige Reflexe	13441	16365	31986	8424
R _{int}	0.0399	0.0389	0.0392	0.0422
Vollständigkeit	0.996	0.993	0.989	0.995
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7456, 0.6676	0.7456, 0.6789	0.7465, 0.6607	0.7457, 0.7145
Parameter/Restraints	636/452	908/0	1746/10677	406/3
R ₁ , ωR ₂ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0274, 0.0635	0.0257, 0.0635	0.0345, 0.0906	0.0312, 0.0756
R ₁ , ωR ₂ (alle Daten)	0.0384, 0.0684	0.0315, 0.0665	0.0435, 0.0974	0.0415, 0.0798
GooF bezogen auf F ²	1.081	1.058	1.062	1.061
Δρ _{max,min} [e·Å ⁻³]	1.489, –1.111	1.038, –0.638	2.088, –1.279	0.778, –0.681
CCDC				

Tabelle 12: Kristallographische Daten und Strukturparameter der Verbindungen **I**, **II** und **IV**.

Verbindung	I	II	IV
Empirische Formel	C ₅₀ H ₇₈ AlBrN ₄	C ₉₈ H ₁₃₈ Li ₂ N ₄ O ₆ Zn ₂ · C ₇ H ₈ (Toluol)	C ₃₇ H ₄₄ Cl ₂ N ₂ Sn
M [g mol ⁻¹]	842.04	1704.92	706.33
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>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Z	4	2	4
a [Å]	12.5668(2)	18.0085(3)	13.5924(2)
b [Å]	26.8755(5)	14.5542(3)	13.4811(2)
c [Å]	15.3056(3)	19.1481(3)	18.8074(3)
α [°]	90	90	90
β [°]	111.7810(10)	107.1320(10)	96.1860(10)
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	4800.25(15)	4796.02(15)	3426.21(9)
D _{berechnet} [g cm ⁻³]	1.165	1.181	1.369
μ [mm ⁻¹]	0.911	0.554	0.929
F(000)	1816	1836	1456
Kristallgröße [mm]	0.25 × 0.27 × 0.33	0.22 × 0.28 × 0.30	0.22 × 0.25 × 0.27
Thetabereich [°]	2.744 – 29.223	2.630 – 28.900	1.862 – 27.846
	–17 ≤ <i>h</i> ≤ 16	–24 ≤ <i>h</i> ≤ 24	–17 ≤ <i>h</i> ≤ 17
Indexbereich	–36 ≤ <i>k</i> ≤ 36	–19 ≤ <i>k</i> ≤ 19	–17 ≤ <i>k</i> ≤ 17
	–21 ≤ <i>l</i> ≤ 20	–25 ≤ <i>l</i> ≤ 25	–25 ≤ <i>l</i> ≤ 24
Gesammelte Reflexe	167071	124242	62621
Unabhängige Reflexe	12961	12569	8114
R _{int}	0.0551	0.0527	0.0754
Vollständigkeit	0.995	0.995	0.997
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7458, 0.6797	0.7458, 0.6965	0.7456, 0.6989
Parameter/Restraints	521/0	577/122	387/0
R ₁ , ωR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0327, 0.0782	0.0377, 0.0916	0.0436, 0.0852
R ₁ , ωR ₂ (alle Daten)	0.0402, 0.0814	0.0513, 0.0993	0.0700, 0.0938
GooF bezogen auf F ²	1.029	1.033	1.047
Δρ _{max,min} [e·Å ⁻³]	0.655, –0.351	0.963, –0.513	1.336, –1.967
CCDC			

7 Literaturverzeichnis

- [1] F. Reuter, *Masterarbeit*, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2022**.
- [2] M. Mast, *Masterarbeit*, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2020**.
- [3] A. Christidis, *Bachelorarbeit*, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2020**.
- [4] M. P. Hogerheide, D. M. Grove, J. Boersma, J. T. B. H. Jastrzebski, H. Kooijman, A. L. Spek, G. van Koten, *Eur. J. Chem.* **1995**, *1*, 343-350.
- [5] M. P. Hogerheide, J. Boersma, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **1996**, *15*, 1505-1507.
- [6] J. J. Adams, N. Arulsamy, D. M. Roddick, *Organometallics* **2011**, *30*, 697-711.
- [7] M. A. Esteruelas, C. García-Yebra, J. Martín, E. Oñate, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 676-683.
- [8] E. Suarez, P. Plou, D. G. Gusev, M. Martin, E. Sola, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 7190-7199.
- [9] W.-C. Shih, W. Gu, M. C. MacInnis, D. E. Herbert, O. V. Ozerov, *Organometallics* **2017**, *36*, 1718-1726.
- [10] A. J. Pontiggia, A. B. Chaplin, A. S. Weller, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 2870-2876.
- [11] M. Gupta, C. Hagen, R. J. Flesher, W. C. Kaska, C. M. Jensen, *Chem. Commun* **1996**, 2083-2084.
- [12] C. J. Moulton, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1020-1024.
- [13] B. Punji, T. J. Emge, A. S. Goldman, *Organometallics* **2010**, *29*, 2702-2709.
- [14] G. van Koten, K. Timmer, J. G. Noltes, A. L. Spek, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 250-252.
- [15] G. van Koten, in *Pure Appl. Chem., Vol. 61*, **1989**, p. 1681.
- [16] E. Peris, R. H. Crabtree, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 1959-1968.
- [17] H. Valdés, L. González-Sebastián, D. Morales-Morales, *J. Organomet. Chem.* **2017**, *845*, 229-257.
- [18] J. Choi, A. H. R. MacArthur, M. Brookhart, A. S. Goldman, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1761-1779.
- [19] M. Albrecht, G. van Koten, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750-3781.
- [20] D. Gelman, R. Romm, in *Organometallic Pincer Chemistry* (Eds.: G. van Koten, D. Milstein), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2013**, pp. 289-317.
- [21] E. Riedel, C. Janiak, *Moderne Anorganische Chemie* **2007**, 3. Auflage, 472-473.
- [22] Z. Wang, M. R. Eberhard, C. M. Jensen, S. Matsukawa, Y. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *681*, 189-195.
- [23] R. Castro-Rodrigo, M. A. Esteruelas, D. Gómez-Bautista, V. Lezáun, A. M. López, M. Oliván, E. Oñate, *Organometallics* **2019**, *38*, 3707-3718.
- [24] W. Baratta, M. Ballico, G. Chelucci, K. Siega, P. Rigo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4362-4365.
- [25] M. E. El-Zaria, H. Aarii, H. Nakamura, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4149-4161.
- [26] J.-K. Liu, J.-F. Gong, M.-P. Song, *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 6069-6098.
- [27] S. Medici, M. Gagliardo, S. B. Williams, P. A. Chase, S. Gladiali, M. Lutz, A. L. Spek, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *Helv. Chim. Acta.* **2005**, *88*, 694-705.
- [28] J. W. J. Knapen, A. W. van der Made, J. C. de Wilde, P. W. N. M. van Leeuwen, P. Wijkens, D. M. Grove, G. van Koten, *Nature* **1994**, *372*, 659-663.
- [29] I. P. Beletskaya, A. V. Chuchurjukin, H. P. Dijkstra, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 1081-1085.
- [30] H.-J. van Manen, Roel H. Fokkens, Frank C. J. M. van Veggel, David N. Reinhoudt, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, *2002*, 3189-3197.
- [31] M. D. Meijer, M. Rump, R. A. Gossage, J. H. T. B. Jastrzebski, G. van Koten, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 6773-6776.
- [32] M. D. Meijer, B. Mulder, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *352*, 247-252.
- [33] S. Mujahed, F. Valentini, S. Cohen, L. Vaccaro, D. Gelman, *ChemSusChem* **2019**, *12*, 4693-4699.
- [34] C. Schlenk, A. W. Kleij, H. Frey, G. van Koten, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3445-3447.

