

# Synthese von Komplexen mit anomalen „protischen“ N-heterocyclischen Carbenen

Hanpeng Jin, Tristan Tsai Yuan Tan und F. Ekkehardt Hahn\*

**Abstract:** Neutrales 4-Iod-N-ethylimidazol (**3**) kann oxidativ an  $[Pt(PPh_3)_4]$  addiert werden, wobei in Gegenwart von Tetraalkylammoniumsalzen die Komplexe *trans*-[**4**], *trans*-[**5**] und *trans*-[**6**] gebildet werden, die einen anionischen, am C4-Atom gebundenen Heterocyclus mit einem unsubstituierten Ring-Stickstoffatom enthalten. Der Komplex *trans*-[**4**] reagiert mit der Protonenquelle  $NH_4I$  unter Protonierung des Ring-Stickstoffatoms und Bildung des Komplexes *trans*-[**7**I], der einen NH,NR-substituierten *a*NHC-Liganden trägt. Die Reaktion von *trans*-[**4**] mit  $CH_3I$  führt zum Komplex *trans*-[**8**I] mit einem klassischen *a*NHC-Liganden mit zwei alkylierten Ring-Stickstoffatomen.

Die Zahl der Arbeiten zu Metallkomplexen mit N-heterocyclischen Carbenen (NHCs) **A** (Abbildung 1) hat in den letzten beiden Dekaden enorm zugenommen.<sup>[1]</sup> Zahlreiche,

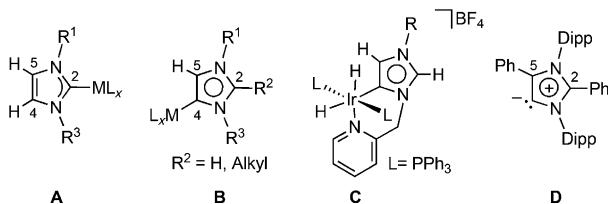


Abbildung 1. NHC- und *a*NHC-Komplexe. Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl.

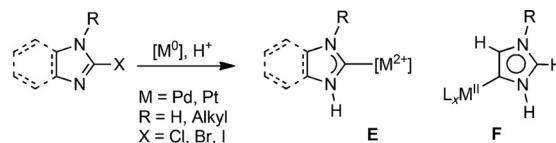
mit unterschiedlichen N,N'-Substituenten versehene NHCs und ihre Metallkomplexe sind beschrieben worden.<sup>[2]</sup> Die einfache Modifizierbarkeit und die exzellenten  $\sigma$ -Donor-Eigenschaften von NHC-Liganden sowie die hohe Stabilität ihrer Metallkomplexe haben dazu geführt, dass NHC-Komplexe zahlreiche Anwendungen in der homogenen Katalyse<sup>[3]</sup> und weiteren Gebieten gefunden haben.<sup>[4]</sup>

Weniger häufig als Komplexe mit normalen NHC-Liganden sind diejenigen, die einen anomalen NHC-Liganden (*a*NHC, auch mesoionische Carbene, MICs, genannt)<sup>[5]</sup> **B** (Abbildung 1) mit einem C4- oder C5-metallierten Heterocyclus aufweisen. Das erste Beispiel für einen *a*NHC-Komplex, **C**, wurde 2001 beschrieben.<sup>[6]</sup> Nachfolgend wurde gezeigt, dass *a*NHC-Liganden stärkere  $\sigma$ -Donoren und schwä-

chere  $\pi$ -Akzeptoren sind als ihre NHC-Analoga.<sup>[2b,7]</sup> Sogar ein freier stabiler *a*NHC-Ligand **D** mit Schutzgruppen an den C2- und C5-Positionen des Heterocyclus wurde isoliert.<sup>[8]</sup> Die exzellenten  $\sigma$ -Donoreigenschaften von *a*NHC-Liganden machen *a*NHC-Komplexe zu interessanten Synthesezielen, und eine Reihe von Komplexen mit verwandten, potenziell mesoionischen „remote NHCs“ (*r*NHCs) ist bereits beschrieben worden.<sup>[9]</sup>

