

Phosphan- und NHC-Komplexe auf Basis des Cyclopentadienyleisenaren-Rückgrats in der homogenen Katalyse

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern zur
Verleihung des akademischen Grades „Doktor der Naturwissenschaften“
genehmigte Dissertation

DE - 386



vorgelegt von

Christian Malchau, M. Sc.

geboren in Ludwigshafen am Rhein

Betreuer: Prof. Dr. Werner R. Thiel

Datum der wissenschaftlichen Aussprache: 23.06.2022

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit bestätige ich, Christian Malchau, dass die vorliegende Arbeit gemäß der Promotionsordnung des Fachbereichs Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern selbstständig angefertigt wurde. Ich habe dazu keine weiteren als die angegebenen Hilfsmittel benutzt und die aus anderen Quellen entnommenen Stellen als solche gekennzeichnet.

Kaiserslautern, den

(Christian Malchau)

Vorbemerkungen

Die vorliegende Dissertationsarbeit wurde in kumulativer Form verfasst. Sie besteht daher aus einer Einleitung der behandelten Thematik in den größeren wissenschaftlichen Kontext, gefolgt von einer kurzen Beschreibung der zu Grunde liegenden Aufgabenstellung. Der Ergebnisteil setzt sich im Wesentlichen aus drei wissenschaftlichen Veröffentlichungen zusammen. Diese sind entweder bereits veröffentlicht oder zur Veröffentlichung akzeptiert worden. Diese einzelnen Kapitel sind jeweils um kurze Abschnitte zu zusätzlich bearbeiteten Themenaspekten und wesentlichen Ergebnissen ergänzt. Schließlich folgt eine Zusammenfassung der Ergebnisse sowie ein Ausblick auf zukünftig denkbare Forschungsarbeiten. Für die im Ergebnisteil zusätzlich erwähnten Verbindungen sowie einige weitere Vertreter wurde zudem ein experimenteller Teil hinzugefügt. Darüber hinaus wurde ein Anhang in elektronischer Form erstellt, der sowohl die ergänzenden Informationen der Publikationen umfasst als auch die gesammelten Spektren der zusätzlichen Verbindungen des Experimentaltails.

Bedingt durch den kumulativen Charakter der Arbeit konkurrieren verschiedene Nummerierungen der wissenschaftlichen Veröffentlichungen mitunter miteinander. In den jeweiligen Kapiteln wird daher ggfs. stets die Verbindungsnummerierung der vorangestellten Publikation verwendet. Darüber hinaus erhaltene Verbindungen sind im Falle der Phosphane mit **PPh** bezeichnet. Imidazolkomplexe sind mit den Abkürzungen **Im** (einfach substituiert) und **BisIm** (bifunktionalisiert) fortlaufend nummeriert sowie 1,2,4-Triazole mit dem Verbindungskürzel **Trz**.

Um eine gute Lesbarkeit zu gewährleisten, wird zumeist auf die Angabe der Haptizität bei der Koordination von Cyclopentadienid- und Arenringen an ein Eisen(II)-Zentrum verzichtet. Es kann dann angenommen werden, dass eine η^5 -Koordination des Cyclopentadienids bzw. eine η^6 -Koordination des Arens vorliegt. Ebenso ist die Oxidationsstufe des Eisenzentrums nicht immer explizit mit (II) beziffert. Soweit nicht anders angegeben, stellt auch dies jedoch den Regelfall dar. Bei den Darstellungen von Festkörperstrukturen wird zudem auf die Abbildung der Wasserstoffatome ebenso verzichtet wie auch auf Fehlorderungen im Hexafluorophosphatanion oder ggfs. enthaltenen Lösungsmittelmolekülen.

Danksagung

Nach beinahe zehn Jahren in Kaiserslautern und sehr intensiven dreieinhalb Jahren der Promotion gibt es viele Menschen, denen Dank gebührt und ohne die ich sicher niemals so weit gekommen wäre.

Zuallererst möchte ich Prof. Dr. Werner R. Thiel meinen außerordentlichen Dank aussprechen. Lieber Werner, ich hätte mir wahrlich keinen besseren Doktorvater wünschen können als Dich. Mit Deiner herzlichen Art hast Du eine Arbeitsatmosphäre geschaffen, die es mir ermöglichte, mein Potential voll auszuschöpfen und dabei motiviert und mit Freude meiner Arbeit nachzugehen. Dabei spürte ich stets Vertrauen in meine Arbeit und damit verbunden auch die Freiheit, das Thema nach eigener Façon auszugestalten. Unschätzbare wertvoll war diese Motivation, wie auch Anregungen und Korrekturen zur Gestaltung der Manuskripte, deren Einreichung und dem Umgang mit den Gutachtern.

Herrn Prof. Dr. Sitzmann möchte ich sehr herzlich dafür danken, dass er bereit war, das Zweitgutachten dieser Dissertation zu übernehmen. Außerdem dafür, dass er stets zum wissenschaftlichen Austausch bereit und auch nie verlegen um einen hilfreichen Tipp im Laboralltag war. Herrn Prof. Dr. Dr. Niederschatteburg danke ich recht herzlich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes und die angenehme und ergiebige Kooperation in Hinblick auf die ESI-Massenspektrometrie über die vergangenen Jahre.

Frau Jun.-Prof. Dr. Sabine Becker und Herrn Dr. Jonathan Becker gebührt mein Dank für die Messung und Verfeinerung einiger der wichtigsten Kristallstrukturen dieser Arbeit. Außerdem möchte ich die Gelegenheit nutzen, mich nochmal ausdrücklich für die Mithilfe bei der Vorbereitung der Manuskripte und jedwede sonstige Unterstützung im Verlauf der Promotion zu bedanken.

Auch Dr. Yu Sun möchte ich ganz herzlich danken. Beinahe schon nebensächlich für die Messung und Verfeinerung zahlreicher Kristallstrukturen, die maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen. Vor allem aber auch für das Teilen seiner Erfahrungen, viele interessante Unterhaltungen, die meinen Horizont erweiterten, und kluge Ratschläge, oft weit über den Tellerrand der Chemie hinausgehend. Ina Berwanger danke ich herzlich für unermüdlichen Einsatz für die Gruppe und die Unterstützung in allen administrativen und organisatorischen Fragen. Wir bleiben sicherlich in Kontakt.

Darüber hinaus danke ich meinen aktuellen und ehemaligen Laborkollegen – alphabetisch geordnet – Jonas Keck, Moritz Knöringer, Marko Leist, Florian Nährig, Nelly F. Nunheim, Sarah Reeb und Sebastian Simon. Auch Yanik P. Becker, Samuel Brandstetter, Jens Duppe, Tobias Jost und Pacifique Muhoza sind über die Labortüren hinaus zu nennen. Ihr seid nicht nur Kollegen sondern Freunde geworden.

Pascal J. Pape danke ich für zahlreiche Zerstreuung und neue Ideen bringende „Monster-Pausen“ und die tatkräftige Unterstützung in allen theoretischen und praktischen Fragen der alltäglichen Chemie. Daniela V. Fries und Yannick Mees waren jederzeit bereit, ESI-MS-Messungen meiner Komplexe durchzuführen. Gleiches gilt auch für Maximilian Luczak. Ohne die beiden Letztgenannten, wie auch Patrick Gaß und Benedikt Wyrwol, wäre auch die Zeit außerhalb des Labors sicher deutlich weniger unterhaltsam gewesen. Schade, dass uns die Coronapandemie so einige Gelegenheiten genommen hat. Ich danke Euch trotzdem für unvergessliche Abende im „Filmpalast Würfel“. Dr. Marc H. Proscenc und Dr. Florian Loose gilt mein Dank, da sie meine Arbeit mit theoretischen Rechnungen unterstützten, die dann auch mit den praktischen Ergebnissen veröffentlicht wurden. Allen verbliebenen Mitarbeitern aller AC-Arbeitskreise danke ich für die äußerst angenehme Atmosphäre im 6. Stock und die gute Zusammenarbeit bei der Betreuung der Praktika und anderen kollektiv bewältigten Aufgaben.

Auch Alexander W. Jones, Dr. Agostino Biafora, Dr. Marko Leist und Dr. Christian Roth gebührt großer Dank, da sie als meine Lehrer in der Bachelorarbeit und meinen Forschungspraktika maßgeblich zu meinem weiteren Werdegang beitrugen. Dank verdienen auch meinen eigenen Bacheloranten und Forschungspraktikantinnen Julia Ehrhard, Xinqi Qiu, Tom Milbert, Marisa Jakobs und Nicole Ultes. Danke für Euren fleißigen Einsatz im Labor und alles Gute für Euren weiteren Werdegang.

Forschung setzt immer auch eine gewisse Infrastruktur voraus. In Sachen NMR danke ich in dieser Hinsicht Dr. Harald Kelm und Christiane Müller für die sorgfältige Instandhaltung der Geräte und das Erfüllen sämtlicher Sonderwünsche. Frau Birgit Dusch und Dipl.-Ing. (FH) Jana Ellmer gebührt Dank für die zahlreichen angefertigten Elementaranalysen. Die Versorgung mit den notwendigen Chemikalien sicherten Dipl.-Chem. Ludvik Napast, Jürgen Rahm und Frank Schröer. Herzlichen Dank an dieser Stelle. Auch für zahlreiche Unterhaltungen über Gott und die Welt. Ich war immer gerne unten bei Euch!

Abkürzungsverzeichnis

Ad	Adamantylrest
BINAP	[2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl]
Cy	Cyclohexanrest
DCM	Dichlormethan
DMS	Dimethylsulfid
DMSO	Dimethylsulfoxid
et al.	et alii (lat. und andere)
ggfs.	gegebenenfalls
ⁱ Pr	Isopropylrest
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
Kat	Katalysator bzw. katalytische Menge (als Index)
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
L	nicht näher definierter Ligand
Me	Methylrest
NHC	N-Heterocyclisches Carben
o. g.	oben genannt
Ph	Phenylrest
R	beliebiger organischer Rest
SFB	Sonderforschungsbereich
THF	Tetrahydrofuran
tht	Tetrahydrothiophen
z. B.	zum Beispiel

Kurzfassung

Im Rahmen dieser Dissertation konnten verschiedene multimetallische Komplexe auf Basis des (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -phenyl)eisen(II)-Rückgrats dargestellt werden. Als Strukturmotiv zur Bindung weiterer Metallzentren diente dabei entweder eine Phosphanfunktionalität oder verschiedene imidazolbasierte *N*-Heterocyclische Carbenstrukturen. Diese neuartigen Liganden wurden zudem in Hinblick auf ihre elektronischen und sterischen Eigenschaften untersucht. Neben dem Eisenzentrum wurden Komplexe mit den häufig katalytisch relevanten Übergangsmetallzentren Ruthenium(II), Osmium(II), Rhodium(I), Rhodium(III), Iridium(III), Palladium(II), Platin(II), Kupfer(I), Silber(I) und Gold(I) mit jeweils unterschiedlicher weiterer Koordinationsumgebung erhalten. Diese Vielfalt neuartiger multimetallischer Verbindungen wurde darüber hinaus im Bereich der homogenen Katalyse erforscht. Dies geschah insbesondere in Hinblick auf mögliche kooperative Effekte der Metallzentren mit- und untereinander im Kontext des Sonderforschungsbereichs TRR 88 „3MET“.

Abstract

This thesis was focused on the synthesis of multimetallic complexes based on the (η^5 -cyclopentadienyl)(η^6 -phenyl)iron(II) moiety. In this context, either a phosphine functionality or various imidazole-based *N*-Heterocyclic carbenes served as structural motifs for binding transition metals. Moreover, these novel ligands were investigated for their electronic and steric properties. Multimetallic complexes featuring the catalytically relevant metal centers ruthenium(II), osmium(II), rhodium(I), rhodium(III), iridium(III), palladium(II), platinum(II), copper(I), silver(I), and gold(I) were obtained with different coordination environment. This variety of novel multimetallic compounds was subsequently investigated in the field of homogeneous catalysis. The research was carried out with special regard to possible cooperative effects of the metal centers among each other in the context of the Collaborative Research Center TRR 88 "3MET".

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Homogene Katalyse.....	1
1.2	Phosphanliganden in der homogenen Katalyse	3
1.3	<i>N</i> -Heterocyclische Carbene als Liganden in der homogenen Katalyse.....	10
1.4	Vorarbeiten im Sonderforschungsbereich TRR 88 „3MET“	17
2	Aufgabenstellung	22
3	Ergebnisse und Diskussion	23
3.1	Phosphankomplexe auf Basis des Cyclopentadienyleisenarenmotivs	23
3.2	Imidazolylidenkomplexe mit Cyclopentadienyleisenaren-Rückgrat	34
3.3	Cyclometallierung und Anwendung in der Transferhydrierung.....	50
3.4	Eisenhaltige 1,2,4-triazolbasierte Komplexe als NHC-Präkursoren.....	64
3.5	Bifunktionalisierte Cyclopentadienyleisenarene	69
4	Zusammenfassung und Ausblick	80
5	Experimenteller Teil	83
5.1	Materialien und allgemeine Arbeitstechniken	83
5.2	Analytische Methoden	83
5.3	Literaturbekannte Synthesen.....	85
5.4	Synthesevorschriften der Phosphankomplexe.....	86
5.5	Synthesevorschriften der Imidazolverbindungen.....	88
5.6	Synthesevorschriften der Triazolverbindungen.....	92
5.7	Synthesevorschriften der bifunktionalisierten Verbindungen	96
6	Literaturverzeichnis.....	100
7	Kristallstrukturdaten	105
8	Lebenslauf	110

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Übersicht der verschiedenen Arten von Katalyse.....	1
Abbildung 2: Historisch bedeutsame Übergangsmetall-Phosphankomplexe.....	4
Abbildung 3: Grubbs-Katalystoren der 1. und 2. Generation.	5
Abbildung 4: Elektronische Wechselwirkungen zwischen Metall und Phosphanligand.	5
Abbildung 5: Übersicht bedeutsamer Phosphanliganden der Gegenwart.	8
Abbildung 6: Literaturbeispiele kationischer Phosphanliganden.....	9
Abbildung 7: Der „Push-Pull-Effekt“ zur Stabilisierung <i>N</i> -Heterocyclischer Carbene.....	11
Abbildung 8: Organisation und Ziele des SFB/TRR 88 „3MET“.	17
Abbildung 9: Vorläufermoleküle <i>N</i> -Heterocyclischer Carbene, dargestellt von Eger. ^[108]	21
Abbildung 10: Festkörperstruktur der Verbindung Au1	46
Abbildung 11: Festkörperstruktur des Gold(I)-Komplexes Au2	47
Abbildung 12: ¹ H-NMR-Spektrum des Silber-Carbenkomplexes Im1	48
Abbildung 13: ¹³ C-NMR-Spektrum des Silber-Carbenkomplexes Im1	49
Abbildung 14: ³¹ P-NMR-Spektrum des Silber-Carbenkomplexes.....	49
Abbildung 15: Verschiedene cyclometallierte Iridiumkatalysatoren zur Transferhydrierung.....	61
Abbildung 16: Festkörperstruktur der cyclometallierten Iridiumverbindung nach Verlust des Cyclopentadienyleisenaren-Fragments, auch Ir1 bezeichnet.....	63
Abbildung 17: ¹ H-NMR-Spektrum von Trz1	64
Abbildung 18: ¹³ C-NMR-Spektrum von Trz1	65
Abbildung 19: ³¹ P-NMR-Spektrum von Trz1	66
Abbildung 20: ESI-MS-Übersichtsspektrum von Trz1	66
Abbildung 21: ¹ H-NMR-Spektrum von Trz2	67
Abbildung 22: ¹ H-NMR-Spektrum von Bism1	69
Abbildung 23: ESI-MS-Übersichtsspektrum von Bism1	70
Abbildung 24: Festkörperstruktur des Kations von Bism1	71
Abbildung 25: ¹ H-NMR-Spektrum von Bism2	72
Abbildung 26: ¹³ C-NMR-Spektrum von Bism2	72
Abbildung 27: ESI-MS-Übersichtsspektrum von Bism2 im positiven Modus.....	73
Abbildung 28: ESI-MS-Übersichtsspektrum von Bism2 im negativen Modus.	74
Abbildung 29: ¹ H-NMR-Spektrum von Bism3	75
Abbildung 30: ¹³ C-NMR-Spektrum von Bism3	76
Abbildung 31: ESI-MS-Isolation von <i>m/z</i> = 719 und Simulation von [C ₁₉ H ₁₉ FeI ₂ N ₄ Pd] ⁺	77
Abbildung 32: Festkörperstruktur des Kations von Bism3	78

Verzeichnis der Schemata

Schema 1: Allgemeiner Reaktionsmechanismus einer Kreuzkupplungsreaktion.	6
Schema 2: Das allgemeine Prinzip einer Transferhydrierungsreaktion. ^[25]	7
Schema 3: Darstellung eines Fischer-Carben-Komplexes.	10
Schema 4: Darstellung eines Schrock-Carben-Komplexes.	11
Schema 5: Das Wanzlick-Gleichgewicht.	12
Schema 6: Darstellung des ersten isolierten freien NHCs nach Arduengo.	13
Schema 7: Methoden zur Darstellung eines freien Carbens.	14
Schema 8: „Eintopf“-Synthese zur Darstellung eines NHC-Metallkomplexes.	14
Schema 9: Synthese von Palladium-NHC-Komplexen mittels Palladium(II)acetat nach Herrmann. ^[71]	14
Schema 10: Silber-Carbenkomplexe als Transmetallierungsreagenzien nach Wang und Lin. ^[72]	15
Schema 11: Synthese von NHC-Metallkomplexen über elektronenreiche Olefine nach Lappert. ^[74] ...	15
Schema 12: Synthese eines Cyclopentadienyleisen(II)aren-Komplexes nach Nesmeyanov. ^[97a]	19
Schema 13: Synthese eines bimetallischen Eisen-Palladium-Komplexes nach Munstein. ^[106]	20
Schema 14: Synthese eines Gold-Komplexes mit Cyclopentadienyleisenaren-Rückgrat.	20
Schema 15: Darstellung des Silber-Carbenkomplexes Im1	47
Schema 16: Teilschritt des Boots-Hoechst-Celanese-Verfahren zur Synthese von Ibuprofen.	62
Schema 17: Darstellung eines 1,2,4-Triazolderivats.	64
Schema 18: Darstellung des 1,2,4-Triazoliumsalzes.	67
Schema 19: Synthese des bifunktionalen Liganden.	69
Schema 20: Komplexierung des Liganden BisIm2 mit Bis(acetonitril)palladiumdichlorid.	75

1 Einleitung

1.1 Homogene Katalyse

„Katalyse ist die Beschleunigung eines langsam verlaufenden chemischen Vorganges durch die Gegenwart eines fremden Stoffes“ – so definierte Wilhelm Ostwald 1894 erstmals den Begriff der Katalyse.^[1] 1901 schlussfolgerte er in einem Vortrag: „Ein Katalysator ist jeder Stoff, der, ohne im Endprodukt einer chemischen Reaktion zu erscheinen, ihre Geschwindigkeit verändert“.^[2] Dass das Wesen der Katalyse nicht ganz leicht zu fassen ist, lässt sich daran erkennen, dass daneben auch noch eine weitere Definition existiert, die Ostwald zugeschrieben wird. Diese wird heute gerne verwendet, da sie die Aspekte der beiden vorigen Definitionen geschickt vereint: „Ein Katalysator ist ein Stoff, der die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöht, ohne selbst dabei verbraucht zu werden und ohne die endgültige Lage des thermodynamischen Gleichgewichts dieser Reaktion zu verändern.“ Für seine bahnbrechenden Arbeiten zur Katalyse erhielt Ostwald bereits 1909 den Nobelpreis für Chemie.

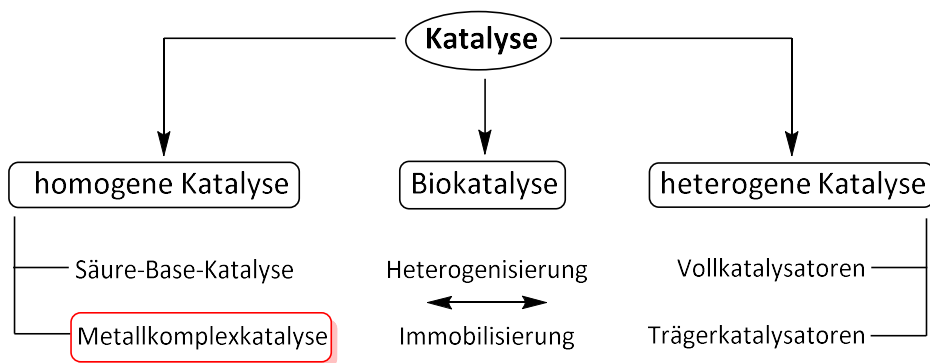


Abbildung 1: Übersicht der verschiedenen Arten von Katalyse.

Heutzutage sind schätzungsweise 85 – 90% aller industriellen chemischen Prozesse direkt mit katalytischen Umsetzungen verbunden.^[2a] Befinden sich der Katalysator und das Substrat in der gleichen Phase, so ist von einer homogener Katalyse die Rede. Liegen Katalysator und Substrat in unterschiedlichen Phasen vor, handelt es sich um heterogene Katalyse. Zumeist ist es in diesem Fall so, dass der Katalysator als Feststoff (geträgert oder als Schüttung) vorliegt und das Substrat in liquider, gelöster oder gasförmiger Form. Daneben existiert noch das zunehmend wachsende Feld der Biokatalyse. Es erweitert die Kapazitäten der homogenen und heterogenen Katalyse um die Aktivität der Biokatalysatoren - auch Enzyme genannt. Innerhalb der homogenen Katalyse unterscheidet man grundlegend nochmal in die Säure-Base-Katalyse und die Metallkomplekkatalyse. Säuren und Basen können dabei entweder Brønstedt- oder Lewis-artig sein. Folglich handelt es sich entweder um Protonierungs- und Deprotonierungsprozesse oder elektrophile und nukleophile Interaktionen. Innerhalb der Metallkomplekkatalyse wiederum nimmt die metallorganische Komplekkatalyse mit

Übergangsmetallkomplexen den mit Abstand größten Stellenwert ein. Sie ist durch das Auftreten von koordinativen Wechselwirkungen und metallorganischen Intermediaten charakterisiert.^[2a] Damit grenzt sie sich von der einfachen Komplexkatalyse ab, welche rein auf koordinativen Wechselwirkungen beruht. Daneben existieren auch noch die Bereiche der Redox- und Organokatalyse.^[2a] Redoxkatalyse inkludiert stets den Elektronenübertrag von einem Reduktions- auf ein Oxidationsmittel unter Ausnutzung eines Metallkomplexes, der als Katalysator fungiert. Die Organokatalyse kommt dagegen ganz ohne Metalle aus. An deren Stelle wirken zumeist kleine organische Moleküle als Katalysatoren in chemischen Transformationen.

Die wirtschaftliche Relevanz der metallorganischen Komplexkatalyse lässt sich beispielsweise anhand des „Shell-Higher-Olefin-Process“ („SHOP“-Prozess) zur Olefin-Oligomerisierung,^[3] dem „Monsanto-Verfahren“ zur Herstellung von Essigsäure^[4] oder dem „Rhône-Polenc“-Verfahren zur Herstellung von *n*-Butanal schlüssig belegen.^[5] Typischerweise liegen bei diesen homogen katalysierten Reaktionen die jeweiligen Reaktanden und der Katalysator solvatisiert in einem organischen Lösungsmittel vor und die Reaktionsführung erfolgt bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen von 20 – 150 °C.^[2a] Dies stellt gleichsam jedoch auch eine Limitierung dar. Häufig kommt es oberhalb dieser Temperaturen zur Zersetzung der strukturell und stöchiometrisch definierten Katalysatorverbindungen. Auch Luftsauerstoff und Feuchtigkeit sind den Verbindungen oftmals alles andere als zuträglich, führen stattdessen zur Zerstörung der molekularen Struktur oder zur Herabsetzung der katalytischen Aktivität. Gegenüber der heterogenen Katalyse stellt die Abtrennung des Katalysators vom Endprodukt die größte Herausforderung der homogenen Katalyse dar. Während ein heterogener Katalysator im festen Zustand einfach abfiltriert werden kann oder ohnehin nur als „Kontakt“ (auf einer Oberfläche) vorliegt, gestaltet sich die Abtrennung eines homogenen Katalysators schwieriger und somit kostenintensiver. Der große Vorteil metallorganischer Komplexkatalysatoren liegt jedoch darin begründet, dass sich die einzelnen Reaktionsschritte der chemischen Transformation mit Hilfe physikalisch-chemischer Methoden gut aufschlüsseln und untersuchen lassen. Somit kann es gelingen, ein Verständnis der einzelnen ablaufenden Prozesse auf molekularer Ebene zu generieren und dieses Wissen nutzbar zu machen, um ganz zielgerichtet Katalysatoren mit den gewünschten elektronischen und sterischen Eigenschaften darzustellen. Während das Metallzentrum prinzipiell stets gleiche Aktivität und Selektivität gewährleistet, lassen sich diese beiden Eigenschaften durch Veränderung der Liganden durchaus beeinflussen.^[2a]

1.2 Phosphanliganden in der homogenen Katalyse

Von entscheidender Bedeutung ist in der homogenen Katalyse also neben dem Metallzentrum an sich auch dessen Koordinationsumgebung. Die Liganden tragen häufig maßgeblich zur Reaktivität eines Komplexes bei; mitunter ermöglichen sie auch erst den Ablauf der gewünschten chemischen Reaktion. Eine der am meisten verbreiteten Ligandenklassen in der homogenen Katalyse stellen die Phosphane dar. Phosphane sind, allgemein gesprochen, Verbindungen des dreiwertigen Phosphors mit Wasserstoff- oder organischen Substituenten. Im einfachsten Fall handelt es sich bei allen drei Resten um Wasserstoffatome. Man spricht dann auch vom Monophosphan. Höher homologe Phosphor-Wasserstoff-Verbindungen bilden ring- oder käfigartige Strukturen aus. Verbindungen dieser Art weisen typischerweise einen knoblauchartigen Geruch auf, sind extrem giftig und neigen häufig sogar zu pyrophorem Verhalten.^[6] Zumeist sind aber organische Reste an das Phosphoratom gebunden, wie z. B. Phenylreste. Gilt dies für sämtliche Reste, so bezeichnet man die vorliegende Verbindung als Triphenylphosphan. Andere denkbare Permutationen von Wasserstoffen und Phenylresten ergeben Diphenylphosphan (HPPH_2) und (Mono-)Phenylphosphan (H_2PPh). Neben Arylphosphanen sind auch Alkylphosphane weit verbreitet. Tragen diese kurz-kettige Alkylketten, so handelt es sich um Flüssigkeiten, die sich durch starke Empfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit auszeichnen. Sie weisen also eine starke Tendenz zur Ausbildung von Phosphanoxiden aus, in denen der Phosphor in der Oxidationsstufe +V vorliegt. Bei den Arylphosphanen wird diese Eigenschaft durch die mesomeren Effekte der Arylliganden moderiert und ist daher nicht so stark ausgeprägt.

Cahours und Gal berichteten 1870 erstmals von Verbindungen, die man heute je nach Orientierung der Liganden als *cis*- bzw. *trans*-Bis(triethylphosphan)platin(II)chlorid beschreiben würde.^[7] Dabei handelt es sich um die ersten Übergangsmetallphosphankomplexe, die in der Literatur dokumentiert werden konnten. Von der bis heute vielleicht bekanntesten Verbindung dieser Stoffklasse wurde etwa einhundert Jahre später zum ersten Mal berichtet. Es handelt sich um eine Komplexverbindung mit einem Rhodium(I)-Zentralatom, drei umgebenden Triphenylphosphan- und einem Chloridliganden, die 1966 erstmals von Wilkinson et al. beschrieben wurde.^[8] Nach IUPAC würde die Verbindung folglich als Chloridotris(triphenylphosphan)rhodium(I) bezeichnet, gängiger ist allerdings die Bezeichnung als „Wilkinson-Katalysator“. Neben dem Komplex an sich beschrieben die Autoren nämlich auch dessen Fähigkeit als Hydrierkatalysator zu fungieren.^[8] Diese kann man sich in Hydrierungsreaktionen ebenso zu Nutze machen wie auch in Hydrosilylierung, Hydroborierung und Hydroformylierung von Alkenen.^[9]

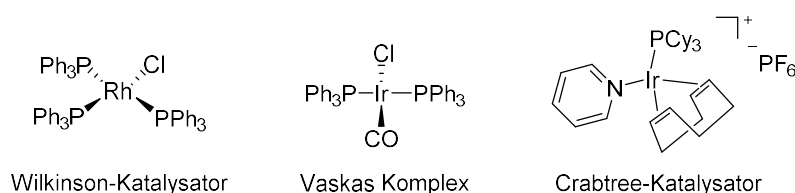


Abbildung 2: Historisch bedeutsame Übergangsmetall-Phosphankomplexe.

Einen weiteren interessanten Phosphankomplex stellt der „Vaska Komplex“ dar. Der zitronengelbe Komplex wurde erstmals 1961 von Lauri Vaska und John W. Di Luzio beschrieben und würde systematisch als *trans*-Carbonylchloridobis(triphenylphosphan)iridium(I) bezeichnet.^[10] Da es sich bei dieser Verbindung um einen hypovalenten 16-Valenzelektronen-Komplex handelt, können zwei zusätzliche Eielektronenliganden leicht oxidativ an das Iridium(I)-Zentrum addieren. Der Komplex stellt damit eine ideale Basis dar, um solche oxidativen Additionsreaktionen zu untersuchen.^[11] Dabei wird die Oxidationsstufe des Iridiums von +I auf +III erhöht und die ursprüngliche quadratisch-planare Koordinationsumgebung in einen Oktaeder überführt. Mögliche Eielektronenliganden können z. B. molekularer Wasser- oder Sauerstoff sein. Im Jahr 1979 veröffentlichte Robert H. Crabtree eine weitere interessante quadratisch-planare Iridiumverbindung. Der „Crabtree-Katalysator“ ist kationisch und besitzt ebenfalls ein Iridium(I)-Zentrum, das einen Pyridinliganden, einen Cyclooctadienliganden und ein Tris(cyclohexyl)phosphan trägt sowie ein nicht-kordinierendes Hexafluorophosphat-Gegenion.^[12] Die Verbindung zeichnet sich durch eine aussergewöhnlich hohe Aktivität als Hydrierkatalysator und in Wasserstofftransferreaktionen aus.^[12] Diese übersteigt oftmals auch die des „Wilkinson-Katalysators“. Zudem besteht die Fortentwicklung in einer häufig gesteigerten turnover frequency (TOF) und der Fähigkeit auch vierfach substituierte Olefine zu hydrieren, was vormals nicht gelang.

Im Zuge der Forschung zur Olefin-Metathese, einer Reaktionsklasse bei der Alkylidengruppen zwischen Olefinen ausgetauscht werden, wurden 1995/96 eine ganze Reihe neuartiger Ruthenium-Phosphan-Komplexe in der Arbeitsgruppe von Robert H. Grubbs dargestellt.^[13] Diese so genannten Grubbs-Katalysatoren der 1. Generation bestehen aus einem Ruthenium(II)-Zentrum, das von zwei axialen Phosphanliganden, zwei Chloriden und einem Carbenliganden umgeben ist. Die Synthese gelingt durch die einfache Umsetzung von Dichlorotris(triphenylphosphan)ruthenium(II) mit Phenyl diazomethan und Tricyclohexylphosphan im „Eintopf-Verfahren“. Es handelt sich bei den erhaltenen Verbindungen um die ersten strukturell klar definierten Rutheniumkatalysatoren. Dies ist insofern bemerkenswert, als dass das Übergangsmetall Ruthenium gegenüber Rhodium und Iridium deutlich weniger edel, dafür aber umso preiswerter ist. Aus wirtschaftlicher Sicht ist daher eine entsprechende Substitution der teureren Edelmetalle durch Ruthenium erstrebenswert. Später wurden auch Grubbs-Katalysatoren der 2. Generation entwickelt, in denen einer der Phosphanliganden durch einen *N*-Heterocyclischen Carbenliganden ersetzt wurde. Bemerkenswert ist, dass diese Idee nicht nur Grubbs selbst kam,^[14]

sondern nahezu zeitgleich auch Nolan^[15] und Fürstner et al.^[16] das Potential von NHC-Liganden erkannten und analog aufgebaute Verbindungen publizierten. Diese weiterentwickelten Katalysatoren zeigen eine nochmals erhöhte Aktivität in der Olefin-Metathese bei gleichzeitig deutlich verbesserter Luft- und Wasserstabilität.