- [35] L. A. van de Kuil, D. M. Grove, J. W. Zwikker, L. W. Jenneskens, W. Drenth, G. van Koten, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1675-1683.
- [36] C. Pathmamanoharan, P. Wijkens, D. M. Grove, A. P. Philipse, *Langmuir* **1996**, *12*, 4372-4377.
- [37] R. Chanthateyanonth, H. Alper, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *201*, 23-31.
- [38] K. Yu, W. Sommer, M. Weck, C. W. Jones, *J. Catal.* **2004**, *226*, 101-110.
- [39] N. C. Mehendale, C. Bezemer, C. A. van Walree, R. J. M. Klein Gebbink, G. van Koten, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *257*, 167-175.
- [40] N. C. Mehendale, J. R. A. Sietsma, K. P. de Jong, C. A. van Walree, R. J. M. K. Gebbink, G. van Koten, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 2619-2630.
- [41] A. R. McDonald, H. P. Dijkstra, B. M. J. M. Suijkerbuijk, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *Organometallics* **2009**, *28*, 4689-4699.
- [42] M. A. Goni, E. Rosenberg, S. Meregude, G. Abbott, *J. Organomet. Chem.* **2016**, *807*, 1-10.
- [43] J. I. van der Vlugt, M. Lutz, E. A. Pidko, D. Vogt, A. L. Spek, *Dalton Trans.* **2009**, 1016-1023.
- [44] M. Vogt, O. Rivada-Wheellaghan, M. A. Iron, G. Leitus, Y. Diskin-Posner, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David, D. Milstein, *Organometallics* **2013**, *32*, 300-308.
- [45] G. K. Rao, I. Korobkov, B. Gabidullin, D. Richeson, *Polyhedron* **2018**, *143*, 62-69.
- [46] T. B. Wen, Y. K. Cheung, J. Yao, W.-T. Wong, Z. Y. Zhou, G. Jia, *Organometallics* **2000**, *19*, 3803-3809.
- [47] D. Morales-Morales, R. E. Cramer, C. M. Jensen, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *654*, 44-50.
- [48] 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.
- [49] M. E. van der Boom, S.-Y. Liou, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David, D. Milstein, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 4015-4023.
- [50] Z. Yang, D. Liu, Y. Liu, M. Sugiya, T. Imamoto, W. Zhang, *Organometallics* **2015**, *34*, 1228-1237.
- [51] J. A. M. Van Beek, G. Van Koten, M. J. Ramp, N. C. Coenjaarts, D. M. Grove, K. Goubitz, M. C. Zoutberg, C. H. Stam, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3059-3068.
- [52] J.-P. Sutter, S. L. James, P. Steenwinkel, T. Karlen, D. M. Grove, N. Veldman, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **1996**, *15*, 941-948.
- [53] J.-i. Ito, T. Ishihara, T. Fukuoka, S. R. Binti Mat Napi, H. Kameo, H. Nishiyama, *Chem. Commun* **2019**, *55*, 12765-12768.
- [54] A. Caise, L. P. Griffin, C. McManus, A. Heilmann, S. Aldridge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202117496.
- [55] G. Duneş, A. Soran, C. Silvestru, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 10406-10419.
- [56] L. Dostál, I. Císařová, R. Jambor, A. Růžicka, R. Jirásko, J. Holeček, *Organometallics* **2006**, *25*, 4366-4373.
- [57] L. Dostál, R. Jambor, A. Růžicka, I. Císařová, J. Holeček, M. Biesemans, R. Willem, F. De Proft, P. Geerlings, *Organometallics* **2007**, *26*, 6312-6319.
- [58] J. Errington, W. S. McDonald, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2312-2314.
- [59] D. E. Bergbreiter, P. L. Osburn, Y.-S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9531-9538.
- [60] C. A. Kruithof, H. P. Dijkstra, M. Lutz, A. L. Spek, R. J. M. K. Gebbink, G. van Koten, *Organometallics* **2008**, *27*, 4928-4937.
- [61] J. Pecak, M. Käfer, S. Fleissner, W. Artner, K. Kirchner, *Monatsh. Chem.* **2022**, *153*, 545-549.
- [62] D. R. Evans, M. Huang, W. M. Segamish, E. W. Chege, Y.-F. Lam, J. C. Fetting, T. L. Williams, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2633-2641.
- [63] L. Luconi, A. Rossin, A. Motta, G. Tuci, G. Giambastiani, *Eur. J. Chem.* **2013**, *19*, 4906-4921.
- [64] F. Hana, A. J. Lough, G. G. Lavoie, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 16228-16235.
- [65] K. S. A. Motolko, J. S. Price, D. J. H. Emslie, H. A. Jenkins, J. F. Britten, *Organometallics* **2017**, *36*, 3084-3093.
- [66] B. M. Hakey, J. M. Darmon, Y. Zhang, J. L. Petersen, C. Milsman, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 1252-1266.
- [67] R. Giménez, T. M. Swager, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *166*, 265-273.
- [68] G. Guillena, G. Rodríguez, G. van Koten, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 3895-3898.
- [69] W.-w. Xu, G. P. Rosini, K. Krogh-Jespersen, A. S. Goldman, M. Gupta, C. M. Jensen, W. C. Kaska, *Chem. Commun* **1997**, 2273-2274.

- [70] A. V. Polukeev, R. Gritcenko, K. J. Jonasson, O. F. Wendt, *Polyhedron* **2014**, *34*, 63-66.
- [71] M. Andérez-Fernández, L. K. Vogt, S. Fischer, W. Zhou, H. Jiao, M. Garbe, S. Elangovan, K. Junge, H. Junge, R. Ludwig, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 559-562.
- [72] S. Perdriau, D. S. Zijlstra, H. J. Heeres, J. G. de Vries, E. Otten, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4236-4240.
- [73] S. Tang, D. Milstein, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 8990-8994.
- [74] T. R. Helgert, T. K. Hollis, E. J. Valente, *Organometallics* **2012**, *31*, 3002-3009.
- [75] A. B. Salah, C. Offenstein, D. Zargarian, *Organometallics* **2011**, *30*, 5352-5364.
- [76] L. González-Sebastián, D. Morales-Morales, *J. Organomet. Chem.* **2019**, *893*, 39-51.
- [77] L. M. Kumar, B. R. Bhat, *J. Organomet. Chem.* **2017**, *827*, 41-48.
- [78] D. Olsson, O. F. Wendt, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 3112-3115.
- [79] Z.-X. Wang, L. Wang, *Chem. Commun* **2007**, 2423-2425.
- [80] M. Mastalir, E. Pittenauer, B. Stöger, G. Allmaier, K. Kirchner, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 2178-2181.
- [81] T. Chen, L.-P. He, D. Gong, L. Yang, X. Miao, J. Eppinger, K.-W. Huang, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 4409-4412.
- [82] M. Perez, S. Elangovan, A. Spannenberg, K. Junge, M. Beller, *ChemSusChem* **2017**, *10*, 83-86.
- [83] M. U. Raja, R. Ramesh, K. H. Ahn, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 7014-7017.
- [84] A. S. Goldman, A. H. Roy, Z. Huang, R. Ahuja, W. Schinski, M. Brookhart, *Science* **2006**, *312*, 257-261.
- [85] A. J. Nawara-Hultzs, J. D. Hackenberg, B. Punji, C. Supplee, T. J. Emge, B. C. Bailey, R. R. Schrock, M. Brookhart, A. S. Goldman, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2505-2514.
- [86] 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.
- [87] E. Poverenov, G. Leitus, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Organometallics* **2005**, *24*, 5937-5944.
- [88] M. A. Bennett, H. Jin, A. C. Willis, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *451*, 249-256.
- [89] D. G. Gusev, M. Madott, F. M. Dolgushin, K. A. Lyssenko, M. Y. Antipin, *Organometallics* **2000**, *19*, 1734-1739.
- [90] S. Chakraborty, Y. J. Patel, J. A. Krause, H. Guan, *Polyhedron* **2012**, *32*, 30-34.
- [91] N. P. N. Wellala, H. T. Dong, J. A. Krause, H. Guan, *Organometallics* **2018**, *37*, 4031-4039.
- [92] M. Gozin, A. Weisman, Y. Ben-David, D. Milstein, *Nature* **1993**, *364*, 699-701.
- [93] M. Gozin, M. Aizenberg, S.-Y. Liou, A. Weisman, Y. Ben-David, D. Milstein, *Nature* **1994**, *370*, 42-44.
- [94] M. E. van der Boom, M. Gozin, Y. Ben-David, L. J. W. Shimon, F. Frolow, H.-B. Kraatz, D. Milstein, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7068-7073.
- [95] P. Steenwinkel, S. Kolmschot, R. A. Gossage, P. Dani, N. Veldman, A. L. Spek, G. van Koten, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1998*, 477-483.
- [96] J. S. Fossey, C. J. Richards, *Organometallics* **2004**, *23*, 367-373.
- [97] T. Toda, K. Saitoh, A. Yoshinari, T. Ikariya, S. Kuwata, *Organometallics* **2017**, *36*, 1188-1195.
- [98] P. Steenwinkel, R. A. Gossage, T. Maunula, D. M. Grove, G. van Koten, *Eur. J. Chem.* **1998**, *4*, 763-768.
- [99] A. A. H. Van der Zeijden, G. Van Koten, R. Luijk, K. Vrieze, C. Slob, H. Krabbendam, A. L. Spek, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1014-1019.
- [100] P. Steenwinkel, S. L. James, D. M. Grove, N. Veldman, A. L. Spek, G. van Koten, *Eur. J. Chem.* **1996**, *2*, 1440-1445.
- [101] R. Schlengermann, J. Sieler, S. Jelonek, E. Hey-Hawkins, *Chem. Commun* **1997**, 197-198.
- [102] M. Saito, K. Matsumoto, M. Fujita, M. Minoura, *Heteroat. Chem.* **2014**, *25*, 354-360.
- [103] J. T. B. H. Jastrzebski, G. Van Koten, M. Konijn, C. H. Stam, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5490-5492.
- [104] S. Kuriyama, S. Wei, H. Tanaka, A. Konomi, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 5190-5195.
- [105] J. Zhang, W. Huang, K. Han, G. Song, S. Hu, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 12250-12257.
- [106] A. Dauth, U. Gellrich, Y. Diskin-Posner, Y. Ben-David, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2799-2807.
- [107] S. Kundu, Y. Choliy, G. Zhuo, R. Ahuja, T. J. Emge, R. Warmuth, M. Brookhart, K. Krogh-Jespersen, A. S. Goldman, *Organometallics* **2009**, *28*, 5432-5444.

