

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 $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ 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 aNHC-Liganden trägt. Die Reaktion von *trans*-[4] mit CH_3I führt zum Komplex *trans*-[8]I mit einem klassischen aNHC-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.^[1] Zahlreiche,

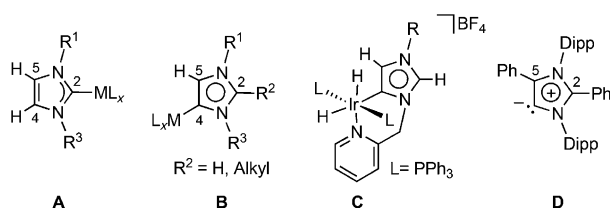


Abbildung 1. NHC- und aNHC-Komplexe. Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl.

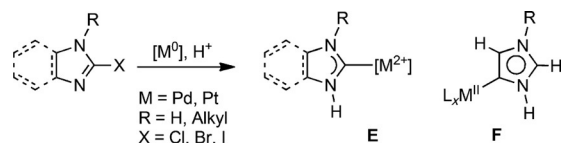
mit unterschiedlichen N,N'-Substituenten versehene NHCs und ihre Metallkomplexe sind beschrieben worden.^[2] Die einfache Modifizierbarkeit und die exzellenten σ -Donor-Eigenschaften von NHC-Liganden sowie die hohe Stabilität ihrer Metallkomplexe haben dazu geführt, dass NHC-Komplexe zahlreiche Anwendungen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

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

chere π -Akzeptoren sind als ihre NHC-Analoga.^[2b,7] Sogar ein freier stabiler aNHC-Ligand **D** mit Schutzgruppen an den C2- und C5-Positionen des Heterocyclus wurde isoliert.^[8] Die exzellenten σ -Donoreigenschaften von aNHC-Liganden machen aNHC-Komplexe zu interessanten Syntheszielen, und eine Reihe von Komplexen mit verwandten, potenziell mesoionischen „remote NHCs“ (rNHCs) ist bereits beschrieben worden.^[9]

Nur eine beschränkte Anzahl von Komplexen mit aNHC-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 aNHC führen, das danach an ein geeignetes Metallzentrum koordinieren kann.^[5,6] 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^2 an der C2-Position^[5,8] (wie in **D**) oder durch geschickte Auswahl der R^1 - und R^3 -Substituenten des Imidazoliumsalzes verhindert.^[10] In manchen Fällen beeinflusst auch das Anion Y^- des Imidazoliumsalzes das Verhältnis zwischen C2- und C4-/C5-Deprotonierung.^[11] Die Base für die In-situ-Bildung von aNHC-Liganden kann auch ein Ligand des Metallkomplexes sein, an den das aNHC nachfolgend koordiniert.^[12] Eine alternative Synthesemethode ist die oxidative Addition von Imidazoliumsalzen. Gruppe-10-Element-Komplexe (meistens von Pd^0 und Pt^0) wurden eingesetzt, um die C4/C5-H-Bindung von C2-geschützten Imidazoliumsalzen in einer oxidativen Addition unter Bildung von aNHC-Komplexen zu aktivieren.^[13] In der Gegenwart einer N-Donorfunktion und einer C5-X-Bindung ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) im Imidazoliumsalz ist keine Schutzgruppe am C2-Kohlenstoffatom nötig, und es wird ausschließlich die oxidative Addition der C5-X-Bindung unter Bildung eines aNHC/N-Donor-Chelatkomplexes beobachtet.^[14]

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



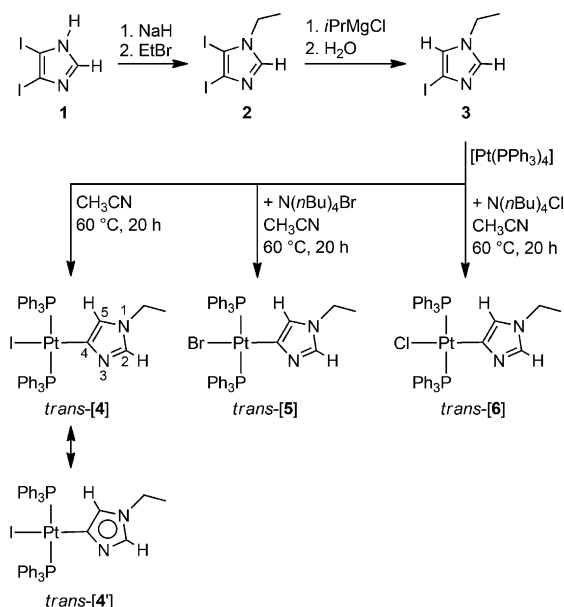
Schema 1. Synthese von Komplexen mit protischen NHC-Liganden.