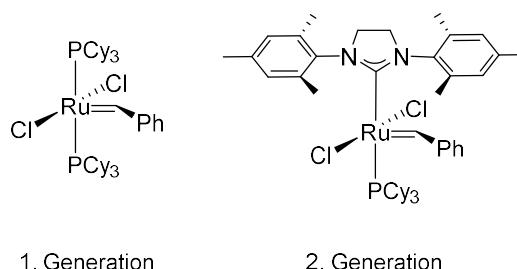


Abbildung 3: Grubbs-Katalystoren der 1. und 2. Generation.

Die Vielfalt an Phosphanliganden kennt nach jahrzehntelanger Entwicklung heutzutage kaum Grenzen. Alkyl- und Arylphosphane können dabei sowohl monodentat als auch polydentat sein. Auch gibt es zahlreiche Beispiele chiraler Phosphane, welche in der asymmetrischen Synthese Anwendung finden, teilweise auch derartige Anwendungen erst möglich machten. Im Allgemeinen handelt es sich bei Phosphanliganden um mehr oder weniger starke σ -Donorliganden.

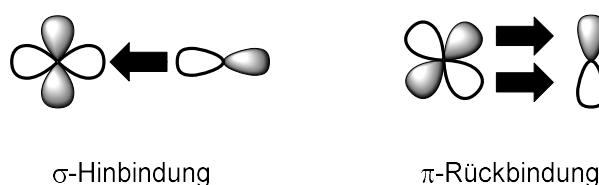
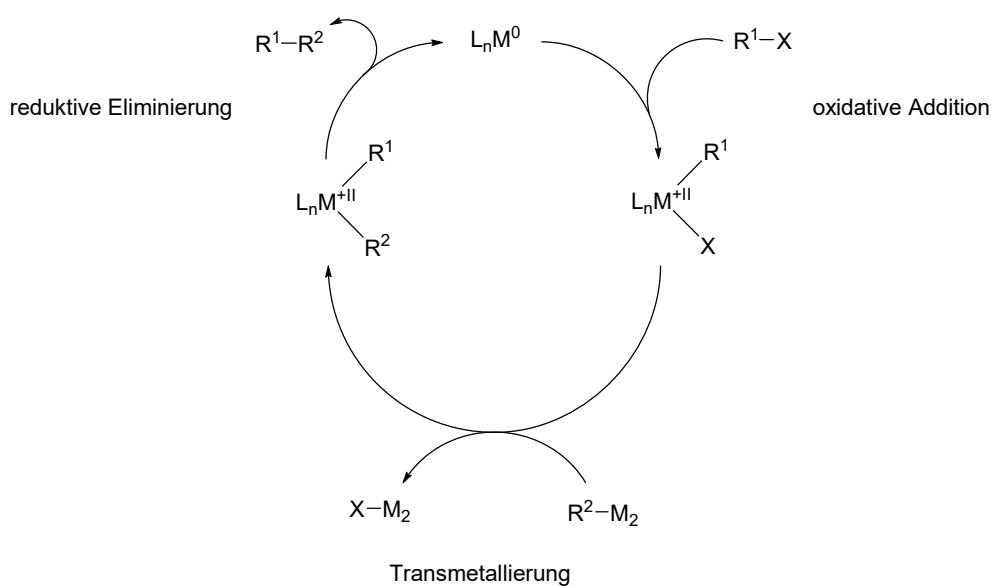


Abbildung 4: Elektronische Wechselwirkungen zwischen Metall und Phosphanligand.

Die σ -Donorfähigkeit bezeichnet dabei die Eigenschaft des Liganden, Elektronendichte hin zum Metallzentrum zu schieben. Dies geschieht ganz konkret durch Überlappung eines der gefüllten σ -Molekülorbitale des Liganden mit einem leeren d-Orbital des Metalls. Umgekehrt existieren auch Wechselwirkungen der gefüllten d-Orbitale des Metallzentrums mit den leeren π^* -Orbitalen des Liganden. Diese Interaktion wird auch als π -Rückbindung bezeichnet. Das Metall kompensiert damit den Ladungsüberschuss, den es durch die σ -Hinbindung erhält. Das Zusammenspiel beider Effekte charakterisiert schließlich die Bindungsverhältnisse der Komplexverbindung.

Phosphane agieren in chemischen Reaktionen meist als „Zuschauer“- oder Hilfsliganden, zeigen also lediglich dissoziatives und assoziatives Verhalten, allerdings selbst keine chemische Modifikation im eigentlichen Sinne. In der homogenen Katalyse gibt es praktisch kein Anwendungsgebiet, in dem Phosphanliganden bzw. Phosphankomplexe nicht verwendet würden. Angefangen bei der „Repe-Chemie“ der Alkine über die Hydroformylierung hielten sie über die Jahre zunehmend Einzug in

industriell relevante Prozesse.^[17] Neben den bereits im Kapitel 1.1 Homogene Katalyse genannten Verfahren existieren einige Anwendungen auch im Bereich der pharmazeutischen Chemie und zur Darstellung von Feinchemikalien. Zu nennen sind hier diverse Kreuzkupplungsreaktionen wie die Suzuki-Miyaura-Kupplung,^[18] die Sonogashira-Hagihara-Kupplung^[19] oder die Buchwald-Hartwig-Kupplung^[20] eines Arylhalogenids oder -triflats mit einem primären oder sekundären Amin. Der allgemeine Ablauf einer Kreuzkupplungsreaktionen ist charakteristisch und durch die im folgenden Schema gezeigten Reaktionsschritte geprägt. Zumeist handelt es sich beim katalytisch aktiven Metall um Palladium, aber auch Platin und Nickel sind in geringerem Ausmaß durchaus verbreitet.



Schema 1: Allgemeiner Reaktionsmechanismus einer Kreuzkupplungsreaktion.

Aus Schema 1 ist ersichtlich, dass neben dem katalytisch aktiven Metall (M), welches zumeist Palladium ist, ein zweites (Halb-)Metall (M_2) eingesetzt werden muss, welches der Transmetallierung dient. Man unterscheidet je nach genutztem (Halb-)Metall die unterschiedlichen Reaktionen entsprechend ihrer Entdecker. So nutzt die o. g. Suzuki-Miyaura-Kupplung Boronsäuren oder Borsäureester.^[18c] Ganz dem Schema entsprechend verhalten sich auch die Hiyama-Kupplung unter Verwendung von Silanen,^[21] die Kumada-Kupplung mit Magnesiumsalzen,^[22] die Negishi-Kupplung mit Zink-,^[23] sowie die Stille-Kupplung mit Zinnverbindungen.^[24] Die Sonogashira-Hagihara-Kupplung ist neben Palladium auch in Hinblick auf Kupfer katalytisch. Damit handelt es sich um einen Sonderfall und der Katalysezyklus ist gegenüber dem obigen Schema etwas komplexer. Die verschiedenen Reaktionen unterscheiden sich dabei in Hinblick auf die Toleranz funktioneller Gruppen, was allen eine eigene Daseinsberechtigung gibt und für unterschiedliche Anwendungsfelder sorgt.

Auch in der katalytischen Transferhydrierung nehmen Phosphanliganden eine große Rolle ein. Von der klassischen Hydrierungsreaktionen hebt sich die katalytische Transferhydrierung dadurch ab, dass sie

weder unter stöchiometrischem Einsatz eines Hydrid-Donors noch unter Einsatz von molekularem Wasserstoff geschieht. Dies birgt einige Vorteile, da somit die Salzfracht entfällt, die z. B. beim Einsatz von Lithiumaluminiumhydrid als Hydrierreagenz anfällt. Ebenso entfallen die technischen Anforderungen an den Reaktor in Hinblick auf die Druckfestigkeit und die damit verbundene Betriebssicherheit, wenn nicht mit gasförmigem Wasserstoff hantiert werden muss. Stattdessen läuft die Transferhydrierung katalytisch ab und zumeist unter Verwendung von Isopropanol als Hydridquelle, das gleichzeitig die Rolle des Lösungsmittels einnehmen kann. Der Begriff „Transfer“ impliziert den Übertrag, folglich wird das im Überschuss vorliegende Isopropanol partiell zum Keton, also zu Aceton, oxidiert. Das folgende Schema 2 dient der Verdeutlichung des allgemeinen Prinzips der Transferhydrierung.



Schema 2: Das allgemeine Prinzip einer Transferhydrierungsreaktion.^[25]

A bezeichnet im Schema das Akzeptormolekül. Dies können z. B. Aldehyde, Ketone, α,β -ungesättigte Ester, Imine oder Nitroverbindungen sein.^[25,26] DH_2 meint den Hydrid-Donor mit zwei zur Verfügung stehenden Wasserstoffatomen. Eine wichtige Information birgt auch der Reaktionspfeil, schließlich handelt es sich bei der katalytischen Transferhydrierung um eine Gleichgewichtsreaktion. Der Katalysator dient dabei dazu, eine möglichst schnelle Einstellung des Gleichgewichts zu ermöglichen. Er ist ebenso dafür verantwortlich, wie die Reaktion mechanistisch abläuft. So kann es entweder zu einem direkten Hydridübertrag vom Wasserstoffdonor zum Akzeptor kommen oder aber ein mehrstufiger Mechanismus über Metallhydride stattfinden.^[25,27] Der direkte Hydridübertrag ist dabei typisch für die Hauptgruppenmetalle und eng verbunden mit den Namen von Hans Meerwein, Wolfgang Ponndorf und Albert Verley und dem von ihnen entwickelten Reaktionsmechanismus.^[28] Wasserstoffdonor und -akzeptor bilden hierbei mit dem Metallzentrum einen Übergangszustand, aus dem heraus das Hydrid in einem konzertierten Verlauf auf das Substrat übertragen wird.^[25] Der mehrstufige Ablauf über Metallhydride wird häufig bei Übergangsmetallkatalysatoren angenommen. Er wird nochmals unterschieden in einen mono- und einen dihydridischen Reaktionsmechanismus.^[29]

Das berühmteste Literaturbeispiel stellt mutmaßlich die asymmetrische Hydrierung nach Noyori aus dem Jahr 1980 dar, wofür dieser im Jahr 2001 auch den Nobelpreis für Chemie erhielt. Verwendet werden dabei Ruthenium- oder Rhodiumkatalysatoren mit dem chiralen Phosphanliganden BINAP.^[30]

Um all diese homogen katalysierten Reaktionen zu optimieren, gibt es verschiedene Möglichkeiten. Eine zentrale Rolle nimmt dabei der eingesetzte Ligand ein. Dieser kann entsprechend der elektronischen und sterischen Ansprüche der Reaktion designt werden, was zu völlig unterschiedlichen

Strukturmotiven führt. Von großer Relevanz ist in der Praxis beispielsweise der sogenannte Bisswinkel bidentater Phosphane.^[31] Gemeint ist damit der Winkel, den die beiden Phosphordonoratome mit dem gebundenen Metallzentrum aufspannen. Für zahlreiche der in der jüngeren Vergangenheit entwickelten Phosphanliganden haben sich auch Trivialnamen eingebürgert, die zumeist von ihren Entwicklern geprägt wurden und einprägsamer sind als die Namen nach den Kriterien der IUPAC. Eine Auswahl einiger bekannter Vertreter zeigt die folgende Abbildung 5.

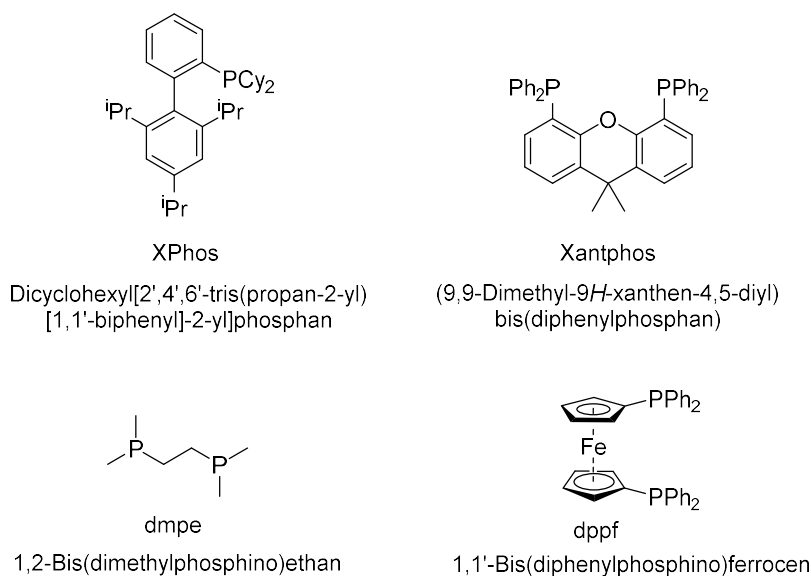


Abbildung 5: Übersicht bedeutsamer Phosphanliganden der Gegenwart.

Palladium- und Kupferkomplexe des XPhos ermöglichen beispielsweise neben der klassischen Buchwald-Hartwig-Kupplung mit Aminen auch die Umsetzung von Arylhalogeniden und -tosylaten mit verschiedenen Amiden und erweitern somit das Einsatzgebiet dieser Reaktion.^[32] Xantphos weist einen extrem großen Bisswinkel von 108° auf.^[33] Damit hat es sich in außergewöhnlicher Weise als geeignet erwiesen, als Ligand in der wirtschaftlich relevanten Hydroformylierung von Alkenen mitzuwirken.^[34] Auch dppf besitzt einen vergleichsweise großen Bisswinkel von 96° .^[31] Vorteilhaft ist zudem die vergleichsweise hohe Stabilität des dppfs gegenüber Luft und Feuchtigkeit.

Dieser kurze Exkurs in das Ligandendesign zeigt exemplarisch, wie unterschiedlich die Anforderungen an einen Phosphanliganden in den unterschiedlichen Einsatzgebieten sein können. Somit lässt sich schlussfolgern, dass die Entwicklung neuartiger Phosphanliganden und die damit verbundene Erweiterung des Portfolios bekannter Strukturen ein überaus interessantes Forschungsgebiet ist. Setzt man sich gewissenhaft mit der Literatur auseinander, scheinen insbesondere elektronenarme Phosphane vergleichsweise wenig erforscht zu sein. Mutmaßlich ist dies darauf zurückzuführen, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der meisten Kreuzkupplungsreaktionen, Hauptanwendung dieser maßgeschneiderten Liganden, die oxidative Addition ist. Hierbei erweist es sich als nützlich,

wenn der Ligand eine möglichst hohe Elektronendichte und damit verbundene σ -Donorfähigkeit aufweist. Gleichwohl können elektronenarme Phosphanliganden eine reduktive Eliminierung begünstigen. Dabei gilt: Eine effiziente Katalyse erfolgt nur, wenn alle Teilschritte des Reaktionsmechanismus schnell ablaufen. Eine reine Optimierung der oxidativen Addition führt also zwangsläufig dazu, dass schließlich die reduktive Eliminierung zum langsamsten und damit geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird. Elektronenarme Phosphane könnten damit in ähnlicher Weise als Hilfsliganden geeignet sein wie die Klasse der Phosphite – die Ester der Phosphorigsäure. Verbindungen dieser Art besitzen die allgemeine Formel $P(OR)_3$. Im Vergleich zu den Phosphanen trennt also ein sehr elektronegatives Sauerstoffatom den Phosphor von dem organischen Rest. Hergestellt werden Phosphite zumeist durch Umsetzung von Phosphortrichlorid mit den entsprechenden Alkoholen oder Phenolen. Von Phosphortrichlorid oder anderen Verbindungen, in denen Halogenide direkt an das Phosphoratom gebunden sind, unterscheiden sich Phosphite stark. Sie sind in der Regel weit weniger luftempfindlich und deutlich weniger giftig als die hochtoxischen Verbindungen, aus denen sie dargestellt werden. Aus diesen Gründen sind sie für den Einsatz in der Übergangsmetallkatalyse auch deutlich besser geeignet als die Phosphorhalogenide, obwohl auch diese durchaus in der Lage sind, stabile Komplexverbindungen auszubilden.^[35] Moderne Ansätze zur Entwicklung elektronenarmer Phosphanliganden stammen beispielsweise von den Arbeitsgruppen um Neil Burford, Manuel Alcarazo und Norbert Kuhn. Sie alle beschäftigen sich unter anderem mit Phosphanliganden mit positiv geladenem Rückgrat, um somit starke π -Akzeptoreigenschaften zu generieren.^[36] Synthesestrategien zur Darstellung von Phosphanen mit positiver Ladung in α -Position basieren dabei häufig auf der Umsetzung von Chlor(dialkyl)- oder Chlor(diaryl)phosphanen mit Lewis-Basen, Imidazolcarboxylaten oder 2-Silylimidazoliumsalzen.^[37] Häufig genutzte Lewis-Basen sind beispielsweise Pyridinderivate,^[38] tertiäre Phosphane^[39] oder *N*-Heterocyclische Carbene.^[40] Einige dadurch erhaltene Vertreter zeigt die folgende Abbildung 6.

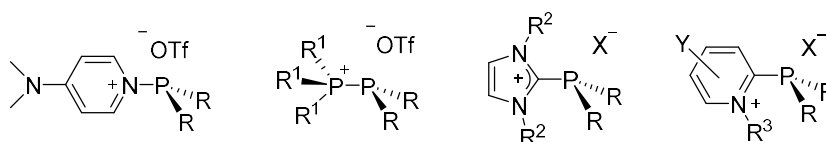
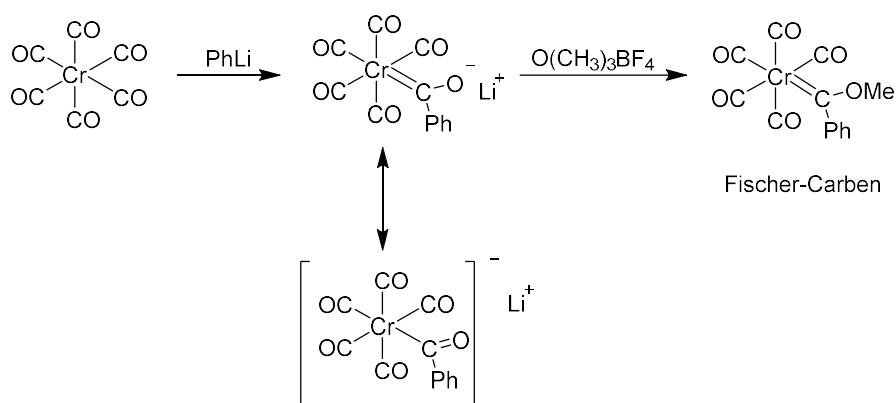


Abbildung 6: Literaturbeispiele kationischer Phosphanliganden.

Die Reste sind dabei absichtlich nicht weiter spezifiziert, um die Varianz der Strukturen darzulegen. Zumeist sind die Verbindungen jedoch zunächst in Form der Diphenylphosphanaddukte ($R = Ph$) erhalten worden.

1.3 N-Heterocyclische Carbene als Liganden in der homogenen Katalyse

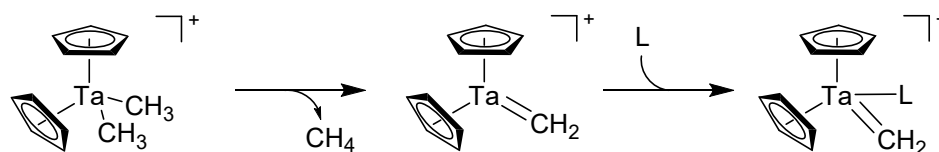
Neben den Phosphanen ragt eine weitere Gruppe von Molekülen aus der Vielzahl an Liganden der homogenen Katalyse heraus - die N-Heterocyclischen Carbene, auch als NHCs abgekürzt. Der Name dieser Verbindungsklasse beschreibt bereits treffend ihren molekularen Aufbau. Es handelt sich demnach um Heterozyklen, die zumindest ein Stickstoffatom im Ring sowie ein Carbenkohlenstoffatom aufweisen.^[41] Carbenkohlenstoffatome sind zweiwertig und besitzen sechs Valenzelektronen, wobei zwei davon nicht-bindend sind.^[42] Als reaktive Zwischenstufen in chemischen Reaktionen ist die Existenz der Carbene schon lange postuliert und belegt. Obwohl von Lew. A. Tschugajew schon 1915 erstmals dargestellt,^[43] gelang erst E. O. Fischer 1964 der Nachweis eines Carbenkomplexes, aus dem auch die Namensgebung der entsprechenden Verbindungen als „Fischer-Carben-Komplexe“ resultierte.^[44] Der erste Vertreter dieser Klasse wurde durch die Umsetzung von Chrom(0)hexacarbonyl mit Phenyllithium und anschließende Alkylierung mit Hilfe des Meerweinsalzes Trimethyloxoniumtetrafluorborat gemäß Schema 3 erhalten.



Schema 3: Darstellung eines Fischer-Carben-Komplexes.

Neben der Addition von Kohlenstoffnucleophilen an Carbonylkomplexen ist auch die Übertragung eines derartigen Carbenfragments auf andere Metallzentren durch photochemische Anregung mit dem Namen von Ernst O. Fischer verbunden.^[45] Fischer-Carbene zeichnet typischerweise aus, dass das Metallzentrum in niedriger Oxidationsstufe vorliegt. Zumeist handelt es sich dabei um ein mittleres oder spätes Übergangsmetall. An das Carbenkohlenstoffatom im Singulett-Zustand ist ein Heteroatom gebunden und es verhält sich dadurch elektrophil. In Abgrenzung dazu existieren die so genannten „Schrock-Carben-Komplexe“.^[46] Sie sind ebenfalls nach ihrem Entdecker benannt, dem Nobelpreisträger von 2005 – Richard R. Schrock. Im Gegensatz zu den Fischer-Carbenen haben sie kein Heteroatom, das an das Carbenkohlenstoffatom im Triplett-Zustand gebunden ist. Sie verhalten sich daher nucleophil und bevorzugen Metalle der früheren Übergangsmetalle wie Titan oder Tantal in

hohen Oxidationsstufen. Die Darstellung erfolgt durch Deprotonierung einer Alkylgruppe, wie hier beispielhaft anhand einer Methylgruppe gezeigt.



Schema 4: Darstellung eines Schrock-Carben-Komplexes.

N-Heterocyclische Carbene sind im Vergleich zu den Fischer- und Schrockcarbenen deutlich stabilisiert. Die erhöhte Stabilität ist im Wesentlichen auf den so genannten „Push-Pull-Effekt“ zurückzuführen. Die beiden interagierenden Effekte sind in der folgenden Abbildung zum besseren Verständnis illustriert.

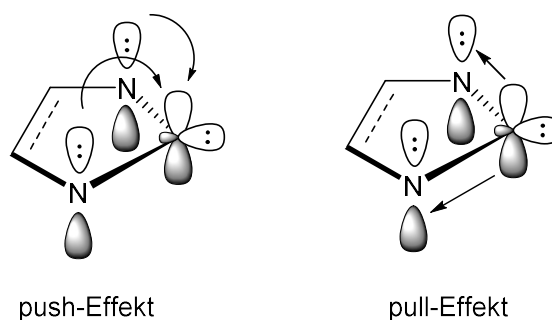
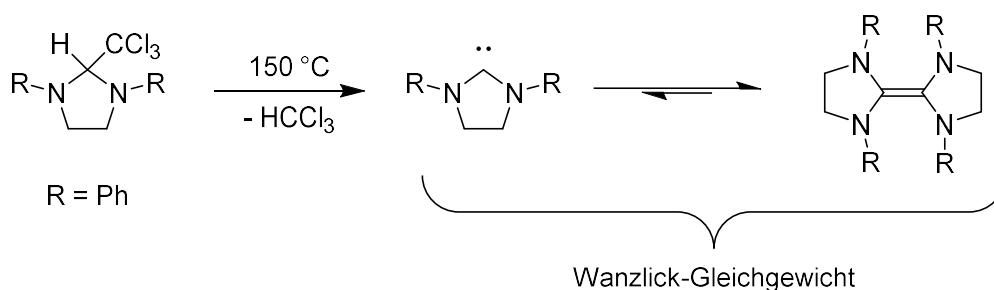


Abbildung 7: Der „Push-Pull-Effekt“ zur Stabilisierung *N*-Heterocyclischer Carbene.

Wie Abbildung 7 anhand eines Imidazolgrundgerüsts zeigt, wird zum einen Elektronendichte seitens der freien Elektronenpaare der beiden benachbarten Stickstoffatome des Imidazolgrundgerüsts im Sinne eines positiven mesomeren Effekts auf das Carbenkohlenstoffatom doniert („push“-Effekt). Zum anderen wird durch die höhere Elektronegativität des Stickstoffs auch wieder Elektronendichte vom Carbenkohlenstoffatom im Sinne eines induktiven Elektronenzugs („pull“-Effekt) abgezogen. Durch diese Synergie von mesomeren und induktiven Effekten wird die Gesamtstruktur energetisch stabilisiert. NHC-Komplexe sind vor allem dadurch häufig deutlich weniger empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit als die zuvor genannten Carbenkomplexklassen.

Die Anfänge der *N*-Heterocyclischen Carbene gehen auf die Arbeiten von Hans-Werner Wanzlick und Karl Öfele aus den 1960er Jahren zurück.^[47] Öfele konnte durch Erhitzen von 1,3-Dimethylimidazoliumpentacarbonylhydrochromat(-II) auf 120 °C im Hochvakuum einen Chrom-Carben-Komplex darstellen, der sich mittels IR- und NMR-Spektroskopie sowie massenspektroskopisch charakterisieren ließ.^[47b] Wanzlick und Schönherr untersuchten die Reaktion von 1,3-Diphenylimidazoliumperchlorat mit Quecksilber(II)acetat und gelangten so zu einem Komplex mit

einem Quecksilber(II)-Zentralatom und zwei sich gegenüberstehenden Imidazolylidenliganden sowie zwei nicht-kordinierenden Perchlorat-Gegenionen.^[47a] Wanzlick hatte schon 1960 die Existenz isolierter *N*-Heterocyclischer Carbene postuliert, konnte dies jedoch zunächst nicht beweisen.^[48] Die Idee manifestierte sich im so genannten Wanzlick-Gleichgewicht.^[48,49] Demnach kann aus 1,3-Diphenyl-2-trichlormethylimidazolidin thermisch Chloroform abgespalten werden, was zu einem dimeren Produkt führt. Wanzlick und Schikora postulierten, dass dies „zweifellos“ nur durch Dimerisierung des sich zunächst bildenden Carbens möglich sei.^[49a] Im unterhalb gezeigten Schema 5 entspricht demnach der Rest jeweils einem Phenylsubstituenten. Argumentativ untermauerten die beiden Autoren ihre These damit, dass eine Umsetzung mit einem Elektrophil zum Substitutionsprodukt in 2-Position führt, was ihrer Ansicht nach nur durch Reaktion mit dem freien Carben und nicht mit dessen dimerisierter Form möglich sein dürfte.^[49]

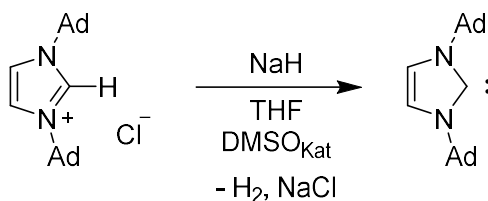


Schema 5: Das Wanzlick-Gleichgewicht.

Dieses Postulat wurde in der Folge von Lemal et al. und Winberg et al. geprüft.^[50] Beide untersuchten 1964/65 unabhängig voneinander das Dimerisierungsverhalten von zwei unterschiedlich substituierten Tetraaminoethylenen. In beiden Fällen konnte jedoch kein gekreuztes Produkt gefunden werden, was das Gedankenexperiment von Wanzlick impliziert hätte. Dies wurde als Beweis dafür gedeutet, dass das postulierte Gleichgewicht so nicht der chemischen Realität entsprechen konnte. Neue Erkenntnisse konnten erst etwa 35 Jahre später von Denk et al. im Zuge des gestiegenen Interesses an NHCs gewonnen werden.^[51] Sie wiesen im Jahr 1999 die verschiedenen Metathese-Produkte unter Wahl geeigneter Lösungsmittel nach und verifizierten somit die Annahmen Wanzlicks. Auch Lemal selbst,^[52] Hahn,^[53] Herrmann^[54] und Kirmse^[55] führten ähnliche Experimente durch und fanden dies bestätigt, so dass die Existenz des Wanzlick-Gleichgewichts heute als wissenschaftlicher Konsens gelten kann.

Auch der US-Amerikaner Anthony J. Arduengo kann mit Fug und Recht als einer der Pioniere der *N*-Heterocyclischen Carbene bezeichnet werden. Ihm gelang im Jahr 1991 mit dem Nachweis des ersten freien Carbens in kristalliner Form ein historischer Meilenstein.^[56] Voraussetzung hierfür war die geschickte Verwendung von Adamantylgruppen, welche das Carbenkohlenstoffatom sterisch

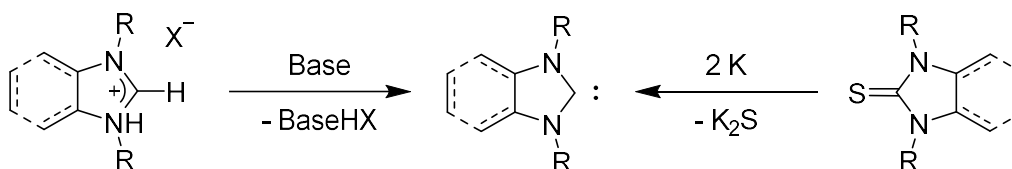
abschirmen, der potentiellen Dimerisierung im „Wanzlick-Gleichgewicht“ entgegenwirken und somit zur Stabilisierung der monomeren Struktur maßgeblich beitragen.



Schema 6: Darstellung des ersten isolierten freien NHCs nach Arduengo.