- [108] Y. Li, J. A. Krause, H. Guan, *Organometallics* **2018**, *37*, 2147-2158.
- [109] S. Nemeh, R. J. Flesher, K. Gierling, C. Maichle-Mössmer, H. A. Mayer, W. C. Kaska, *Organometallics* **1998**, *17*, 2003-2008.
- [110] X. Zhang, S.-B. Wu, X. Leng, L. W. Chung, G. Liu, Z. Huang, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 6475-6487.
- [111] A. V. Polezhaev, S. A. Kuklin, D. M. Ivanov, P. V. Petrovskii, F. M. Dolgushin, M. G. Ezernitskaya, A. A. Koridze, *Russ. Chem. Bull.* **2009**, *58*, 1847-1854.
- [112] A. Bugarin, B. T. Connell, *Organometallics* **2008**, *27*, 4357-4369.
- [113] A. J. Canty, J. Patel, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *599*, 195-199.
- [114] D. M. Grove, G. Van Koten, H. J. C. Ubbels, R. Zoet, A. L. Spek, *Organometallics* **1984**, *3*, 1003-1009.
- [115] L. A. van de Kuil, H. Luitjes, D. M. Grove, J. W. Zwikker, J. G. M. van der Linden, A. M. Roelofsen, L. W. Jenneskens, W. Drenth, G. van Koten, *Organometallics* **1994**, *13*, 468-477.
- [116] M. Albrecht, P. Dani, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11822-11833.
- [117] P. Dani, M. Albrecht, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *Organometallics* **2000**, *19*, 4468-4476.
- [118] H. P. Dijkstra, M. Albrecht, G. v. Koten, *Chem. Commun* **2002**, 126-127.
- [119] H. P. Dijkstra, M. Albrecht, S. Medici, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 1135-1141.
- [120] M. Gagliardo, P. A. Chase, M. Lutz, A. L. Spek, F. Hartl, R. W. A. Havenith, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *Organometallics* **2005**, *24*, 4553-4557.
- [121] M. E. van der Boom, D. Milstein, *Chem Rev* **2003**, *103*, 1759-1792.
- [122] D. Benito-Garagorri, K. Kirchner, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 201-213.
- [123] A. J. Kosanovich, J. H. Reibenspies, O. V. Ozerov, *Organometallics* **2016**, *35*, 513-519.
- [124] W. Eder, B. Stöger, K. Kirchner, *Monatsh. Chem.* **2019**, *150*, 1235-1240.
- [125] W. Eder, D. Himmelbauer, B. Stöger, L. F. Veiros, M. Pignitter, K. Kirchner, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 13915-13924.
- [126] G. van Koten, J. T. B. H. Jastrzebski, J. G. Noltes, A. L. Spek, J. C. Schoone, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *148*, 233-245.
- [127] J. S. Fossey, M. L. Russell, K. M. Abdul Malik, C. J. Richards, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4843-4848.
- [128] M. Stol, D. J. M. Snelders, M. D. Godbole, R. W. A. Havenith, D. Haddleton, G. Clarkson, M. Lutz, A. L. Spek, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *Organometallics* **2007**, *26*, 3985-3994.
- [129] W. Gao, D. Cui, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4984-4991.
- [130] S. Khan, R. Michel, J. M. Dieterich, R. A. Mata, H. W. Roesky, J.-P. Demers, A. Lange, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17889-17894.
- [131] Z. Liu, W. Gao, X. Liu, X. Luo, D. Cui, Y. Mu, *Organometallics* **2011**, *30*, 752-759.
- [132] O. A. Blackburn, B. J. Coe, M. Helliwell, J. Raftery, *Organometallics* **2012**, *31*, 5307-5320.
- [133] J. Zhang, W. Gao, X. Lang, Q. Wu, L. Zhang, Y. Mu, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9639-9645.
- [134] S.-P. Chia, H.-W. Xi, Y. Li, K. H. Lim, C.-W. So, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6298-6301.
- [135] L. A. Wingard, M. C. Finnis, M. Norris, P. S. White, M. Brookhart, J. L. Templeton, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 515-526.
- [136] T. Řičica, L. Dostál, M. Bouška, A. Růžicka, R. Jambor, *Inorg. Chim. Acta* **2015**, *436*, 39-44.
- [137] I. Vránová, R. Jambor, A. Růžicka, R. Jirásko, L. Dostál, *Organometallics* **2015**, *34*, 534-541.
- [138] L.-c. Huang, J.-s. Zhang, T. Jia, Y. Mu, W. Gao, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 5219-5227.
- [139] K. Hyodo, S. Nakamura, K. Tsuji, T. Ogawa, Y. Funahashi, N. Shibata, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 3385-3390.
- [140] X.-Q. Hao, Y.-X. Xu, M.-J. Yang, L. Wang, J.-L. Niu, J.-F. Gong, M.-P. Song, *Organometallics* **2012**, *31*, 835-846.
- [141] A. Herbst, C. Bronner, P. Dechambenoit, O. S. Wenger, *Organometallics* **2013**, *32*, 1807-1814.
- [142] T. Wang, J.-L. Niu, S.-L. Liu, J.-J. Huang, J.-F. Gong, M.-P. Song, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 927-937.
- [143] V. Rani, H. B. Singh, R. J. Butcher, *ChemistrySelect* **2018**, *3*, 11970-11976.
- [144] N. Li, W.-J. Zhu, J.-J. Huang, X.-Q. Hao, J.-F. Gong, M.-P. Song, *Organometallics* **2020**, *39*, 2222-2234.

- [145] M. A. Stark, G. Jones, C. J. Richards, *Organometallics* **2000**, *19*, 1282-1291.
- [146] Y. Motoyama, M. Okano, H. Narusawa, N. Makihara, K. Aoki, H. Nishiyama, *Organometallics* **2001**, *20*, 1580-1591.
- [147] S. Hosokawa, J.-i. Ito, H. Nishiyama, *Organometallics* **2010**, *29*, 5773-5775.
- [148] J.-i. Ito, S. Ujiie, H. Nishiyama, *Eur. J. Chem.* **2010**, *16*, 4986-4990.
- [149] A. V. Chuchuryukin, R. Huang, M. Lutz, J. C. Chadwick, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **2011**, *30*, 2819-2830.
- [150] G. Xu, Q. Luo, S. Eibauer, A. F. Rausch, S. Stempfhuber, M. Zabel, H. Yersin, O. Reiser, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8800-8806.
- [151] S. Hosokawa, J.-i. Ito, H. Nishiyama, *Organometallics* **2013**, *32*, 3980-3985.
- [152] J. Kuwabara, T. Namekawa, E. Sakabe, M.-a. Haga, T. Kanbara, *J. Organomet. Chem.* **2017**, *845*, 189-195.
- [153] K. Okamoto, T. Kanbara, T. Yamamoto, A. Wada, *Organometallics* **2006**, *25*, 4026-4029.
- [154] J. D. Nobbs, A. K. Tomov, R. Cariou, V. C. Gibson, A. J. P. White, G. J. P. Britovsek, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 5949-5964.
- [155] P. A. Chase, M. Lutz, A. L. Spek, R. A. Gossage, G. van Koten, *Dalton Trans.* **2008**, 5783-5790.
- [156] M. Albrecht, B. M. Kocks, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *624*, 271-286.
- [157] J. G. Donkervoort, J. L. Vicario, E. Rijnberg, J. T. B. H. Jastrzebski, H. Kooijman, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *550*, 463-467.
- [158] W. J. J. Smeets, A. L. Spek, A. A. H. van der Zeijden, G. van Koten, *Acta Crystallogr. C* **1987**, *43*, 1429-1430.
- [159] E. Wehman, J. T. B. H. Jastrzebski, J.-M. Ernsting, D. M. Grove, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *353*, 145-155.
- [160] J. A. M. Brandts, E. Kruiswijk, J. Boersma, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *585*, 93-99.
- [161] R. den Besten, L. Brandsma, A. L. Spek, J. A. Kanters, N. Veldman, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *498*, C6-C9.
- [162] P. R. Markies, R. M. Altink, A. Villena, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *402*, 289-312.
- [163] E. Wehman, G. Van Koten, C. J. M. Erkamp, D. M. Knotter, J. T. B. H. Jastrzebski, C. H. Stam, *Organometallics* **1989**, *8*, 94-99.
- [164] H. Schumann, S. Freitag, F. Girgsdies, H. Hemling, G. Kociok-Köhn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1998*, 245-252.
- [165] M. Contel, M. Stol, M. A. Casado, G. P. M. van Klink, D. D. Ellis, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **2002**, *21*, 4556-4559.
- [166] P. Steenwinkel, J. T. B. H. Jastrzebski, B.-J. Deelman, D. M. Grove, H. Kooijman, N. Veldman, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **1997**, *16*, 5486-5498.
- [167] M. H. P. Rietveld, L. Nagelholt, D. M. Grove, N. Veldman, A. L. Spek, M. U. Rauch, W. A. Herrmann, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *530*, 159-167.
- [168] H. C. L. Abbenhuis, R. Van Belzen, D. M. Grove, A. J. A. Klomp, G. P. M. Van Mier, A. L. Spek, G. Van Koten, *Organometallics* **1993**, *12*, 210-219.
- [169] M. Robitzer, I. Bouamaied, C. Sirlin, P. A. Chase, G. van Koten, M. Pfeffer, *Organometallics* **2005**, *24*, 1756-1761.
- [170] A. F. M. J. Van Der Ploeg, G. Van Koten, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *222*, 155-174.
- [171] P. A. Bonnardel, R. V. Parish, R. G. Pritchard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3185-3193.
- [172] D. M. Grove, G. Van Koten, H. J. C. Ubbels, A. L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4285-4286.
- [173] A. F. M. J. Van der Ploeg, G. Van Koten, K. Vrieze, A. L. Spek, A. J. M. Duisenberg, *Organometallics* **1982**, *1*, 1066-1070.
- [174] J. Terheijden, G. Van Koten, J. L. De Booys, H. J. C. Ubbels, C. H. Stam, *Organometallics* **1983**, *2*, 1882-1883.
- [175] D. M. Grove, G. Van Koten, P. Mul, A. A. H. Van der Zeijden, J. Terheijden, M. C. Zoutberg, C. H. Stam, *Organometallics* **1986**, *5*, 322-326.