Nur eine beschränkte Anzahl von Komplexen mit *a*NHC-Liganden ist bekannt, und in den letzten Jahren sind hauptsächlich zwei Methoden für ihre Synthese entwickelt worden. Bei der Deprotonierungsmethode werden starke Basen für die Entfernung des C4- oder C5-Protons von Imidazoliumsalzen eingesetzt, die zur In-situ-Bildung des *a*NHC führen, das danach an ein geeignetes Metallzentrum koordinieren kann.<sup>[5,6]</sup> In Anbetracht der hohen Acidität des C2-Protons von Imidazoliumsalzen ist die Deprotonierung an dieser Position eine konkurrierende Nebenreaktion zur C4-/C5-Deprotonierung. Die unerwünschte Deprotonierung an der N-CH-N-Position wird normalerweise durch Schutzgruppen R<sup>2</sup> an der C2-Position<sup>[5,8]</sup> (wie in **D**) oder durch geschickte Auswahl der R<sup>1</sup>- und R<sup>3</sup>-Substituenten des Imidazoliumsalzes verhindert.<sup>[10]</sup> In manchen Fällen beeinflusst auch das Anion Y<sup>-</sup> des Imidazoliumsalzes das Verhältnis zwischen C2- und C4-/C5-Deprotonierung.<sup>[11]</sup> Die Base für die In-situ-Bildung von *a*NHC-Liganden kann auch ein Ligand des Metallkomplexes sein, an den das *a*NHC nachfolgend koordiniert.<sup>[12]</sup> Eine alternative Synthesemethode ist die oxidative Addition von Imidazoliumsalzen. Gruppe-10-Element-Komplexe (meistens von Pd<sup>0</sup> und Pt<sup>0</sup>) wurden eingesetzt, um die C4/C5-H-Bindung von C2-geschützten Imidazoliumsalzen in einer oxidativen Addition unter Bildung von *a*NHC-Komplexen zu aktivieren.<sup>[13]</sup> In der Gegenwart einer N-Donorfunktion und einer C5-X-Bindung (X = Br, I) im Imidazoliumsalz ist keine Schutzgruppe am C2-Kohlenstoffatom nötig, und es wird ausschließlich die oxidative Addition der C5-X-Bindung unter Bildung eines *a*NHC/N-Donor-Chelatkomplexes beobachtet.<sup>[14]</sup>

Kürzlich wurden Komplexe mit protischen NHC-Liganden **E** beschrieben (Schema 1). Im Unterschied zu klassischen NHCs, mit zwei alkylierten oder arylierten Ring-Stickstoffatomen, zeigen protische NHC-Liganden ein NH,NR- oder



Schema 1. Synthese von Komplexen mit protischen NHC-Liganden.

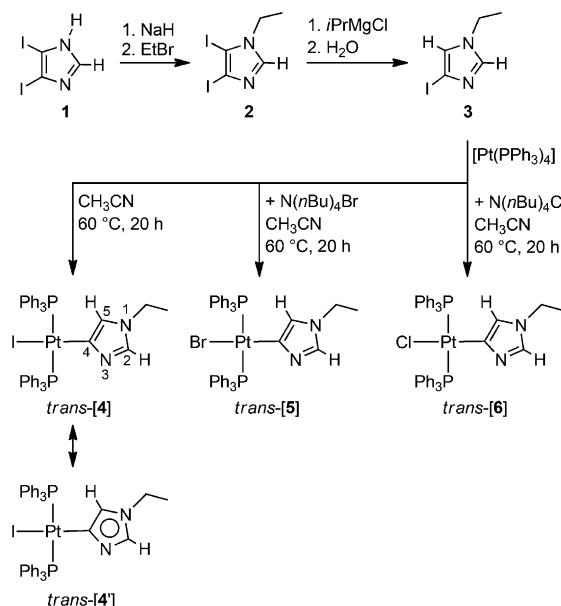
[\*] H. Jin, T. T. Y. Tan, Prof. F. E. Hahn

Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
Westfälische Wilhelms-Universität Münster  
Corrensstraße 30, 48149 Münster (Deutschland)  
E-Mail: fehahn@uni-muenster.de

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201507206> zu finden.

NH,NH-Substitutionsmuster am Heterocyclus. Komplexe mit protischen NHCs können durch die templatgesteuerte Cyclisierung von  $\beta$ -funktionalisierten Isocyaniden<sup>[15]</sup> oder bequemer durch die oxidative Addition von 2-Halogenazolen an Metalle in niedriger Oxidationsstufe erhalten werden (Schema 1).<sup>[16]</sup> Die letztgenannte Methode ermöglicht auch die problemlose C8-Metallierung von Biomolekülen wie Koffein oder Adenin.<sup>[17]</sup> Komplexe mit den dazu verwandten protischen *a*NHC-Liganden wie **F** (mit einem protonierten Ring-Stickstoffatom und einem C2-Proton) waren bisher nicht bekannt. Bei unseren Versuchen, derartige Komplexe erstmals zu synthetisieren, haben wir die oxidative Addition von 4-Halogen-N-alkylazolen an Pt<sup>0</sup>-Komplexe untersucht. Wir beschreiben hier diese oxidative Addition, die in der Gegenwart einer Protonenquelle unter milden Bedingungen zu Pt<sup>II</sup>-Komplexen des Typs **F** mit einem protischen *a*NHC-Liganden führt.