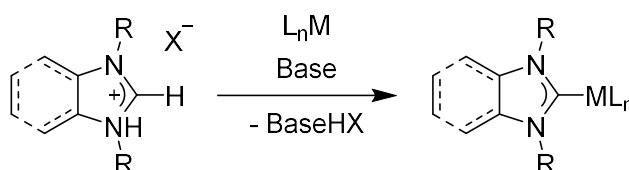
In den 90er Jahren beschleunigte sich die Entwicklung der *N*-Heterocyclischen Carbene zunehmend. Maßgebliche Beiträge lieferte insbesondere die Arbeitsgruppe um Wolfgang Anton Herrmann von der Technischen Universität München. Im Jahr 1994 veröffentlichten Herrmann et al. Verbindungen des 1,3-Dimethylimidazolylidens mit Titan, Zirconium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal und Rhenium.^[57] Wenig später folgten Oxokomplexe von Molybdän und Wolfram.^[58] Noch im gleichen Jahr, 1996, konnte das Spektrum der NHC-Komplexe auf die Übergangsmetalle der Gruppen 8 – 10 erweitert werden.^[59] Herrmann et al. publizierten Protokolle zur Synthese von Komplexen des o. g. Liganden mit Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium und Iridium.^[59] Sie erkannten damit unmittelbar auch das Potential, Zugang zu neuartigen Übergangsmetallkatalysatoren geschaffen zu haben.^[60] In diesem Zusammenhang war ihnen auch die Ähnlichkeit des verwendeten Liganden zu Phosphanen nicht entgangen.^[61] Auch Silylamidkomplexe von Lanthaniden bereicherten in der Folge das Spektrum von NHC-Komplexen.^[62] Ebenso wurden Nickelkomplexe und, durch veränderte organische Reste in 1- und 3-Position des Imidazolylidens, auch chirale Verbindungen des Nickels rasch zugänglich.^[63] Neben dem ursprünglichen Liganden fanden in den Folgejahren auch triazol-, pyrazol- and benzimidazolbasierte Carbene Anwendung, beispielsweise in der Synthese von Rhodium- und Iridiumkomplexen.^[64]

Herrmann und andere setzten wie auch andere bei der Synthese dieser zahllosen NHC-Komplexe auf verschiedene grundlegende Strategien.^[65] Üblicherweise wird etwa zunächst in einem ersten Schritt durch Deprotonierung eines Azoliumsalzes das freie Carben erzeugt, welches dann mit der gewünschten Metallvorstufe in einem zweiten Schritt umgesetzt werden kann. Eine alternative Möglichkeit stellt noch die reduktive Desulfurierung von *N*-Heterocyclischen Thionen dar.^[66] Beide Methoden setzen allerdings eine höchst umsichtige und geschickte synthetische Arbeit voraus, da sich die somit erzeugten freie Carbene üblicherweise extrem instabil gegenüber geringsten Mengen an Sauerstoff oder Wasser verhalten. Beide Wege sind im folgenden Schema gezeigt.



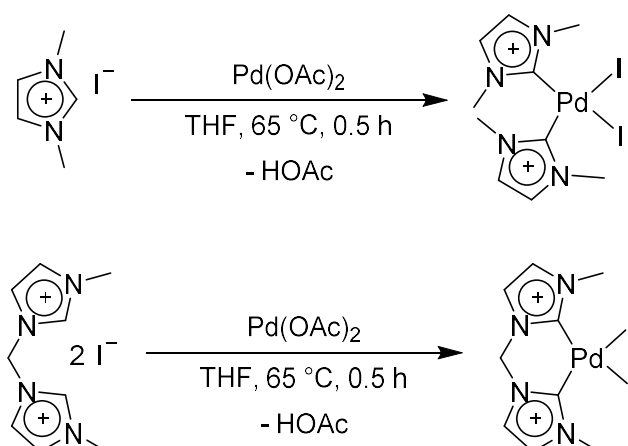
Schema 7: Methoden zur Darstellung eines freien Carbens.

Deutlich praktikabler ist die Durchführung einer Eintopfsynthese, bei der ein Azoliumsalz vorgelegt wird und sowohl die notwendige Base als auch die Metallvorstufe in einem Schritt hinzugegeben werden. Häufig verwendete Basen sind etwa Alkoholate,^[67] tertiäre Amine^[68] oder Carbonate.^[69]



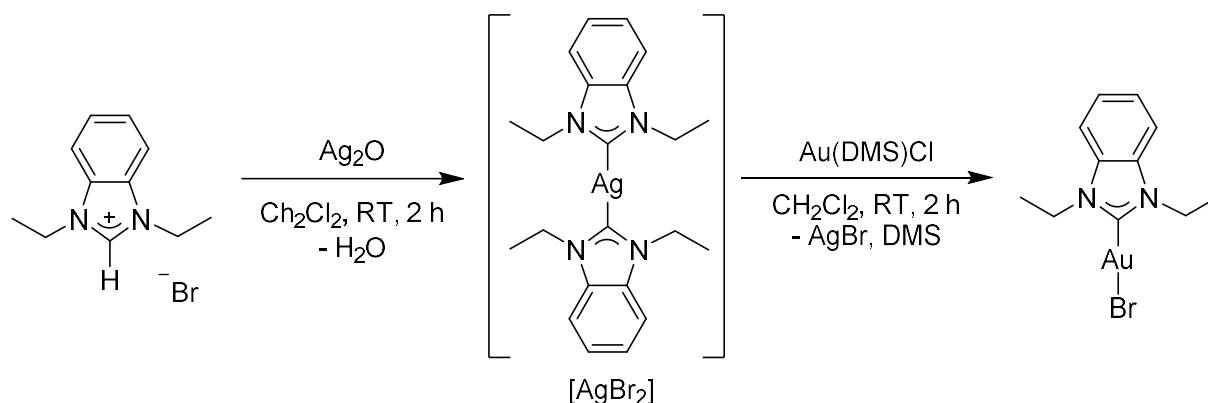
Schema 8: „Eintopf“-Synthese zur Darstellung eines NHC-Metallkomplexes.

Einige Metallvorstufen tragen auch selbst basische Liganden und ermöglichen damit die direkte Umsetzung ohne zusätzlich notwendige Base. Das bekannteste Beispiel hierfür ist Palladium(II)acetat. Während das Acetat zur Deprotonierung des NHC-Vorläufers dient, erhält das Palladiumzentrum neue Liganden in Form der Halogenide, die vormals als Gegenionen des Azoliumsalzes vorlagen. Somit entsteht als Nebenprodukt lediglich Essigsäure, welche sich meist gut vom NHC-Komplex abtrennen lässt. Darüber hinaus entstehen keine Salze, welche abgetrennt werden müssten und die Atomökonomie der Reaktion mindern würden. Andere Präkursoren sind Palladium(II)acetylacetonat, Acetylacetonato(dicarbonyl)rhodium(I) oder Nickelocen.^[70] Beispielhaft zeigt das folgende Schema Umsetzungen von Herrmann aus dem Jahr 1995.^[71]



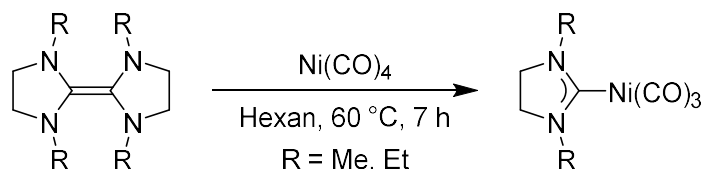
Schema 9: Synthese von Palladium-NHC-Komplexen mittels Palladium(II)acetat nach Herrmann.^[71]

Auch Silber-NHC-Komplexe können in einem ersten Schritt durch Umsetzung eines Azoliumsalses mit basischem Silber(I)oxid erhalten werden, welche dann zur Transmetallierung dienen und das NHC-Fragment auf ein anderes Übergangsmetall übertragen.^[72] Ein analoges Vorgehen ist auch von Kupfer-NHC-Komplexen literaturbekannt.^[73] Ein Reaktionsbeispiel eines Benzimidazoliumsalses, welches zunächst zum Silber-Carben umgesetzt und anschließend transmetalliert wird, zeigt das folgende Schema.^[70,72]



Schema 10: Silber-Carbenkomplexe als Transmetallierungsreagenzien nach Wang und Lin.^[72]

Die Synthese ausgehend von elektronenreichen Olefinen nach Lappert aus dem Jahr 1977 stellt eine weitere historisch etablierte Möglichkeit dar.^[74]



Schema 11: Synthese von NHC-Metallkomplexen über elektronenreiche Olefine nach Lappert.^[74]

Anwendung finden NHC-Metallkomplexe heutzutage in der homogenen Katalyse nahezu überall dort, wo zunächst Phosphankomplexe etabliert wurden. Folgerichtig wurden einige der Reaktionen bereits im Kapitel 1.2 benannt. So ist die Anwendung beispielsweise in der Heck-Kupplung,^[75] der Suzuki-Miyaura-,^[76] Sonogashira-Hagihara-^[77] und Buchwald-Hartwig-Kreuzkupplung^[78] bekannt. Auch die Olefin-Metathese wurde bereits thematisiert. Sie stellt ein besonders eindrucksvolles Beispiel dar, bei dem die ursprünglichen Phosphankomplexe durch NHC-Komplexe substituiert wurden, was sich in den unterschiedlichen Generationen der Grubbs-Katalysatoren manifestiert.

Vergleich man nun die Eigenschaften von Phosphanen mit denen von *N*-Heterocyclischen Carbenen im Allgemeinen, so gibt es sowohl Gemeinsamkeiten als auch gravierende Unterschiede. Hierbei sei jedoch auch angemerkt, dass beide Stoffklassen mittlerweile so viele Vertreter haben, dass diese Form

der Generalisierung nicht streng gelten kann. Gemeinhin handelt es sich bei beiden Verbindungsklassen um mehr oder minder starke σ -Donoren. Dabei übersteigt die Donorfähigkeit der NHCs in der Regel sogar die der Phosphane.^[41] Bezieht man sich auf die π -Akzeptor-Eigenschaften, ist das Bild schon weniger eindeutig. Ging man zunächst davon aus, dass es sich bei NHCs um reine σ -Donoren handelt, so ist diese These heute widerlegt.^[79] Verfechter *N*-Heterocyclischer Carbene führen gerne die gemeinhin höhere Stabilität gegenüber Luft und Feuchtigkeit an; jedoch lässt sich auch dies nicht verallgemeinern. So gibt es Beispiele für Phosphane, die kaum zur Oxidation neigen, ebenso wie es auch zahlreiche hydrolyse- und luftlabile NHC-Liganden und -komplexe gibt. Zum besseren Verständnis der Eigenschaften und der Einordnung von Phosphanen und NHCs haben sich über die Jahre verschiedene Methoden etabliert. Das älteste und gleichzeitig bekannteste Verfahren stellt die Bestimmung der elektronischen und sterischen Parameter nach Tolman dar.^[80] Bei diesem 1970 publizierten Verfahren wird der zu untersuchende Ligand mit Tetracarbonylnickel(0) umgesetzt und die symmetrische Streckschwingung des entstandenen Komplexes mittels Infrarotspektroskopie untersucht. Die Lage der Carbonylschwingung gibt dann Aufschluss über die elektronenziehenden oder -schiebenden Eigenschaften des Liganden.^[80a] Für *N*-Heterocyclische Carbene ist heute ein analoges Vorgehen bekannt, bei dem *cis*-[Rh(CO)₂Cl]-Komplexe zu Rate gezogen werden.^[81] Mit sterischen Betrachtungen setzten sich zudem Nolan et al. auseinander.^[15,82] Sowohl für Phosphanliganden als auch für *N*-Heterocyclische Carbenliganden haben Cavallo, und Nolan et al. zudem auch ein Maß entwickelt, um zu vergleichen, wie viel Volumen ein Ligand von der Koordinationssphäre eines Metallzentrums einnimmt.^[83] Dieser als „Percent Buried Volume“ bezeichnete Wert, auch „%V_{bur}“ abgekürzt, lässt sich einfach anhand von Kristallstrukturdaten berechnen. Mittels Internetanwendung gelingt dies heutzutage leicht auch durch Eingabe in ein Web-Interface.^[84] Betrand et al. konnten darüber hinaus eine Korrelation der ³¹P-NMR-Verschiebung von Phosphinidenaddukten und den π -Akzeptoreigenschaften von Carbenen beweisen.^[85] Eine ähnliche Stoßrichtung verfolgten Ganter et al., die im gleichen Jahr die ⁷⁷Se-NMR-Spektroskopie nutzten, um Selenaddukte von *N*-Heterocyclischen Carbenen zu untersuchen.^[86] Im Jahr 2015 folgten Nolan, Cavallo et al. diesem Beispiel und konnten die von Ganter eingeführte Skala um zahlreiche Beispiele erweitern.^[87] Somit lässt sich feststellen, dass gerade in den letzten Jahren einige moderne Methoden entwickelt wurden, um die elektronischen und sterischen Eigenschaften von NHCs und Phosphanen qualitativ zu bewerten. Das hat auch damit zu tun, dass so der Einsatz des hochtoxischen, auch als „liquid death“ gefürchteten Tetracarbonylnickel(0) vermieden werden kann. Hier schafft allerdings auch die theoretische Chemie Abhilfe, mit deren Hilfe imaginärere Nickeltricarbonylkomplexe berechnet und untersucht werden können, ohne dass das Experiment in einem realen Labor praktisch umgesetzt werden muss. In Zeiten erhöhter Ansprüche an die Arbeitssicherheit und dem Wunsch nach Risikominimierung gegenüber Menschen und Umwelt darf dies sicherlich als Vorteil gelten.

1.4 Vorarbeiten im Sonderforschungsbereich TRR 88 „3MET“

Der Sonderforschungsbereich SFB/TRR 88 „3MET“ wurde im Jahr 2011 gemeinsam vom Karlsruher Institut für Technologie (KIT) und der Technischen Universität Kaiserslautern (TUK) initiiert. Im Rahmen des SFBs sollten multimetallische Komplexe auf kooperative Effekte hin untersucht werden. Wie der Name es bereits suggeriert, hat es sich „3MET“ zum Ziel gesetzt, multimetallische Komplexe zu erforschen, die im Regelfall drei Metallzentren beinhalten. Allerdings gilt dieser Anspruch nicht streng; auch bimetallische Komplexe könnten bereits eine Kooperativität der beiden Metallzentren zeigen und damit von Interesse sein. Dies gilt sowohl für homo- als auch heterodinukleare Komplexe. Mögliche interessante Permutationen der Metalle A, B und C wären also Komplexe der Typen A_2 , A_3 , AB, AB_2 und ABC. Kooperative Effekte erwartet man vor allem in Sachen Magnetismus (Projektbereich A), in der Katalyse (Projektbereich B) und der Spektroskopie (Projektbereich C).^[88]

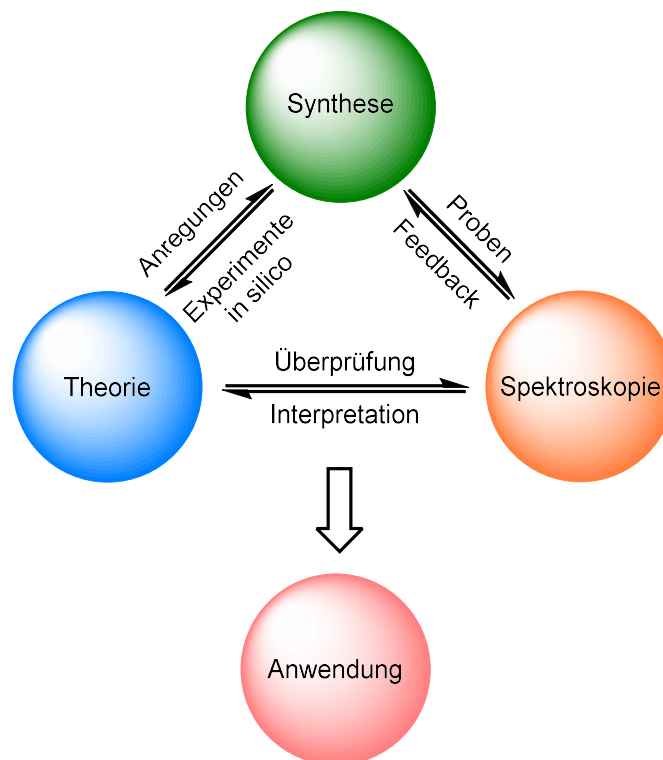


Abbildung 8: Organisation und Ziele des SFB/TRR 88 „3MET“.

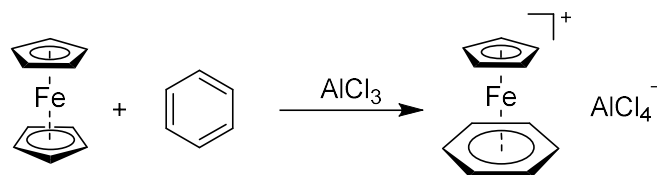
Kooperativität im Sinne von „3MET“ kennt dabei drei Unterkategorien: die funktionale Kooperativität, die enthalpische und die entropische Kooperativität. Unter funktionaler Kooperativität versteht man das Zusammenwirken zweier Metalle, deren Kombination eine gänzlich neue Funktionalität generiert. Enthalpische Kooperativität meint die Beeinflussung der Aktivierungsbarriere einer chemischen Reaktion durch Veränderung der Reaktionskoordinate, z. B. durch die Aktivierung eines Substrats durch Zusammenwirken mehrerer Metallzentren. Ein kooperativer Effekt liegt dabei jedoch nur dann vor, wenn durch das Zusammenwirken der Metalle die Absenkung der Aktivierungsbarriere stärker ist,

als durch den sukzessiven oder gleichzeitigen Einsatz der einzelnen Metallkomponenten. Entropische Kooperativität stellt man sich idealisiert so vor, dass ein Metallzentrum sich für die Vororganisation verantwortlich zeigt, während der eigentliche chemische Prozess (z. B. eine katalytische Umsetzung) am anderen Metallzentrum abläuft.^[88]

Wie bereits zuvor erwähnt, untergliedert sich der Sonderforschungsbereich „3MET“ in verschiedene Teilprojekte. Während der Projektbereich A „Magnetismus“ eine untergeordnete Rolle für die folgenden Arbeiten spielt und auch „Spektroskopie und optische Eigenschaften“ (Projektbereich C) eher am Rande Betrachtung finden, liegt der Fokus vorrangig auf der Synthese multimetallischer Komplexe und deren nachfolgenden Einsatz in der Katalyse im Projektbereich B. Diesen haben sich die verschiedenen synthetisch orientierten Arbeitsgruppen aus Karlsruhe und Kaiserslautern (sowie Aachen und Bochum) untereinander aufgeteilt, um möglichst zielgerichtet und unter Ausnutzung von Synergieeffekten forschen zu können. Den Projektbereich B2 teilen sich gemeinschaftlich die Arbeitsgruppen von Stefan Bräse auf Seiten des KIT und Werner R. Thiel auf Seiten der TU Kaiserslautern. Die Arbeitsgruppe um Stefan Bräse beschäftigt sich in erster Linie mit [2,2]-Paracyclophan-Strukturen,^[89] welche sich als starre Liganden zur Bindung von Metallzentren eignen. Die Arbeitsgruppe Thiel ergänzt diesen Ansatz um flexiblere Strukturen, häufig z. B. auf Basis von Bispyrazolylpyridin oder anderen Azacyklen.^[90] Auf der Suche nach weiteren geeigneten Strukturmotiven für den Sonderforschungsbereich lag es nahe, auf etablierte metallorganische Grundstrukturen zurückzugreifen. Um den Forschungszielen von „3MET“ dienlich zu sein, braucht es in jedem Fall eine Art organisches Ligandengerüst, das die Metallzentren miteinander verbindet und somit in die gewünschte räumliche Nähe zur Ausbildung von kooperativen Effekten bringt.

Eine der bekanntesten metallorganischen Verbindungen und zweifellos die am meisten verbreitete Sandwichstruktur stellt das Ferrocen dar. Es wurde im Jahr 1951 unabhängig voneinander von Kealy und Pauson,^[91] sowie Miller, Tebboth und Tremaine entdeckt.^[92] Die molekulare Struktur blieb zunächst unklar, konnte jedoch im folgenden Jahr von Wilkinson und Woodward,^[93] sowie Fischer und Pfab bewiesen werden.^[94] Geoffrey Wilkinson und Ernst Otto Fischer erhielten unter anderem für diese Erkenntnisse 1973 den Nobelpreis für Chemie. Robert B. Woodward wiederum konnte gemeinsam mit M. Rosenblum und M. C. Whiting noch im gleichen Jahr eine erste Friedel-Craft-Acylierung am Ferrocen durchführen.^[95] In den folgenden Jahren konnten zahlreiche weitere Derivatisierungen des Ferrocens vorgenommen werden, wie z. B. die Alkylierung, Arylierung, Aminoalkylierung, Sulfonierung und Mercurierung, um nur einige zu nennen.^[96] Die aromatische Reaktivität des Ferrocens bzw. der Cyclopentadienidliganden ist also bereits bestens bekannt und neue Erkenntnisse schwerlich zu gewinnen. Interessante neue Forschungsfelder eröffnen sich jedoch durch die Austauschreaktion eines

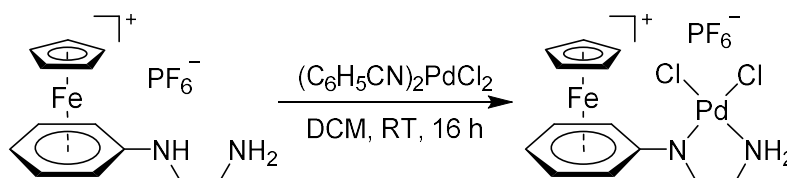
der Cyclopentadienylliganden gegen einen anderen (aromatischen) Liganden. Dies gelang Nesmeyanov et al. erstmals im Jahr 1963 in Anwesenheit einer Lewis-Säure.^[97]



Schema 12: Synthese eines Cyclopentadienyleisen(II)aren-Komplexes nach Nesmeyanov.^[97a]

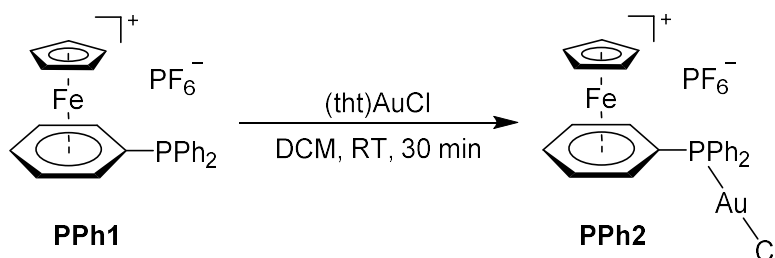
In der Folge zeigte sich, dass sich dieses Synthesekonzept zur Darstellung unterschiedlichster Cyclopentadienyleisen(II)-Komplexe nutzen lässt.^[98] So sind Komplexe mit Benzolderivaten,^[97b,99] Alkylbenzolen,^[97b,100] Arylbenzolen,^[97b,101] Halogenbenzolen,^[102] Benzylethern,^[103] polycyclischen Verbindungen^[104] und Heterocyclen^[105] in den folgenden Jahren und Jahrzehnten bekannt geworden.^[98] Von besonderem Interesse ist die Substitution mit Hilfe von Chlorbenzol und den verschiedenen Dichlorbenzolen in Anwesenheit von Aluminium bzw. Aluminiumchlorid.^[102] Die dabei entstehenden Cyclopentadienyleisenaren-Komplexe können mit Hilfe nicht-kordinierender Gegenionen einfach isoliert werden. Gegenüber dem Ferrocen unterscheiden sich diese Verbindungen durch den ionischen Charakter. Schließlich bestehen sie aus dem eisenhaltigen Kation und einem zugehörigen Anion. In Hinblick auf die Forschungsziele des SFB TRR 88 „3MET“ erweist sich die Cyclopentadienyleisenaren-Grundstruktur als besonders interessant, da sie bereits intrinsisch ein Metallzentrum, nämlich das Eisen, beinhaltet. Durch geeignete Derivatisierungsreaktionen müsste also nur noch die Möglichkeit geschaffen werden, weitere Bindungsstellen zu schaffen, um in der Folge multimetallische Komplexe erhalten zu können. Während sich die Cyclopentadienyleisen(II)-Einheit bei geeigneter Wahl der Reaktionsbedingungen chemisch weitestgehend inert verhält, sollte dies durch simple nucleophile Substitutionsreaktionen am Aren möglich sein.

Im Arbeitskreis Thiel beschäftigten sich in der Vergangenheit bereits Isabel Munstein und Tobias R. Eger mit den Cyclopentadienyleisenarenkomplexen im Rahmen ihrer Dissertationsarbeiten. So konnte Isabel Munstein in Zusammenarbeit mit Maximilian Gaffga spektrometrische und spektroskopische Untersuchungen an einem heterobimetallischen Eisen(II)-/Palladium(II)-Komplex vornehmen.^[106] Als Strukturmotiv zur Bindung eines zweiten Metallzentrums diente hierbei ein Ethylendiamin-Derivat. Dieses konnte dann mit Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid in Dichlormethan gerührt werden, um den kationischen Zielkomplex gemäß des folgenden Reaktionsschemas zu erhalten.



Schema 13: Synthese eines bimetallichen Eisen-Palladium-Komplexes nach Munstein.^[106]

Im Rahmen der Forschungsarbeiten von I. Munstein konnten auch erste Erkenntnisse zur Nutzung eines zweiten Strukturmotivs zur Bindung eines weiteren Übergangsmetallzentrums gewonnen werden. Ihr gelang die Synthese des $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-diphenylphosphinobenzol})\text{eisen(II)}$ hexafluorophosphats (**PPh1**), einem kationischen Triphenylphosphankomplex. Dieser sollte ähnlich wie andere Phosphane in der Lage sein, als Ligand ein Übergangsmetall zu binden. Diese Strategie konnte unter Einsatz von Tetrahydrothiophengold(I)chlorid erstmals auch erfolgreich angewandt werden. Der entstandene heterobimetallische Eisen(II)-/Gold(I)-Komplex konnte dann spektroskopisch und mittels Röntgendiffraktometrie charakterisiert werden. Diese Ergebnisse konnten von Tobias R. Eger nachvollzogen und schließlich auch unter Anleitung von Werner R. Thiel publiziert werden.^[107]



Schema 14: Synthese eines Gold-Komplexes mit Cyclopentadienyleisenaren-Rückgrat.

Des Weiteren gelang Tobias R. Eger in seinen Dissertationsarbeiten die Funktionalisierung mit stickstoffhaltigen Gruppen.^[108] So konnten kationische Derivate des Cyclopentadienyleisenarens mit 1,2,3-Triazol und verschiedenen (Benz-)Imidazolen untersucht werden. Während im Fall der 1,2,3-Triazole Produktgemische auftraten, konnten einige Imidazolkomplexe analysenrein erhalten und charakterisiert werden. Insbesondere gelang es auch, röntgendiffraktometrische Daten zu gewinnen. Es ist jedoch auch zu sagen, dass R. M. G. Roberts bereits im Jahr 1992 Synthesevorschriften zu einigen dieser Komplexe dokumentiert hatte.^[109] Weitergehend gelang im Rahmen dieser Arbeiten auch die Alkylierung zu Imidazoliumsalzen, den gängigen Präkursoren von *N*-Heterocyclischen Carbenen. Auch bifunktionalisierte, (multi-)kationische Strukturen wurden von Tobias R. Eger ausgehend von 1,2-Dichlorbenzol dargestellt und charakterisiert.^[108] Einige Vertreter der genannten Verbindungen sind an dieser Stelle in einer Übersicht abgebildet.

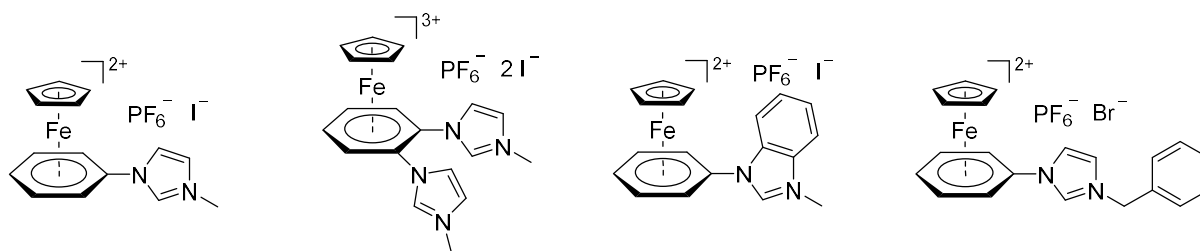


Abbildung 9: Vorläufermoleküle *N*-Heterocyclischer Carbene, dargestellt von Eger.^[108]

Somit standen mit dem Ethylendiaminderivat, dem Triphenylphosphan und den Imidazoliumsalzen der Cyclopentadienyleisenarene gleich mehrere kationische Struktur motive zur Verfügung, mit denen weitere Übergangsmetallzentren koordiniert werden könnten.

2 Aufgabenstellung

Das Ziel dieser Arbeit bestand darin, multimetallische Komplexe darzustellen und diese anschließend auf kooperative im Sinne des Sonderforschungsbereich SFB/TRR 88 „3MET“ hin zu untersuchen. Gemeinsam hatten alle angestrebten Strukturen dabei das $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-phenyl})\text{eisen(II)}$ -Grundgerüst. Diese kationischen Sandwichkomplexe, Abkömmlinge des Ferrocens, weisen neben dem Cyclopentadienylliganden einen substituierten Phenylliganden auf. Neben dem somit obligatorischen Eisen(II)-Zentrum sollte durch chemische Modifikation des Phenylrings die Möglichkeit geschaffen werden, weitere Metallzentren zu komplexieren. Durch Vorarbeiten von Isabel Munstein und Tobias R. Eger waren zu diesem Zweck bereits Syntheserouten zu einem kationischen Triphenylphosphan sowie zu mehreren Imidazoliumsalzen auf Basis des eisenhaltigen Rückgrats dokumentiert worden. Während das kationische Triphenylphosphan-Analogon direkt zur Bindung weiterer Übergangsmetalle zur Verfügung stehen sollte, stellten die Imidazoliumsalze lediglich geeignete Präkursoren für *N*-Heterocyclische Carbenliganden dar. Zur Generierung entsprechender Komplexe wurde im Rahmen der Einleitung bereits auf einige Strategien verwiesen. Die große Herausforderung bestand darin, dass in der Literatur zwar theoretisch Protokolle zur Synthese nahezu aller Übergangsmetall-Imidazolyliden-Komplexe existieren, diese sich jedoch nicht zwangsläufig in der Praxis auf die gewünschte Grundstruktur übertragen lassen. So stellt die mögliche Oxidation des Eisen(II)-Zentrums eines der Probleme dar. Ein weiteres lag in der veränderten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, bedingt durch die positive Ladung des Ligandenrückgrats. Dadurch konnten etablierte Synthesestrategien nicht entsprechend analog umgesetzt werden; vielmehr bedurfte es häufig der Modifikation.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Phosphankomplexe auf Basis des Cyclopentadienyleisenarenmotivs


Titel: Electronic Properties of a Cationic Triphenylphosphine Ligand Decorated with a ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Fe Group in Late-Transition-Metal Complexes

Autoren: Christian Malchau, Dr. Florian Loose, Yannick Mees, Jens Duppe, Dr. Yu Sun, Prof. Dr. Dr. Gereon Niedner-Schatteburg, Prof. Dr. Werner R. Thiel*


Status: veröffentlicht in *Organometallics* **2020**, *39*, 3335–3343.

DOI: 10.1021/acs.organomet.0c00414

Das folgende Manuskript „Electronic Properties of a Cationic Triphenylphosphine Ligand Decorated with a ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Fe Group in Late-Transition-Metal Complexes“ wurde unter Anleitung und gemeinsam mit Prof. Dr. Werner R. Thiel verfasst und im wissenschaftlichen Journal *Organometallics* der American Chemical Society (USA) im Jahr 2020 (Ausgabe 39, Seiten 3335–3343) veröffentlicht.^[110] Es behandelt in erster Linie die Synthese zahlreicher multimetallischer Übergangsmetallkomplexe auf Basis des bekannten kationischen Phosphanliganden (η^6 -Diphenylphosphinobenzol)(η^5 -cyclopentadienyl)-eisen(II)hexafluorophosphat. Neben Eisen stellen die Übergangsmetalle Ruthenium(II), Osmium(II), Rhodium(I und III), Iridium(III) sowie Palladium(II) und Platin(II) die zweite Metallkomponente dar. Von allen Strukturtypen wurden jeweils diffraktometertaugliche Einkristalle erhalten, die einen Einblick in die molekulare Struktur im Festkörper gewähren. Daneben konnten auf Basis der ^{195}Pt - ^{31}P -NMR-Kopplung des *trans*-substituierten Platinkomplexes ebenso Erkenntnisse über die elektronischen Eigenschaften des zu Grunde liegenden Liganden erhalten werden, wie auch über die Lage der Carbonylbande des rhodiumcarbonylchlorid-substituierten Komplexes. Neben diesen experimentellen Daten wurden auch Rechnungen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT) durchgeführt, die vorrangig darauf abzielten, Tolman Electronic Parameter (TEP) und Tolman Steric Parameter (TSP) zu bestimmen. Dr. Florian Loose trug mit eben diesen theoretischen DFT-Rechnungen zur Untersuchung der Ligandeneigenschaften im Manuskript bei. Die ESI-Massenspektrometriedaten wurden gemeinsam mit Yannick Mees aus dem Arbeitskreis Niedner-Schatteburg an deren Amazon ETD aufgezeichnet. Jens Duppe hatte im Rahmen seiner Masterarbeit im Jahr 2018 den bimetallichen Eisen(II)-Ruthenium(II)-Komplex zuerst erhalten und wurde daher als Mitautor inkludiert. Dr. Yu Sun nahm die Messungen sämtlicher Röntgenkristallstrukturen sowie deren Verfeinerung vor.