- [176] J. Terheijden, G. Van Kten, W. P. Mul, D. J. Stufkens, F. Muller, C. H. Stam, *Organometallics* **1986**, *5*, 519-525.
- [177] H. C. L. Abbenhuis, N. Feiken, D. M. Grove, J. T. B. H. Jastrzebski, H. Kooijman, P. Van der Sluis, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, G. Van Kten, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9773-9781.
- [178] D. A. Atwood, A. H. Cowley, J. Ruiz, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *198-200*, 271-274.
- [179] L. Contreras, A. H. Cowley, F. P. Gabbaï, R. A. Jones, C. J. Carrano, M. R. Bond, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *489*, C1-C3.
- [180] C. Bibal, S. Mazières, H. Gornitzka, C. Couret, *Polyhedron* **2002**, *21*, 2827-2834.
- [181] A. H. Cowley, R. A. Jones, M. A. Mardones, J. Ruiz, J. L. Atwood, S. G. Bott, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 1150-1151.
- [182] H. C. L. Abbenhuis, M. H. P. Rietveld, H. F. Haarman, M. P. Hogerheide, A. L. Spek, G. van Kten, *Organometallics* **1994**, *13*, 3259-3268.
- [183] C. A. Olazabal, F. P. Gabbaï, A. H. Cowley, C. J. Carrano, L. M. Mokry, M. R. Bond, *Organometallics* **1994**, *13*, 421-423.
- [184] A. Caise, A. E. Crumpton, P. Vasko, J. Hicks, C. McManus, N. H. Rees, S. Aldridge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202114926.
- [185] A. Caise, L. P. Griffin, C. McManus, A. Heilmann, S. Aldridge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *n/a*, e202117496.
- [186] J. A. M. Brandts, R. A. Gossage, J. Boersma, A. L. Spek, G. van Kten, *Organometallics* **1999**, *18*, 2642-2648.
- [187] Mario R. Meneghetti, M. Grellier, M. Pfeffer, André D. Cian, J. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *2000*, 1539-1547.
- [188] R. Jambor, A. Růžicka, J. Brus, I. Císařová, J. Holeček, *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, *4*, 257-260.
- [189] S. H. L. Thoonen, H. van Hoek, E. de Wolf, M. Lutz, A. L. Spek, B.-J. Deelman, G. van Kten, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 1544-1553.
- [190] P. Novák, I. Císařová, L. Kolářová, A. Růžicka, J. Holeček, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4287-4296.
- [191] R. Jambor, B. Kašná, S. G. Koller, C. Strohmann, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 902-908.
- [192] H. C. L. Abbenhuis, N. Feiken, H. F. Haarman, D. M. Grove, E. Horn, H. Kooijman, A. L. Spek, G. van Kten, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 996-998.
- [193] M. H. P. Rietveld, P. Lohner, M. G. Nijkamp, D. M. Grove, N. Veldman, A. L. Spek, M. Pfeffer, G. van Kten, *Eur. J. Chem.* **1997**, *3*, 817-822.
- [194] M. F. Davidson, D. M. Grove, G. van Kten, A. L. Spek, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1562-1564.
- [195] A. H. Cowley, F. P. Gabbaie, D. A. Atwood, C. J. Carrano, L. M. Mokry, M. R. Bond, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1559-1560.
- [196] M. Contel, D. Nobel, A. L. Spek, G. van Kten, *Organometallics* **2000**, *19*, 3288-3295.
- [197] C. Chuit, R. J. P. Corriu, A. Mehdi, C. Reyé, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1311-1313.
- [198] A. A. H. Van der Zeijden, G. Van Kten, R. A. Nordemann, B. Kojic-Prodic, A. L. Spek, *Organometallics* **1988**, *7*, 1957-1966.
- [199] G. Rodríguez, M. Albrecht, J. Schoenmaker, A. Ford, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Kten, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5127-5138.
- [200] F. Maassarani, M. F. Davidson, I. C. M. Wehman-Ooyevaar, D. M. Grove, M. A. van Kten, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, G. van Kten, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *235*, 327-338.
- [201] T. B. Rauchfuss, F. T. Patino, D. M. Roundhill, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 652-656.
- [202] J. C. Jeffrey, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2658-2666.
- [203] A. A. H. Van der Zeijden, G. Van Kten, R. Luijk, R. A. Nordemann, A. L. Spek, *Organometallics* **1988**, *7*, 1549-1556.
- [204] A. A. H. Van der Zeijden, G. Van Kten, R. Luijk, D. M. Grove, *Organometallics* **1988**, *7*, 1556-1561.
- [205] P. Steenwinkel, S. L. James, R. A. Gossage, D. M. Grove, H. Kooijman, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, G. van Kten, *Organometallics* **1998**, *17*, 4680-4693.

- [206] M. H. P. Rietveld, E. G. Klumpers, J. T. B. H. Jastrzebski, D. M. Grove, N. Veldman, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **1997**, *16*, 4260-4267.
- [207] 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.
- [208] S. J. Mitton, R. McDonald, L. Turculet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8568-8571.
- [209] M. D. Fryzuk, P. A. MacNeil, *Organometallics* **1983**, *2*, 682-684.
- [210] M. Ingleson, H. Fan, M. Pink, J. Tomaszewski, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1804-1805.
- [211] M. Bertoli, A. Choualeb, A. J. Lough, B. Moore, D. Spasyuk, D. G. Gusev, *Organometallics* **2011**, *30*, 3479-3482.
- [212] S. Schneider, J. Meiners, B. Askevold, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 412-429.
- [213] A. L. Seligson, W. C. Trogler, *Organometallics* **1993**, *12*, 738-743.
- [214] M. A. McLoughlin, N. L. Keder, W. T. A. Harrison, R. J. Flesher, H. A. Mayer, W. C. Kaska, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3223-3227.
- [215] J. Zhao, A. S. Goldman, J. F. Hartwig, *Science* **2005**, *307*, 1080-1082.
- [216] A. Castonguay, C. Sui-Seng, D. Zargarian, A. L. Beauchamp, *Organometallics* **2006**, *25*, 602-608.
- [217] C. S. Consorti, F. Hampel, J. A. Gladysz, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 4874-4884.
- [218] K. E. Neo, H. V. Huynh, L. L. Koh, W. Henderson, T. S. A. Hor, *Dalton Trans.* **2007**, 5701-5709.
- [219] A. Castonguay, A. L. Beauchamp, D. Zargarian, *Organometallics* **2008**, *27*, 5723-5732.
- [220] K. E. Neo, H. V. Huynh, L. L. Koh, W. Henderson, T. S. A. Hor, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 1628-1635.
- [221] A. Castonguay, A. L. Beauchamp, D. Zargarian, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3177-3184.
- [222] Z. Huang, J. Zhou, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11458-11460.
- [223] 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.
- [224] D. G. Gusev, A. J. Lough, *Organometallics* **2002**, *21*, 2601-2603.
- [225] H. A. Mayer, R. Fawzi, M. Steimann, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1341-1346.
- [226] S. Sjövall, Maria H. Johansson, C. Andersson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *2001*, 2907-2912.
- [227] V. F. Kuznetsov, A. J. Lough, D. G. Gusev, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 2806-2811.
- [228] D. Olsson, A. Arunachalampillai, O. F. Wendt, *Dalton Trans.* **2007**, 5427-5433.
- [229] A. Arunachalampillai, D. Olsson, O. F. Wendt, *Dalton Trans.* **2009**, 8626-8630.
- [230] K. J. Jonasson, O. F. Wendt, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *759*, 15-18.
- [231] K. J. Jonasson, A. V. Polukeev, R. Marcos, M. S. G. Ahlquist, O. F. Wendt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9372-9375.
- [232] K. J. Jonasson, A. V. Polukeev, O. F. Wendt, *RSC Advances* **2015**, *5*, 15534-15538.
- [233] A. V. Polukeev, O. F. Wendt, *Organometallics* **2015**, *34*, 4262-4271.
- [234] A. V. Polukeev, R. Marcos, M. S. G. Ahlquist, O. F. Wendt, *Organometallics* **2016**, *35*, 2600-2608.
- [235] S. V. Hoskins, C. E. F. Rckard, W. R. Roper, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1000-1002.
- [236] R. J. Burford, W. E. Piers, M. Parvez, *Organometallics* **2012**, *31*, 2949-2952.
- [237] J. R. Logan, W. E. Piers, J. Borau-Garcia, D. M. Spasyuk, *Organometallics* **2016**, *35*, 1279-1286.
- [238] S. Sung, J. K. Boon, J. J. C. Lee, N. A. Rajabi, S. A. Macgregor, T. Krämer, R. D. Young, *Organometallics* **2017**, *36*, 1609-1617.
- [239] C. Azerraf, D. Gelman, *Eur. J. Chem.* **2008**, *14*, 10364-10368.
- [240] C. Azerraf, D. Gelman, *Organometallics* **2009**, *28*, 6578-6584.
- [241] S. Musa, S. Fronton, L. Vaccaro, D. Gelman, *Organometallics* **2013**, *32*, 3069-3073.
- [242] S. De-Botton, R. Romm, G. Bensoussan, M. Hitrik, S. Musa, D. Gelman, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 16040-16046.
- [243] S. Mujahed, E. Hey-Hawkins, D. Gelman, *Eur. J. Chem.* **2022**, *28*, e202201098.
- [244] R. Gerber, O. Blacque, C. M. Frech, *ChemCatChem* **2009**, *1*, 393-400.
- [245] L. Lin, D. M. Spasyuk, R. A. Lalancette, D. E. Prokopchuk, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 12632-12637.