[*] 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 β -funktionalisierten Isocyaniden^[15] oder bequemer durch die oxidative Addition von 2-Halogenazolen an Metalle in niedriger Oxidationsstufe erhalten werden (Schema 1).^[16] Die letztgenannte Methode ermöglicht auch die problemlose C8-Metallierung von Biomolekülen wie Koffein oder Adenin.^[17] 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^0 -Komplexe untersucht. Wir beschreiben hier diese oxidative Addition, die in der Gegenwart einer Protonenquelle unter milden Bedingungen zu Pt^{II} -Komplexen des Typs **F** mit einem protischen *a*NHC-Liganden führt.

4-Iod-*N*-ethylimidazol (**3**) wurde ausgehend von 4,5-Diiodimidazol (**1**) durch N-Alkylierung zu **2**, gefolgt von reduktiver Entfernung eines Iodsubstituenten gemäß einer beschriebenen Prozedur für ähnliche Verbindungen, erhalten^[18] (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 °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 $\text{N}(\text{nBu})_4\text{Br}$ oder $\text{N}(\text{nBu})_4\text{Cl}$ werden die Komplexe *trans*-[5] und *trans*-[6] in Ausbeuten von 79 bzw. 75 % erhalten (siehe die Hintergrundinformationen). Komplex *trans*-[4] kann als Pt^{II} -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 $\text{CD}_3\text{OD}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ -Lösungsmittelmischung (10:1, v/v) für die NMR-Messungen genutzt. Das ^1H -NMR-Spektrum von *trans*-[4] (siehe die Hintergrundinformationen) zeigt die Resonanzen für die H2- und H5-Protonen als Singuletts 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 ^1H -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** ($\delta(\text{C4}) = 81.3$ ppm in CDCl_3) werden die Resonanzen für die C4-Kohlenstoffatome in *trans*-[4]–*trans*-[6] durch die C4-Metallierung mit Pt^{II} signifikant zu tiefem Feld verschoben. Der Grad der Tieffeldverschiebung der C4-Resonanzen korreliert mit dem Donoreffekt der vorhandenen Halogene in der Reihenfolge $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$.^[7b,19] 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, $^1J_{\text{Pt,P}} = 2930$ Hz; *trans*-[5]: $\delta = 22.1$ ppm, $^1J_{\text{Pt,P}} = 2942$ Hz; *trans*-[6]: $\delta = 23.1$ ppm, $^1J_{\text{Pt,P}} = 2987$ Hz) detektiert, und die chemische Verschiebung dieser Resonanz wird ebenfalls vom vorhandenen Halogenoliganden beeinflusst.^[19] Diese Singuletts 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 C4- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -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;^[13] $\delta(\text{aNHC}) = 119.0$ – 126.0 ppm^[12]). 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 $[\text{4} + \text{H}]^+$, $[\text{5} + \text{H}]^+$ und $[\text{6} + \text{H}]^+$, 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]·2 CH_3OH wurden durch langsames Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine gesättigte Methanol-Lösung von *trans*-[4] bei Raumtemperatur erhalten. Die Strukturanalyse (Abbildung 2)^[20] bestätigt die *trans*-Anordnung der Triphenylphosphandonoren. Die Koordinationsgeometrie um das Platinatom ist leicht verzerrt quadratisch-planar, mit Bindungswinkeln von P1–Pt–P2 177.63(4)° und I–Pt–C4 174.81(11)°. Die

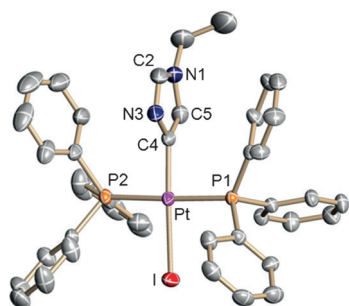


Abbildung 2. Molekülstruktur von *trans*-[4] in *trans*-[4]·2CH₃OH (Wasserstoffatome sind nicht eingezeichnet). Schwingungsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt-I 2.6858(3), Pt-P1 2.3055(9), Pt-P2 2.3048(9), Pt-C4 2.005(4), N1-C2 1.338(7), 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).