Home Help Email Support Sign in Create Account

Electronic Properties of a Cationic Triphenylphosphine Ligand Decorated with a (η^5 -C₅H₅)Fe Group in Late-Transition-Metal Complexes

 ACS Publications
Most Trusted. Most Cited. Most Read.

Author: Christian Malchau, Florian Loose, Yannick Mees, et al
Publication: Organometallics
Publisher: American Chemical Society
Date: Sep 1, 2020

Copyright © 2020, American Chemical Society

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms and Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from {COMPLETE REFERENCE CITATION}. Copyright {YEAR} American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your RightsLink request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested from RightsLink, permission must be obtained from that source.

BACK

CLOSE WINDOW

Reprinted with permission from [Organometallics 2020, 39, 18, 3335–3343](#).

Copyright 2020 American Chemical Society.

ORGANOMETALLICS

pubs.acs.org/Organometallics

Article

Electronic Properties of a Cationic Triphenylphosphine Ligand Decorated with a (η^5 -C₅H₅)Fe Group in Late-Transition-Metal Complexes

Christian Malchau, Florian Loose, Yannick Mees, Jens Duppe, Yu Sun, Gereon Niedner-Schatteburg, and Werner R. Thiel*

Cite This: *Organometallics* 2020, 39, 3335–3343

Read Online

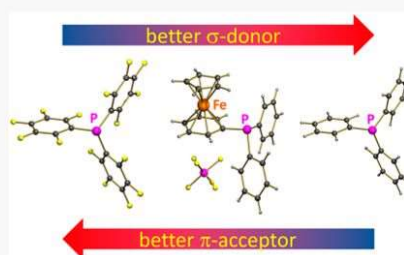
ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

ABSTRACT: The synthesis and characterization of a series of novel cationic multimetallic transition-metal complexes based on the cationic phosphine ligand (η^6 -diphenylphosphinobenzene)(η^5 -cyclopentadienyl)iron(II) hexafluorophosphate (**1**) are reported. Complexes of ligand **1** with the late transition metals ruthenium, osmium, rhodium, and iridium as well as palladium and platinum were isolated in generally good yields, and the solid-state structures of most of them were determined. On the basis of the ¹⁹⁵Pt–³¹P NMR coupling constant measured for *trans*-(**1**)₂PtCl₂ and the carbonyl absorption band in the IR spectrum of *trans*-(**1**)₂Rh(CO)Cl, the electronic influence of the ligand on the metal center was evaluated. These measurements are supported by density functional theory (DFT) calculations, performed on the corresponding tricarbonylnickel(0) complex in order to determine the Tolman electronic parameter (TEP) of ligand **1**.



INTRODUCTION

In homogeneous catalysis, phosphines are among the most frequently used ligands.¹ They impart good solubility of catalysts in organic solvents and have in particular the ability to stabilize metal centers in lower oxidation states that are of importance in many catalytic cycles. A further advantage is the great variability of phosphines. This enables tailoring such ligands in order to rationally optimize the reactivity and selectivity of metal-centered catalysts. The Tolman steric parameter (TSP) and the Tolman electronic parameter (TEP), for example, allow the steric and electronic properties of phosphine ligands to be evaluated.² Although there are numerous anionic or neutral phosphines with different σ -donating properties, only a few ligands of this type with π -acceptor character have been reported so far.³ Enhanced acceptor properties can be realized by the introduction of a positive charge or by strongly electron withdrawing substituents in close proximity to the phosphorus donor site. Other typical examples are phosphorus compounds with heteroatoms directly bonded to the phosphorus atom and therefore energetically low lying π -acceptor orbitals such as PF₃ and phosphites. Phosphites are widely used as ligands in catalysis.⁴ In contrast, phosphorus species with directly bound halogens are highly toxic and air-sensitive and thus have been reported only rarely as ligands in transition-metal chemistry.⁵ Alternatively, phosphines having perfluoroalkyl and -aryl substituents have found application as less-donating and

more-accepting ligands.^{3c,6} An entirely different approach sets the focus on positively charged phosphine ligands in order to generate comparably strong π -accepting properties. Synthesis strategies to access such compounds include the reaction of chloro(dialkyl)- or chloro(diaryl)phosphines with Lewis bases, imidazolium carboxylates, or 2-silylimidazolium salts.^{3a,d,7} During the last few years, Alcarazo et al. in particular developed additional methods starting from secondary phosphines.^{3a,d,e,8} Cationic phosphines have recently found application in palladium-catalyzed cross-coupling reactions, hydroformylation, hydrosilylation, hydroarylation, and cycloisomerization, to name just a few examples.^{3e,9} In addition, their use in phase-transfer catalysis and in the elucidation of reaction mechanisms by means of electrospray ionization mass spectrometry has been documented.^{3a,e}

In 2016 we reported an improved synthesis of the ligand (η^5 -cyclopentadienyl)(η^6 -diphenylphosphinobenzene)iron(II) hexafluorophosphate (**1**), which was first reported by Roberts et al. in 1995.¹⁰ Herein ferrocene is first reacted with

Received: June 16, 2020

Published: September 7, 2020



ACS Publications

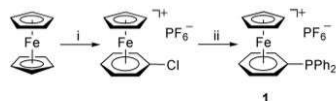
© 2020 American Chemical Society

3335

https://dx.doi.org/10.1021/acs.organomet.0c00414
Organometallics 2020, 39, 3335–3343

chlorobenzene in a ligand exchange reaction to give (η^6 -chlorobenzene)(η^5 -cyclopentadienyl)iron(II) hexafluorophosphate (Scheme 1).¹¹ The product is then treated with lithium

Scheme 1. Synthesis of the Cationic Phosphine Ligand 1⁺



^aLegend: (i) C_6H_5Cl , $AlCl_3$, NH_4PF_6 , reflux, 4 h; (ii) $LiPPh_2$, thf, 18 h, rt.

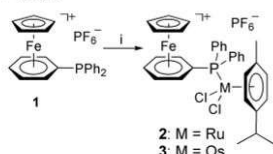
diphenylphosphide to obtain the cationic phosphine ligand in a nucleophilic aromatic substitution reaction. Furthermore, we were able to synthesize the first heterobimetallic complex with gold(I) chloride based on this cationic phosphine ligand.

In a continuation of this work, we now report on the synthesis and characterization of further cationic transition-metal complexes with ligand **1** as well as on a detailed investigation of its electronic properties.

RESULTS AND DISCUSSION

Complex Synthesis. Our attention was first directed to ruthenium and osmium, the heavy homologues of iron. The diamagnetic compounds $[(\eta^6-p\text{-cymene})MCl_2]_2$ ($M = Ru, Os$) seemed to be suitable precursors.¹² They both are known to react readily with phosphines to yield complexes of the type $(\eta^6-p\text{-cymene})MCl_2(L)$ ($L =$ phosphine ligand).^{12b,13} Treatment of 1/2 equiv of the dimers $[(\eta^6-p\text{-cymene})MCl_2]_2$ with phosphine **1** gave the corresponding cationic phosphine complexes **2** and **3** in yields of 90 and 70%, respectively (Scheme 2).

Scheme 2. Synthesis of the Ruthenium(II) and Osmium(II) Complexes 2 and 3⁺



^aLegend: (i) $[(\eta^6-p\text{-cymene})MCl_2]_2$, CH_2Cl_2 , rt, 16 h.

The first evidence for the successful synthesis of compounds **2** and **3** was obtained by 1H and ^{31}P NMR spectroscopy. The ^{31}P spectra of **2** and **3** showed in addition to the typical septet resonance of the hexafluorophosphate anion at -144.6 ppm the resonance of the phosphine donor at $+27.5$ (**2**, $M = Ru$) and -15.6 ppm (**3**, $M = Os$), respectively.

In comparison to the free ligand **1** (singlet at -5.9 ppm) with a signal in the same range as for PPh_3 (-6.0 ppm),¹⁴ the resonance for the ruthenium complex **2** is shifted to lower field, while coordination to an osmium center in **3** induces a high-field shift. Similar data have been reported in the literature for $(\eta^6-p\text{-cymene})RuCl_2(PPh_3)$.¹³ The rather pronounced shift of the phosphine resonance to higher field observed for the third-row transition metal osmium is in good agreement with the shift for the corresponding triphenylphosphine complex $(\eta^6-p\text{-cymene})OsCl_2(PPh_3)$ ($\delta = -13.2$ ppm). In the 1H NMR spectra

of **2** and **3** the resonances of all protons were assigned unambiguously. The signal of the cyclopentadienyl protons appears at about $+4.4$ ppm. The resonances of the protons at the η^6 -coordinating cymene ring are observed as two doublets at about 5.5 ppm. In comparison to this, the 1H NMR resonances of the η^6 -coordinating phenyl ring are shifted to lower field (about $+6.2$ and $+6.9$ ppm, respectively) due to the positively charged CpFe group that is coordinated to this fragment. Further resonances in the aromatic region are assigned to the two phenyl groups. Three signals in the aliphatic region are allocated to the methyl and the isopropyl substituents of the cymene ring. In addition to the NMR spectra, elemental analysis and ESI mass spectrometry further support the structural identification. ESI mass spectrometry shows the expected signals of the cations **2'** and **3'** without any fragmentation and with matching isotope patterns.

Single crystals of the ruthenium(II) complex **2**, suitable for a X-ray diffraction study, were obtained by slow diffusion of diethyl ether into a saturated solution of **2** in dichloromethane. Figure 1 shows the molecular structure of **2** and summarizes typical bond parameters.

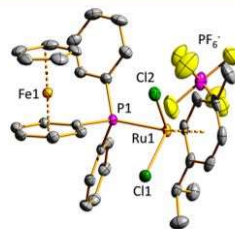
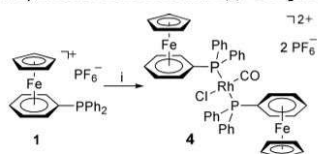


Figure 1. Molecular structure of compound **2** in the solid state. Characteristic bond lengths (Å) and angles (deg): Fe1–Cp 1.6658(5), Fe1–Ar 1.5390(5), Ru1–Cl1 2.4080(9), Ru1–Cl2 2.4221(9), Ru1–P1 2.3589(9), Ru1–Ar 1.7074(3), Cp–Fe1–Ar 177.45(4), Cl1–Ru1–Cl2 88.96(3), Cl1–Ru1–P1 88.17(3), Cl1–Ru1–Ar 124.44(2), Cl2–Ru1–P1 87.02(3), Cl2–Ru1–Ar 126.90(3), P1–Ru1–Ar 128.56(3). Cp denotes the center of the η^5 -coordinated cyclopentadienyl ring. Ar denotes the centers of the η^6 -coordinated arene rings.

While the distances between Fe1 and the carbon atoms of the η^5 -coordinated cyclopentadienyl ring (average 2.051 Å) are slightly shorter than the distances between Fe1 and the carbon atoms of the η^6 -coordinated phenyl ring (average 2.088 Å), the distances to the corresponding ring centers behave in the opposite way, due to the different ring sizes. According to the ionic radii of iron(II) and ruthenium(II) the Ru1–Ar distance is about 0.16 Å longer than the Fe1–Ar distance. The Ru1–P1 distance is slightly elongated in comparison to that in the corresponding ruthenium(II) complex $(\eta^6-p\text{-cymene})RuCl_2(PPh_3)$ (2.3438(6) Å), bearing a triphenylphosphine ligand.¹⁵ This might be interpreted as a result of a reduced σ -donor ability due to the positively charged phosphine ligand.

Treatment of 1/2 equiv of the dimeric rhodium(I) complex $[(CO)_2Rh(\mu_2-Cl)]_2$ ¹⁶ with ligand **1** resulted in the formation of the dicationic complex **4** in almost quantitative yield (Scheme 3).

Herein, two phosphines, one carbonyl, and one chlorido ligand complete the square-planar coordination sphere at the rhodium center. The 1H NMR spectrum of compound **4**

Scheme 3. Synthesis of the Rhodium(I) Complex 4^a


^aLegend: (i) [(CO)₂Rh(μ₂-Cl)]₂, CH₂Cl₂, rt, 16 h.

essentially resembles the spectra of **2** and **3**. Generally the resonances are slightly shifted to lower field. The resonance of the cyclopentadienyl ring is found at +5.03 ppm, while this resonance appears at about +4.4 ppm in the ¹H NMR spectra of **2** and **3**. We assign this to the increased positive charge. The ³¹P NMR spectrum shows a doublet at +26.9 ppm with a ¹J_{RhP} coupling constant of 131.0 Hz. Both values are close to the data reported for CO(Cl)Rh(PPh₃)₂ (+30.0 ppm, ¹J_{RhP} = 127 Hz).¹⁷

Suitable single crystals for an X-ray structure analysis were obtained by recrystallization of **4** by slow diffusion of diethyl ether into a solution in acetonitrile. Figure 2 shows the molecular structure of **4** and summarizes typical bond parameters.

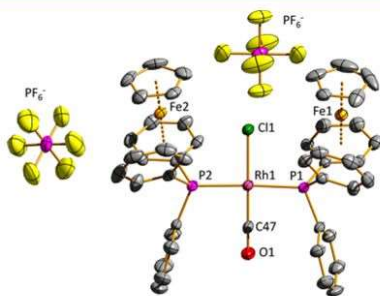


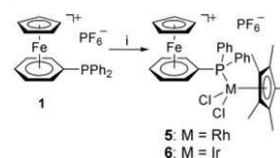
Figure 2. Molecular structure of compound **4** in the solid state. Characteristic bond lengths (Å) and angles (deg): Fe1–Cp 1.6719(8), Fe1–Ar 1.5350(8), Fe2–Cp 1.6699(8), Fe2–Ar 1.5315(7), Rh1–Cl1 2.3651(12), Rh1–P1 2.3331(11), Rh1–P2 2.3265(11), Rh1–C47 1.812(5), O1–C47 1.155(7), Cp–Fe1–Ar 177.15(6), Cp–Fe2–Ar 177.64(6), Cl1–Rh1–P1 91.53(4), Cl1–Rh1–P2 91.29(4), Cl1–Rh1–C47 175.66(17), P1–Rh1–P2 177.11(4), P1–Rh1–C47 88.81(15), P2–Rh1–C47 88.43(15), Rh1–C47–O1 177.1(5). Cp denotes the center of the η⁵-coordinated cyclopentadienyl ring. Ar denotes the centers of the η⁶-coordinated arene rings.

The rhodium(I) center in compound **4** is coordinated in a slightly distorted square-planar geometry with somewhat widened P–Rh1–Cl1 angles (91.53(4) and 91.28(4)°) due to the increased space requirement of the chloride ligand in comparison to the carbonyl ligand. The structural parameters overall resemble those measured for related complexes of the type CO(Cl)Rh(L)₂ (L = phosphine ligand, *trans* orientation) in the past.¹⁸

The close structural relationship also allows a comparison of the energy of the CO stretching absorption in the infrared spectrum of **4** with data from the literature. This absorption is

sensitive to the electronic situation at the rhodium(I) center, which is determined by two phosphine ligands. For compound **4** we measured a carbonyl band at 2002 cm⁻¹ (ATR). The conclusions that can be drawn from the position of this band on the electronic properties of ligand **1** are discussed in detail below.

In analogy to the reaction with [(η⁶-*p*-cymene)MCl₂]₂ (M = Ru, Os), ligand **1** was treated with 1/2 equiv of the dimeric rhodium(III) and iridium(III) complexes [(η⁵-C₅Me₅)MCl₂]₂ (C₅Me₅ = 1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl, M = Rh, Ir).¹⁹ Stirring these precursors with **1** in dichloromethane for 16 h led to the formation of **5** and **6** in 45% and 82% yields, respectively, after crystallization (Scheme 4).

Scheme 4. Synthesis of the Rhodium(III) and Iridium(III) Complexes 5 and 6^a


^aLegend: (i) [(η⁵-C₅Me₅)MCl₂]₂, CH₂Cl₂, rt, 16 h.

The ¹H and ¹³C NMR spectra show slightly broadened signals at room temperature, which may be the result of some hindered rotations due to the bulky Cp* ring. The ³¹P NMR supports the trend that was already observed for complexes **2** and **3**: whereas the phosphorus resonance of **5** is strongly shifted to lower field (33.7 ppm, ¹J_{RhP} = 146.6 Hz) in comparison to that of **1** (−5.9 ppm), relativistic effects counteract that trend for **6** (3.2 ppm).

Recrystallization of the iridium(III) complex **6** by slow diffusion of diethyl ether into a saturated solution in dichloromethane gave single crystals suitable for a X-ray diffraction study. Figure 3 shows the molecular structure of **6** and summarizes typical bond parameters.

The solid-state structure of **6** generally resembles the structure of the ruthenium(II) complex **2**. As a consequence of the higher oxidation state of the iridium center, the P1–Ir1

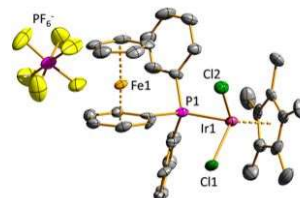
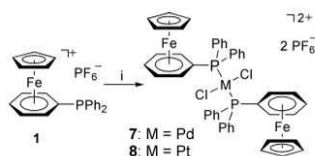


Figure 3. Molecular structure of compound **6** in the solid state. Characteristic bond lengths (Å) and angles (deg): Fe1–Cp 1.6700(12), Fe1–Ar 1.5298(12), Ir1–Cl1 2.4090(19), Ir1–Cl2 2.4065(19), Ir1–P1 2.3060(19), Ir1–Ar 1.8295(4), Cp–Fe1–Ar 177.76(9), Cl1–Ir1–Cl2 90.15(7), Cl1–Ir1–P1 89.92(7), Cl2–Ir1–P1 91.70(7), Cl1–Ir1–Ar 120.27(5), Cl2–Ir1–Ar 122.30(5), P1–Ir1–Cp 131.45(5). Cp denotes the center of the η⁵-coordinated cyclopentadienyl ring. Ar denotes the centers of the η⁶-coordinated arene rings.

bond length (2.3060(19) Å) is shorter in comparison to the P1–Ru1 bond (2.3590(9) Å), while the M–Cl bonds, which have more ionic character, are almost identical.

Analogous to the synthesis of the rhodium complex 4, treatment of 1 with 1 equiv of palladium(II) and platinum(II) chlorides resulted in the formation of the square-planar, dicationic complexes 7 and 8 (Scheme 5).

Scheme 5. Synthesis of the Palladium(II) and Platinum(II) Complexes 7 and 8^a



^aLegend: (i) PdCl₂ or PtCl₂, CH₂Cl₂, rt, 16 h.

Both complexes were characterized by elemental analysis and ESI mass spectrometry. For the dication of complex 7 a peak at *m/z* 471.97 (calcd 471.99) and for the dication of complex 8 a peak at *m/z* 516.00 (calcd 516.01) were found. In addition, ³¹P NMR spectroscopy proves the successful synthesis of compounds 7 and 8: aside from the typical heptet of the hexafluorophosphate anion (+144.6 ppm, ¹J_{PF} = 706 Hz), a singlet at +21.9 ppm is assigned to the palladium-bound phosphorus atom in complex 7. The resonance of the platinum-bound phosphorus site in complex 8 is observed at +17.6 ppm along with the expected ¹⁹⁵Pt satellites (¹J_{PtP} = 2790 Hz).

While the *trans* orientation of the phosphine ligands in complex 7 was proved by X-ray structural analysis (Figure 4), the ¹⁹⁵Pt–³¹P coupling constant unambiguously assigns an identical geometry for complex 8. The literature reports e.g. ¹⁹⁵Pt–³¹P coupling constants of 3681 Hz for *cis*-(PPh₃)₂PtCl₂

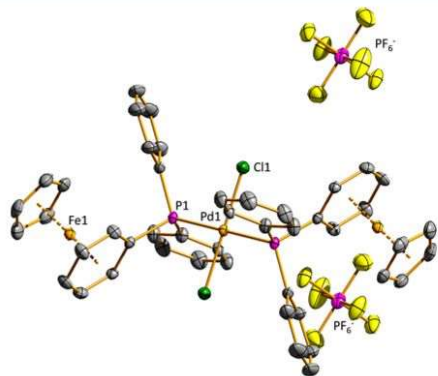


Figure 4. Molecular structure of compound 7 in the solid state. Characteristic bond lengths (Å) and angles (deg): Fe1–Cp 1.6744(5), Fe1–Ar 1.5447(5), Pd1–Cl1 2.2969(8), Pd1–P1 2.3270(7), Cp–Fe1–Ar 177.07(3), Cl1–Pd1–P1 92.51(3). Cp denotes the center of the η⁵-coordinated cyclopentadienyl ring. Ar denotes the centers of the η⁶-coordinated arene rings.

and of 2626 Hz for *trans*-(PPh₃)₂PtCl₂.²⁰ A more detailed discussion of this coupling constant follows below. Single crystals of compound 7 that were suitable for an X-ray structure analysis were obtained by crystallization from nitromethane/diethyl ether at 5 °C. Figure 4 shows the molecular structure of 7 and summarizes typical bond parameters.

Ligand Properties. A first hint of the donor/acceptor properties of ligand 1 can be derived from the ³¹P chemical shift and in particular from the ¹⁹⁵Pt–³¹P coupling constant measured for compound 8. Platinum(II) phosphine complexes of the type (PR₃)₂PtCl₂ have been widely studied in the past. As has already been mentioned, the ¹⁹⁵Pt–³¹P coupling constant allows a determination of the coordination geometry of these compounds, since its value is much larger for the *cis* isomers in comparison to the *trans* isomers.^{20,21^c}

Already in 1967, Grim, Keiter, and McFarlane published a NMR study on the influence of the phosphine substituents on the chemical shifts and ¹⁹⁵Pt–³¹P coupling constants of the *trans*-coordinated complexes (Ph_{*n*}(*n*Bu)_{3–*n*}P)₂PtCl₂ (*n* = 0, 1, 2).^{21b} They found increasing values for the ¹⁹⁵Pt–³¹P coupling constant for increasing numbers of phenyl substituents (*n* = 0, 2392 Hz; *n* = 1, 2462 Hz; *n* = 2, 2531 Hz). Their data fit well to the value for *trans*-(PPh₃)₂PtCl₂ (2626 Hz). Klein Gebbink and co-workers investigated the synthesis and spectroscopic data of *trans*-dichloridoplatinum complexes bearing the highly positively charged phosphine (P(C₆H₃(*m*-CH₂NMe₃)₂)₃)^{6a} in combination with different counteranions.²⁰ Depending on the solvent and the anions, coupling constants of 2627 Hz (Cl[−]/DMSO-*d*₆), 2652 Hz (Cl[−]/D₂O), and 2684 Hz (BF₄[−]/DMSO) were found, indicating a minor influence of the positive charges on this value. In 1986 Brune and co-workers published a detailed study on the influence of ring-substituted triphenylphosphines (P(C₆H₄–*X*_{*n*})₃) (*n* = 1, 2) on the chemical shifts and the ¹⁹⁵Pt–³¹P coupling constants of platinum dichloride complexes.^{21a} They found an excellent correlation of both the chemical shift and the coupling constant with the substituent constants σ of the Hammett equation.²² The chemical shifts and the ¹⁹⁵Pt–³¹P coupling constants vary between +13.3 ppm/2534 Hz for the 4-NMe₂ substitution and +27.5 ppm/2787 Hz for the (3,5-CF₃)₂ substitution.²³ Similar findings were later on reported by Pringle and co-workers.²⁴ For the *trans*-coordinated platinum dichloride complex bearing two perfluorinated triphenylphosphine ligands (P(C₆F₅)₃) a chemical shift of −25.8 ppm and a ¹⁹⁵Pt–³¹P coupling constant of 3145 Hz were reported in the literature.^{23,25} The substitution of one of the phenyl groups in PPh₃ by a bulky OAr unit raises the ¹⁹⁵Pt–³¹P coupling constant of the corresponding phosphinite complex *trans*-(Ph₂POAr)₂PtCl₂ up to 2887 Hz.²⁶ This value increases up to 4400 Hz for phosphite complexes of the type *trans*-((ArylO)₃P)₂PtCl₂.^{26b,27} The *trans*-configured platinum(II) phosphonite complex ((RO)₂PR')₂PtCl₂ has to the best of our knowledge not been reported in the literature. Thus, the value of 2790 Hz for the ¹⁹⁵Pt–³¹P coupling constant of compound 8 is comparable to that of *trans*-(P(C₆H₃(3,5-CF₃)₂)₃)₂PtCl₂ but far away from the value of *trans*-((P(C₆F₅)₃)₂)₂PtCl₂. In contrast, the ³¹P chemical shift (+17.6 ppm) is significantly lower than the value measured for *trans*-(P(C₆H₃(3,5-CF₃)₂)₃)₂PtCl₂.

Further details on the ligand properties of 1 can be obtained from the IR spectrum of the rhodium(I) complex 4. In the ATR-IR spectrum its carbonyl absorption is observed at 2002

cm^{-1} , indicating a relatively large blue shift in comparison to the triphenylphosphine complex $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2\text{CO}]$ (1978 cm^{-1}),¹⁷ which can be attributed to the influence of the cationic, η^6 -coordinating cyclopentadienyl iron(II) arene site at the phosphine ligand. As already observed for the ^{195}Pt – ^{31}P coupling constant, the introduction of positively charged but not directly phenyl bound substituents in ligands such as $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_3(m\text{-CH}_2\text{NMe}_3)_2)_3^{6+}$ does not influence the CO absorption very much (1981 cm^{-1}).²⁸ Compounds of the type $[\text{RhCl}(\text{PAr}_3)_2\text{CO}]$ (Ar = para-substituted phenyl group) have been widely studied in the literature. The reported carbonyl absorptions range from approximately 1965 cm^{-1} (*p*-NMe₂) to 1990 cm^{-1} (*p*-CF₃).²⁹ For the rhodium(I) complexes bearing two $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ or $\text{P}(\text{OMe})_3$ ligands values of 2005 and 2005 cm^{-1} , respectively, were found. In 2011 Sakai and co-workers reported the synthesis of the extremely electron poor 2,6-bis(trifluoromethyl)-4-pyridyl group into phosphines.³⁰ For the carbonylchloridorhodium(I) complex bearing two (2,6-bis(trifluoromethyl)-4-pyridyl)-diphenylphosphine ligands they measured 2017 cm^{-1} for the CO stretching vibration.

To get further insights into the steric and electronic properties of the cationic phosphine ligand **1**, we investigated its Tolman steric parameter (TSP) and the Tolman electronic parameter (TEP)² by density functional theory (DFT) at the B3LYP level using the Def2-TZVP basis set (see the Supporting Information for details). Subsequent to the determination of the calculated electronic parameter (CEP) for the hypothetical cationic complex $[(1)\text{Ni}(\text{CO})_3]^+$, the TEP was estimated by the utilization of the scaling factor (0.968) reported by Duncan et al. for transition-metal carbonyl complexes.³¹ The same was done for the previously reported, related phosphines **A**, **B** and **Ca–Cc** and the corresponding, spectroscopically characterized tricarbonylnickel(0) complexes (Scheme 6 and Table 1, entries 1–5)), to evaluate the method.^{7a,32}

Scheme 6. Phosphine Ligands Used for the Comparison of TSP, CEP, and TEP Data with Ligand 1

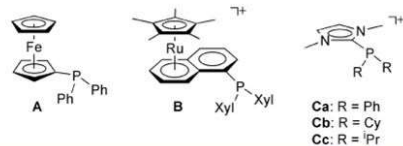


Table 1. TSP, CEP, and TEP data Calculated for the $\text{Ni}(\text{CO})_3$ Complexes of Ligands A, B, Ca–Cc, and 1

entry	ligand	exptl TSP (deg)	CEP (cm^{-1})	exptl TEP (cm^{-1})
1	A	135 (133) ^a	2129	2061 (2066) ^a
2	B	172	2140	2071 (2074) ^b
3	Ca	129	2158	2089 (2082) ^c
4	Cb	140	2154	2085 (2078) ^c
5	Cc	121	2152	2083 (2075) ^c
6	1	132	2150	2081
7	PPh ₃	124 (145) ^d	2132	2064 (2069) ^d

^aSee ref 32a. ^bSee ref 32b. ^cSee ref 7a. ^dSee ref 2.

Calculated values of the TEPs are within the expected error (RMS = 7.5 cm^{-1})³⁰ of the calculation. Only the TEP of Cc is

slightly out of this range (Table 1, entry 5). Nevertheless, our calculations correctly reflect the experimentally observed trend within the series of **A**, **B**, and **Ca–Cc**. The applied computational method should therefore provide reliable results for a differentiation among the different types of phosphines analyzed. In addition, the calculations show a satisfying accuracy, independently of the charge of the complex.

Ligand **1** is therefore characterized by a TSP similar to that of ferrocenyldiphenylphosphine (**A**) but significantly smaller than that of **B**. In contrast, the predicted TEP value of **1** is substantially higher in comparison to those of **A** and **B** and comes close to the data of **Ca–Cc**. These results underline its acceptor properties. With its calculated TSP (132°) and TEP (2081 cm^{-1}) values, ligand **1** is within an area of the Tolman stereoelectronic map that is traditionally covered by phosphites,² which is in complete agreement with the spectroscopic data (^{195}Pt – ^{31}P coupling constant, carbonyl absorption) measured for complexes **8** and **4**. This might open up opportunities for applications in catalytic transformations that are performed with phosphites by avoiding e.g. the moisture sensitivity of these compounds.

Catalysis. To prove the applicability of ligand **1** in catalytic reactions, we have investigated compound **2** for the transfer hydrogenation of acetophenone with isopropyl alcohol as the hydrogen source as well as for the isomerization of estragole leading to anethole.

The complex $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)]$ has been described to catalyze the transfer hydrogenation of acetophenone with medium activity.³³ We have carried out the reaction under the conditions reported in the Experimental Section. While $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)]$ gave 81% conversion of the substrate after 3 h, complex **2** led to only 2% conversion. Prolonging the reaction time to 20 h resulted in 7% conversion. These results can be explained by the mechanism of the transfer hydrogenation process, which includes the transfer of a hydrido ligand to the substrate, which will be more difficult due to the positive charge of complex **2**.

In the second reaction we investigated the isomerization of the allylic substrate estragole to the styrene derivative anethole. Here we compared compound **2** with both $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)]$ and $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{P}(\text{OMe})_3)]$. Both complexes were reported to be highly active in this reaction.³⁴ Here complex **2** performs better than in the transfer hydrogenation, giving 71% conversion under the conditions described in the Experimental Section. However, the other two complexes provided the product in yields >99%. Here, the electron deficiency of the ligand seems not to decrease the activity of the ruthenium complex as dramatically as in the transfer hydrogenation. The poorer activity in comparison to the trimethyl phosphite complex could be a result of steric factors.