4-Iod-N-ethylimidazol (**3**) wurde ausgehend von 4,5-Diodimidazol (**1**) durch N-Alkylierung zu **2**, gefolgt von reduktiver Entfernung eines Iodsubstituenten gemäß einer beschriebenen Prozedur für ähnliche Verbindungen, erhalten<sup>[18]</sup> (Schema 2, siehe die Hintergrundinformationen). **3** reagiert

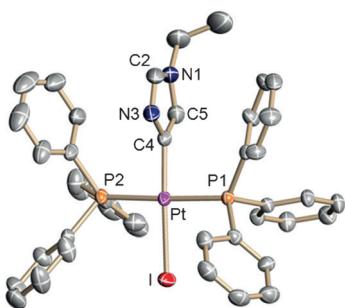


**Schema 2.** Oxidative Addition von 4-Iod-N-ethylimidazol an  $[\text{Pt}^0(\text{PPh}_3)_4]$ .

mit  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$  in Acetonitril bei  $60^\circ\text{C}$  innerhalb von 20 h zum Komplex **trans-[4]** in sehr guter Ausbeute von 78% (Schema 2). Die oxidative Addition verläuft unter milden Bedingungen ohne Beteiligung der C2-H-Bindung. In der Gegenwart von  $\text{N}(n\text{Bu})_4\text{Br}$  oder  $\text{N}(n\text{Bu})_4\text{Cl}$  werden die Komplexe **trans-[5]** und **trans-[6]** in Ausbeuten von 79 bzw. 75% erhalten (siehe die Hintergrundinformationen). Komplex **trans-[4]** kann als Pt<sup>II</sup>-Komplex mit einem carbanionischen C4-Kohlenstoffatom (**trans-[4]**) oder als Komplex mit anionischem *a*NHC-Liganden mit einem unsubstituierten N3-Ring-Stickstoffatom (**trans-[4']**) aufgefasst werden.

Die Komplexe *trans*-[**4**] bis *trans*-[**6**] wurden vollständig NMR-spektroskopisch charakterisiert. Sie sind stabil gegen Luft und Feuchtigkeit, aber nur schlecht löslich in nichtpolaren Solventien. Daher wurde eine  $\text{CD}_3\text{OD}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ -Lösungsmittelgemischung (10:1, v/v) für die NMR-Messungen genutzt. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von *trans*-[**4**] (siehe die Hintergrundinformationen) zeigt die Resonanzen für die H2- und H5-Protonen als Singulets bei  $\delta = 6.71$  und  $\delta = 5.51$  ppm. Die Resonanz des H2-Protons ist nach 12 h nicht mehr sichtbar, was auf eine erhöhte Azidität dieses Protons und einen H/D-Austausch an der C2-Position nach der C4-Metallierung hindeutet. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von *trans*-[**5**] und *trans*-[**6**] zeigen ähnliche Resonanzen für die H2- und H5-Protonen. Das  $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR-Spektrum, zusammen mit dem HMBC-Spektrum (aufgenommen wegen Signalüberlappung in den  $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR-Spektren), zeigt das Signal für das C4-Kohlenstoffatom des Komplexes *trans*-[**4**] bei  $\delta = 130.9$  ppm. Die entsprechenden Resonanzen für *trans*-[**5**] ( $\delta = 126.2$  ppm) und *trans*-[**6**] ( $\delta = 124.0$  ppm) wurden bei ähnlichen chemischen Verschiebungen detektiert. Gegenüber dem Signal des Ausgangsmaterials **3** ( $\delta(\text{C}4) = 81.3$  ppm in  $\text{CDCl}_3$ ) werden die Resonanzen für die C4-Kohlenstoffatome in *trans*-[**4**]-*trans*-[**6**] durch die C4-Metallierung mit Pt<sup>II</sup> signifikant zu tiefem Feld verschoben. Der Grad der Tieffeldverschiebung der C4-Resonanzen korreliert mit dem Donoreffekt der vorhandenen Halogene in der Reihenfolge I > Br > Cl.<sup>[7b, 19]</sup> Jeweils ein Singulett wurde in den  $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR-Spektren von *trans*-[**4**]-*trans*-[**6**] (*trans*-[**4**]:  $\delta = 20.0$  ppm,  $^1J_{\text{Pt},\text{P}} = 2930$  Hz; *trans*-[**5**]:  $\delta = 22.1$  ppm,  $^1J_{\text{Pt},\text{P}} = 2942$  Hz; *trans*-[**6**]:  $\delta = 23.1$  ppm,  $^1J_{\text{Pt},\text{P}} = 2987$  Hz) detektiert, und die chemische Verschiebung dieser Resonanz wird ebenfalls vom vorhandenen Halogenoliganden beeinflusst.<sup>[19]</sup> Diese Singulets deuten auf die Kopplung von zwei chemisch äquivalenten Phosphoratomen mit dem Platinatom hin, und dies bedeutet, dass die Phosphoratome *trans*-Positionen in einem quadratisch-planaren Komplex einnehmen. Auch wenn bisher noch keine Platinkomplexe des Typs *trans*-[**4**] beschrieben worden sind, sind die beobachteten  $\text{C}4\text{-}^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -Resonanzen für *trans*-[**4**]-*trans*-[**6**] gut vergleichbar mit den C(*a*NHC)-Resonanzen, die für Platinkomplexe mit konventionellen (beide Ring-Stickstoffatome sind alkyliert) *a*NHC-Liganden beobachtet worden sind ( $\delta(\text{aNHC}) = 124.4$  und 126.3 ppm;<sup>[13]</sup>  $\delta(\text{aNHC}) = 119.0\text{--}126.0$  ppm<sup>[12]</sup>). Die Bildung von *trans*-[**4**]-*trans*-[**6**] wurde durch Massenspektrometrie bestätigt. Die HR-ESI-Massenspektren (positive Ionen) zeigen für alle drei Komplexe den Peak mit der höchsten Intensität für die Komplexkationen  $[\mathbf{4} + \text{H}]^+$ ,  $[\mathbf{5} + \text{H}]^+$  und  $[\mathbf{6} + \text{H}]^+$ , jeweils mit dem korrekten Isotopenmuster (siehe die Hintergrundinformationen).