- [246] G. Van Koten, *New J. Chem.* **1997**, 21, 751-771.
- [247] B. Rybtchinski, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 870-883.
- [248] M. Albrecht, M. M. Lindner, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 8733-8744.
- [249] M. Asay, D. Morales-Morales, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 17432-17447.
- [250] D. G. Gusev, F.-G. Fontaine, A. J. Lough, D. Zargarian, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 216-219.
- [251] M. F. Laird, N. P. Tsvetkov, M. Pink, T. He, R. W. Buell, K. G. Caulton, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, 374, 79-87.
- [252] J. Hao, B. Mougang-Soumé, B. Vabre, D. Zargarian, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 3218-3222.
- [253] A. V. Polukeev, O. F. Wendt, *J. Organomet. Chem.* **2018**, 867, 33-50.
- [254] L. Alig, M. Fritz, S. Schneider, *Chem. Rev.* **2019**, 119, 2681-2751.
- [255] J. Zhang, G. Leitus, Y. Ben-David, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10840-10841.
- [256] E. Ben-Ari, G. Leitus, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 15390-15391.
- [257] J. Zhang, G. Leitus, Y. Ben-David, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1113-1115.
- [258] C. Gunanathan, Y. Ben-David, D. Milstein, *Science* **2007**, 317, 790-792.
- [259] L. Schwartsburd, M. A. Iron, L. Konstantinovski, E. Ben-Ari, D. Milstein, *Organometallics* **2011**, 30, 2721-2729.
- [260] A. Kumar, T. Janes, N. A. Espinosa-Jalapa, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 12076-12080.
- [261] A. Kumar, P. Daw, N. A. Espinosa-Jalapa, G. Leitus, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David, D. Milstein, *Dalton Trans.* **2019**, 48, 14580-14584.
- [262] D. Gelman, S. Musa, *ACS Catal.* **2012**, 2, 2456-2466.
- [263] Z. E. Clarke, P. T. Maragh, T. P. Dasgupta, D. G. Gusev, A. J. Lough, K. Abdur-Rashid, *Organometallics* **2006**, 25, 4113-4117.
- [264] A. Choualeb, A. J. Lough, D. G. Gusev, *Organometallics* **2007**, 26, 5224-5229.
- [265] M. Käß, A. Friedrich, M. Drees, S. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 905-907.
- [266] A. Friedrich, M. Drees, M. Käss, E. Herdtweck, S. Schneider, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 5482-5494.
- [267] M. Bertoli, A. Choualeb, D. G. Gusev, A. J. Lough, Q. Major, B. Moore, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 8941-8949.
- [268] A. Vigalok, H.-B. Kraatz, L. Konstantinovskiy, D. Milstein, *Eur. J. Chem.* **1997**, 3, 253-260.
- [269] D. G. Gusev, A. J. Lough, *Organometallics* **2002**, 21, 5091-5099.
- [270] 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.
- [271] A. Vigalok, D. Milstein, *Organometallics* **2000**, 19, 2061-2064.
- [272] R. J. Errington, W. S. McDonald, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1829-1835.
- [273] V. F. Kuznetsov, K. Abdur-Rashid, A. J. Lough, D. G. Gusev, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 14388-14396.
- [274] W. Weng, S. Parkin, O. V. Ozerov, *Organometallics* **2006**, 25, 5345-5354.
- [275] D. V. Gutsulyak, W. E. Piers, J. Borau-Garcia, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 11776-11779.
- [276] L. E. Doyle, W. E. Piers, J. Borau-Garcia, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 2187-2190.
- [277] E. A. LaPierre, W. E. Piers, D. M. Spasyuk, D. W. Bi, *Chem. Commun* **2016**, 52, 1361-1364.
- [278] E. A. LaPierre, W. E. Piers, C. Gendy, *Dalton Trans.* **2018**, 47, 16789-16797.
- [279] A. V. Polukeev, R. Marcos, M. S. G. Ahlquist, O. F. Wendt, *Chem. Sci.* **2015**, 6, 2060-2067.
- [280] A. V. Polukeev, O. F. Wendt, *Organometallics* **2017**, 36, 639-649.
- [281] N. R. Wiedmaier, *Dissertation*, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2021**.
- [282] W. Leis, H. A. Mayer, W. C. Kaska, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 1787-1797.
- [283] A. M. Winter, K. Eichele, H.-G. Mack, W. C. Kaska, H. A. Mayer, *Organometallics* **2005**, 24, 1837-1844.
- [284] A. M. Winter, K. Eichele, H.-G. Mack, W. C. Kaska, H. A. Mayer, *Dalton Trans.* **2008**, 527-532.
- [285] W. Leis, S. Wernitz, B. Reichart, D. Ruckerbauer, J. W. Wielandt, H. A. Mayer, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 12187-12199.