CONCLUSION

Novel cationic multimetallic complexes bearing the ligand (η^6 -diphenylphosphinobenzene)(η^5 -cyclopentadienyl)iron(II) hexafluorophosphate (**1**) were obtained with transition metals of groups VIII–X and completely characterized. The donor/acceptor properties of the cationic phosphine were determined on the basis of spectroscopic data (^{195}Pt – ^{31}P coupling constant, carbonyl IR absorption) as well as of theoretical calculations. The data point out that compound **1** behaves electronically more or less like a phosphite, meaning that it is a weaker σ donor and a stronger π acceptor in comparison to

common triarylphosphines. We are currently investigating some catalytic reactions, for which phosphites are typically used, to further substantiate our results in terms of reactivity.

EXPERIMENTAL SECTION

Ligand **1** was synthesized according to a procedure reported in the literature.¹¹ All reactions were carried out under an argon atmosphere using standard Schlenk techniques. The solvents were either freshly distilled or dried and degassed before use according to standard techniques. Commercially available chemicals were purchased from ABCR, Alfa Aesar, Sigma-Aldrich, Strem, or TCI. ¹H, ¹³C, and ³¹P NMR spectra were recorded on Bruker Spectrospin Avance 400 and 600 spectrometers. The chemical shifts are referenced to internal solvent resonances. The multiplicities are reported as s = singlet, d = doublet, t = triplet, q = quartet, sept = septet, and m = multiplet. The NMR spectra of the iron complexes generally show slightly broadened resonances. This might be due to some paramagnetic impurities and hinders the assignment of P,C-coupling constants in some cases. Infrared spectra were recorded on a JASCO FT/IR-6100 spectrometer using attenuated total reflection. ESI-mass spectrometric measurements were performed on an AmaZon ETD instrument by introducing solutions of the compound in acetonitrile. Elemental analyses were carried out with a Vario MICRO Cube elemental analyzer at the Analytical Laboratory of the Technische Universität Kaiserslautern. For the X-ray structural analyses and for computational details please refer to the Supporting Information.

Dichlorido(η^5 -cyclopentadienyl)(η^6 -diphenylphosphinobenzene)iron(II)(η^6 -*p*-cymene)hexafluorophosphate (2). A 200 mg portion (0.33 mmol) of bis(dichlorido(η^6 -*p*-cymene)ruthenium(II))^{12a} and 345 mg (0.66 mmol) of **1** were dissolved in 10 mL of CH₂Cl₂, and the mixture was stirred for 16 h at room temperature. The solvent was removed under vacuum, and the crude product was washed with 10 mL of Et₂O, yielding 492 mg (90%) of **2** as an orange powder. Crystallization from CH₂Cl₂/Et₂O gave orange crystals. Anal. Calcd for C₃₃H₃₄Cl₂F₆FeP₂Ru: C, 47.50; H, 4.11. Found: C, 47.07; H, 4.18. ¹H NMR (400 MHz, CD₃CN): δ 7.99–7.84 (m, 4H), 7.62 (m, 6H), 6.90 (s, 2H), 6.22 (m, 3H), 5.46 (d, *J* = 5.7 Hz, 1H), 5.25 (d, *J* = 6.1 Hz, 2H), 4.35 (s, 5H), 2.34 (sept, 1H), 1.88 (s, 3H), 0.79 (d, *J* = 6.9 Hz, 6H) ppm. ¹³C NMR (151 MHz, CD₃CN): δ 135.6, 135.0, 132.8, 129.7, 110.3, 98.9, 97.4, 95.6, 92.54, 88.7, 87.7, 87.3, 78.7, 30.8, 21.4, 17.4 ppm. ³¹P NMR (162 MHz, CD₃CN): δ 27.5 (s), –144.6 (sept, *J* = 706.5 Hz) ppm. ESI-MS (CD₃CN): *m/z* 688.94 [C₃₃H₃₄Cl₂FePRu]⁺.

Dichlorido(η^5 -cyclopentadienyl)(η^6 -diphenylphosphinobenzene)iron(II)(η^6 -*p*-cymene)osmium(II) hexafluorophosphate (3). This complex was synthesized as for compound **2** with 47.4 mg (0.06 mmol) of bis(dichlorido(η^6 -*p*-cymene)osmium(II))^{12b} and 63.4 mg (0.12 mmol) of **1**. Yield: 77.0 mg (70%) of an orange microcrystalline solid. Anal. Calcd for C₃₃H₃₄Cl₂F₆FeP₂Os: C, 42.92; H, 3.71. Found: C, 42.48; H, 3.67. ¹H NMR (400 MHz, CD₃CN): δ 7.90–7.76 (m, 4H), 7.65–7.53 (m, 6H), 7.03 (m, 2H), 6.25 (m, 3H), 5.60 (d, *J* = 5.5 Hz, 2H), 5.46 (d, *J* = 6.0 Hz, 1H), 4.37 (s, 5H), 1.97 (s, 3H), 0.83 (d, *J* = 6.9 Hz, 6H) ppm. ¹³C NMR (151 MHz, CD₃CN): δ 135.3, 135.0, 132.8, 129.6, 101.6, 99.3, 95.5, 90.3, 88.8, 87.4, 84.6, 80.8, 78.7, 30.4, 21.8, 17.1 ppm. ³¹P NMR (162 MHz, CD₃CN): δ –15.6 (s), –144.6 (sept, *J* = 706.5 Hz) ppm. ESI-MS (CD₃CN): *m/z* = 779.06 [C₃₃H₃₄Cl₂FePOs]⁺.

Carbonylchlorido(bis(η^5 -cyclopentadienyl)(η^6 -diphenylphosphinobenzene)iron(II))rhodium(I) bis(hexafluorophosphate) (4). Stirring a solution of 50.0 mg (0.13 mmol) of bis(dicarbonyl(μ_2 -chlorido)rhodium(I)),¹⁶ 100 mg (0.54 mmol) of KPF₆ and 273 mg (0.52 mmol) of **1** in 10 mL of CH₂Cl₂ for 16 h at room temperature resulted in a yellow suspension. After decanting of the solvent, the crude product was dissolved in 10 mL of CH₃CN and the insoluble components were filtered off. The solvent was removed under vacuum to give 312 mg (99%) of a yellow microcrystalline solid, which was recrystallized from CH₃CN/Et₂O. Anal. Calcd for C₄₇H₄₀ClF₁₂Fe₂OP₄Rh: C, 46.17; H, 3.30. Found: C,

45.93; H, 3.22. ¹H NMR (600 MHz, CD₃CN): δ 7.77 (s, 8H), 7.64 (t, *J* = 7.4 Hz, 4H), 7.58 (t, *J* = 7.6 Hz, 8H), 6.68 (s, 4H), 6.47 (t, *J* = 6.2 Hz, 2H), 6.39 (t, *J* = 6.4 Hz, 4H), 5.03 (s, 10H) ppm. ¹³C NMR (151 MHz, CD₃CN): δ 135.5, 133.1, 131.5, 130.2, 98.2, 93.2, 89.9, 89.2, 79.3 ppm. ³¹P NMR (162 MHz, CD₃CN): δ 26.9 (d, *J* = 131.0 Hz), –144.6 (sept, *J* = 706.6 Hz) ppm. IR (ATR): ν 3117 (w), 3069 (w), 2002 (s), 1483 (w), 1437 (w), 1420 (w), 1312 (w), 1285 (w), 1093 (w), 823 (s), 749 (w), 693 (m), 555 (s), 517 (w) cm⁻¹.

Dichlorido(η^5 -cyclopentadienyl)(η^6 -diphenylphosphinobenzene)iron(II)(η^5 -1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III) hexafluorophosphate (5). A 62.4 mg portion (0.10 mmol) of bis(dichlorido(η^5 -1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III))¹⁹ and 106 mg (0.20 mmol) of **1** were stirred for 16 h in 10 mL of CH₂Cl₂ at room temperature. The solvent was removed under vacuum, and the crude product was washed with 10 mL of Et₂O. Slow diffusion of Et₂O into a saturated solution of **5** in CH₂Cl₂ gave 75 mg (45%) of an orange microcrystalline solid. Anal. Calcd for C₃₃H₃₅Cl₂F₆FeP₂Rh: C, 47.34; H, 4.21. Found: C, 47.19; H, 4.06. ¹H NMR (600 MHz, CD₃CN): δ 8.02 (s, 4H), 7.73–7.56 (m, 6H), 7.00 (s, 2H), 6.24 (s, 3H), 4.39 (s, 5H), 1.28 (d, *J* = 3.9 Hz, 15H) ppm. ¹³C NMR (151 MHz, CD₃CN): δ 135.3, 133.2, 131.7, 129.8, 101.4, 96.1, 88.7, 87.2, 78.7, 8.8 ppm. ³¹P NMR (243 MHz, CD₃CN): δ 33.7 (d, *J* = 146.6 Hz), –144.6 (sept, *J* = 706.5 Hz) ppm.

Dichlorido(η^5 -cyclopentadienyl)(η^6 -diphenylphosphinobenzene)iron(II)(η^5 -1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III) hexafluorophosphate (6). This complex was synthesized as for compound **5** with 200 mg (0.25 mmol) of bis(dichlorido(η^5 -1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III))¹⁹ and 265 mg (0.50 mmol) of **1**. Yield: 390 mg (82%), orange microcrystalline solid. Recrystallized from CH₂Cl₂/Et₂O. Anal. Calcd for C₃₃H₃₅Cl₂F₆FeP₂Ir: C, 42.78; H, 3.81. Found: C, 42.51; H, 3.52. ¹H NMR (600 MHz, CD₃CN): δ 7.96 (s, 4H), 7.61 (s, 6H), 7.03 (s, 2H), 6.28 (s, 3H), 4.41 (s, 5H), 1.26 (s, 15H) ppm. ¹³C NMR (151 MHz, CD₃CN): δ 135.2, 133.1, 132.1, 129.6, 95.4, 95.1, 88.9, 87.4, 78.7, 8.3 ppm. ³¹P NMR (243 MHz, CD₃CN): δ 3.2 (s), –144.6 (sept, *J* = 706.6 Hz) ppm. ESI-MS (CD₃CN): *m/z* 780.98 [C₃₃H₃₅Cl₂FeP₂Ir]⁺.

Dichlorido(bis(η^5 -cyclopentadienyl)(η^6 -diphenylphosphinobenzene)iron(II))palladium(II) bis(hexafluorophosphate) (7). A 44.3 mg portion (0.25 mmol) of palladium dichloride and 264 mg (0.50 mmol) of **1** were dissolved in 10 mL of CH₂Cl₂, and this mixture was stirred for 16 h at room temperature to give a beige suspension. After removal of the solvent under vacuum, the crude product was crystallized from CH₃NO₂/Et₂O at 5 °C. Yield: 242 mg (79%) of beige crystals. Anal. Calcd for C₄₆H₄₀Cl₂F₁₂Fe₂P₄Pd: C, 44.78; H, 3.27. Found: C, 44.93; H, 3.25. ¹H NMR (600 MHz, CD₃NO₂): δ 7.98–7.88 (m, 8H), 7.69 (m, 12H), 6.76 (s, 4H), 6.60 (s, 2H), 6.51 (t, *J* = 5.8 Hz, 4H), 5.06 (s, 10H) ppm. ¹³C NMR (151 MHz, CD₃NO₂): δ 135.0, 132.5, 129.0, 126.8, 95.4, 92.2, 88.9, 87.9, 78.4 ppm. ³¹P NMR (162 MHz, CD₃NO₂): δ 21.9 (s), –144.6 (sept, *J* = 706.5 Hz) ppm. ESI-MS (DMSO): *m/z* 471.96 [C₄₆H₄₀Cl₂Fe₂P₄Pd]²⁺.

Dichlorido(bis(η^5 -cyclopentadienyl)(η^6 -diphenylphosphinobenzene)iron(II))platinum(II) bis(hexafluorophosphate) (8). This complex was synthesized as for compound **7** with 40.0 mg (0.15 mmol) of platinum dichloride and 158 mg (0.30 mmol) of **1**. Recrystallization from CH₃CN/Et₂O. Yield: 147 mg (74%) of a beige microcrystalline solid. Anal. Calcd for C₄₆H₄₀Cl₂F₁₂Fe₂P₄Pt: C, 41.78; H, 3.05. Found: C, 41.93; H, 3.03. ¹H NMR (400 MHz, CD₃NO₂): δ 7.93 (dd, *J* = 12.7, 6.2 Hz, 8H), 7.69 (dt, *J* = 24.9, 7.2 Hz, 12H), 6.79 (dt, *J* = 6.5, 3.3 Hz, 4H), 6.61 (t, *J* = 6.1 Hz, 2H), 6.53 (t, *J* = 6.3 Hz, 4H), 5.10 (s, 10H) ppm. ¹³C NMR (151 MHz, CD₃NO₂): δ 135.5, 133.0, 129.4, 126.3, 95.0, 92.5, 89.5, 88.5, 78.9 ppm. ³¹P NMR (162 MHz, CD₃NO₂): δ 17.6 (s), –144.6 (sept, *J* = 706.5 Hz) ppm. ESI-MS (CD₃CN): *m/z* 516.00 [C₄₆H₄₀Cl₂Fe₂P₄Pt]²⁺.

General Procedure for the Catalytic Transfer Hydrogenation. The ruthenium catalyst (0.01 mmol) and KOH (4.95 mg, 0.075 mmol) were dissolved in isopropyl alcohol (5 mL) in a crimp-cap vial.

Then acetophenone (120 mg, 1.00 mmol, 117 μL) was added at a temperature of 80 $^{\circ}\text{C}$. Samples were taken after 3 and 20 h with single-use syringes, filtered through a short column filled with a small amount of neutral aluminum oxide and MgSO_4 , eluted with ethyl acetate, and analyzed by gas chromatography.

General Procedure for the Isomerization of Estragole. Either **2** (16.7 mg, 0.02 mmol) or bis(dichlorido(*η*⁵-*p*-cymene)ruthenium(II)) (6.12 mg, 0.01 mmol) and the corresponding phosphine or phosphite (0.02 mmol) were dissolved in methanol (0.5 mL) in a crimp-cap vial. Then estragole (302 mg, 2.00 mmol, 315 μL) was added at a temperature of 80 $^{\circ}\text{C}$. Samples were taken after 24 h with single-use syringes, filtered through a short column filled with a small amount of neutral aluminum oxide and MgSO_4 , eluted with deuterated chloroform, and analyzed by NMR spectroscopy.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.organomet.0c00414>.

NMR, IR, and ESI-MS spectra, crystallographic data, and computational details (PDF)


Cartesian coordinates of the calculated structures (XYZ)

Accession Codes

CCDC 2006876–2006879 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, or by emailing data_request@ccdc.cam.ac.uk, or by contacting The Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Werner R. Thiel – *Fachbereich Chemie, Technische Universität Kaiserslautern, 67663 Kaiserslautern, Germany*;  orcid.org/0000-0001-5283-2368; Email: thiel@chemie.uni-kl.de

Authors

Christian Malchau – *Fachbereich Chemie, Technische Universität Kaiserslautern, 67663 Kaiserslautern, Germany*
Florian Loose – *Fachbereich Chemie, Technische Universität Kaiserslautern, 67663 Kaiserslautern, Germany*
Yannick Mees – *Fachbereich Chemie, Technische Universität Kaiserslautern, 67663 Kaiserslautern, Germany*; *Research Center OPTIMAS, D-67663 Kaiserslautern, Germany*
Jens Duppe – *Fachbereich Chemie, Technische Universität Kaiserslautern, 67663 Kaiserslautern, Germany*
Yu Sun – *Fachbereich Chemie, Technische Universität Kaiserslautern, 67663 Kaiserslautern, Germany*
Gereon Niedner-Schatteburg – *Fachbereich Chemie, Technische Universität Kaiserslautern, 67663 Kaiserslautern, Germany*; *Research Center OPTIMAS, D-67663 Kaiserslautern, Germany*;  orcid.org/0000-0001-7240-6673

Complete contact information is available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.organomet.0c00414>

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors wish to thank the DFG-funded transregional collaborative research center SFB/TRR 88 “Cooperative effects in homo- and heterometallic complexes (3MET)” for financial support.

■ REFERENCES

- (1) (a) *Homogeneous Catalysis with Metal Phosphine Complexes*; Pignolet, L. M., Ed.; Springer: Berlin, 1983. (b) *Catalytic Aspects of Metal Phosphine Complexes*; Aleya, E. C., Meek, D. W., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC, 1982. (c) *Phosphorus(III) Ligands in Homogeneous Catalysis: Design and Synthesis*; Kamer, P. C. J., van Leeuwen, P. W. N. M., Eds.; Wiley: Hoboken, NJ, 2012.
- (2) (a) Tolman, C. A. Electron donor-acceptor properties of phosphorus ligands. Substituent additivity. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2953–2956. (b) Tolman, C. A. Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis. *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348.
- (3) (a) Nicholls, L. D. M.; Alcarazo, M. Applications of α -Cationic Phosphines as Ancillary Ligands in Homogeneous Catalysis. *Chem. Lett.* **2019**, *48*, 1–13. (b) Korenaga, T.; Sasaki, R.; Shimada, K. Highly electron-poor Buchwald-type ligand: application for Pd-catalyzed direct arylation of thiophene derivatives and theoretical consideration of the secondary Pd(0)-arene interaction. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 19642–19650. (c) Pollock, C. L.; Saunders, G. C.; Smyth, E.C.M. S.; Sorokin, V. I. Fluoroarylphosphines as ligands. *J. Fluorine Chem.* **2008**, *129*, 142–166. (d) Alcarazo, M. α -Cationic phosphines: synthesis and applications. *Chem. - Eur. J.* **2014**, *20*, 7868–7877. (e) Alcarazo, M. Synthesis, Structure, and Applications of α -Cationic Phosphines. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1797–1805. (f) Abe, K.; Kitamura, M.; Fujita, H.; Kunishima, M. Development of highly electron-deficient and less sterically-hindered phosphine ligands possessing 1,3,5-triazinyl groups. *Mol. Catal.* **2018**, *445*, 87–93.
- (4) (a) Gual, A.; Godard, C.; de la Fuente, V.; Castellón, S. Design and Synthesis of Phosphite Ligands for Homogeneous Catalysis. In ref 1c. (b) Fernández-Pérez, H.; Etayo, P.; Panossian, A.; Vidal-Ferran, A. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2119–2176.
- (5) (a) Drews, T.; Rusch, D.; Seidel, S.; Willemsen, S.; Seppelt, K. Systematic reactions of $\text{Pt}(\text{PF}_3)_4$. *Chem. - Eur. J.* **2008**, *14*, 4280–4286. (b) Kruck, T. Trifluorophosphine complexes of transition metals. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 53–67. (c) Nixon, J. F. Trifluorophosphine complexes of transition metals. *Adv. Inorg. Chem.* **1985**, *29*, 41–141. (d) Mathieu, R.; Lenzi, M.; Poilblanc, R. Phosphorus-31 nuclear magnetic resonance study of trivalent phosphorus derivatives of metal carbonyls. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2030–2034. (e) Rycroft, D. S.; Sharp, D. W. A.; Wright, J. G. Mixed trihalophosphine complexes of nickel(0) and platinum(II). *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1978**, *14*, 451–455. (f) Davies, M. S.; Pierens, R. K.; Aroney, M. J. Metal-ligand bonding in $\text{LM}(\text{CO})_5$ complexes (L = NMe_3 , PMe_3 , PCl_3 , PBr_3 or AsMe_3 ; M = Cr, Mo or W) from dielectric, electro-optic and spectroscopic evidence. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *458*, 141–146. (g) Frenking, G.; Wichmann, K.; Fröhlich, N.; Grobe, J.; Golla, W.; Van, D. L.; Krebs, B.; Läge, M. Nature of the Metal–Ligand Bond in $\text{M}(\text{CO})_5\text{PX}_3$ Complexes (M = Cr, Mo, W; X = H, Me, F, Cl): Synthesis, Molecular Structure, and Quantum-Chemical Calculations. *Organometallics* **2002**, *21*, 2921–2930.
- (6) Bennett, F. W.; Brandt, G. R. A.; Emeleus, H. J.; Haszeldine, R. N. Trifluoromethyl derivatives of phosphorus, arsenic and sulphur. *Nature* **1950**, *166*, 225.
- (7) (a) Azouri, M.; Andrieu, J.; Picquet, M.; Richard, P.; Hanquet, B.; Tkatchenko, I. Straightforward Synthesis of Donor-Stabilised Phosphenium Adducts from Imidazolium-2-carboxylate and Their Electronic Properties. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 4877–4883. (b) Burford, N.; Losier, P.; Phillips, A. D.; Ragogna, P. J.; Cameron, T. S. Nitrogen ligands on phosphorus(III) Lewis acceptors: A versatile new synthetic approach to unusual N-P structural arrangements. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1087–1091. (c) Burford, N.; Ragogna, P. J.; McDonald, R.; Ferguson, M. J. Phosphine coordination complexes of the diphenylphosphenium cation: a versatile synthetic methodology for P-P bond formation. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14404–14410. (d) Kuhn, N.; Fahl, J.; Bläser, D.; Boese, R. Synthese und Eigenschaften von $[\text{Ph}_2(\text{Carb})\text{P}]\text{AlCl}_4$ (Carb = 2,3-Dihydro-1,3-diiisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden) - ein stabiler Carben-Komplex des dreiwertigen Phosphors [1]. *Z. Anorg. Allg. Chem.*

- 1999, 625, 729–734. (e) Kuhn, N.; Henkel, G.; Göhner, M. {Ph₂(Carb)P}MCl₃ (M = Pd, Pt; Carb = 2,3-dihydro-1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-ylidene) - a Novel Cationic Phosphane Ligand [1]. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1415–1416.
- (8) (a) Petušková, J.; Bruns, H.; Alcarazo, M. Cyclopropenylylidene-stabilized diaryl and dialkyl phosphonium cations: applications in homogeneous gold catalysis. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 3799–3802. (b) Petušková, J.; Patil, M.; Holle, S.; Lehmann, C. W.; Thiel, W.; Alcarazo, M. Synthesis, structure, and reactivity of carbene-stabilized phosphorus(III)-centered trications [L₃P]³⁺. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 20758–20760.
- (9) (a) Sirieix, J.; Ofberger, M.; Betzemeier, B.; Knochel, P. Palladium Catalyzed Cross-Couplings of Organozincs in Ionic Liquids. *Synlett* **2000**, 1613–1615. (b) Wan, Q.-X.; Liu, Y.; Lu, Y.; Li, M.; Wu, H.-H. Palladium-Catalyzed Heck Reaction in the Multi-Functionalized Ionic Liquid Compositions. *Catal. Lett.* **2008**, 121, 331–336. (c) Brasse, C. C.; Englert, U.; Salzer, A.; Waffenschmidt, H.; Wasserscheid, P. Ionic Phosphine Ligands with Cobaltocenium Backbone: Novel Ligands for the Highly Selective, Biphasic, Rhodium-Catalyzed Hydroformylation of 1-Octene in Ionic Liquids. *Organometallics* **2000**, 19, 3818–3823. (d) Brauer, D. J.; Kottsieper, K. W.; Liek, C.; Stelzer, O.; Waffenschmidt, H.; Wasserscheid, P. Phosphines with 2-imidazolium and para-phenyl-2-imidazolium moieties—synthesis and application in two-phase catalysis. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 630, 177–184. (e) Li, J.; Peng, J.; Bai, Y.; Zhang, G.; Lai, G.; Li, X. Phosphines with 2-imidazolium ligands enhance the catalytic activity and selectivity of rhodium complexes for hydrosilylation reactions. *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 431–436. (f) Chen, S.-J.; Li, Y.-Q.; Wang, P.; Lu, Y.; Zhao, X.-L.; Liu, Y. Promotion effect of water on hydroformylation of styrene and its derivatives with presence of amphiphilic zwitterionic phosphines. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2015**, 407, 212–220. (g) Chen, S.-J.; Li, Y.-Q.; Wang, Y.-Y.; Zhao, X.-L.; Liu, Y. Ionic Rh(I)-complexes containing π -accepting and hemilabile P,N-ligands as efficient catalysts for hydroformylation of 1-octene. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2015**, 396, 68–76. (h) Chen, S.-J.; Wang, Y.-Y.; Yao, W.-M.; Zhao, X.-L.; VO-Thanh, G.; Liu, Y. An ionic phosphine-ligated rhodium(III) complex as the efficient and recyclable catalyst for biphasic hydroformylation of 1-octene. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2013**, 378, 293–298. (i) Li, Y.-Q.; Liu, H.; Wang, P.; Yang, D.; Zhao, X.-L.; Liu, Y. Immobilization of a rhodium catalyst using a diphosphine-functionalized ionic liquid in RTIL for the efficient and recyclable biphasic hydroformylation of 1-octene. *Faraday Discuss.* **2016**, 190, 219–230. (j) You, H.; Wang, Y.; Zhao, X.; Chen, S.; Liu, Y. Stable Ionic Rh(I,II,III) Complexes Ligated by an Imidazolium-Substituted Phosphine with π -Acceptor Character: Synthesis, Characterization, and Application to Hydroformylation. *Organometallics* **2013**, 32, 2698–2704. (k) Zhang, H.; Li, Y.-Q.; Wang, P.; Lu, Y.; Zhao, X.-L.; Liu, Y. Effect of positive-charges in diphosphino-imidazolium salts on the structures of Ir-complexes and catalysis for hydroformylation. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2016**, 411, 337–343. (l) Gu, L.; Wolf, L. M.; Zieliński, A.; Thiel, W.; Alcarazo, M. α -Dicationic Chelating Phosphines: Synthesis and Application to the Hydroarylation of Dienes. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 4948–4953.
- (10) Dabirmanesh, Q.; Fernando, S. I. S.; Roberts, R. M. G. Synthesis and decomplexation of (η -arene)(η -cyclopentadienyl)iron(II) hexafluorophosphates using microwave dielectric heating. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1995**, 46, 743–749.
- (11) Eger, T. R.; Munstein, I.; Steiner, A.; Sun, Y.; Niedner-Schatteburg, G.; Thiel, W. R. New cationic organometallic phosphane ligands and their coordination to gold(I). *J. Organomet. Chem.* **2016**, 810, 51–56.
- (12) (a) Bennett, M. A.; Smith, A. K. Arene Ruthenium(II) Complexes formed by Dehydrogenation of Cyclohexadienes with Ruthenium(III) Trichloride. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 233–241. (b) Werner, H.; Zenkert, K. Aromaten(Phosphan)metall-Komplexe XIII *. Osmium(2)- und Osmium(0)-Komplexe mit p-Cymen als aromatischem Liganden. *J. Organomet. Chem.* **1988**, 345, 151–166.
- (13) (a) Serron, S. A.; Nolan, S. P. Enthalpies of Reaction of ((p-cymene)RuCl₂)₂ with Monodentate Tertiary Phosphine Ligands. Importance of both Steric and Electronic Ligand Factors in a Ruthenium(II) System. *Organometallics* **1995**, 14, 4611–4616. (b) Huang, J.; Serron, S.; Nolan, S. P. Enthalpies of Reaction of ((p-cymene)OsCl₂)₂ with Monodentate Tertiary Phosphine Ligands. Importance of Steric and Electronic Ligand Factors in an Osmium(II) System. *Organometallics* **1998**, 17, 4004–4008.
- (14) Grim, S. O.; Yankowsky, A. W. Phosphorus-31 Nuclear Magnetic Resonance Studies on Hydrobromides of Substituted Triarylphosphines and Other Derivatives. *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 1236–1239.
- (15) Elsegood, M. R. J.; Smith, M. B.; Sanchez-Ballester, N. M. Dichloro(η -p-cymene)(triphenylphosphine)ruthenium(II). *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2006**, 62, m2838–m2840.
- (16) (a) Krafft, M. E.; Wilson, L. J.; Onan, K. D. Synthesis and Characterization of Rhodium(I) Amino-Olefin Complexes. *Organometallics* **1988**, 7, 2528–2534. (b) McCleverty, J.; Wilkinson, G.; et al. Dichlorotetracarbonyldirrhodium (rhodium carbonyl chloride). *Inorg. Synth.* **2007**, 8, 211–214.
- (17) Tsang, D. S.; Yang, S.; Alphonse, F.-A.; Yudin, A. K. Stereoselective isomerization of N-allyl aziridines into geometrically stable Z enamines by using rhodium hydride catalysis. *Chem. - Eur. J.* **2008**, 14, 886–894.
- (18) (a) Ceriotti, A.; Ciani, G.; Sironi, A. The crystal and molecular structure of trans-chlorocarbonylbis(triphenylphosphine)rhodium(I) in its monoclinic form. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 247, 345–350. (b) Boyd, S. E.; Field, L. D.; Hambley, T. W.; Partridge, M. G. Synthesis and characterization of Rh[P(CH₃)₃]₂(CO)CH₃ and Rh[P(CH₃)₃]₂(CO)Ph. *Organometallics* **1993**, 12, 1720–1724.
- (19) White, C.; Yates, A.; Maitlis, P. M.; Heinekey, D. M. (η ⁵-Pentamethylcyclopentadienyl)rhodium and -iridium compounds. *Inorg. Synth.* **2007**, 29, 228–234.
- (20) Snelders, D. J. M.; Siegler, M. A.; von Chrzanowski, L. S.; Spek, A. L.; van Koten, G.; Klein Gebbink, R. J. M. Coulombic inter-ligand repulsion effects on the Pt(II) coordination chemistry of oligocationic, ammonium-functionalized triarylphosphines. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 2588–2600.
- (21) (a) Alt, H. G.; Baumgartner, R.; Brune, H. A. Über die Konfigurations- und Substituenten-Abhängigkeit der Pt-Cl-Valenzschwingungsfrequenzen und der ³¹P-NMR-Parameter in substituierten cis- und trans-Dichlorobis(triphenylphosphan)platin(II)-Verbindungen. *Chem. Ber.* **1986**, 119, 1694–1703. (b) Grim, S. O.; Keiter, R. L.; McFarlane, W. A. Phosphorus-31 Nuclear Magnetic Resonance Study of Tertiary Phosphine Complexes of Platinum(II). *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 1133–1137. (c) Rigamonti, L.; Manassero, C.; Rusconi, M.; Manassero, M.; Pasini, A. cis Influence in trans-Pt(PPh₃)₂ complexes. *Dalton Trans.* **2009**, 1206–1213.
- (22) (a) Hammett, L. P. Effect of structure upon the reactions of organic compounds. Benzene derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, 59, 96–103. (b) Keenan, S. L.; Peterson, K. P.; Peterson, K.; Jacobson, K. Determination of Hammett Equation Rho Constant for the Hydrolysis of p-Nitrophenyl Benzoate Esters. *J. Chem. Educ.* **2008**, 85, 558–560.
- (23) Clarke, M. L.; Ellis, D.; Mason, K. L.; Orpen, A. G.; Pringle, P. G.; Wingad, R. L.; Zaher, D. A.; Baker, R. T. The electron-poor phosphines P{C₆H₃(CF₃)₂-3,5} and P(C₆F₅)₃ do not mimic phosphites as ligands for hydroformylation. A comparison of the coordination chemistry of P{C₆H₃(CF₃)₂-3,5} and P(C₆F₅)₃ and the unexpectedly low hydroformylation activity of their rhodium complexes. *Dalton Trans.* **2005**, 1294–1300.
- (24) Copley, C. J.; Pringle, P. G. Probing the bonding of phosphines and phosphites to platinum by NMR. Correlations of ¹J(PtP) and Hammett substituent constants for phosphites and phosphines coordinated to platinum(II) and platinum(0). *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 265, 107–115.
- (25) Docherty, J. B.; Rycroft, D. S.; Sharp, D. W. A.; Webb, G. A. Restricted Rotation and Preferred Conformations in Tris(pentafluorophenyl)phosphine Platinum(II) Complexes; the Mecha-

- nism of Helicity Reversal in a Co-ordinated Triarylphosphine. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 336–337.
- (26) (a) Pandey, M. K.; Mague, J. T.; Balakrishna, M. S. Sterically Demanding Phosphines with 2,6-Dibenzhydryl-4-methylphenyl Core: Synthesis of Ru^{II}, Pd^{II}, and Pt^{II} Complexes, and Structural and Catalytic Studies. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 7468–7480. (b) Bedford, R. B.; Hazelwood, S. L.; Albisson, D. A. Platinum Catalysts for Suzuki Biaryl Coupling Reactions. *Organometallics* **2002**, *21*, 2599–2600.
- (27) Ahmad, N.; Ainscough, E. W.; James, T. A.; Robinson, S. D. Transition-metal Complexes Containing Phosphorus Ligands. Part IX. Triaryl Phosphite Derivatives of Palladium(II) and Platinum(II) Dihalides. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1148–1150.
- (28) Snelders, D. J. M.; Kunna, K.; Müller, C.; Vogt, D.; van Koten, G.; Klein Gebbink, R. J. M. Rh(I) coordination chemistry of hexacationic Dendriphos ligands and their application in hydroformylation catalysis. *Tetrahedron: Asymmetry* **2010**, *21*, 1411–1420.
- (29) (a) Serron, S.; Nolan, S. P.; Moloy, K. G. Solution Thermochemical Study of Tertiary Phosphine Ligand Substitution Reactions in the RhCl(CO)(PR₃)₂ System. *Organometallics* **1996**, *15*, 4301–4306. (b) Egglestone, D. L.; Baird, M. C.; Lock, C. J. L.; Turner, G. Structures of Square-pyramidal Acyl and Octahedral Alkyl Intermediates in the Decarbonylation of Acid Halides by Chlorotris-(triphenylphosphine)rhodium(I). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1576–1582. (c) Oro, L. A.; Heras, J. V. Preparation and Reactions of Five-coordinate Rh(NBD)[P(p-Cl-C₆H₄)₃]₂X Complexes. *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *32*, L37–L38. (d) Otto, S.; Roodt, A. Quantifying the electronic cis effect of phosphine, arsine and stibine ligands by use of rhodium(I) Vaska-type complexes. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 1–10. (e) Strohmeier, W.; Rehder-Stirnweiss, W. Änderung der Elektronendichte am Zentralatom des Katalysators RhX(CO)L₂ durch die Liganden X und L. *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1970**, *25b*, 549–550. (f) Wang, K.; Goldman, M. E.; Emge, T. J.; Goldman, A. S. Transfer-dehydrogenation of alkanes catalyzed by rhodium(I) phosphine complexes. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *518*, 55–68.
- (30) Korenaga, T.; Ko, A.; Uotani, K.; Tanaka, Y.; Sakai, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 10703–10707.
- (31) Assefa, M. K.; Devera, J. L.; Brathwaite, A. D.; Mosley, J. D.; Duncan, M. A. Vibrational scaling factors for transition metal carbonyls. *Chem. Phys. Lett.* **2015**, *640*, 175–179.
- (32) (a) Schaarschmidt, D.; Kuhnert, J.; Tripke, S.; Alt, H. G.; Gori, C.; Ruffer, T.; Ecorchard, P.; Walfort, B.; Lang, H. Ferrocenyl phosphane nickel carbonyls: Synthesis, solid state structure, and their use as catalysts in the oligomerization of ethylene. *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 1541–1549. (b) Buchgraber, P.; Mercier, A.; Yeo, W. C.; Besnard, C.; Kündig, E. P. Functionalization of Planar Chiral Fused Arene Ruthenium Complexes: Synthesis, X-ray Structures, and Spectroscopic Characterization of Monodentate Triarylphosphines. *Organometallics* **2011**, *30*, 6303–6315.
- (33) Carriedo, G. A.; Crochet, P.; Alonso, F. J. G.; Gimeno, J.; Presa-Soto, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3668–3674.
- (34) Menéndez-Rodríguez, L.; Crochet, P.; Cadierno, V. *Curr. Green Chem.* **2013**, *1*, 128–135.