Die Zusammensetzung und Koordinationsgeometrie von *trans*-[**4**] wurden eindeutig durch eine Röntgenbeugungsuntersuchung bestätigt. Kristalle der Zusammensetzung *trans*-[**4**] $\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$  wurden durch langsames Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine gesättigte Methanol-Lösung von *trans*-[**4**] bei Raumtemperatur erhalten. Die Strukturanalyse (Abbildung 2)<sup>[20]</sup> bestätigt die *trans*-Anordnung der Triphenylphosphandonoren. Die Koordinationsgeometrie um das Platinatom ist leicht verzerrt quadratisch-planar, mit Bindungswinkel von P1-Pt-P2 177.63(4) $^\circ$  und I-Pt-C4 174.81(11) $^\circ$ . Die



**Abbildung 2.** Molekülstruktur von *trans*-[4] in *trans*-[4]·2CH<sub>3</sub>OH (Wasserstoffatome sind nicht eingezeichnet). Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt-I 2.6858(3), Pt-P1 2.3055(9), Pt-P2 2.3048(9), Pt-C4 2.005(4), N1-C2 1.338(7), N1-C5 1.375(6), N3-C2 1.330(6), N3-C4 1.395(5), C4-C5 1.383(6); I-Pt-P1 92.23(2), I-Pt-P2 89.82(2), I-Pt-C4 174.81(11), P1-Pt-P2 177.63(4), P1-Pt-C4 87.41(10), P2-Pt-C4 90.44(10), C2-N1-C5 106.4(4), C2-N3-C4 105.5(4), N1-C2-N3 112.9(4), N3-C4-C5 107.8(4), N1-C5-C4 107.5(4).

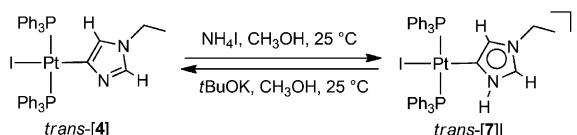
Ebene des *a*NHC-Liganden ist fast senkrecht zur Koordinationsebene um das Platinatom angeordnet. Die Pt-C4-Bindungslänge von 2.005(4) Å fällt in den Bereich, der bereits für konventionelle *a*NHC-Platinkomplexe beobachtet wurde.<sup>[12]</sup>

Mit *trans*-[4] verwandte Komplexe (klassischer NHC-Ligand, Typ A<sup>[21]</sup> und protischer NHC-Ligand, Typ E)<sup>[16c,d]</sup> sind bekannt. Ein Vergleich der Pt-C2/4-Bindungslängen in diesen Komplexen zeigt, dass der *N,N*-Dimethylimidazolylidenkomplex (Typ A) eine Pt-C2-Bindungslänge von 1.995-(5) Å aufweist, die im Rahmen der Fehlergrenze identisch mit der Pt-C4-Bindungslänge in *trans*-[4] ist. Für den Komplex mit dem protischen NH,NH-NHC-Liganden (Typ E) wurde eine kürzere Pt-C2-Bindung von 1.978(5) Å gefunden, was sich auf sterische Effekte zurückführen lässt, da der protische NH,NH-NHC-Ligand keine sterisch anspruchsvollen *N,N'*-Substituenten aufweist. Der Vergleich der Pt-C-Bindungslängen liefert keine Hinweise auf eine erhöhte σ-Donorkapazität des *a*NHC-Liganden in *trans*-[4]. Die Pt-I-Bindung in *trans*-[4] (2.6858 (3) Å) ist signifikant länger (ca. 0.04 Å) als die äquivalenten Bindungen im NMe<sub>2</sub>,NMe-NHC-Komplex (Typ A, 2.6449(5) Å)<sup>[21]</sup> und dem Komplex mit dem NH,NH-NHC-Liganden (Typ E, 2.6472(5) Å).<sup>[16c]</sup> Dies ist wahrscheinlich durch die negative Ladung des Heterocyclus in *trans*-[4] bedingt.