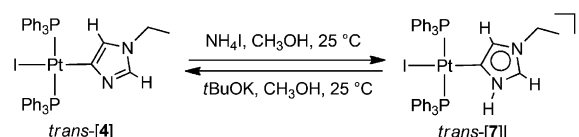
Ebene des *a*NHC-Liganden ist fast senkrecht zur Koordinationsebene um das Platinatom angeordnet. Die Pt-C4-Bindungslänge von 2.005(4) Å fällt in den Bereich, der bereits für konventionelle *a*NHC-Platinkomplexe beobachtet wurde.^[12]

Mit *trans*-[4] verwandte Komplexe (klassischer NHC-Ligand, Typ A^[21] und protischer NHC-Ligand, Typ E)^[16c,d] sind bekannt. Ein Vergleich der Pt-C2/4-Bindungslängen in diesen Komplexen zeigt, dass der *N,N*-Dimethylimidazolyli-2-ylidenkomplex (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,NMe-NHC-Komplex (Typ A, 2.6449(5) Å)^[21] und dem Komplex mit dem NH,NH-NHC-Liganden (Typ E, 2.6472(5) Å).^[16c] 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.^[16b] 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 NH₄I 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,^[22] 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 CH₂Cl₂ und DMSO. Das ¹H-NMR-Spektrum von *trans*-[7]I zeigt die Resonanz des stark entschirmten N3-H-Protons bei δ = 12.34 ppm (in [D₆]DMSO). Die Resonanzen für die H2- und H5-Protonen werden gegenüber jenen von *trans*-[4] um ungefähr 1 ppm zu tiefem Feld verschoben bei δ = 7.95 bzw. δ = 6.27 ppm detektiert. Das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum (in [D₆]DMSO) zeigt die Resonanz für das C4-Kohlenstoffatom als Triplett bei δ = 126.3 ppm (²J_{C,P} = 10.6 Hz). Trotz der N3-Protonierung ist diese Resonanz gegenüber der für *trans*-[4] (δ (C4) = 130.9 ppm) leicht zu hohem Feld verschoben. Nur ein Singulett wird im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum (δ = 17.2 ppm, ¹J_{Pt,P} = 2658 Hz) beobachtet, was die *trans*-Anordnung der PPh₃-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),^[20] 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]⁺, im Unterschied zur Neutralladung von *trans*-[4], zurückzuführen ist.

Die Protonierung des Imidazolgerüsts 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 6 π -Elektronensystems. Der C2-N3-C4-Winkel im unprotonierten Heterocyclus von *trans*-[4] (105.5(4)°) wird

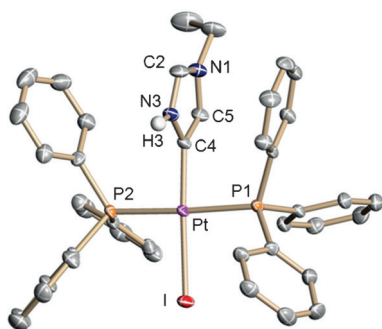


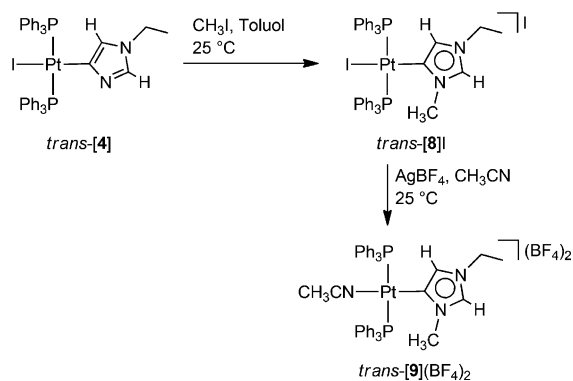
Abbildung 3. Molekülstruktur von trans-[7]^+ in trans-[7]I (Wasserstoffatome mit Ausnahme von H3 sind nicht eingezeichnet). Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt-I 2.6647(3), Pt-P1 2.3157(12), Pt-P2 2.3067(12), Pt-C4 2.000(4), 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 trans-[7]I signifikant auf 110.6(4)° aufgeweitet.