- [286] M. E. O'Reilly, A. S. Veige, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6325-6369.
- [287] J. S. Freundlich, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Organometallics* **1996**, *15*, 2777-2783.
- [288] J. S. Freundlich, R. R. Schrock, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3643-3655.
- [289] R. R. Schrock, J. Lee, L.-C. Liang, W. M. Davis, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *270*, 353-362.
- [290] T. Watanabe, T. Matsuo, H. Kawaguchi, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6580-6582.
- [291] T. Agapie, J. E. Bercaw, *Organometallics* **2007**, *26*, 2957-2959.
- [292] J. Koller, S. Sarkar, K. A. Abboud, A. S. Veige, *Organometallics* **2007**, *26*, 5438-5441.
- [293] S. Sarkar, K. A. Abboud, A. S. Veige, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16128-16129.
- [294] S. Sarkar, A. R. Carlson, M. K. Veige, J. M. Falkowski, K. A. Abboud, A. S. Veige, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1116-1117.
- [295] M. O'Reilly, J. M. Falkowski, V. Ramachandran, M. Pati, K. A. Abboud, N. S. Dalal, T. G. Gray, A. S. Veige, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10901-10903.
- [296] S. Kuppuswamy, I. Ghiviriga, K. A. Abboud, A. S. Veige, *Organometallics* **2010**, *29*, 6711-6722.
- [297] S. Kuppuswamy, A. J. Peloquin, I. Ghiviriga, K. A. Abboud, A. S. Veige, *Organometallics* **2010**, *29*, 4227-4233.
- [298] M. T. Jan, S. Sarkar, S. Kuppuswamy, I. Ghiviriga, K. A. Abboud, A. S. Veige, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 4079-4089.
- [299] M. E. O'Reilly, T. J. Del Castillo, J. M. Falkowski, V. Ramachandran, M. Pati, M. C. Correia, K. A. Abboud, N. S. Dalal, D. E. Richardson, A. S. Veige, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13661-13673.
- [300] C. D. Roland, S. VenkatRamani, V. K. Jakhar, I. Ghiviriga, K. A. Abboud, A. S. Veige, *Organometallics* **2018**, *37*, 4500-4505.
- [301] V. K. Jakhar, A. M. Esper, I. Ghiviriga, K. A. Abboud, C. Ehm, A. S. Veige, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202203073.
- [302] R. A. Zarkesh, J. W. Ziller, A. F. Heyduk, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4715-4718.
- [303] S. R. Golisz, J. E. Bercaw, *Macromolecules* **2009**, *42*, 8751-8762.
- [304] A. I. Poddelsky, N. N. Vavilina, N. V. Somov, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 3462-3469.
- [305] R. A. Zarkesh, A. F. Heyduk, *Organometallics* **2009**, *28*, 6629-6631.
- [306] F. Lu, R. A. Zarkesh, A. F. Heyduk, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 467-470.
- [307] M. E. O'Reilly, I. Ghiviriga, K. A. Abboud, A. S. Veige, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11185-11195.
- [308] I. E. Nifant'ev, P. V. Ivchenko, V. V. Bagrov, S. M. Nagy, S. Mihan, L. N. Winslow, A. V. Churakov, *Organometallics* **2013**, *32*, 2685-2692.
- [309] M. E. O'Reilly, I. Ghiviriga, K. A. Abboud, A. S. Veige, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 3326-3336.
- [310] S. VenkatRamani, M. E. Pascualini, I. Ghiviriga, K. A. Abboud, A. S. Veige, *Polyhedron* **2013**, *64*, 377-387.
- [311] U. Mandal, S. VenkatRamani, I. Ghiviriga, K. A. Abboud, A. S. Veige, *Organometallics* **2020**, *39*, 2207-2213.
- [312] A. I. Nguyen, K. J. Blackmore, S. M. Carter, R. A. Zarkesh, A. F. Heyduk, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3307-3316.
- [313] A. I. Nguyen, R. A. Zarkesh, D. C. Lacy, M. K. Thorson, A. F. Heyduk, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 166-169.
- [314] R. F. Munhá, R. A. Zarkesh, A. F. Heyduk, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 11244-11255.
- [315] I. Korobkov, S. Gorelsky, S. Gambarotta, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10406-10420.
- [316] S. Sarkar, K. P. McGowan, J. A. Culver, A. R. Carlson, J. Koller, A. J. Peloquin, M. K. Veige, K. A. Abboud, A. S. Veige, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5143-5156.
- [317] K. P. McGowan, K. A. Abboud, A. S. Veige, *Organometallics* **2011**, *30*, 4949-4957.
- [318] K. P. McGowan, A. S. Veige, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *711*, 10-14.
- [319] A. Sattler, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2355-2366.
- [320] B. Rybtchinski, A. Vigalok, Y. Ben-David, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12406-12415.
- [321] F. Guerin, D. H. McConville, J. J. Vittal, *Organometallics* **1995**, *14*, 3154-3156.
- [322] F. Guérin, D. H. McConville, J. J. Vittal, G. A. P. Yap, *Organometallics* **1998**, *17*, 1290-1296.

- [323] P. Chaudhuri, M. Hess, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1095-1098.
- [324] H. Sugiyama, I. Korobkov, S. Gambarotta, A. Möller, P. H. M. Budzelaar, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5771-5779.
- [325] A. F. Heyduk, R. A. Zarkesh, A. I. Nguyen, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9849-9863.
- [326] G. Szigethy, D. W. Shaffer, A. F. Heyduk, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12606-12618.
- [327] W. Niu, S. A. Gonsales, T. Kubo, K. C. Bentz, D. Pal, D. A. Savin, B. S. Sumerlin, A. S. Veige, *Chem* **2019**, *5*, 237-244.
- [328] Z. Miao, T. Kubo, D. Pal, B. S. Sumerlin, A. S. Veige, *Macromolecules* **2019**, *52*, 6260-6265.
- [329] S. S. Nadif, T. Kubo, S. A. Gonsales, S. VenkatRamani, I. Ghiviriga, B. S. Sumerlin, A. S. Veige, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6408-6411.
- [330] S. A. Gonsales, T. Kubo, M. K. Flint, K. A. Abboud, B. S. Sumerlin, A. S. Veige, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4996-4999.
- [331] K. P. McGowan, M. E. O'Reilly, I. Ghiviriga, K. A. Abboud, A. S. Veige, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1145-1155.
- [332] S. Sarkar, K. P. McGowan, S. Kuppaswamy, I. Ghiviriga, K. A. Abboud, A. S. Veige, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4509-4512.
- [333] S. Daniele, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, T. A. Nile, C. M. Zdanski, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3980-3984.
- [334] S. Nüchel, P. Burger, *Organometallics* **2000**, *19*, 3305-3311.
- [335] H. F. Speth, *Dissertation*, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2017**.
- [336] R. Baur, *Dissertation*, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2018**.
- [337] M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe, Jr., *Organometallics* **1992**, *11*, 3920-3922.
- [338] S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927-942.
- [339] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066-2090.
- [340] T. A. Engesser, M. R. Lichtenthaler, M. Schleep, I. Krossing, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 789-899.
- [341] N. R. Wiedmaier, H. Schubert, H. A. Mayer, L. Wesemann, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 11814-11820.
- [342] N. R. Wiedmaier, H. Speth, G. Leistikow, K. Eichele, H. Schubert, H. A. Mayer, L. Wesemann, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 7218-7227.
- [343] M. L. H. Green, P. A. Newman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 816-817.
- [344] R. Basta, D. R. Wilson, H. Ma, A. M. Arif, R. H. Herber, R. D. Ernst, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *637-639*, 172-181.
- [345] P. Jutzi, W. Leffers, S. Pohl, W. Saak, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1449-1456.
- [346] H. Chen, P. Jutzi, W. Leffers, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1991**, *10*, 1282-1286.
- [347] S. Lauk, M. Zimmer, B. Morgenstern, V. Huch, C. Müller, H. Sitzmann, A. Schäfer, *Organometallics* **2021**, *40*, 618-626.
- [348] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie* **1992** 2. Auflage, 42 - 43.
- [349] R. W. Hoffmann, B. Hölzer, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4204-4205.
- [350] R. I. Yousef, T. Rüffer, H. Schmidt, D. Steinborn, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *655*, 111-114.
- [351] L.-C. Liang, P.-S. Chien, J.-M. Lin, M.-H. Huang, Y.-L. Huang, J.-H. Liao, *Organometallics* **2006**, *25*, 1399-1411.
- [352] J. A. Casares, P. Espinet, B. Fuentes, G. Salas, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3508-3509.
- [353] S. Yasuda, H. Yorimitsu, K. Oshima, *Organometallics* **2008**, *27*, 4025-4027.
- [354] V. B. Phapale, D. J. Cárdenas, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1598-1607.
- [355] J. Adrio, J. C. Carretero, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 1384-1386.
- [356] D. Haas, J. M. Hammann, R. Greiner, P. Knochel, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 1540-1552.
- [357] C. Elschenbroich, *Organometallchemie* **2008**, 6. Auflage, 57 - 81.
- [358] W. Clegg, B. Conway, P. García-Álvarez, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, L. Russo, J. Sassmannshausen, T. Tuttle, *Eur. J. Chem.* **2009**, *15*, 10702-10706.
- [359] A. Baishya, T. Peddaraao, S. Nembenna, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 5880-5887.
- [360] P. J. Quinlivan, D. G. Shlian, E. Amemiya, G. Parkin, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 9139-9151.