Die Betrachtung der Bindungslängen innerhalb des Heterocyclus zeigt nur geringe Variationen, was der Resonanzstruktur *trans*-[4'] zusätzliches Gewicht verleiht (Schema 2). Wäre die negative Ladung des Heterocyclus am Atom C4 lokalisiert, sollte dies zu einer Verkürzung der N3-C4-Bindung durch elektrostatische Wechselwirkungen führen.<sup>[16b]</sup> Im Unterschied dazu weist die N3-C4-Bindungslänge mit 1.395-(5) Å den größten Wert innerhalb des Heterocyclus auf.

Komplex *trans*-[4] enthält einen anionischen Heterocyclus mit einem unsubstituierten Ring-Stickstoffatom. Die Metallierung der C4-Position des Heterocyclus erhöht die Basizität dieses Stickstoffatoms gegenüber dem Azol 3. Daher reagiert *trans*-[4] mit der schwachen Säure NH<sub>4</sub>I bei 0°C unter Protonierung des N3-Ring-Stickstoffatoms unter Bildung des

Komplexes *trans*-[7]I in 90% Ausbeute. Nachdem nun beide Ring-Stickstoffatome Substituenten tragen, kann der Heterocyclus nunmehr als *a*NHC-Ligand betrachtet werden. Allerdings stellt er das erste Beispiel für einen protischen *a*NHC-Liganden dar. Die Protonierung ist reversibel,<sup>[22]</sup> und die Reaktion von *trans*-[7]I mit *t*BuOK führt unter N3-Deprotonierung in 89% Ausbeute zurück zum Komplex *trans*-[4] (Schema 3; siehe die Hintergrundinformationen). Ein ähnliches Verhalten wurde für die Deprotonierung der protischen NHC-Liganden in Komplexen des Typs E beschrieben.

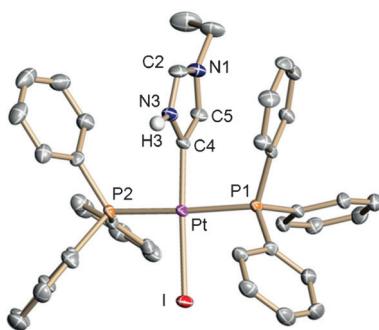


**Schema 3.** Reversible Protonierung des Heterocyclus in *trans*-[4].

Komplex *trans*-[7]I ist als Feststoff stabil gegen Luft und Feuchtigkeit sowie löslich in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und DMSO. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von *trans*-[7]I zeigt die Resonanz des stark entschirmten N3-H-Protons bei  $\delta = 12.34$  ppm (in [D<sub>6</sub>]DMSO). Die Resonanzen für die H2- und H5-Protonen werden gegenüber jenen von *trans*-[4] um ungefähr 1 ppm zu tiefem Feld verschoben bei  $\delta = 7.95$  bzw.  $\delta = 6.27$  ppm detektiert. Das <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (in [D<sub>6</sub>]DMSO) zeigt die Resonanz für das C4-Kohlenstoffatom als Triplet bei  $\delta = 126.3$  ppm ( $^2J_{C,P} = 10.6$  Hz). Trotz der N3-Protonierung ist diese Resonanz gegenüber der für *trans*-[4] ( $\delta(C4) = 130.9$  ppm) leicht zu hohem Feld verschoben. Nur ein Singulett wird im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum ( $\delta = 17.2$  ppm,  $^1J_{P,I} = 2658$  Hz) beobachtet, was die *trans*-Anordnung der PPh<sub>3</sub>-Liganden bestätigt.

Die Röntgenstrukturanalyse mit Kristallen der Zusammensetzung *trans*-[7]I, die durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in eine konzentrierte Dichlormethanolösung von *trans*-[7]I bei Raumtemperatur erhalten wurden, bestätigt die aus den NMR-Spektren gezogenen Schlussfolgerungen. Die Mehrheit der metrischen Parameter, die für *trans*-[7]I gefunden wurden (Abbildung 3),<sup>[20]</sup> fällt in den Bereich, der für äquivalente Parameter in *trans*-[4] beobachtet wurde. Beispielsweise ändert sich die Pt-C4-Bindungslänge durch die Protonierung nicht signifikant (2.005(4) Å für *trans*-[4]; 2.000(5) Å für *trans*-[7]I). Eine Ausnahme bildet die Pt-I-Bindung in *trans*-[7]I (2.6647(3) Å), die ungefähr 0.2 Å kürzer ist als in *trans*-[4]. Wir nehmen an, dass dies auf die positive Ladung des Komplexkations *trans*-[7]<sup>+</sup>, im Unterschied zur Neutralladung von *trans*-[4], zurückzuführen ist.