3.2 Imidazolyridenkomplexe mit Cyclopentadienyleisenaren-Rückgrat

Titel: Transition metal complexes of NHC ligands functionalized with the cationic (η^5 -cyclopentadienyl)(η^6 -phenyl)iron(II) motif

Autoren: Christian Malchau, Daniela V. Fries, Yannick Mees, Marisa F. Jakobs, Dr. Yu Sun, Jun.-Prof. Dr. Sabine Becker, Prof. Dr. Gereon Niedner-Schatteburg, Prof. Dr. Werner R. Thiel*

Status: zur Veröffentlichung **akzeptiert** von *Eur. J. Inorg. Chem* am 25.04.2022.

Das folgende Manuskript „Transition metal complexes of NHC ligands functionalized with the cationic (η^5 -cyclopentadienyl)(η^6 -phenyl)iron(II) motif“ wurde unter Anleitung und gemeinsam mit Prof. Dr. Werner R. Thiel verfasst und vom *European Journal of Inorganic Chemistry* des Wiley-VCH (Deutschland) Verlags am 25.04.2022 zur Veröffentlichung akzeptiert. Das Manuskript umfasst eine große Bandbreite an Imidazoliumsalzen auf Basis der (η^5 -Cyclopentadienyl-eisen(II)(η^6 -aren)-Grundstruktur sowie eine Vielzahl daraus dargestellten *N*-Heterocyclischer Carbenkomplexe mit verschiedenen Zweitmetallen. Zu den vorgestellten heterobimetallischen Komplexen zählen Verbindungen, die neben dem Eisen auch noch die folgenden Zweitmetalle aufweisen: Kupfer, Gold, Palladium, Platin und Rhodium. Dabei unterschieden sich die Strukturtypen auch bei Koordination des gleichen Zweitmetalls je nach Reaktionsbedingungen mitunter recht stark. So gibt es im Fall der Eisen(II)-Palladium(II)-Komplexe sowohl dreikernige Strukturen als auch bimetallische, so genannte „PEPPSI“-Vertreter. Das Kürzel „PEPPSI“ steht dabei für das englische **pyridine-enhanced precatalyst preparation stabilization and initiation** und meint NHC- und pyridinsubstituierte Palladiumkomplexe. Sowohl für diesen letztgenannten Strukturtyp mit Pyridinligand als auch für die Rhodium(I)-Verbindungen konnten über die spektroskopischen und spektrometrischen Daten hinaus auch noch Kristallstrukturdaten gewonnen werden, die einen guten Einblick in die molekulare Struktur im Festkörper gewähren. Einige der bis dato unbekanntenen bimetallischen Verbindungen wurden auch in Hinblick auf ihre katalytische Aktivität untersucht. Dabei konnten jedoch sowohl in Cyclisierungsreaktionen, als auch C,C-Kupplungsreaktionen keine zufriedenstellenden Ergebnisse erhalten werden. Um ein besseres Verständnis über die elektronischen Eigenschaften der Komplexe zu erzielen, konnte ausgehend von einem der Imidazoliumsalze auch ein Selenon dargestellt werden, welches in der Folge mittels ^{77}Se -NMR-Spektroskopie untersucht wurde. Massenspektroskopische Daten sämtlicher Verbindungen wurden gemeinsam mit Daniela V. Fries und Yannick Mees aus dem Arbeitskreis von Gereon Niedner-Schatteburg an deren ESI-MS-Einrichtung herausgearbeitet. Gemeinsam mit Marisa F. Jakobs wurde in ihrem Forschungspraktikum der heterobimetallische Eisen(II)-Platin(II)-Komplex erhalten. Diffraktometerdaten tauglicher Einkristalle wurden im Fall dieses Komplexes wie auch für den Rhodium(I)-Komplex von Dr. Yu Sun gemessen und verfeinert. Für die Palladium(II)-PEPPSI-Verbindung teilten sich Dr. Jonathan Becker und Jun.-Prof. Dr. Sabine Becker diese Aufgabe gemeinschaftlich.

**EurJIC**

European Journal of Inorganic Chemistry

 **Chemistry
Europe**European Chemical
Societies Publishing

Accepted Article

Title: Transition metal complexes of NHC ligands functionalized with the cationic (η^5 -cyclopentadienyl)(η^6 -phenyl)iron(II) motif

Authors: Christian Malchau, Daniela V. Fries, Yannik Mees, Marisa F. Jakobs, Yu Sun, Sabine Becker, Gereon Niedner-Schatteburg, and Werner R. Thiel

This manuscript has been accepted after peer review and appears as an Accepted Article online prior to editing, proofing, and formal publication of the final Version of Record (VoR). The VoR will be published online in Early View as soon as possible and may be different to this Accepted Article as a result of editing. Readers should obtain the VoR from the journal website shown below when it is published to ensure accuracy of information. The authors are responsible for the content of this Accepted Article.

To be cited as: *Eur. J. Inorg. Chem.* **2022**, e202200106

Link to VoR: <https://doi.org/10.1002/ejic.202200106>

WILEY-VCH

Transition metal complexes of NHC ligands functionalized with the cationic (η^5 -cyclopentadienyl)(η^6 -phenyl)iron(II) motif

Christian Malchau,^[a] Daniela V. Fries,^[b] Yannick Mees,^[b] Marisa F. Jakobs,^[a] Yu Sun,^[a] Sabine Becker,^[a] Gereon Niedner-Schatteburg,^[b] Werner R. Thiel^{*[a]}

[a] C. Malchau, M. F. Jakobs, Y. Sun, Jun.-Prof. Dr. S. Becker, Prof. Dr. W. R. Thiel
 Fachbereich Chemie
 Technische Universität Kaiserslautern
 Erwin-Schrödinger-Straße 54, 67663 Kaiserslautern
 E-mail: thiel@chemie.uni-kl.de
<https://www.chemie.uni-kl.de/thiel>, <https://www.chemie.uni-kl.de/ag-becker>
https://twitter.com/uni_kl

[b] D. V. Fries, Y. Mees, Prof. Dr. G. Niedner-Schatteburg
 Fachbereich Chemie, Research Center OPTIMAS
 Technische Universität Kaiserslautern
 Erwin-Schrödinger-Straße 52, 67663 Kaiserslautern
<https://www.chemie.uni-kl.de/ag-clusterchemie-dynamik>

Supporting information for this article is given via a link at the end of the document.

Abstract: Starting from [(η^5 -cyclopentadienyl)(η^6 -phenyl)iron(II)]imidazole, dicationic imidazolium salts were prepared by *N*-alkylation. Reaction of these compounds with basic metal precursors such as mesityl copper(I) or palladium(II) acetate led to mono respectively dicationic transition metal NHC complexes (NHC = *N*-heterocyclic carbene). Transmetalation using the copper(I) complexes opened up the access to NHC gold(I) compounds. PEPPSI-type NHC complexes of palladium(II) and platinum(II) were prepared by offering a neutral pyridine ligand to the transition metal center. A rhodium(I) NHC complex was accessible by deprotonation of the dicationic imidazolium precursor and subsequent treatment with [(COD)Rh(μ^2 -Cl)]₂ (COD = 1,5-cyclooctadiene). The new NHC complexes were investigated by means of NMR spectroscopy, mass spectrometry as well as single crystal X-ray structure analysis. Both, the palladium(II) containing PEPPSI-type and the gold(I) complex, were investigated for their catalytic properties in typical model reactions such as cyclization reactions, Suzuki coupling and cyanation. In addition, a selenium adduct was synthesized in order to study the electronic properties of the underlying ligand backbone. Based on the chemical shift in the ⁷⁷Se NMR spectrum, it is evident that these NHC ligands possess rather poor π -acidity.

Introduction

The origins of research on NHC ligands date back to the work of Öfele and Wanzlick in the late 1960s.^[1] After their pioneering results, Arduengo set another landmark for the understanding of NHCs with the isolation of the first free carbene in 1991.^[2] A great variety of catalytically relevant NHC metal complexes were developed in the following years.^[3] To date, numerous applications in catalysis have been reported for miscellaneous metal NHC complexes. Out of them, in particular cross-coupling reactions,^[4] aminations,^[5] C-H activation,^[6] cyclization^[7] and cyanation reactions^[8] are worth mentioning. The complexes employed herein are preferentially based on the imidazole structure. However, a series of triazole and pyrazole derived ligands have also been reported.^[1b,9] The apparent similarity of NHC to certain phosphine

complexes in terms of electronic properties can be taken as a roadmap in this context.^[1b] In the course of the research on NHCs, one major aim was to find a convenient alternative to the handling of the generally sensitive free carbenes, obtained by deprotonation of the underlying imidazolium or triazolium salts. To date, the use of silver(I) NHC complexes for the exploitation of miscellaneous transition metal complexes by transmetalation is a common strategy, as reported for example for the reaction with chloro(dimethylsulfide)gold(I) or chloro(tetrahydrothiophene)gold(I).^[10] This technique has been proven to provide access to ruthenium, rhodium, iridium, and palladium complexes as well.^[11] Its major benefit is drawn from the superior stability of the silver(I) NHC complexes against air and moisture in comparison to the free carbene.^[12] However, copper(I) NHC complexes are also suitable intermediates, which can be converted to the desired complexes by transmetalation reactions.^[13]

In the broad community of *N*-heterocyclic carbenes, there are also some cationic representatives. Most commonly the positive charge is localized on a functional group, while there are only few examples that feature an organometallic backbone causing the positive charge.^[14] By expectation, these ought to be electron-poor NHCs. In order to properly evaluate the electronic properties of NHCs in general, several methods have been established. Of particular significance are the well-known Tolman electronic parameter (TEP) and the studies of the ³¹P NMR shift of phosphinidene adducts carried out by Bertrand and coworkers.^[15] Also worth mentioning is a more recent approach by Ganter et al. who investigated the ⁷⁷Se NMR resonances of the selenium adducts of NHCs.^[16] Following the example of Bertrand, they found a correlation between the shifts in the ⁷⁷Se NMR spectra and the π -back donation ability of the NHCs.^[16] The simple one-pot synthesis of the selenium adducts and the lack of influences caused by other substituents are advantageous.

After reporting the first heterobimetallic complex based on the [(η^5 -cyclopentadienyl)(η^6 -diphenylphosphinobenzene)iron(II)]⁺ ligand in 2016, we were able to expand the scope of this ligand to various multinuclear transition metal complexes during the following years.^[17] Beside the investigation of cationic phosphine complexes, our interest turned to imidazole-based NHC complexes

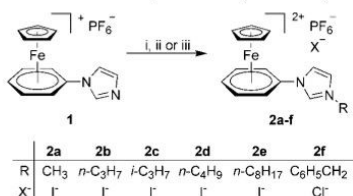
FULL PAPER

possessing a $[(\eta^6\text{-arene})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{iron(II)}]^+$ backbone. The first reported example featured iridium(III) as second, cyclometalated nucleus and provided superior activity in the transfer hydrogenation of ketones compared to its neutral monometallic analogue.^[14c, 18] For this reason, it seemed to be promising to prepare further multinuclear complexes based on these novel cationic imidazolylidene ligands.

Results and Discussion

Syntheses

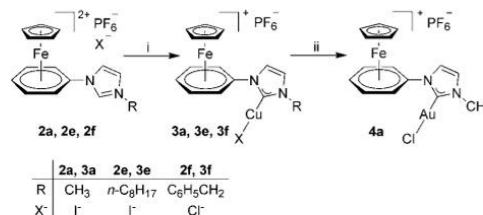
Similar to the synthetic procedure of the previously reported ligand $(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1-phenyl-1H-imidazol})\text{iron(II)}\text{hexafluorophosphate}$ (**2a**), the nucleophilic substitution of precursor **1** with different alkyl halides led to eligible dicationic imidazolium salts that can serve as NHC precursors (Scheme 1).^[19]



Scheme 1. Synthesis of the dicationic NHC precursors **2a-f**. i) RX = CH₃I, CH₃CN, r.t., 16 h; ii) RX = *n*-C₃H₇-I, *i*-C₃H₇-I, *n*-C₄H₉-I, C₆H₅CH₂-Cl, CH₃CN, 70 °C, 16 h; iii) *n*-C₈H₁₇-I, DMF, 110 °C, 16 h.

Alkyl iodides were used for the derivatization due to their high reactivity in substitution reactions. Only for the synthesis of the benzyl derivative, benzyl chloride was used instead. All dicationic salts **2a-f** were characterized by means of ¹H and ¹³C NMR spectroscopy. The NMR spectra show the expected resonances of the $(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-phenylimidazolylidene})\text{iron(II)}$ backbone and of the imidazolium ring. The aliphatic region of the ¹H NMR spectra of compounds **2a-f** is dominated by the resonances of the various alkyl moieties (for further details see the Experimental Section and the Supporting Information). A major challenge in handling compounds **2a-f** is their commonly poor solubility in organic media. Spectroscopic data could only be obtained in highly polar solvents such as acetonitrile, nitromethane or dimethylsulfoxide. Likewise, the subsequent reactions can only be carried out in such solvents, which is a limitation for certain transformations with sensitive transition metal precursors. We tried to overcome this problem by varying the alkyl moiety and thus strengthening the non-polar functionalities of the compounds ascending from the methyl (**2a**) to the octyl substituent (**2e**).

Miscellaneous representatives (**2a**, **2e** and **2f**) were allowed to react with an excess of mesityl copper(I), henceforth also abbreviated as CuMes, to afford heterobimetallic iron(II) copper(I) complexes in good to excellent yields (scheme 2).



Scheme 2. Reaction of **2a**, **2e** and **2f** with mesityl copper(I) followed by transmetalation with (tht)AuCl. i) Cu(C₆H₂(CH₃)₃), THF, 50 °C, 16 h; ii) (tht)AuCl, CH₃CN, r.t., 16 h.

First evidence for the successful synthesis of the bimetallic iron(II)/copper(I) complexes **3a**, **3e** and **3f** can be obtained directly from their ¹H NMR spectra: The absence of the resonance assigned to the N-CH=N proton, observed in the spectra of the precursors **2a-f**, indicates that a deprotonation at this site has occurred. The ¹H and ¹³C NMR resonances of all other fragments of the copper complexes are observed in the expected regions. The ¹³C NMR resonances of the carbene carbon atoms are observed at 181.0 (**3a**), 182.6 (**3e**) and 179.0 ppm (**3f**) as singlets of low intensity. By ³¹P NMR spectroscopy the hexafluorophosphate counter anion is unambiguously pointed due to the presence of the typical septet. To explicitly provide evidence for the complexation of the copper(I) center, ESI mass spectrometry was carried out. The cations of **3a**, **3e** and **3f** can be identified at *m/z* = 468.84 (calcd. *m/z* = 468.90) [C₁₅H₁₅CuFeN₂]⁺, *m/z* = 566.94 (calcd. *m/z* = 567.00) [C₂₂H₂₉CuFeN₂]⁺ and *m/z* = 453.00 (calcd. *m/z* = 452.99) [C₂₁H₁₉ClCuFeN₂]⁺. All three compounds provided consistent elemental analyses.

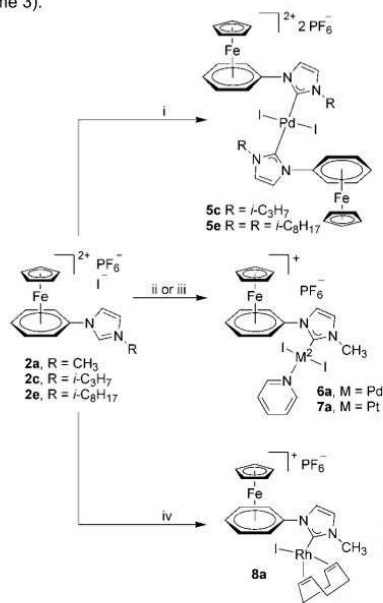
By transmetalation, a series of other bimetallic complexes are accessible through the copper(I) NHC complexes, which behave in this context similar to silver(I) NHC complexes, which were probably employed for this purpose first by Albrecht et al.^[20] As a proof of concept we chose (tht)AuCl (tht = tetrahydrothiophene) as the precursor in order to generate the heterobimetallic iron(II)/gold(I) complex **4a** (Scheme 2). Therefore, **3a** was stirred with the gold precursor in nitromethane under the exclusion of light, yielding 98% of **4a**. As expected, the pattern of the ¹H, ¹³C and ³¹P NMR spectra of complexes **3a** and **4a** are almost identical at a first sight. However, **4a** provided better solubility in acetonitrile, which was used to measure the NMR spectra in this case. In order to prove the outcome of the transmetalation reaction, ESI mass spectrometry and elemental analysis were carried out. In addition to a fitting elemental analysis, the cation of **4a** was identified by mass spectrometry at *m/z* = 510.94 (calcd. *m/z* = 510.99) additionally exhibiting a matching isotope pattern. Single crystal structure data could neither be obtained for the copper(I) nor for the gold(I) complexes. However, we propose heteroleptic molecular structures as shown in Scheme 2 based on the ESI mass spectrometry data. A homoleptic complex featuring two NHC units bound to the metal center and an additional dichloridoaurate(I) respectively diiodidocuprate(I) anion might also be considered in both cases. Such compounds are described considerably less frequently in the literature.^[21] Nevertheless, traces of impurities in the ¹H NMR spectra of the gold(I) complex **4a** can be interpreted as an indication that this form might be present, too. For the copper(I)

2

FULL PAPER

complexes **3a**, **3e** and **3f**, dicationic dimeric structures with bridging iodides are also conceivable.^[22] However, neither spectroscopic nor mass spectrometric data gave any hint for such a structure.

By treatment of the dicationic NHC precursors **2c** and **2e** with palladium(II) acetate, the square-planar, trinuclear iron(II) palladium(II) compounds **5c** and **5e** were obtained in good yields (Scheme 3).



Scheme 3. Direct formation cationic NHC complexes from ligands **2a**, **2c** or **2e**. i) **2c** or **2e**, 0.5 equiv. of Pd(O₂CCH₃)₂, MeNO₂ or THF, 65 °C, 16 h; ii) Pd(O₂CCH₃)₂, KI, pyridine, r.t., 48 h; iii) PtCl₂, K₂CO₃, NaI, pyridine, 100 °C, 16 h; iv) 0.5 equiv. of [(η⁵-COD)RhCl]₂, 2.0 equiv. of NaOC₂H₇, CH₃OH, 65 °C, 1 h.

Just as in the case of the copper complexes discussed above, the absence of the ¹H NMR resonance of the imidazolium proton in the 2-position is indicative for a successful complex formation. The carbene carbon atoms can be assigned to signals at 166.1 (**5c**) and 167.1 ppm (**5e**) in the ¹³C NMR spectra. The presence of the hexafluorophosphate counterion is evident by the typical septet at -144.2 ppm in the ³¹P NMR spectrum. Matching elemental analyses and peaks at *m/z* = 486.91 (calcd. *m/z* = 486.95) respectively *m/z* = 556.94 (calcd. *m/z* = 557.03) in mass spectrometric analyses provide a further hint for the successful synthesis of the dicationic complexes. This dicationic character prevents obtaining single crystals that are suitable for X-ray diffraction. However, a single crystal X-ray structure analysis was possible, when the dicationic imidazolium salt **2a** was reacted with palladium(II) acetate in the presence of KI and pyridine as the solvent. Pyridine in this case serves as a second neutral ligand in addition to one NHC ligand.

Scheme 3 also depicts the synthesis of the dinuclear iron(II)/palladium(II) complex **6a** and the structurally analogue iron(II)/platinum(II) complex **7a**, which is accessible from PtCl₂/NaI in pyridine. The reaction conditions were chosen based on complexation

reactions recently published by Choudhury et al.^[6b] and Bellemin-Lapponnaz et al.^[23] The molecular structures of **6a** and **7a** are that of so-called PEPPSI-type complexes, which gained application as catalysts in C-C coupling reactions.

Complexes **6a** and **7a** were obtained in moderate to good yields. In addition to the typical pattern of the (η⁵-cyclopentadienyl)(η⁶-phenylimidazolylidene)iron(II) backbone, the aromatic region of the ¹H NMR spectra is completed by the set of signals of the pyridine ligand. The expected signals of the carbene carbon atoms in the ¹³C NMR spectra appear to be too weak in intensity to be observed. In both cases the ³¹P NMR spectra reveal the hexafluorophosphate anion. Elemental analyses and ESI mass spectrometry allow a clear distinction between the palladium(II) and the platinum(II) system. The signal at *m/z* = 717.78 (calcd. *m/z* = 717.82) for the cation of **6a** and the signal at *m/z* = 806.81 (calcd. *m/z* = 806.87) for the cation of **7a** were observed in the ESI mass spectra. Furthermore, single crystals suitable for X-Ray analysis could be obtained by slow diffusion of diethyl ether into saturated solutions of **6a** in acetonitrile and **7a** in the even more polar solvent nitromethane. The molecular structure of **7a** is included in the Supporting Information. Figure 1 exemplarily depicts the molecular structure of the bimetallic complex **6a** and summarizes typical bond parameters.

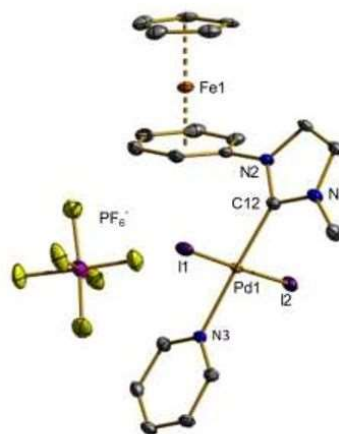


Figure 1. Molecular structure of the cationic PEPPSI-type complex **6a** in the solid state. The hydrogen atoms are omitted for clarity. Thermal ellipsoids are set at 50 %. Characteristic bond lengths (Å) and angles (deg): Fe1-Cp 1.6620(4), Fe1-Ar 1.5400(3), C12-Pd1 1.9657(2), Pd1-I1 2.6105(2), Pd1-I2 2.5919(2), Pd1-N3 2.0785(2), I1-Pd1-I2 178.44(9), C12-Pd1-N3 177.96(7), C12-Pd1-I1 87.74(5), C12-Pd1-I2 90.74(5), N3-Pd1-I1 91.86(4), N3-Pd1-I2 89.67(4). Cp denotes the centre of the η⁵-coordinated cyclopentadienyl ring. Ar denotes the centre of the η⁶-coordinated phenyl ring.

The distances between the iron(II) center and the centroids of cyclopentadienyl and arene ring are 1.6620(4) and 1.5400(3) Å, respectively. Thus, they are within the expected range in comparison to similar structures that we have preliminary obtained.^[14c,17] From the bond parameters of the palladium(II) center, its square-planar coordination is evident. Slight deviations of the angles from 90° are a result of the spatial requirement of the nitrogen-bound methyl group at the imidazolylidene ring.

3

FULL PAPER

In addition, ligand **2a** could also be reacted with the dimeric rhodium(I) precursor $[(\eta^4\text{-COD})\text{Rh}(\mu^2\text{-Cl})_2]$ (COD = 1,5-cyclooctadiene) in the presence of sodium ethanolate (see Scheme 3) according to a protocol published by Messerle et al.^[24]

Again, the successful synthesis of **8a** is indicated by NMR spectroscopy. However, the ^1H NMR spectrum of **8a** differs significantly from all other complexes discussed so far. Since the free rotation around the phenyl-nitrogen bond is restricted by the bulky chelating 1,5-cyclooctadiene ligand, all protons of the η^6 -coordinated phenyl exhibit individual signals. Thereby, the signal at 9.28 ppm that is particularly shifted to lower field can be assigned to the proton, which is in the *ortho*-position of the phenyl ring facing the rhodium(I) metal center. This pronounced low-field shift might indicate a preagostic interaction with the rhodium(I) center (see discussion below). The ^{13}C NMR spectrum of **8a** reveals a doublet at 183.7 ppm ($^1J_{\text{RhC}} = 49.3$ Hz) for the carbene carbon atom, which demonstrates the coupling with the ^{103}Rh nucleus. Notably, this resonance is almost in accordance with the resonance of the carbene carbon atom (183.1 ppm) of the comparable complex without the $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Fe}]^+$ unit.^[24] Furthermore, the coupling constant of both complexes are almost identically (49.3 Hz), implying that the rhodium's electronic situation is very little affected by the differences in the ligand's backbone. Some other cyclooctadiene(iodido)rhodium(I) NHC complexes that are structurally related to compound **8a** have been reported in the literature. In these cases also $^1J_{\text{RhC}}$ coupling constants around 49.5 Hz have been measured.^[25] For a more detailed discussion on the electronic situation of the cationically functionalized NHC ligands, see below. The 1,5-cyclooctadiene ligand exhibits a known set of signals in the olefinic and aliphatic region of the ^{13}C NMR spectrum. The typical septet of the hexafluorophosphate anion in the ^{31}P NMR spectrum indicates the existence of the non-coordinating anion. In addition, **8a** was characterized by ESI mass spectrometry. The signal at $m/z = 616.94$ with the expected isotopic pattern is dominant and consistent with the presence of the cation of **8a** (calcd. $m/z = 616.97$). Crystals suitable for a single crystal X-ray structure analysis could be obtained by slow diffusion of diethyl ether into a saturated solution of **8a** in acetonitrile at 4 °C. The solid state structure of **8a** is depicted in Figure 2.

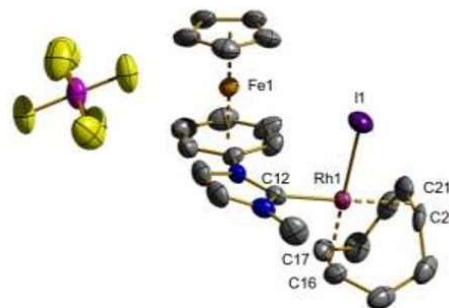


Figure 2. Molecular structure of **8a** in the solid state. Hydrogen atoms and the disorder of the cyclopentadienyl ring and the hexafluorophosphate anion are omitted for clarity. Thermal ellipsoids are set at 50 %. Characteristic bond lengths (Å) and angles (deg): Fe1-Cp 1.6999(2), Fe1-Ar 1.5512(2), C12-Rh1 2.043(11), Rh1-C16 2.154(13), Rh1-C17 2.137(13), Rh1-C20 2.269(10), Rh1-C21 2.252(10), Rh1-I1 2.6919(10), Rh1-C12-I1 86.0(3). Cp denotes the centre of the η^5 -coordinated cyclopentadienyl ring, Ar denotes the centre of the η^6 -coordinated phenyl ring.