- [361] A. G. Avent, C. F. Caro, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, Z. Li, X.-H. Wei, *Dalton Trans.* **2004**, 1567-1577.
- [362] Z. Liu, W. Gao, J. Zhang, D. Cui, Q. Wu, Y. Mu, *Organometallics* **2010**, 29, 5783-5790.
- [363] T. J. Blundell, F. R. Hastings, B. M. Gridley, G. J. Moxey, W. Lewis, A. J. Blake, D. L. Kays, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 14257-14264.
- [364] M. A. Chilleck, T. Braun, R. Herrmann, B. Braun, *Organometallics* **2013**, 32, 1067-1074.
- [365] H.-R. H. Damrau, A. Geyer, M.-H. Prosenc, A. Weeber, F. Schaper, H.-H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 553, 331-343.
- [366] A. Xia, J. E. Knox, M. J. Heeg, H. B. Schlegel, C. H. Winter, *Organometallics* **2003**, 22, 4060-4069.
- [367] B. Fischer, P. Wijkens, J. Boersma, G. van Koten, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, P. H. M. Budzelaar, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 376, 223-233.
- [368] R. Fernández, I. Resa, D. del Río, E. Carmona, E. Gutiérrez-Puebla, Á. Monge, *Organometallics* **2003**, 22, 381-383.
- [369] R. Fernández, A. Gorrane, I. Resa, A. Rodríguez, E. Carmona, E. Álvarez, E. Gutiérrez-Puebla, Á. Monge, J. M. López del Amo, H.-H. Limbach, A. Lledós, F. Maseras, D. del Río, *Eur. J. Chem.* **2009**, 15, 924-935.
- [370] F. Gerson, W. Huber, K. Müllen, *Helv. Chim. Acta.* **1981**, 64, 2766-2781.
- [371] W. Leis, *Dissertation*, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2010**.
- [372] R. Sardar, A. M. Funston, P. Mulvaney, R. W. Murray, *Langmuir* **2009**, 25, 13840-13851.
- [373] Y. T. Struchkov, Y. L. Slovokhotov, D. N. Kravtsov, T. V. Baukova, E. G. Perevalova, K. J. Grandberg, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 338, 269-280.
- [374] A. A. Zuzek, S. C. Reynolds, D. S. Glueck, J. A. Golen, A. L. Rheingold, *Organometallics* **2011**, 30, 1812-1817.
- [375] D. Armstrong, F. Taullaj, K. Singh, B. Mirabi, A. J. Lough, U. Fekl, *Dalton Trans.* **2017**, 46, 6212-6217.
- [376] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* **2007**, 102. Auflage, 987.
- [377] V. W. Day, K. J. Reimer, A. Shaver, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 403-404.
- [378] H. Adams, N. A. Bailey, B. E. Mann, B. F. Taylor, C. White, P. Yavari, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1947-1951.
- [379] F. Cicogna, B. Gaddi, G. Ingrosso, M. Marcaccio, F. Marchetti, D. Paolucci, F. Paolucci, C. Pinzino, R. Viglione, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 2915-2932.
- [380] C. Herrmann, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Organometallics* **2008**, 27, 2328-2336.
- [381] B. Audic, M. D. Wodrich, N. Cramer, *Chem. Sci.* **2019**, 10, 781-787.
- [382] J. Derouault, P. Granger, M. T. Forel, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 3214-3218.
- [383] H. Nöth, R. Rurländer, P. Wolfgardt, *Z. Naturforsch. B* **1982**, 37, 29-37.
- [384] L. Jakobsmeier, I. Krossing, H. Nöth, M. J. H. Schmidt, *Z. Naturforsch. B* **1996**, 51, 1117-1126.
- [385] D. D. Eley, J. H. Taylor, S. C. Wallwork, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1961**, 3867-3873.
- [386] Christian Böker, Mathias Noltemeyer, Heinz Gornitzka, Boris O. Kneisel, Markus Teichert, Regine Herbst-Irmer, Anton Melier, *Main Group Met. Chem.* **1998**, 21, 565.
- [387] M. Stender, U. Segerer, J. Sieler, E. Hey-Hawkins, *Z. anorg. allg. Chem.* **1998**, 624, 85-90.
- [388] H. S. Isom, A. H. Cowley, A. Decken, F. Sissingh, S. Corbelin, R. J. Lagow, *Organometallics* **1995**, 14, 2400-2406.
- [389] G. S. Hair, S. L. Battle, A. Decken, A. H. Cowley, R. A. Jones, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 27-31.
- [390] J. Müller, R. Schröder, R. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2000, 153-157.
- [391] W. I. Sundquist, D. P. Bancroft, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1590-1596.
- [392] M. Brookhart, M. L. H. Green, G. Parkin, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2007**, 104, 6908-6914.
- [393] H. Großekappenberg, N. Lühmann, W. Saak, T. Müller, *Z. anorg. allg. Chem.* **2015**, 641, 2543-2548.
- [394] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* **2007**, 102. Auflage, 139.
- [395] A. R. Cowley, A. J. Downs, S. Marchant, V. A. Macrae, R. A. Taylor, S. Parsons, *Organometallics* **2005**, 24, 5702-5709.
- [396] A. F. M. M. Rahman, K. F. Siddiqui, J. P. Oliver, *Organometallics* **1982**, 1, 881-883.

- [397] N. R. Rightmire, T. P. Hanusa, A. L. Rheingold, *Organometallics* **2014**, *33*, 5952-5955.
- [398] J. J. Jerius, J. M. Hahn, A. F. M. M. Rahman, O. Mols, W. H. Ilsley, J. P. Oliver, *Organometallics* **1986**, *5*, 1812-1814.
- [399] J. K. Vohs, L. E. Downs, J. Stasalovich, M. Barfield, G. H. Robinson, *J. Clust. Sci.* **2002**, *13*, 601-608.
- [400] G. Mueller, J. Lachmann, A. Rufinska, *Organometallics* **1992**, *11*, 2970-2972.
- [401] J. D. Fisher, P. H. M. Budzelaar, P. J. Shapiro, R. J. Staples, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1997**, *16*, 871-879.
- [402] C. E. Radzewich, I. A. Guzei, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8673-8674.
- [403] T. E. Stennett, J. Pahl, H. S. Zijlstra, F. W. Seidel, S. Harder, *Organometallics* **2016**, *35*, 207-217.
- [404] A. V. Korolev, F. Delpech, S. Dagorne, I. A. Guzei, R. F. Jordan, *Organometallics* **2001**, *20*, 3367-3369.
- [405] A. V. Korolev, E. Ihara, I. A. Guzei, V. G. Young, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8291-8309.
- [406] A. Friedrich, J. Eyslein, H. Elsen, J. Langer, J. Pahl, M. Wiesinger, S. Harder, *Eur. J. Chem.* **2021**, *27*, 7756-7763.
- [407] B. Nekoueishahraki, H. W. Roesky, G. Schwab, D. Stern, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9174-9179.
- [408] V. A. Dodonov, A. G. Morozov, R. V. Rumyantsev, G. K. Fukin, A. A. Skatova, P. W. Roesky, I. L. Fedushkin, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 16559-16573.
- [409] H. Rojas-Sáenz, G. V. Suárez-Moreno, I. Ramos-García, A. M. Duarte-Hernández, E. Mijangos, A. Peña-Hueso, R. Contreras, A. Flores-Parra, *New J. Chem.* **2014**, *38*, 391-405.
- [410] D. Mukherjee, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 651-655.
- [411] S. Bestgen, C. Schoo, B. L. Neumeier, T. J. Feuerstein, C. Zovko, R. Köppe, C. Feldmann, P. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 14265-14269.
- [412] M. P. Coles, M. S. Khalaf, P. B. Hitchcock, *Inorg. Chim. Acta* **2014**, *422*, 228-234.
- [413] Z. Liu, R. Ganguly, D. Vidović, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 753-759.
- [414] L. M. Engelhardt, U. Kynast, C. L. Raston, A. H. White, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 681-682.
- [415] S. S. Al-Juaid, C. Eaborn, I. B. Gorrell, S. A. Hawkes, P. B. Hitchcock, J. David Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2411-2416.
- [416] M. A. Petrie, P. P. Power, H. V. R. Dias, K. Ruhlandt-Senge, K. M. Waggoner, R. J. Wehmschulte, *Organometallics* **1993**, *12*, 1086-1093.
- [417] Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3479-3511.
- [418] L. M. Engelhardt, B. S. Jolly, M. F. Lappert, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 336-338.
- [419] J. T. B. H. Jastrzebski, P. A. Van der Schaaf, J. Boersma, G. Van Koten, M. C. Zoutberg, D. Heijdenrijk, *Organometallics* **1989**, *8*, 1373-1375.
- [420] W.-P. Leung, W.-H. Kwok, Z.-Y. Zhou, T. C. W. Mak, *Organometallics* **2003**, *22*, 1751-1755.
- [421] M. Novák, M. Bouška, L. Dostál, A. Růžicka, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, R. Jambor, *Eur. J. Chem.* **2015**, *21*, 7820-7829.
- [422] A. Caise, A. E. Crumpton, P. Vasko, J. Hicks, C. McManus, N. H. Rees, S. Aldridge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202114926.
- [423] B. Wrackmeyer, in *Annual Reports on NMR Spectroscopy, Vol. 16* (Ed.: G. A. Webb), Academic Press, **1985**, pp. 73-186.
- [424] B. Wrackmeyer, in *Annual Reports on NMR Spectroscopy, Vol. 38* (Ed.: G. A. Webb), Academic Press, **1999**, pp. 203-264.
- [425] H. V. R. Dias, W. Jin, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9123-9126.
- [426] W.-P. Leung, K.-W. Kan, T. C. W. Mak, *Organometallics* **2010**, *29*, 1890-1896.
- [427] W.-P. Leung, K.-W. Kan, Y.-C. Chan, T. C. W. Mak, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 3191-3199.
- [428] M. J. Taylor, A. J. Saunders, M. P. Coles, J. R. Fulton, *Organometallics* **2011**, *30*, 1334-1339.
- [429] I. C. Watson, M. J. Ferguson, E. Rivard, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 18347-18359.
- [430] E. Riedel, C. Janiak, *Moderne Anorganische Chemie* **2007**, 3. Auflage.