Die Protonierung des Imidazolgerüstes in *trans*-[4] zum protischen *a*NHC-Liganden in *trans*-[7]I verursacht allerdings einige geometrische Veränderungen innerhalb des Heterocyclus. Die Unterschiede in den N-C-Bindungslängen werden kleiner, in Übereinstimmung mit der Bildung eines aromatischen 6π-Elektronensystems. Der C2-N3-C4-Winkel im unprotonierten Heterocyclus von *trans*-[4] (105.5(4)°) wird



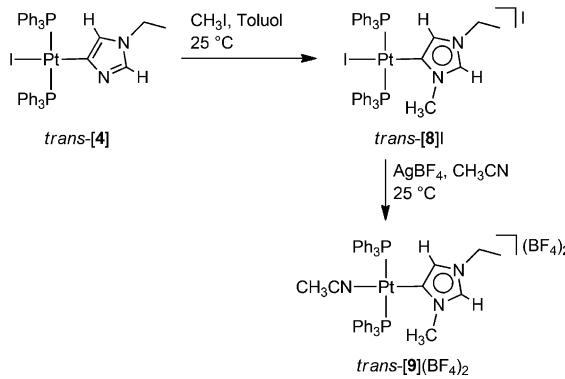
**Abbildung 3.** Molekülstruktur von  $\text{trans}\text{-}[7]\text{I}^+$  in  $\text{trans}\text{-}[7]\text{I}$  (Wasserstoffatome mit Ausnahme von H3 sind nicht eingezeichnet). Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Pt-I 2.6647(3), Pt-P1 2.3157(12), Pt-P2 2.3067(12), Pt-C4 2.000(4), N1-C2 1.327(7), N1-C5 1.384(6), N3-C2 1.335(6), N3-C4 1.379(6), C4-C5 1.366(6); I-Pt-P1 91.20(3), I-Pt-P2 91.82(3), I-Pt-C4 176.91(14), P1-Pt-P2 175.49(4), P1-Pt-C4 87.07(14), P2-Pt-C4 89.75(14), C2-N1-C5 108.4(4), C2-N3-C4 110.6(4), N1-C2-N3 107.9(4), N3-C4-C5 104.8(4), N1-C5-C4 108.2(4).

durch die N3-Protonierung zu  $\text{trans}\text{-}[7]\text{I}$  signifikant auf 110.6(4) $^\circ$  aufgeweitet.

Komplex  $\text{trans}\text{-}4$  reagiert auch in Toluol bei Raumtemperatur mit Methyliodid in 89% Ausbeute zum Platin(II)-Komplex  $\text{trans}\text{-}[8]\text{I}$ , der nun einen konventionellen  $\alpha$ NHC-Liganden trägt. Weiterhin reagiert  $\text{trans}\text{-}[8]\text{I}$  mit  $\text{AgBF}_4$  in Acetonitril unter Ligandenaustausch in 90% Ausbeute zu  $\text{[9]}(\text{BF}_4)_2$  (Schema 4).

Die Komplexe  $\text{trans}\text{-}[8]\text{I}$  und  $\text{trans}\text{-}[9](\text{BF}_4)_2$  sind als Feststoffe stabil an Luft und gegen Feuchtigkeit. Sie sind gut löslich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder DMSO. Die  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen die Resonanzen für die C4-Kohlenstoffatome bei  $\delta = 134.4$  ppm (in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) für  $\text{trans}\text{-}[8]\text{I}$  und bei  $\delta = 119.6$  ppm (in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) für  $\text{trans}\text{-}[9](\text{BF}_4)_2$ . Die  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Komplexe bestätigen die  $\text{trans}$ -Anordnung der chemisch äquivalenten  $\text{PPh}_3$ -Liganden, mit Singulettresonanzen bei  $\delta = 16.5$  ppm ( $J_{\text{Pt,P}} = 2577$  Hz) für  $\text{trans}\text{-}[8]\text{I}$  und 16.7 ppm ( $J_{\text{Pt,P}} = 2478$  Hz) für  $\text{trans}\text{-}[9](\text{BF}_4)_2$  (siehe die Hintergrundinformationen).

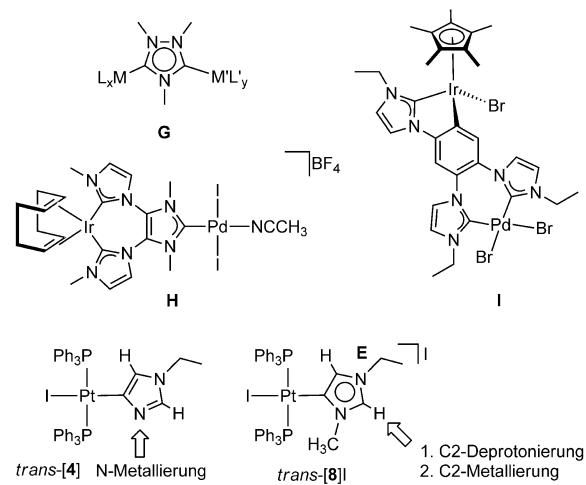
Wir haben eine neue und einfache präparative Methode für die Synthese von Platin(II)-Komplexen mit unterschied-