Distances of 1.6999(2) and 1.5512(2) Å for Fe1-Cp and Fe1-Ar respectively are comparable to the distances observed in the solid-state structures of **6a** and **7a**. The newly forged C12-Rh1 bond covers a distance of 2.043(11) Å, which is in good agreement with the findings of Messerle et al. for the carbene-rhodium(I) bond.^[24] The same is true for the Rh1-C12-I1 angle that slightly deviates from the expected 90° angle of the square-planar coordination geometry. Distances from the rhodium(I) center to the cyclooctadiene carbon atoms indicate an evasion of the COD-ligand with respect to the presence of the phenyl ring in order to reduce sterical repulsion in the molecule. However, all values are within the typical range for transition metal olefin complexes.^[26] One of the two *ortho*-protons of the η^6 -coordinated arene ring is in a special situation: It is located with a distance of 2.41 Å in the axial position of the square-planar coordinated rhodium(I) center. In combination with the unusual low-field shift of its ^1H NMR resonance and according to the literature, this brings us to the conclusion to describe this situation as a preagostic interaction.^[27]

Catalysis

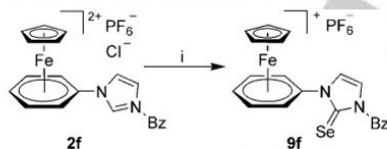
In order to gain more information about the influence of the cationic $[(\eta^5\text{-Cp})(\eta^6\text{-phenyl})\text{Fe}]^+$ motif on the reactivity of the transition metal centers bound to the NHC-site, we investigated a series of catalytic transformations. The heterobimetallic iron(II)/gold(I) complex **4a** was investigated in the cyclization of *N*-propargyl-carboxamid to 4,5-dihydrooxazol, which is typically catalyzed by gold centers according to the literature.^[28] Compound **4a** showed no catalytic activity at all. The activation of gold(I) complexes with different additives is also described in the literature.^[29] But even in the presence of 1 equiv. of silver hexafluorophosphate, catalytic activity was not observed, as it was the case for the cyclization of pent-4-en-1-ol to 2-methyl-tetrahydrofuran. The monocationic

FULL PAPER

iron(II)/copper(I) complexes **3a**, **3e** and **3f** and the dicationic iron(II)/palladium(II) complexes **5c** and **5e** were not further investigated in catalysis as they are not sufficiently soluble in organic solvents. The monocationic PEPPSI-type iron(II)/palladium(II) complex **6a** was thus investigated as catalyst in the Suzuki coupling and the cyanation of aromatic compounds. In contrast to other PEPPSI-type palladium(II) complexes,^[30] the rather electron-deficient palladium center in compound **6a** fails to satisfactorily perform the Suzuki coupling of phenylboronic acid with chloroaromatic compounds. We dispensed with the investigation of bromo and iodoaromatics, which are already sufficiently studied in Suzuki coupling reactions.^[31] However, there are still significant issues in cyanation reactions, in particular when potassium ferrocyanide(II) is supposed to be used as the cyanide source. Originally, this strategy was established by Beller et al. to provide an alternative to the highly toxic potassium cyanide.^[32] The cationic palladium(II) complex **6a** appeared to be a promising candidate, since this structural motif of a palladium-NHC complex has already been shown for this type of reaction.^[33] However, no coupling of bromo- or chloroaromatics to the corresponding nitrile derivative could be observed by applying complex **6a** as the catalyst. Preliminary tests with iodobenzenes led to a mixture of the desired cyanated product and biphenyls. Thus, this was not further investigated.

Electronic properties

In 2013 Ganter et al. reported the correlation of the ⁷⁷Se NMR shift of selenium adducts with the π -acceptor properties of carbene ligands. We used this tool to evaluate our cationically functionalized NHC.^[16] Therefore, the selenium adduct **9f** derived from **2f** was synthesized as an example and investigated using ⁷⁷Se NMR spectroscopy (Scheme 6). The reaction conditions were chosen according to a procedure published by Nolan, Cavallo et al. and allowed access to the selenone **9f** in quantitative yield.^[34]



Scheme 6. Synthesis of the selenium adduct **9f**. i) Se, KO^tBu, THF, r.t., 16 h.

As for the ¹H NMR spectra of the NHC complexes discussed above, the resonance of the imidazolium proton in the 2-position that is visible in the NMR spectra of the precursor **2f** has disappeared. Furthermore, the reduced charge of compound **9f** is reflected in a general high-field shift of all resonances. While ¹³C and ³¹P NMR spectra exhibit the expected set of signals, elemental analysis and mass spectrometry provide further evidence of a successful selenation reaction. The ⁷⁷Se NMR spectrum of **9f** recorded in acetonitrile-d₃ displays a singlet resonance at 77.9 ppm with respect to the KSeCN in D₂O as the external standard. Taking into account that Ganter's original scale covers a chemical shift range from 87 to 856 ppm, the NHC- π -acidity of imidazolylidene ligands with a cationic (η^5 -cyclopentadienyl)(η^5 -phenyl)iron(II) substituent appears to be relatively low. However, it has to be mentioned at this point that Nolan, Cavallo et al. were

able to cover a range of 197 to -22 ppm indicating NHC ligands with even weaker π -acceptor abilities than our system.^[34] Roy and Mughesh reported ¹J_{SeC} coupling constants of about 200–230 Hz for a series of selones.^[35] In the ¹³C{¹H} NMR spectrum of compound **9f** there are two tiny resonances at 160.1 and 158.5 ppm (mean value: 159.3 ppm, see the Supporting Information), which are close to the resonance of the carbon atom of the C=Se unit (160.9 ppm). The difference in chemical shift calculates to 233 Hz, which corresponds to the reports in the literature. However, the difference of the chemical shift (1.6 ppm) seems to be rather pronounced for isotopologues in ¹³C NMR spectroscopy. In combination with the ¹J_{RhC} coupling constants we measured for compound **8a** (see above) the ⁷⁷Se NMR data reveals a rather normal electronic situation of the cationically functionalized NHC ligands, which is contrary to the results of our study with a phosphine carrying a cationic CpFe(arene) fragment bound directly to the phosphorus site.^[17] We explain this by a pure electrostatic interaction between the cation and the imidazolylidene fragment. Nevertheless, there is a negative influence on the catalytic activity at least for the copper and palladium complexes studied here.

Conclusion

Novel cationic and multinuclear complexes based on various (η^5 -cyclopentadienyl)iron(II)(η^5 -phenylimidazolylidene) ligands could be obtained from the according imidazolium precursors with transition metal precursors of Groups IX, X and XI. Hereby, we were able to demonstrate that copper(I) carbene complexes are highly useful intermediates for transmetalation reactions paving the way for further multimetallic complexes. Investigation of the novel compounds for their catalytic activity resulted in somewhat mixed results: While no suitable application could be found for the iron(II)/gold(I) complex **4a** yet, the PEPPSI-type iron(II)/palladium(II) complex **6a** at least showed its principal ability to perform C-C-coupling reactions for iodobenzenes. Based on the information about the electronic properties of the ligand system derived from ⁷⁷Se NMR data, precisely targeted applications in catalysis will be examined in the future. The aim is to investigate the mutual interaction of the metal centers and whether synergistic effects can be achieved by their combination in a multinuclear complex.

Experimental Section

All reactions were carried out under an argon atmosphere using standard Schlenk techniques. The solvents were either freshly distilled or dried and degassed before use according to standard techniques. Commercially available chemicals were purchased from ABCR, Alfa Aesar, Sigma Aldrich, Strem or TCI. ¹H, ¹³C, ³¹P and ⁷⁷Se NMR spectra were recorded on BRUKER Spectrospin Avance 400 and 600 spectrometers. The chemical shifts of the ¹H and ¹³C NMR spectra are referenced to internal solvent resonances. The multiplicities are reported as s = singlet, d = doublet, t = triplet, q = quartet, sept = septet and m = multiplet. The NMR resonances are assigned according to the numbering schemes given in the Supporting Information. ESI-mass spectrometric measurements were performed on an AmaZon ETD device by introducing solutions of the compound in acetonitrile. Elemental analyses were carried out with a Vario MICRO Cube elemental analyzer at the Analytical Laboratory of the Technische Universität Kaiserslautern. We have already published compounds **1** and **2a** elsewhere.^[14c] For the purpose of providing completeness, their synthesis is nevertheless described here as well.

5

FULL PAPER

((η^5 -Cyclopentadienyl)(1- η^6 -phenyl)iron(II))-1*H*-imidazole hexafluorophosphate (1): 4.96 g (13.1 mmol) of (η^5 -chlorobenzene)(η^5 -cyclopentadienyl)iron(II) hexafluorophosphate and 2.03 g (22.5 mmol) of freshly prepared sodium imidazolidine were stirred at room temperature for 2 h in 50 mL of acetonitrile. The reaction mixture was filtered over neutral aluminum oxide and the solvent was removed under vacuum. The product precipitated as a yellow powder after the addition of 25 mL of diethyl ether. Yield: 3.92 g (73%) of a yellow solid. Anal. calcd. for $C_{14}H_{13}FeN_2P$ (410.08): C 41.01, H 3.20, N 6.83; found: C 40.50, H 2.91, N 6.82%. 1H NMR (400 MHz, CD_3CN): δ 8.15 (s, H-8, 1H), 7.67 (s, H-7, 1H), 7.22 (s, H-6, 1H), 6.71 (d, $^3J_{HH} = 6.7$ Hz, H-4, 2H), 6.43 (t, $^3J_{HH} = 6.5$ Hz, H-3, 2H), 6.28 (t, $^3J_{HH} = 6.2$ Hz, H-2, 1H), 5.04 (s, H-1, 5H). ^{13}C NMR (101 MHz, $(CD_3)_2SO$): δ 137.4 (C-8), 132.6 (C-7), 119.0 (C-6), 108.0 (C-5), 88.6 (C-3), 88.2 (C-2), 81.0 (C-4), 79.2 (C-1). ^{31}P NMR (243 MHz, CD_3CN): δ -144.3 (sept, $J = 711.3$ Hz). ESI-MS (CD_3CN): m/z 265.03 (calcd. 265.05) [$C_{14}H_{13}FeN_2$] $^+$.

General procedure for the synthesis of the imidazolium salts 2a-2f: An excess (for details see below) of the appropriate organohalide and compound 1 were stirred in 20 mL of acetonitrile (**2a-d** and **2f**) or *N,N*-dimethylformamide (**2e**) for 12 h at room temperature (**2a**) respectively 70 °C (**2b-2f**). After the addition of 50 mL of diethyl ether a precipitate formed. Decanting the solvent revealed the desired products as saffron yellow powders that were further dried under vacuum.

((η^5 -Cyclopentadienyl)(1- η^6 -phenyl)iron(II))-3-methylimidazolium hexafluorophosphate iodide (2a): From 6.00 g (14.6 mmol) of 1 and 22.8 g (159 mmol, 10 mL) of iodomethane in acetonitrile; yield: 5.70 g (71%). Anal. calcd. for $C_{15}H_{16}FeN_2P$ (552.02): C 32.64, H 2.92, N 5.07; found: C 32.91, H 2.97, N 5.16%. 1H NMR (600 MHz, CD_3NO_2): δ 10.12 (s, H-8, 1H), 8.30 (s, H-7, 1H), 7.73 (s, H-6, 1H), 7.29 (d, $^3J_{HH} = 6.5$ Hz, H-4, 2H), 6.75 (t, $^3J_{HH} = 6.4$ Hz, H-3, 2H), 6.62 (d, $^3J_{HH} = 6.2$ Hz, H-2, 1H), 5.41 (s, H-1, 5H), 4.17 (s, H-9, 3H). ^{13}C NMR (151 MHz, CD_3NO_2): δ 138.5 (C-8), 127.0 (C-7), 123.0 (C-6), 105.7 (C-5), 90.2 (C-4), 89.2 (C-3), 83.8 (C-2), 80.9 (C-1), 38.2 (C-9). ^{31}P NMR (162 MHz, CD_3NO_2): δ -142.4 (sept, $^1J_{PF} = 711.3$ Hz). ESI-MS (CH_3CN): m/z 424.94 (calcd. 425.04) [$C_{15}H_{16}FeN_2PF_6$] $^+$, 406.91 (calcd. 406.98) [$C_{15}H_{16}FeN_2$] $^+$, 279.00 (calcd. 279.07) [$C_{15}H_{15}FeN_2$] $^+$.

((η^5 -Cyclopentadienyl)(1- η^6 -phenyl)iron(II))-3-propylimidazolium hexafluorophosphate iodide (2b): From 500 mg (1.22 mmol) of 1 and 3.48 g (20.3 mmol, 2 mL) of 1-iodopropane in acetonitrile; yield: 253 mg (36%). Anal. calcd. for $C_{17}H_{20}FeN_2P$ (580.07): C 35.20, H 3.48, N 4.83; found: C 35.46, H 3.45, N 4.89%. 1H NMR (400 MHz, $(CD_3)_2SO$): δ 10.09 (s, H-8, 1H), 8.57 (s, H-7, 1H), 8.17 (s, H-6, 1H), 7.09 (d, $^3J_{HH} = 6.6$ Hz, H-4, 2H), 6.77 (t, $^3J_{HH} = 6.5$ Hz, H-3, 2H), 6.59 (t, $^3J_{HH} = 6.2$ Hz, H-2, 1H), 5.32 (s, H-1, 5H), 4.26 (t, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, H-9, 2H), 1.94 (dt, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, H-10, 2H), 0.96 (t, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, H-11, 3H). ^{13}C NMR (151 MHz, $(CD_3)_2SO$): δ 137.5 (C-8), 123.9 (C-7), 121.8 (C-6), 103.7 (C-5), 88.5 (C-2), 87.5 (C-3), 82.2 (C-4), 78.9 (C-1), 51.3 (C-9), 22.4 (C-10), 10.5 (C-11). $(CD_3)_2SO$: $\delta = -142.2$ (sept, $^1J_{PF} = 711.3$ Hz). ESI-MS (CD_3CN): m/z 434.91 (calcd. 435.00) [$C_{17}H_{20}FeN_2$] $^+$, 307.06 (calcd. 307.08) [$C_{17}H_{19}FeN_2$] $^+$, 187.09 (calcd. 187.12) [$C_{12}H_{15}N_2$] $^+$.

((η^5 -Cyclopentadienyl)(1- η^6 -phenyl)iron(II))-3-isopropylimidazolium hexafluorophosphate iodide (2c): From 3.68 g (8.97 mmol) of 1 and 8.40 g (48.4 mmol, 5 mL) of 2-iodopropane in acetonitrile; yield: 1.41 g (27%). Anal. calcd. for $C_{17}H_{20}FeN_2P$ (580.07): C 35.20, H 3.48, N 4.83; found: C 35.92, H 3.59, N 4.80%. 1H NMR (400 MHz, $(CD_3)_2SO$): δ 10.07 (s, H-8, 1H), 8.61 (s, H-7, 1H), 8.30 (s, H-6, 1H), 7.14 (d, $^3J_{HH} = 6.3$ Hz, H-4, 2H), 6.77 (t, $^3J_{HH} = 5.9$ Hz, H-3, 2H), 6.59 (t, $^3J_{HH} = 5.9$ Hz, H-2, 1H), 5.34 (s, H-1, 5H), 4.75 (sept, $^3J_{HH} = 6.5$ Hz, H-9, 1H), 1.60 (d, $^3J_{HH} = 6.5$ Hz, H-10, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, $(CD_3)_2SO$): δ 136.3 (C-8), 122.2 (C-7), 121.8 (C-6), 103.8 (C-5), 88.4 (C-2), 87.4 (C-3), 82.2 (C-4), 78.9 (C-1), 53.4 (C-9), 22.0 (C-10). ^{31}P NMR (162 MHz, $(CD_3)_2SO$): δ -142.2 (sept, $^1J_{PF} = 711.3$ Hz). ESI-MS (CD_3CN): m/z 434.91 (calcd. 435.00) [$C_{17}H_{20}FeN_2$] $^+$, 325.06 (calcd. 324.91) [$C_{17}H_{19}FeN_2$] $^+$, 307.03 (calcd. 307.08) [$C_{17}H_{19}FeN_2$] $^+$, 187.06 (calcd. 187.12) [$C_{12}H_{15}N_2$] $^+$.

((η^5 -Cyclopentadienyl)(1- η^6 -phenyl)iron(II))-3-butylimidazolium hexafluorophosphate iodide (2d): From 6.95 g (16.9 mmol) of 1, 8.05 g (43.7

mmol, 5 mL) of 1-iodobutane in acetonitrile; yield: 5.92 g (59%). Anal. calcd. for $C_{18}H_{22}FeN_2P$ (594.10): C 36.39, H 3.73, N 4.72; found: C 35.93, H 3.52, N 4.66%. 1H NMR (400 MHz, $(CD_3)_2SO$): δ 10.04 (s, H-8, 1H), 8.54 (s, H-7, 1H), 8.15 (s, H-6, 1H), 7.07 (d, $^3J_{HH} = 6.6$ Hz, H-4, 2H), 6.74 (t, $J = 6.4$ Hz, H-3, 2H), 6.57 (t, $^3J_{HH} = 6.2$ Hz, H-2, 1H), 5.30 (s, H-1, 5H), 4.28 (t, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, H-9, 2H), 1.98-1.79 (m, H-10, 2H), 1.37 (dd, $^3J_{HH} = 15.0$, H-11, 7.5 Hz, 2H), 0.95 (t, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, H-12, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, $(CD_3)_2SO$): δ 137.3 (C-8), 123.8 (C-7), 121.6 (C-6), 103.7 (C-5), 88.4 (C-2), 87.4 (C-3), 82.0 (C-4), 78.8 (C-1), 49.4 (C-9), 30.7 (C-10), 18.7 (C-11), 13.2 (C-12). ^{31}P NMR (162 MHz, $(CD_3)_2SO$): δ -144.2 (sept, $^1J_{PF} = 711.4$ Hz). ESI-MS (CD_3CN): m/z 467.03 (calcd. 467.03) [$C_{18}H_{22}FeN_2H_2O$] $^+$, 448.91 (calcd. 449.02) [$C_{18}H_{22}FeN_2$] $^+$, 321.09 (calcd. 321.10) [$C_{18}H_{21}FeN_2$] $^+$, 201.09 (calcd. 201.14) [$C_{13}H_{17}N_2$] $^+$.

((η^5 -Cyclopentadienyl)(1- η^6 -phenyl)iron(II))-3-octylimidazolium hexafluorophosphate iodide (2e): From 2.27 g (5.54 mmol) of 1 and 3.99 g (16.6 mmol, 3 mL) of 1-iodooctane 1 in DMF; yield: 2.43 g (68%). Anal. calcd. for $C_{22}H_{30}FeN_2P$ (650.21): C 40.64, H 4.65, N 4.31; found: C 40.70, H 4.51, N 4.37%. 1H NMR (400 MHz, $(CD_3)_2SO$): δ 10.07 (s, H-8, 1H), 8.55 (s, H-7, 1H), 8.15 (s, H-6, 1H), 7.09 (d, $^3J_{HH} = 6.2$ Hz, H-4, 2H), 6.75 (t, $^3J_{HH} = 6.0$ Hz, H-3, 2H), 6.58 (t, $^3J_{HH} = 5.9$ Hz, H-2, 1H), 5.31 (s, H-1, 5H), 4.27 (t, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, H-9, 2H), 1.92 (m, H-10, 2H), 1.42-1.16 (m, H-octyl, 10H), 0.84 (t, $^3J_{HH} = 6.2$ Hz, H-16, 3H). ^{13}C NMR (151 MHz, $(CD_3)_2SO$): δ 137.4 (C-8), 123.9 (C-7), 121.7 (C-6), 103.7 (C-5), 88.5 (C-2), 87.5 (C-3), 82.2 (C-4), 78.9 (C-1), 49.8 (C-9), 31.1 (C-10), 28.8 (C-octyl), 28.4 (C-octyl), 25.5 (C-octyl), 22.0 (C-octyl), 13.9 (C-16). ^{31}P NMR (243 MHz, $(CD_3)_2SO$): δ -144.2 (sept, $^1J_{PF} = 711.5$ Hz). ESI-MS (CH_3CN): m/z 504.97 (calcd. 505.08) [$C_{22}H_{30}FeN_2$] $^+$, 377.13 (calcd. 377.17) [$C_{22}H_{29}FeN_2$] $^+$, 257.16 (calcd. 257.20) [$C_{17}H_{25}N_2$] $^+$.

((η^5 -Cyclopentadienyl)(1- η^6 -phenyl)iron(II))-3-benzylimidazolium chloride hexafluorophosphate (2f): From 6.00 g (14.6 mmol) of 1 and 11.0 g (86.9 mmol, 10 mL) of benzylic chloride in acetonitrile; yield: 5.50 g (70%). Anal. calcd. for $C_{21}H_{20}ClFeN_2P$ (536.67): C 47.00, H 3.76, N 5.22; found: C 46.42, H 3.67, N 5.53%. 1H NMR (400 MHz, $(CD_3)_2SO$): δ 10.73 (s, H-8, 1H), 8.69 (s, H-7, 1H), 8.17 (s, H-6, 1H), 7.60 (d, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, H-11, 2H), 7.51-7.33 (m, H-12, H-13, 3H), 7.19 (d, $^3J_{HH} = 6.3$ Hz, H-4, 2H), 6.75 (t, $^3J_{HH} = 6.1$ Hz, H-3, 2H), 6.57 (t, $^3J_{HH} = 5.9$ Hz, H-2, 1H), 5.59 (s, H-9, 2H), 5.34 (s, H-1, 5H). ^{13}C NMR (101 MHz, $(CD_3)_2SO$): δ 138.2 (C-8), 134.1 (C-10), 128.9 (C-11), 128.9 (C-13), 128.8 (C-12), 123.7 (C-7), 122.5 (C-6), 103.9 (C-5), 88.6 (C-2), 87.6 (C-3), 82.4 (C-4), 79.1 (C-1), 52.6 (C-9). ^{31}P NMR (243 MHz, $(CD_3)_2SO$): δ -144.2 (sept, $^1J_{PF} = 711.4$ Hz) ppm. ESI-MS (CH_3CN): m/z 501.00 (calcd. 501.07) [$C_{21}H_{20}FeN_2P$] $^+$, 355.13 (calcd. 355.09) [$C_{21}H_{19}FeN_2$] $^+$, 235.00 (calcd. 235.12) [$C_{16}H_{11}N_2$] $^+$.

General procedure for the synthesis of the NHC copper complexes 3a, 3e and 3f: The corresponding dicationic imidazolium salt (**2a, 2e or 2f**) was stirred in 10 mL of THF for 16 h at 50 °C in the presence of an excess of mesitylcopper(I). After removal of the solvent under vacuum, the residues were washed three times with 10 mL of diethyl ether yielding the copper complexes as pale yellow powders.

((((η^5 -Cyclopentadienyl)(1- η^6 -phenyl)iron(III))-3-methylimidazol-2-ylidene)iodidocopper(I) hexafluorophosphate (3a): From 3.31 g (6.00 mmol) of **2a** and 1.56 g (8.54 mmol) mesitylcopper(I); yield: 3.60 g (98%). Anal. calcd. for $C_{15}H_{15}CuFeN_2P$ (614.56): C 29.32, H 2.46, N 4.56; found: C 29.13, H 2.51, N 4.34%. 1H NMR (400 MHz, $(CD_3)_2SO$): δ 8.15 (s, H-7, 1H), 7.71 (s, H-6, 1H), 7.17 (d, $^3J_{HH} = 6.0$ Hz, H-4, 2H), 6.59 (t, $^3J_{HH} = 6.0$ Hz, H-3, 2H), 6.44 (t, $^3J_{HH} = 5.8$ Hz, H-2, 1H), 5.23 (s, H-1, 5H), 3.89 (s, H-9, 3H). ^{13}C NMR (151 MHz, $(CD_3)_2SO$): δ 181.0 (C-8), 124.8 (C-7), 120.7 (C-6), 108.9 (C-5), 87.6 (C-2), 87.1 (C-3), 82.4 (C-4), 78.1 (C-1), 38.2 (C-9). ^{31}P NMR (243 MHz, $(CD_3)_2SO$): δ -141.3 (sept, $^1J_{PF} = 711.4$ Hz). ESI-MS (CH_3CN): m/z 468.84 (calcd. 468.90) [$C_{15}H_{15}CuFeN_2$] $^+$.

((((η^5 -Cyclopentadienyl)(1- η^6 -phenyl)iron(III))-3-octylimidazol-2-ylidene)iodidocopper(I) hexafluorophosphate (3e): From 780 mg (1.20 mmol) of **2e** and 338 mg (1.85 mmol) of mesitylcopper(I); yield: 646 mg (75%). Anal. calcd. for $C_{22}H_{29}CuFeN_2P$ (712.75): C 37.07, H 4.10, N 3.93; found: C 36.43, H 4.00, N 3.96%. 1H NMR (400 MHz, $(CD_3)_2SO$): δ 8.12 (s, H-7, 1H), 7.74 (s, H-6, 1H), 7.28 (d, $^3J_{HH} = 5.5$ Hz, H-4, 2H), 6.58 (t, $^3J_{HH} = 5.7$ Hz, H-3, 2H), 6.43 (m, H-2, 1H), 5.23 (s, H-1, 5H), 4.30-4.20

FULL PAPER

(t , $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, H-9, 2H), 1.85 (m, H-10, 2H), 1.37-1.12 (m, H-octyl, 10H), 0.85 (m, H-16, 3H). ^{13}C NMR (151 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ 182.6 (C-8), 123.4 (C-7), 120.3 (C-6), 109.0 (C-5), 87.4 (C-2), 87.1 (C-3), 82.0 (C-4), 78.1 (C-1), 50.9 (C-9), 31.2 (C-octyl), 30.5 (C-octyl), 28.6 (C-octyl), 28.6 (C-octyl), 25.9 (C-octyl), 22.1 (C-octyl), 14.0 (C-16). ^{31}P NMR (243 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ -144.2 (sept, $^1J_{\text{PF}} = 711.4$ Hz). ESI-MS (CH_3CN): m/z 566.94 (calcd. 567.00) [$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{CuFeN}_2$].

(((η^5 -Cyclopentadienyl)(1- η^6 -phenyl)iron(II))-3-benzylimidazol-2-ylidene)chloridocopper(I) hexafluorophosphate (3f): From 537 mg (1.00 mmol) of **2f** and 415 mg (2.27 mmol) of mesitylcopper(I); yield: 484 mg (81%). Anal. calcd. for $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{ClCuFeN}_2\text{P}$ (599.21): C 42.09, H 3.20, N 4.68; found: C 41.28, H 3.00, N 4.59%. ^1H NMR (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ 8.17 (s, H-7, 1H), 7.82 (s, H-6, 1H), 7.48 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, H-11, 2H), 7.46-7.30 (m, H-12, H-13, 3H), 7.20 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, H-4, 2H), 6.60 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.5$ Hz, H-3, 2H), 6.46 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, H-2, 1H), 5.47 (s, H-9, 2H), 5.25 (s, H-1, 5H). ^{13}C NMR (151 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ 179.0 (C-8), 136.6 (C-10), 128.8 (C-11), 128.3 (C-13), 128.1 (C-12), 123.6 (C-7), 121.5 (C-6), 108.8 (C-5), 87.7 (C-2), 87.1 (C-3), 82.5 (C-4), 78.3 (C-1), 54.4 (C-9) ppm. ^{31}P NMR (243 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ -144.2 (sept, $^1J_{\text{PF}} = 711.4$ Hz). ESI-MS (CH_3CN): m/z 453.00 (calcd. 452.99) [$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{ClCuFeN}_2$].

(((η^5 -Cyclopentadienyl)(1- η^6 -phenyl)iron(II))-3-methylimidazol-2-ylidene)chloridogold(I) hexafluorophosphate (4a): 108 mg (0.18 mmol) of **3a** and 56.0 mg (0.18 mmol) of chlorido(tetrahydrothiophene)gold(I) were stirred in 10 mL of nitromethane for 16 h at room temperature and in the absence of light. After filtration, the solvent was removed under vacuum and the crude product was purified by slow diffusion of diethyl ether into a saturated solution in nitromethane. Yield: 113 mg (98%, 172 mmol) of a yellow solid. Anal. calcd. for $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{AuClFeN}_2\text{P}$ (656.53): C 27.44, H 2.30, N 4.27; found: C 27.75, H 2.24, N 4.60%. ^1H NMR (400 MHz, CD_3CN): δ 7.67 (s, H-7, 1H), 7.43 (s, H-6, 1H), 7.05 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, H-4, 2H), 6.51 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, H-3, 2H), 6.38 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, H-2, 1H), 5.19 (s, H-1, 5H), 3.94 (s, H-9, 3H). ^{13}C NMR (151 MHz, CD_3CN): δ 172.8 (C-8), 125.5 (C-7), 122.9 (C-6), 109.8 (C-5), 89.3 (C-2), 88.3 (C-3), 84.7 (C-4), 79.7 (C-1), 40.1 (C-9). ^{31}P NMR (162 MHz, CD_3CN): δ -144.6 (sept, $^1J_{\text{PF}} = 706.3$ Hz). ESI-MS (CH_3CN): m/z 510.94 (calcd. 510.99) [$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{AuClFeN}_2$].

Bis(((η^5 -cyclopentadienyl)(1- η^6 -phenyl)iron(II))-3-isopropylimidazol-2-ylidene)diiododipalladium(II) bis(hexafluorophosphate) (5c): 181 mg (0.40 mmol) of **2c** were stirred with 44.9 mg (0.20 mmol) of palladium(II) acetate in 10 mL of nitromethane at 65 °C for 16 h. After removal of the solvent, the crude product was washed with 10 mL of diethyl ether. Yield: 186 mg (74%) of an other yellow solid. Anal. calcd. for $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{F}_{12}\text{Fe}_2\text{I}_2\text{N}_4\text{P}_2$ (1264.53): C 32.29, H 3.03, N 4.43; found: C 32.21, H 3.03, N 4.92%. ^1H NMR (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ 8.20 (s, H-7, 2H), 7.99 (s, H-6, 2H), 7.16 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, H-4, 4H), 6.73 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, H-3, 4H), 6.58 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, H-2, 2H), 5.31 (s, H-1, 10H), 5.01 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, H-9, 2H), 1.39 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, H-10, 12H). ^{13}C NMR (101 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ 166.1 (C-8), 123.6 (C-7), 120.7 (C-6), 109.9 (C-5), 88.1 (C-2), 86.8 (C-3), 83.9 (C-4), 78.1 (C-1), 53.2 (C-9), 21.3 (C-10). ^{31}P NMR (162 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ -144.2 (sept, $^1J_{\text{PF}} = 711.4$ Hz). ESI-MS (CH_3CN): m/z 486.91 (calcd. 486.95) [$\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{Fe}_2\text{I}_2\text{N}_4\text{P}_2$].

(((Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(1- η^6 -phenyl)iron(II))-3-octylimidazol-2-ylidene)diiododipalladium(II) bis(hexafluorophosphate) (5e): Complex **5e** was synthesized as described above for **5c** by using 260 mg (0.40 mmol) of **2e** and 44.9 mg (0.20 mmol) of palladium(II) acetate in 10 mL of tetrahydrofuran. Yield: 218 mg (78%) of an other yellow solid. Anal. calcd. for $\text{C}_{44}\text{H}_{58}\text{F}_{12}\text{Fe}_2\text{I}_2\text{N}_4\text{P}_2$ (1404.80): C 37.62, H 4.16, N 3.99; found: C 37.62, H 4.43, N 3.93%. ^1H NMR (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ 8.16 (s, H-7, 2H), 7.84 (s, H-6, 2H), 7.20 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, H-4, 4H), 6.74 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, H-3, 4H), 6.58 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, H-2, 2H), 5.30 (s, H-1, 10H), 4.14 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, H-9, 4H), 1.75 (s, H-10, 4H), 1.45-1.07 (m, H-octyl, 20H), 0.86 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, H-16, 6H). ^{13}C NMR (151 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ 167.1 (C-8), 124.4 (C-7), 123.3 (C-6), 109.8 (C-5), 88.0 (C-2), 87.0 (C-3), 84.4 (C-4), 78.2 (C-1), 50.9 (C-9), 31.2 (C-10), 28.9 (C-octyl), 28.7 (C-octyl), 28.5 (C-octyl), 26.1 (C-octyl), 22.1 (C-octyl), 14.0 (C-16). ^{31}P NMR (243 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ -144.2 (sept, $^1J_{\text{PF}} = 711.4$ Hz) ppm. ESI-MS (CH_3CN): m/z 556.94 (calcd. 557.03) [$\text{C}_{44}\text{H}_{58}\text{Fe}_2\text{I}_2\text{N}_4\text{P}_2$].