- [431] A. Garcés, L. F. Sánchez-Barba, C. Alonso-Moreno, M. Fajardo, J. Fernández-Baeza, A. Otero, A. Lara-Sánchez, I. López-Solera, A. M. Rodríguez, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 2859-2871.
- [432] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* **2007**, 102. Auflage, 2146-2149.
- [433] M. E. Fieser, C. W. Johnson, J. E. Bates, J. W. Ziller, F. Furche, W. J. Evans, *Organometallics* **2015**, *34*, 4387-4393.
- [434] D. Barisic, D. Schneider, C. Maichle-Mössmer, R. Anwander, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 1515-1518.
- [435] W. J. Evans, B. M. Schmiede, S. E. Lorenz, K. A. Miller, T. M. Champagne, J. W. Ziller, A. G. DiPasquale, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8555-8563.
- [436] M. R. Kunze, D. Steinborn, K. Merzweiler, C. Wagner, J. Sieler, R. Taube, *Z. anorg. allg. Chem.* **2007**, *633*, 1451-1463.
- [437] S. T. Liddle, P. L. Arnold, *Dalton Trans.* **2007**, 3305-3313.
- [438] A.-S. Rodrigues, E. Kirillov, C. W. Lehmann, T. Roisnel, B. Vuillemin, A. Razavi, J.-F. Carpentier, *Eur. J. Chem.* **2007**, *13*, 5548-5565.
- [439] T. J. Woodman, M. Schormann, D. L. Hughes, M. Bochmann, *Organometallics* **2004**, *23*, 2972-2979.
- [440] M. T. Dumas, G. P. Chen, J. Y. Hu, M. A. Nascimento, J. M. Rawson, J. W. Ziller, F. Furche, W. J. Evans, *J. Organomet. Chem.* **2017**, *849-850*, 38-47.
- [441] P. Voth, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2003**, *22*, 3921-3926.
- [442] E. Riedel, C. Janiak, *Moderne Anorganische Chemie* **2007**, 3. Auflage, 400.
- [443] C.-H. Chu, X.-R. Wang, J.-S. Huang, Z.-M. Huang, Q.-H. Li, F.-H. Wang, *J. Mol. Struct.* **2023**, *1285*, 135498.
- [444] L. Wang, D. Liu, D. Cui, *Organometallics* **2012**, *31*, 6014-6021.
- [445] D. D. Graf, W. M. Davis, R. R. Schrock, *Organometallics* **1998**, *17*, 5820-5824.
- [446] F. Estler, G. Eickerling, E. Herdtweck, R. Anwander, *Organometallics* **2003**, *22*, 1212-1222.
- [447] W. W. Lukens, P. T. Matsunaga, R. A. Andersen, *Organometallics* **1998**, *17*, 5240-5247.
- [448] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *Organometallics* **2006**, *25*, 3286-3288.
- [449] A. J. Hoskin, D. W. Stephan, *Organometallics* **2000**, *19*, 2621-2624.
- [450] D. A. X. Fraser, Z. R. Turner, R. T. Cooper, J.-C. Buffet, J. C. Green, D. O'Hare, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 12207-12218.
- [451] A. C. Fecker, M. Freytag, M. D. Walter, P. G. Jones, *Acta Crystallogr. E* **2021**, *77*, 592-595.
- [452] T. Beweries, V. V. Burlakov, M. A. Bach, S. Peitz, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, B. Pathak, E. D. Jemmis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6907-6910.
- [453] M. D. Fryzuk, P. B. Duval, B. O. Patrick, S. J. Rettig, *Organometallics* **2001**, *20*, 1608-1613.
- [454] Z. Dawoodi, M. L. H. Green, V. S. B. Mtetwa, K. Prout, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 802-803.
- [455] F. Basuli, J. Tomaszewski, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, *Organometallics* **2003**, *22*, 4705-4714.
- [456] G. L. Casty, C. G. Lugmair, N. S. Radu, T. D. Tilley, J. F. Walzer, D. Zargarian, *Organometallics* **1997**, *16*, 8-12.
- [457] D. M. Roddick, M. D. Fryzuk, P. F. Seidler, G. L. Hillhouse, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1985**, *4*, 97-104.
- [458] R. D. Rieth, W. W. Brennessel, W. D. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 2839-2847.
- [459] A. Al-Humydi, J. C. Garrison, M. Mohammed, W. J. Youngs, S. Collins, *Polyhedron* **2005**, *24*, 1234-1249.
- [460] Jordan, F.-C. Liu, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5597-5602.
- [461] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin trans. II* **1987**, S1-S19.
- [462] E. Breitmaier, G. Jung, *Organische Chemie* **2009**, 6. Auflage, 11.
- [463] E. Schweda, *Jander/Blasius Anorganische Chemie I* **2016**, 18. Auflage, 200.
- [464] M. Niehues, G. Kehr, G. Erker, B. Wibbeling, R. Fröhlich, O. Blacque, H. Berke, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *663*, 192-203.
- [465] J. Cho, T. K. Hollis, E. J. Valente, J. M. Trate, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 373-377.

- [466] A. C. Filippou, O. Chernov, K. W. Stumpf, G. Schnakenburg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3296-3300.
- [467] D. Sarkar, V. Nesterov, T. Szilvási, P. J. Altmann, S. Inoue, *Eur. J. Chem.* **2019**, *25*, 1198-1202.
- [468] A. Caise, L. P. Griffin, A. Heilmann, C. McManus, J. Campos, S. Aldridge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 15606-15612.
- [469] GESTIS-Stoffdatenbank, Suchbegriff: "Butylether", <https://gestis.dguv.de/data?name=028060>, Aufgerufen am 09.05.2023
- [470] F. Amor, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **1997**, *16*, 4765-4767.
- [471] P. S. Kulyabin, G. P. Goryunov, D. Y. Mladentsev, D. V. Uborsky, A. Z. Voskoboynikov, J. A. M. Canich, J. R. Hagadorn, *Eur. J. Chem.* **2019**, *25*, 10478-10489.
- [472] S. J. Kwon, J. W. Baek, H. J. Lee, T. J. Kim, J. Y. Ryu, J. Lee, E. J. Shin, K. S. Lee, B. Y. Lee, *Molecules* **2019**, *24*, 1676.
- [473] C. M. Brammell, E. J. Pelton, C.-H. Chen, A. A. Yakovenko, W. Weng, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 4132-4137.
- [474] I. Krossing, *Eur. J. Chem.* **2001**, *7*, 490-502.
- [475] K. Yan, J. J. Duchimaza Heredia, A. Ellern, M. S. Gordon, A. D. Sadow, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15225-15237.
- [476] F. S. W. Aicher, *Dissertation*, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2018**.
- [477] D. Scheschkewitz, M. Menzel, M. Hofmann, P. v. R. Schleyer, G. Geiseler, W. Massa, K. Harms, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2936-2939.
- [478] J. Knizek, H. Nöth, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *614-615*, 168-187.
- [479] W. Clegg, E. Lamb, S. T. Liddle, R. Snaith, A. E. H. Wheatley, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *573*, 305-312.
- [480] S. Krupski, R. Pöttgen, I. Schellenberg, F. E. Hahn, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 173-181.
- [481] T. Ochiai, D. Franz, X.-N. Wu, E. Irran, S. Inoue, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 6983-6987.
- [482] C. Sindlinger, *Dissertation*, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2015**.
- [483] C. P. Sindlinger, A. Stasch, H. F. Bettinger, L. Wesemann, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 4737-4751.
- [484] C. H. Dungan, W. Maringgele, A. Meller, K. Niedenzu, H. Noeth, J. Serwatowska, J. Serwatowski, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4799-4806.
- [485] S. M. Mansell, C. A. Russell, D. F. Wass, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 9756-9765.
- [486] I. Krossing, H. Brands, R. Feuerhake, S. Koenig, *J. Fluor. Chem.* **2001**, *112*, 83-90.
- [487] L. E. Manxzer, J. Deaton, P. Sharp, R. R. Schrock, in *Inorganic Syntheses*, **1982**, pp. 135-140.
- [488] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, *1993*, 561-562.
- [489] A. J. Arduengo, III, H. Bock, H. Chen, M. Denk, D. A. Dixon, J. C. Green, W. A. Herrmann, N. L. Jones, M. Wagner, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6641-6649.
- [490] A. J. Arduengo, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523-14534.
- [491] J. Jubb, S. Gambarotta, R. Duchateau, J. H. Teuben, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2641-2642.
- [492] SAINT, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [493] G. M. Sheldrick, *SADABS*, University of Göttingen, Germany, **2008**.
- [494] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [495] L. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837-838.
- [496] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2008**, *64*, 112-122.
- [497] C. B. Hubschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281-1284.
- [498] L. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, *45*, 849-854.
- [499] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr. C* **2015**, *71*, 3-8.
- [500] G. M. Sheldrick, *SHELXL-2018*, University of Göttingen, Germany, **2018**.
- [501] P. van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr. A* **1990**, *46*, 194-201.
- [502] A. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 7-13.
- [503] L. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565.
- [504] C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Crystallogr.* **2006**, *39*, 453-457.
- [505] J. Thiele, J. Schneider, *Liebigs Ann. Chem.* **1909**, *369*, 287-299.

- [506] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, 29, 2176-2179.
- [507] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. C. d. Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 1795-1818.
- [508] X.-L. Qin, A. Li, F.-S. Han, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 2994-3002.
- [509] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* **2007**, 102. Auflage.

8 Lebenslauf

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

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