**Schema 4.** N-Alkylierung von  $\text{trans}\text{-}4$  und Ligandenaustausch in  $\text{trans}\text{-}[7]\text{I}$ .

lichen Typen von  $\alpha$ NHC-Liganden entwickelt. Die oxidative Addition von neutralem 4-Iod-N-ethylimidazol an  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$  führt zu  $\text{trans}\text{-}4$ , das als Komplex mit einem  $\alpha$ NHC-Liganden mit einem unsubstituierten N3-Ring-Stickstoffatom aufgefasst werden kann. Komplex  $\text{trans}\text{-}4$  kann reversibel am N3-Ring-Stickstoffatom zu  $\text{trans}\text{-}[7]\text{I}$  protoniert werden. Komplex  $\text{trans}\text{-}[7]\text{I}$  enthält einen protischen  $\alpha$ NHC-Liganden. Die N3-Methylierung des Heterocyclus in  $\text{trans}\text{-}4$  ist ebenfalls möglich und ergibt den Komplex  $\text{trans}\text{-}[8]\text{I}$ , der einen konventionellen  $\alpha$ NHC-Liganden enthält. Wir nehmen an, dass es möglich ist, die hier beschriebene oxidative Addition auf weitere Übergangsmetalle in niedriger Oxidationsstufe auszuweiten.

Abgesehen von ihrer Neuartigkeit sind  $\text{trans}\text{-}4$  und  $\text{trans}\text{-}[8]\text{I}$  auch möglicherweise nützliche Ausgangsmaterialien für die Synthese neuartiger Heterodimetallkomplexe mit einem Imidazolgerüst. NHCs haben sich als Liganden für katalytisch aktive Übergangsmetallkomplexe bewährt.<sup>[3a,b]</sup> In jüngster Zeit richtet sich das Interesse vermehrt auf Heterodimetallkomplexe, die sich von einem Poly-NHC-Gerüst ableiten; derartige Komplexe haben bereits Anwendungen in der kooperativen Katalyse gefunden.<sup>[3c]</sup> Die Mehrzahl der NHC-Heterodimetallkomplexe wird durch schrittweise Metallierung geeigneter Ligandenvorstufen erhalten. Dieses Vorgehen führte beispielsweise zu Komplexen der Typen **G**<sup>[23]</sup> oder **H**<sup>[24]</sup> (Abbildung 4). Über die regioselektive Eintopfmetallierung eines Tri-NHC-Liganden zu Komplex **I**<sup>[25]</sup> sowie über weitere Heterodimetallkomplexe mit NHC-Donoren wurde ebenfalls berichtet.<sup>[26]</sup> Während die Komplexe **G–I** einen relativ großen Abstand zwischen den Metallzentren aufweisen, würde die N3-Metallierung von  $\text{trans}\text{-}4$  (anstelle der N3-Protonierung oder N3-Alkylierung) einen Heterodimetallkomplex mit kleinem Pt-M-Abstand ergeben. Alternativ könnten Heterodimetallkomplexe durch Deprotonierung und Metallierung der C2-Position von  $\text{trans}\text{-}[8]\text{I}$  (Abbildung 4) erhalten werden. Gegenwärtig untersuchen wir die Synthese neuer Heterodimetallkomplexe ausgehend von  $\text{trans}\text{-}4$ .



**Abbildung 4.** NHC-Heterodimetallkomplexe und mögliche Metallierungsstellen in Komplexen mit protischen  $\alpha$ NHC-Liganden.

## Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 858 und IRTG 2027) für finanzielle Unterstützung.

**Stichwörter:** Alkylierungen · N-heterocyclische Carbene · Oxidative Additionen · Platin · Protonierung

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13811–13815  
*Angew. Chem.* **2015**, *127*, 14016–14020