Komplex trans-[4] reagiert auch in Toluol bei Raumtemperatur mit Methyljodid in 89% Ausbeute zum Platin(II)-Komplex trans-[8]I , der nun einen konventionellen aNHC -Liganden trägt. Weiterhin reagiert trans-[8]I mit AgBF_4 in Acetonitril unter Ligandenaustausch in 90% Ausbeute zu $[\text{9}](\text{BF}_4)_2$ (Schema 4).

Die Komplexe trans-[8]I und $\text{trans-[9]}(\text{BF}_4)_2$ sind als Feststoffe stabil an Luft und gegen Feuchtigkeit. Sie sind gut löslich in CH_2Cl_2 oder DMSO. Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen die Resonanzen für die C4-Kohlenstoffatome bei $\delta = 134.4$ ppm (in CD_2Cl_2) für trans-[8]I und bei $\delta = 119.6$ ppm (in CD_2Cl_2) für $\text{trans-[9]}(\text{BF}_4)_2$. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Komplexe bestätigen die trans -Anordnung der chemisch äquivalenten PPh_3 -Liganden, mit Singulettresonanzen bei $\delta = 16.5$ ppm ($^1J_{\text{Pt,P}} = 2577$ Hz) für trans-[8]I und 16.7 ppm ($^1J_{\text{Pt,P}} = 2478$ Hz) für $\text{trans-[9]}(\text{BF}_4)_2$ (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 trans-[4] und Ligandenaustausch in trans-[7]I .

lichen Typen von aNHC -Liganden entwickelt. Die oxidative Addition von neutralem 4-Iod-N-ethylimidazol an $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ führt zu trans-[4] , das als Komplex mit einem aNHC -Liganden mit einem unsubstituierten N3-Ring-Stickstoffatom aufgefasst werden kann. Komplex trans-[4] kann reversibel am N3-Ring-Stickstoffatom zu trans-[7]I protoniert werden. Komplex trans-[7]I enthält einen protischen aNHC -Liganden. Die N3-Methylierung des Heterocyclus in trans-[4] ist ebenfalls möglich und ergibt den Komplex trans-[8]I , der einen konventionellen aNHC -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 trans-[4] und trans-[8]I auch möglicherweise nützliche Ausgangsmaterialien für die Synthese neuartiger Heterodimetallkomplexe mit einem Imidazolgerüst. NHCs haben sich als Liganden für katalytisch aktive Übergangsmetallkomplexe bewährt.^[3a,b] 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.^[3c] Die Mehrzahl der NHC-Heterodimetallkomplexe wird durch schrittweise Metallierung geeigneter Ligandenvorstufen erhalten. Dieses Vorgehen führte beispielsweise zu Komplexen der Typen **G**^[23] oder **H**^[24] (Abbildung 4). Über die regioselektive Eintopfmetallierung eines Tri-NHC-Liganden zu Komplex **I**^[25] sowie über weitere Heterodimetallkomplexe mit NHC-Donoren wurde ebenfalls berichtet.^[26] Während die Komplexe **G–I** einen relativ großen Abstand zwischen den Metallzentren aufweisen, würde die N3-Metallierung von trans-[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 trans-[8]I (Abbildung 4) erhalten werden. Gegenwärtig untersuchen wir die Synthese neuer Heterodimetallkomplexe ausgehend von trans-[4] .

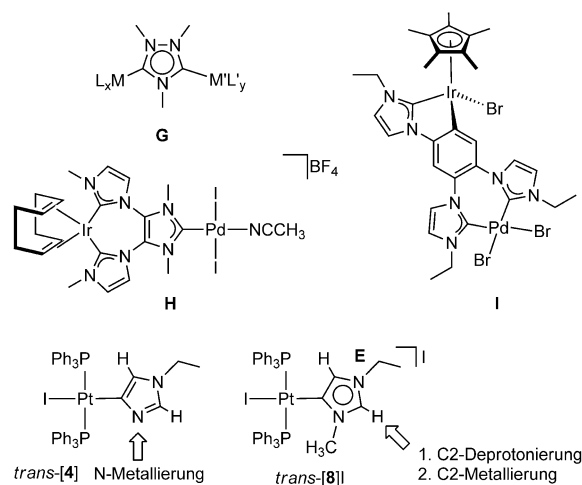


Abbildung 4. NHC-Heterodimetallkomplexe und mögliche Metallierungsstellen in Komplexen mit protischen aNHC -Liganden.

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. Viciano, 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. Paramešwaran, 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. Bernhammer, 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. Eguillor, 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.-I. 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. Dibanca, 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