- [1] a) M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, *510*, 485–496; b) M. C. Jahnke, F. E. Hahn, *Top. Organomet. Chem.* **2010**, *30*, 95–129; c) P. G. Edwards, F. E. Hahn, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 10278–10288; d) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122–3172; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166–3216.
- [2] a) T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6940–6952; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7094–7107; b) M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8810–8849; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8992–9032; c) O. Schuster, L. Yang, H. G. Raubenheimer, M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3445–3478; d) M. C. Jahnke, F. E. Hahn, *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 226–237.
- [3] a) S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612–3676; b) M. Poyatos, J. A. Mata, E. Peris, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3677–3707; c) J. A. Mata, F. E. Hahn, E. Peris, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1723–1732.
- [4] a) L. Mercs, M. Albrecht, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1903–1912; b) W. Liu, R. Gust, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 755–773; c) K. M. Hindi, M. J. Panzner, C. A. Tessier, C. L. Cannon, W. J. Youngs, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3859–3884; d) F. E. Hahn, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 419–430; e) A. Grossmann, D. Enders, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 314–325; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 320–332; f) M. Schmidtendorf, T. Pape, F. E. Hahn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2195–2198; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2238–2241; g) Y.-F. Han, G.-X. Jin, F. E. Hahn, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9263–9266.
- [5] a) M. Viciana, M. Feliz, R. Corberán, J. A. Mata, E. Clot, E. Peris, *Organometallics* **2007**, *26*, 5304–5314; b) P. L. Arnold, S. Pearson, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 596–609; M. Albrecht, *Chem. Commun.* **2008**, 3601–3610.
- [6] S. Gründemann, A. Kovacevic, M. Albrecht, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Chem. Commun.* **2001**, 2274–2275.
- [7] a) A. R. Chianese, A. Kovacevic, B. M. Zeglis, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2004**, *23*, 2461–2468; b) H. V. Huynh, Y. Han, R. Jothibasu, J. A. Yang, *Organometallics* **2009**, *28*, 5395–5404.
- [8] E. Aldeco-Perez, A. J. Rosenthal, B. Donnadieu, P. Parameswaran, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2009**, *326*, 556–559.
- [9] a) Y. Han, H. V. Huynh, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 2141–2147; b) H. V. Huynh, H. L. Ong, J. C. Bernhammar, G. Frison, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 4654–4661.
- [10] H. Lebel, M. K. Janes, A. B. Charette, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5046–5047.
- [11] M. Baya, B. Egúllor, M. A. Esteruelas, M. Oliván, E. Oñate, *Organometallics* **2007**, *26*, 6556–6563.
- [12] V. Khlebnikov, M. Heckenroth, H. Müller-Bunz, M. Albrecht, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 4197–4207.
- [13] D. Bacciu, K. J. Cavell, I. A. Fallis, L.-l. Ooi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5282–5284; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5416–5418.
- [14] E. Kluser, A. Neels, M. Albrecht, *Chem. Commun.* **2006**, 4495–4497.
- [15] a) F. E. Hahn, V. Langenhahn, N. Meier, T. Lügger, W. P. Fehlhammer, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 704–712; b) A. Flores-Figueroa, T. Pape, K.-O. Feldmann, F. E. Hahn, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 324–326.
- [16] a) T. Kösterke, T. Pape, F. E. Hahn, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2112–2115; b) T. Kösterke, J. Kösters, E. Würthwein, C. Mück-Lichtenfeld, C. Schulte to Brinke, F. Lahoz, F. E. Hahn, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14594–14598; c) R. Das, C. G. Daniliuc, F. E. Hahn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1163–1166; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 1183–1187; d) R. Das, A. Hepp, C. G. Daniliuc, F. E. Hahn, *Organometallics* **2014**, *33*, 6975–6987.
- [17] D. Brackemeyer, A. Hervé, C. Schulte to Brinke, M. C. Jahnke, F. E. Hahn, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7841–7844.
- [18] X. Yang, P. Knochel, *Chem. Commun.* **2006**, 2170–2172.
- [19] H. V. Huynh, S. Guo, W. Wu, *Organometallics* **2013**, *32*, 4591–4600.
- [20] CCDC 1415499 (*trans*-[4]·2 MeOH) und CCDC 1415500 (*trans*-[7]I) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre erhältlich.
- [21] D. S. McGuinness, K. J. Cavell, B. F. Yates, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8317–8328.
- [22] B. Crociani, F. Dibianca, A. Giovenco, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *291*, 259–272.
- [23] a) A. Zanardi, R. Corberán, J. A. Mata, E. Peris, *Organometallics* **2008**, *27*, 3570–3576; b) A. Zanardi, J. A. Mata, E. Peris, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14531–14537; c) S. Sabater, J. A. Mata, E. Peris, *Organometallics* **2012**, *31*, 6450–6456; d) S. Sabater, J. A. Mata, E. Peris, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2553.
- [24] S. Gonell, M. Poyatos, J. A. Mata, E. Peris, *Organometallics* **2012**, *31*, 5606–5614.
- [25] R. Maity, H. Koppetz, A. Hepp, F. E. Hahn, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4966–4969.
- [26] a) D. Mendoza-Espinosa, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 1099–1103; b) M. T. Zamora, M. J. Ferguson, M. Cowie, *Organometallics* **2012**, *31*, 5384–5395; c) M. T. Zamora, M. J. Ferguson, R. McDonald, M. Cowie, *Organometallics* **2012**, *31*, 5463–5477; d) C. Schulte to Brinke, F. E. Hahn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 3227–3231.

Eingegangen am 3. August 2015

Online veröffentlicht am 25. September 2015