(((η^5 -Cyclopentadienyl)(1- η^6 -phenyl)iron(II))-3-methylimidazol-2-ylidene)diiodo(pyridine)palladium(II) hexafluorophosphate (6a): 166 mg (0.30 mmol) of **2a** were stirred with 67.4 mg (0.30 mmol) palladium(II) acetate and 75.5 mg (0.45 mmol) potassium iodide in 3.5 mL of pyridine for 48 h at room temperature. After the addition of 15 mL of dichloromethane the mixture was filtered over Celite®. The volume of the solvent was reduced to 5 mL and the product was precipitated by the addition of 20 mL of diethyl ether. Slow diffusion of diethyl ether into a saturated solution of **6** in acetonitrile gave the analytically pure compound. Yield: 165 mg (64%) of an orange solid. Anal. calcd. for $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Fe}_2\text{I}_2\text{N}_3\text{PPd}$ (863.42): C 27.82, H 2.33, N 4.87; found: C 28.00, H 2.47, N 4.87%. ^1H NMR (400 MHz, CD_3CN): δ 8.82 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, H-10, 2H), 7.89 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, H-12, 1H), 7.85 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, H-7, 1H), 7.58 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, H-4, 2H), 7.54 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, H-6, 1H), 7.49-7.38 (m, H-11, 2H), 6.61 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, H-3, 2H), 6.45 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, H-2, 1H), 5.16 (s, H-1, 5H), 4.10 (s, H-9, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, CD_3CN): δ 154.3 (C-10), 139.7 (C-12), 127.3 (C-7), 126.0 (C-16), 123.5 (C-11), 110.4 (C-5), 89.1 (C-2), 88.2 (C-3), 84.5 (C-4), 79.2 (C-1), 40.9 (C-9). The resonance of the carbene carbon atom (C-8) is too weak in intensity and thus not detectable. ^{31}P NMR (162 MHz, CD_3CN): δ -144.6 (sept, $^1J_{\text{PF}} = 706.4$ Hz). ESI-MS (CH_3CN): m/z 717.78 (calcd. 717.82) [$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Fe}_2\text{I}_2\text{N}_3\text{Pd}$].

(((η^5 -Cyclopentadienyl)(1- η^6 -phenyl)iron(II))-3-methylimidazol-2-ylidene)diiodo(pyridine)platinum(II) hexafluorophosphate (7a): 243 mg (0.44 mmol) of **2a** were stirred with 106 mg (0.4 mmol) of platinum dichloride, 553 mg (4.00 mmol) of potassium carbonate and 600 mg (4.00 mmol) sodium iodide in 10 mL of pyridine at 100 °C for 18 h. After half of the pyridine was removed under vacuum, 10 mL of dichloromethane were added to the mixture. Filtration over Celite®, followed by removal of the solvent and washing with 20 mL of diethyl ether gave **7**. Yield: 171 mg (41%) of a yellow solid. Anal. calcd. for $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Fe}_2\text{I}_2\text{N}_3\text{PtP}$ (952.11): C 25.23, H 2.12, N 4.41; found: C 25.35, H 2.19, N 4.37%. ^1H NMR (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ 8.81-8.77 (m, H-10, 2H), 8.20 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, H-7, 1H), 7.93 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, H-12, 1H), 7.84 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, H-6, 1H), 7.62 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, H-4, 2H), 7.56-7.49 (m, H-11, 2H), 6.76 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, H-3, 2H), 6.58 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, H-2, 1H), 5.28 (s, H-1, 5H), 4.01 (s, H-9, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ 153.2 (C-10), 138.8 (C-12), 125.6 (C-11), 125.5 (C-7), 121.9 (C-6), 108.9 (C-5), 88.0 (C-2), 87.0 (C-3), 83.5 (C-4), 78.0 (C-1). The resonance of the carbene carbon atom (C-8) is too weak in intensity and thus not detectable. The resonance of the methyl group (C-9) expected at about 40 ppm is presumably superimposed by the solvent signal. ^{31}P NMR (162 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ 144.2 (sept, $^1J_{\text{PF}} = 711.3$ Hz). ESI-MS (CH_3CN): m/z 806.81 (calcd. 806.87) [$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Fe}_2\text{I}_2\text{N}_3\text{Pt}$].

η^1 -Cycloocta-1,5-diene(((η^5 -cyclopentadienyl)(1- η^6 -phenyl)iron(II))-3-methylimidazol-2-ylidene)iodidorhodium(II) hexafluorophosphate (8a): 112 mg (0.20 mmol) of **2a**, 50.0 mg (0.10 mmol) of bis(μ^2 -chlorido)(η^1 -cycloocta-1,5-diene)rhodium(II) and 28.6 (0.40 mmol) sodium ethoxide were heated to reflux for 1 h in 10 mL of methanol. After cooling to room temperature, a yellow microcrystalline solid precipitated, which was washed with methanol and dried under vacuum. Yield: 68.3 mg (44%). Anal. calcd. for $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{FeI}_2\text{N}_2\text{PRh}$ (762.10): C 36.25, H 3.57, N 3.68; found: C 35.80, H 3.30, N 3.55%. ^1H NMR (600 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ 9.28 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, H-4, 1H), 8.26 (s, H-8, 1H), 7.77 (s, H-9, 1H), 6.91 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, H-6, 1H), 6.84 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, H-3, 1H), 6.65 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, H-7, 1H), 6.51 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, H-2, 1H), 5.25 (m, CH-COD, 1H), 5.18 (s, H-1, 5H), 5.13-5.04 (m, CH-COD, 1H), 4.06 (s, H-11, 3H), 3.51 (s, CH-COD, 1H), 2.69 (s, CH-COD, 1H), 2.37-2.13 (m, CH₂-COD, 3H), 1.94-1.80 (m, CH₂-COD, 2H), 1.73 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, CH₂-COD, 1H), 1.67-1.57 (m, CH₂-COD, 1H), 1.50 (m, CH₂-COD, 1H). ^{13}C NMR (151 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ 183.7 (d, $^1J_{\text{RHC}} = 49.3$ Hz, C-10), 126.0 (C-8), 121.2 (C-9), 108.4 (C-5), 96.0 (d, $^1J_{\text{RHC}} = 6.3$ Hz, CH-COD), 95.5 (d, $^1J_{\text{RHC}} = 5.8$ Hz, CH-COD), 87.5 (C-4), 86.9 (C-3), 86.6 (C-6), 82.5 (C-7), 80.3 (C-2), 77.8 (C-1), 72.7 (d, $^1J_{\text{RHC}} = 13.8$ Hz CH-COD), 72.4 (d, $^1J_{\text{RHC}} = 13.7$ Hz, CH-COD), 32.2 (CH₂-COD), 30.8 (CH₂-COD), 29.5 (CH₂-COD), 28.5 (CH₂-COD). The resonance of the methyl group (C-11) is expected at about 40 ppm is presumably superimposed by the solvent signal. ^{31}P NMR (243 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ -144.2 (sept, $^1J_{\text{PF}} = 706.3$ Hz). ESI-MS (CH_3CN): m/z 616.94 (calcd. 616.97) [$\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{FeI}_2\text{N}_2\text{Rh}$].

FULL PAPER

1,3-Dihydro-(η^5 -cyclopentadienyl)(1- η^6 -phenyl)iron(II))-3-methyl-2H-imidazole-2-selone hexafluorophosphate (9f): 50.0 mg (93.2 μ mol) of **2f**, 19.8 mg (168 μ mol) of potassium *tert*-butoxide and 30 mg (380 μ mol) of elemental selenium were stirred for 16 h at room temperature in 1 mL of tetrahydrofuran. After removal of the solvent under vacuum, 2 mL of dichloromethane were added and the resulting suspension was filtered through a pad of Celite®. Removal of the solvent under vacuum gave the desired selone as a dark red solid in quantitative yield (52.0 mg). Anal. calcd. for $C_{21}H_{19}F_6FeN_2PSe$ (579.17): C 43.55, H 3.31, N 4.84; found: C 43.60, H 3.58, N 4.92%. 1H NMR (400 MHz, CD_3CN): δ 7.56 (d, $^3J_{HH} = 2.5$ Hz, H-7, 1H), 7.47–7.33 (m, H-benzyl, 5H), 7.32 (d, $^3J_{HH} = 2.5$ Hz, H-6, 1H), 7.06 (d, $^3J_{HH} = 6.5$ Hz, H-4, 2H), 6.46 (t, $^3J_{HH} = 6.5$ Hz, H-3, 2H), 6.33 (t, $^3J_{HH} = 6.1$ Hz, H-2, 1H), 5.44 (s, H-9, 2H), 5.15 (s, H-1, 5H). ^{13}C NMR (151 MHz, CD_3CN): δ 160.9 (C-8), 136.8 (C-10), 129.7 (C-11), 129.2 (C-13), 129.1 (C-12), 122.4 (C-7), 121.2 (C-6), 109.5 (C-5), 88.6 (C-2), 87.7 (C-3), 86.4 (C-4), 79.1 (C-1), 53.4 (C-9). ^{31}P NMR (162 MHz, CD_3CN): δ -146.81 (sept, $^1J_{PF} = 706.3$ Hz). ^{77}Se NMR (114 MHz, CD_3CN): δ 77.9 (s). ESI-MS (CH_3CN): m/z 434.94 (calcd. 435.01) [$C_{21}H_{19}FeN_2Se$] $^-$. *Safety Note:* selenium is highly toxic, especially when inhaled. The experiments were carried out in a well-ventilated fume hood and with adequate protective equipment. All materials contaminated with selenium were collected and disposed via a separate waste stream.

X-ray structure analyses: Crystal data and refinement parameters are collected in Table S1. All structures were solved using direct method, SIR92 for **7a** and **8a**,^[36] and SHELXT for **6a**,^[37] completed by subsequent difference Fourier syntheses, and refined against F^2 by full-matrix least-squares procedures.^[38] Numerical absorption correction based on gaussian integration was applied to **7a** and **8a**.^[39] Semi-empirical absorption correction from equivalents was used for complex **6a**.^[40] All non-hydrogen

atoms were refined with anisotropic displacement parameters. All hydrogen atoms were placed on idealized positions and refined by using a riding model. CCDC numbers 2151845 (for **6a**), 2151846 (for **7a**) and 2151847 (for **8a**) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk.

Acknowledgements

The authors wish to thank the DFG-funded transregional collaborative research center SFB/TRR 88 "Cooperative effects in homo- and heterometallic complexes (3MET)" for financial support. Further thanks to Christiane Müller for recording the ^{77}Se NMR spectrum and Dr. Majid Vafaeezadeh for fruitful discussions. The Authors thank Dr. Jonathan Becker (JLU Giessen) for crystal measurements.

Keywords: iron • N-heterocyclic carbenes • selenium • palladium • transmetalation

References

[1] a) K. Ōfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P42-P43; b) W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290–1309; c) H.-W. Wanzlick, H.-J. Schönherr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 141–142.

[2] a) A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363; b) A. J. Arduengo, M. Kline, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9704–9705.

[3] a) W. A. Herrmann, K. Ōfele, M. Elison, F. E. Kühn, P. W. Roesky, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *480*, c7-c9; b) W. A. Herrmann, G. M. Lobmaier, M. Elison, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 231–234; c) W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 772–780; d) W. A. Herrmann, F. C. Munck, G. R. J. Artus, O. Runtz, R. Anwander, *Organometallics* **1997**, *16*, 682–688; e) W. A. Herrmann, L. J. Goopen, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *547*, 357–366; f) W. A. Herrmann, L. J. Goossen, G. R. J. Artus, C. Köcher, *Organometallics* **1997**, *16*, 2472–2477; g) W. A. Herrmann, G. Gerstberger, M. Spiegler, *Organometallics* **1997**, *16*, 2209–2212; h) W. A. Herrmann, J. Fischer, K. Ōfele, G. R. Artus, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *530*, 259–262; i) C. Köcher, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *532*, 261–265; j) W. Baratta, W. A. Herrmann, P. Rigo, J. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *593*–594, 489–493; k) W. Baratta, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, P. Rigo, J. Schwarz, *Organometallics* **2002**, *21*, 2101–2106.

[4] a) G. C. Fortman, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5151–5169; b) E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2768–2813; c) S. Shi, M. Szostak, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 10584–10587; d) F. Rajabi, W. R. Thiel, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 1873–1877.

[5] a) C. Valente, M. Pompeo, M. Sayah, M. G. Organ, *Org. Process Res. Dev.* **2014**, *18*, 180–190; b) M. G. Organ, M. Abdel-Hadi, S. Avola, I. Dubovky, N. Hadei, E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. Sayah, C. Valente, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2443–2452.

[6] a) Q. Zhao, G. Meng, S. P. Nolan, M. Szostak, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 1981–2048; b) M. Mondal, J. Choudhury, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2017**, *426*, 451–457; c) S. Burling, B. M. Paine, D. Nama, V. S. Brown, M. F. Mahon, T. J. Prior, P. S. Pregosin, M. K. Whittlesey, J. M. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1987–1995.

[7] a) N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1776–1782; b) S. Hase, Y. Kayaki, T. Ikariya, *Organometallics* **2013**, *32*, 5285–5288; c) L. Zhou, X. Wu, X. Yang, C. Mou, R. Song, S. Yu, H. Chai, L. Pan, Z. Jin, Y. R. Chi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 1557–1561.

[8] a) Z. Xu, Y. Xiao, H. Ding, C. Cao, H. Li, G. Pang, Y. Shi, *Synthesis* **2015**, *47*, 1560–1566; b) B. Karimi, M. Vafaeezadeh, P. F. Akhavan, *ChemCatChem* **2015**, *7*, 2248–2254.

[9] a) D. Canseco-Gonzalez, A. Petronilho, H. Mueller-Bunz, K. Ohmatsu, T. Ooi, M. Albrecht, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13193–13203; b) K. F. Donnelly, A. Petronilho, M. Albrecht, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1145–1159; c) R. Pretorius, M. R. Fructos, H. Müller-Bunz, R. A. Gossage, P. J. Pérez, M. Albrecht, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 14591–14602.

[10] a) P. de Frémont, N. M. Scott, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2005**, *24*, 2411–2418; b) H. M. J. Wang, I. J. B. Lin, *Organometallics* **1998**, *17*, 972–975; c) P. de Frémont, N. M. Scott, E. D. Stevens, T. Rammial, O. C. Lightbody, C. L. B. Macdonald, J. A. C. Clyburne, C. D. Abernethy, S. P. Nolan, *Organometallics* **2005**, *24*, 6301–6309; d) A. M. Magill, D. S. McGuinness, K. J. Cavell, G. J. Britovsek, V. C. Gibson, A. J. White, D. J. Williams, A. H. White, B. W. Skelton, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617*–618, 546–560; e) P. de Frémont, E. D. Stevens, M. R. Fructos, M. Mar Díaz-Requejo, P. J. Pérez, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2006**, 2045–2047; f) R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 755–766.

[11] a) M. Mayr, K. Wurst, K.-H. Ongania, M. R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1256–1266; b) R. Thenarukandiyil, B. Maji, J. Choudhury, *Inorganica Chim. Acta* **2019**, *487*, 419–423; c) A. R. Chianese, X. Li, M. C. Janzen, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2003**, *22*, 1663–1667; d) D. Gülcemal, A. G. Gökçe, S. Gülcemal, B. Çetinkaya, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 26222–26230; e) L. Boubakri, A. Chakchouk-Mtibaa, A. S. Al-Ayed, L. Mansour, N. Abutaha, A. H. Harrath, L. Mellouli, I. Özdemir, S. Yasar, N. Hamdi, *RSC Adv.* **2019**, *9*, 34406–34420; f) C. Cesari, S. Conti, S. Zacchini, V. Zanotti, M. C. Cassani, R. Mazzoni, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 17240–17243.

[12] P. L. Arnold, *Heteroat. Chem.* **2002**, *13*, 534–539.

[13] a) F. Nahra, A. Gómez-Herrera, C. S. J. Cazin, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 628–631; b) M. R. L. Furst, C. S. J. Cazin, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6924–6925.

[14] a) M. Ruamps, N. Luga, V. César, *Organometallics* **2017**, *36*, 1049–1055; b) B. Hildebrandt, W. Frank, C. Ganter, *Organometallics* **2011**, *30*, 3483–3486; c) C. Malchau, T. Milbert, T. Eger, D. V. Fries, P. J. Pape, B.

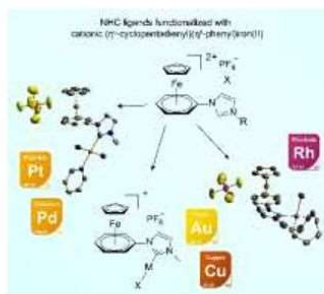
FULL PAPER

- Oelkers, Y. Sun, S. Becker, M. H. Prosenec, G. Niedner-Schatteburg, W. R. Thiel, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 15209–15217.
- [15] a) C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348; b) O. Back, M. Henry-Ellinger, C. D. Martin, D. Martin, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2939–2943.
- [16] A. Liske, K. Verlinden, H. Buhl, K. Schaper, C. Ganter, *Organometallics* **2013**, *32*, 5269–5272.
- [17] a) T. R. Eger, I. Munstein, A. Steiner, Y. Sun, G. Niedner-Schatteburg, W. R. Thiel, *J. Organomet. Chem.* **2016**, *810*, 51–56; b) C. Malchau, F. Loose, Y. Mees, J. Duppe, Y. Sun, G. Niedner-Schatteburg, W. R. Thiel, *Organometallics* **2020**, *39*, 3335–3343.
- [18] S. Semwal, I. Mukkatt, R. Thenarukandiyil, J. Choudhury, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 13051–13057.
- [19] R. M. G. Roberts, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *430*, 327–334.
- [20] G. Venkatachalam, M. Heckenroth, A. Neels, M. Albrecht, *Helv. Chim. Acta*, **2009**, *92*, 1034–1045.
- [21] a) T. von Arx, A. Szentkuti, T. N. Zehnder, O. Blacque, K. Venkatesan, *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 3765–3769; b) M. Böhmer, F. Kampert, T. T. Y. Tan, G. Guisado-Barrios, E. Peris, F. E. Hahn, *Organometallics* **2018**, *37*, 4092–4099; c) P. Li, L. Wang, Y. Zhang, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 10825–10830; d) V. N. Mikhaylov, A. O. Pavlov, Y. V. Ogorodnov, D. V. Spiridonova, V. N. Sorokoumov, I. A. Balova, *Chem. Heterocycl. Comp.* **2020**, *56*, 915–922; e) T. Wurm, F. Mulks, C. R. N. Böhlring, D. Riedel, P. Zargarani, M. Rudolph, F. Rominger, A. S. K. Hashmi, *Organometallics* **2016**, *35*, 1070–1078.
- [22] M. Vitale, C. K. Ryu, W. E. Palke, P. C. Ford, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 561–566.
- [23] R. Verron, T. Achar, C. Seguin, S. Fournel, S. Bellemin-Lapponnaz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, *2020*, 2552–2557.
- [24] V. Diachenko, M. J. Page, M. R. D. Gatus, M. Bhadbhade, B. A. Messerle, *Organometallics* **2015**, *34*, 4543–4552.
- [25] a) I. M. Daubit, S. Wortmann, D. Siegmund, S. Hahn, P. Nuernberger, N. Metzler-Notte, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 6783–6794; b) L. Oehninger, S. Spreckelmeyer, P. Holenya, S. M. Meier, S. Can, H. Alborzina, J. Schur, B. K. Keppler, S. Wölffl, I. Ott, *J. Med. Chem.* **2015**, *58*, 9591–9600.
- [26] E. L. Dias, M. Brookhart, P. S. White, *Organometallics* **2000**, *19*, 4995–5004.
- [27] a) W. Scherer, A. C. Dunbar, J. E. Barquera-Lozada, D. Schmitz, G. Eickerling, D. Kratzert, D. Stalke, A. Lanza, P. Macchi, N. P. M. Casati, J. Ebad-Allah, C. Kurtscher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2505–2509; b) Y. Zhang, J. C. Lewis, R. G. Bergman, J. A. Ellman, E. Oldfield, *Organometallics* **2006**, *25*, 3515–3519; c) A. J. Nielson, J. A. Harrison, M. A. Sajjad, P. Schwerdtfeger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 2255–2264.
- [28] a) A. S. K. Hashmi, J. P. Weyrauch, W. Frey, J. W. Bats, *Organic Letters* **2004**, *6*, 4391–4394; b) L. Hettmanczyk, S. Manck, C. Hoyer, S. Hohloch, B. Sarkar, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 10949–10952.
- [29] a) M. Wegener, F. Huber, C. Bolli, C. Jenne, S. F. Kirsch, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 1328–1336; b) X.-Z. Shu, S. C. Nguyen, Y. He, F. Oba, Q. Zhang, C. Canlas, G. A. Somorjai, A. P. Alivisatos, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7083–7086; c) P. Veit, C. Volkert, C. Förster, V. Ksenofontov, S. Schlicher, M. Bauer, K. Heinze, *Chem. Commun.* **2019**, 55, 4615–4618.
- [30] a) L. Ackermann, *Modern Arylation Methods*; Wiley-VCH, Weinheim, **2009**; b) M. G. Organ, S. Calimsiz, M. Sayah, K. H. Hoi, A. J. Lough, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2383–2387; c) C. Valente, S. Calimsiz, K. H. Hoi, D. Mallik, M. Sayah, M. G. Organ, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3314–3332.
- [31] a) X. Chen, K. M. Engle, D.-H. Wang, J.-Q. Yu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5094–5115; b) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483.
- [32] T. Schareina, A. Zapf, M. Beller, *Chem. Commun.* **2004**, 1388–1389.
- [33] M. Vafaezadeh, M. M. Hashemi, M. Karbalaie-Reza, *Inorg. Chem. Commun.* **2016**, *72*, 86–90.
- [34] S. V. C. Vummaleti, D. J. Nelson, A. Poater, A. Gómez-Suárez, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, L. Cavallo, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1895–1904.
- [35] a) G. Roy, P. N. Jayaram, G. Mugesh, *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 1910–1921; b) G. Roy, D. Das, G. Mugesh, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 303–316.
- [36] A. Altomare, G. Casciarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Cryst.* **1994**, *27*, 435–435.
- [37] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, **2015**, *A71*, 3–8.
- [38] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, **2015**, *C71*, 3–8.
- [39] CrysAlisPro, Rigaku Oxford Diffraction, Version 1.171.41.93a, **2020**.
- [40] APEX2, SAINT and SADABS, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2009.

FULL PAPER

Entry for the Table of Contents

Insert graphic for Table of Contents here.



A series of late transition metal complexes is accessible from electron-poor NHC ligands functionalized by a cationic iron(II) sandwich complex.

In Ergänzung zum vorangestellten Manuskript zur Veröffentlichung im European Journal of Inorganic Chemistry ist noch erwähnenswert, dass darüber hinaus zahlreiche Versuche unternommen wurden, Kristallstrukturen bimetallischer Eisen(II)-Gold(I)-NHC-Komplexe zu erhalten. Leider glückte es nicht, die im Manuskript als **4a** bezifferte Verbindung in dieser Form zu kristallisieren, um den Strukturvorschlag mit röntgendiffraktometrische Daten zu untermauern. Stattdessen konnte lediglich eine Struktur erhalten werden, in welcher jeweils ein Gold(I)-Zentrum zwei eisenhaltigen Liganden trägt und ein anderes zwei Halogenidliganden, was dann zu einer kettenförmigen Anordnung führt. Diese ist im Folgenden zum besseren Verständnis auch einmal exemplarisch als **Au1** abgebildet.

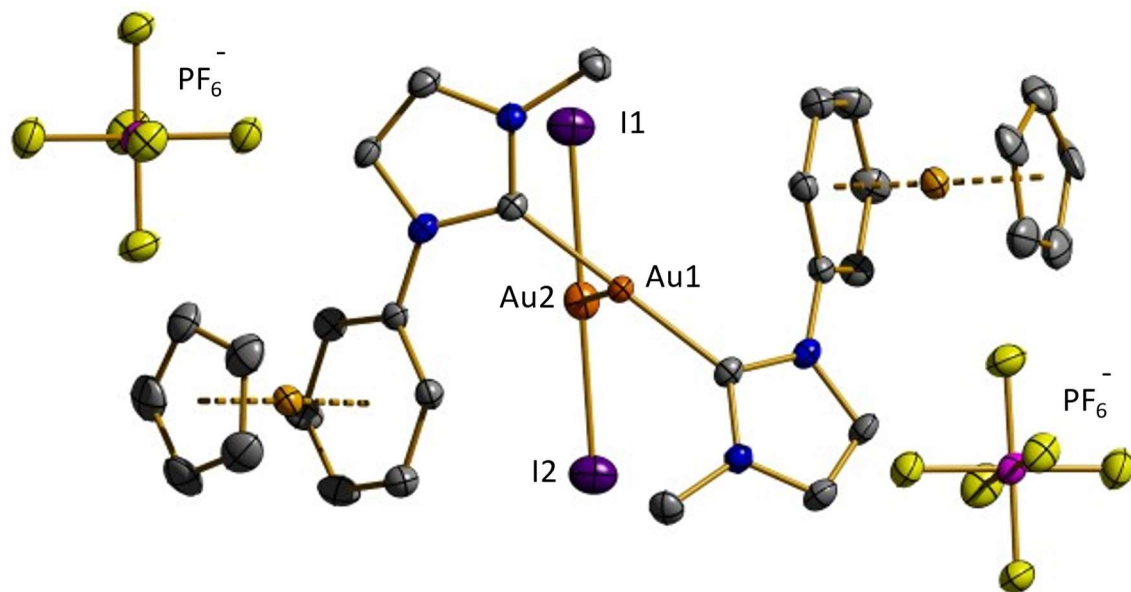


Abbildung 10: Festkörperstruktur der Verbindung **Au1**.

Darüber hinaus konnte durch direkte Umsetzung des Imidazoliumsalzes mit einer Isopropylgruppe in 3-Position mit Gold(III)acetat eine weitere NHC-Gold(I)-Struktur erhalten werden (**Au2**). Durch langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Lösung der Komplexverbindung in Nitromethan konnten schließlich auch diffraktometertaugliche Einkristalle erhalten werden. Die gelöste Kristallstruktur offenbarte als Gegenion zum gewünschten kationischen Eisen(II)-Gold(I)-Komplex jedoch ein Diiodaurat anstelle des erwarteten Hexafluorophosphats. Dies scheint im Zuge der Kristallisation entstanden zu sein. Unmittelbar nach der Synthese der Zielverbindung konnte mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie das Hexafluorophosphat-Gegenion noch eindeutig nachgewiesen werden. Damit war auch diese Kristallstruktur nicht zur Veröffentlichung geeignet, da es nicht gelang, übereinstimmende Analytikdaten zu erhalten, die sowohl in Spektroskopie als auch Diffraktometrie kongruent wären. Zudem bleibt unklar, wie genau die Reduktion von Gold(III) zu Gold(I) in der Reaktion gelingt. Denkbar ist, dass teilweise Eisen(II) zu Eisen(III) oxidiert wird, was paramagnetische Verunreinigungen ebenso erklären würde wie auch eine verminderte Ausbeute der Zielverbindung.

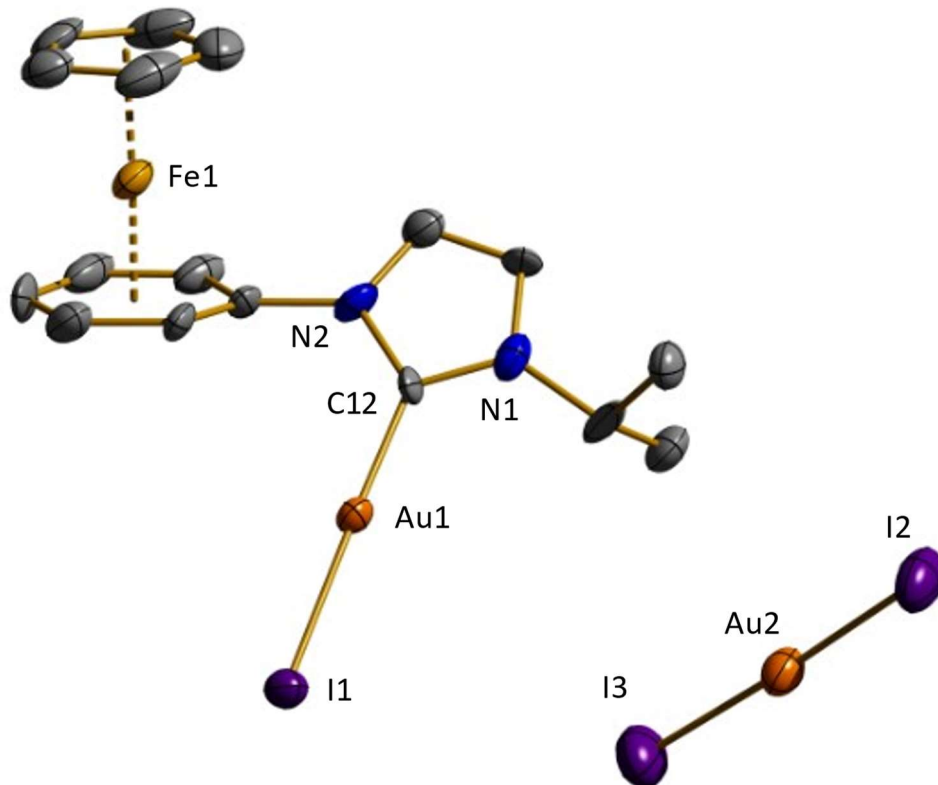
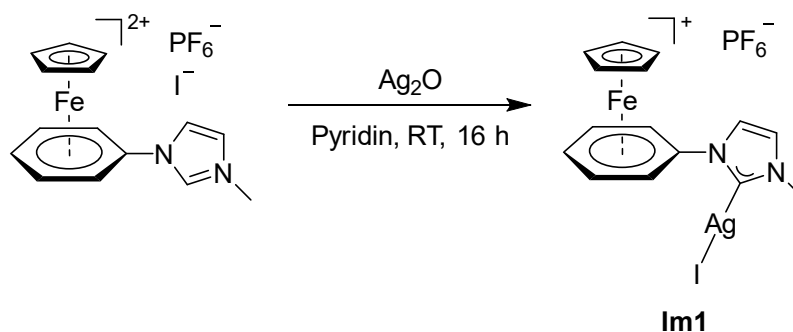


Abbildung 11: Festkörperstruktur des Gold(I)-Komplexes **Au2**.

Im Zuge der Transmetallierung und mit dem Ziel, die Metalle der Gruppe XI zu komplettieren, wurden auch Versuche zur Darstellung eines Silber-NHC-Komplexes unternommen. Dabei gelang die Synthese des gewünschten Carbenkomplexes durch Umsetzung mit Silber(I)oxid allerdings erst im Lösungsmittel Pyridin, nachdem zuvor einige andere Versuche nicht geglückt waren.



Schema 15: Darstellung des Silber-Carbenkomplexes **Im1**.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt neben den Signalen des Produkts auch noch die Signale des Lösungsmittels Pyridin, welches weder durch Trocknen im Ölpumpenvakuum noch durch ausgiebiges Waschen mit anderen organischen Lösungsmitteln restlos entfernt werden konnte. Diese sind mit dem Kürzel „Py“ gekennzeichnet. Das Spektrum zeichnet sich durch das typische Muster eines

Cyclopentadienyleisenarens mit Imidazolsubstituent im aromatischen Bereich aus. So gibt es zwei Singulets bei 8.30 ppm und 7.89 ppm, die den beiden Imidazolprotonen zuzuordnen sind. Darüber hinaus sind die Arenprotonen bei 7.09 ppm, 6.55 und 6.44 ppm erkennbar. Die Aufspaltung in Dubletts und Triplets geht jedoch offenbar durch geringfügige paramagnetische Verunreinigungen verloren und ist daher nicht auszumachen. Komplettiert wird das Spektrum durch das Signal des Cyclopentadienylliganden bei 5.22 ppm und die Methylgruppe bei 3.93 ppm.

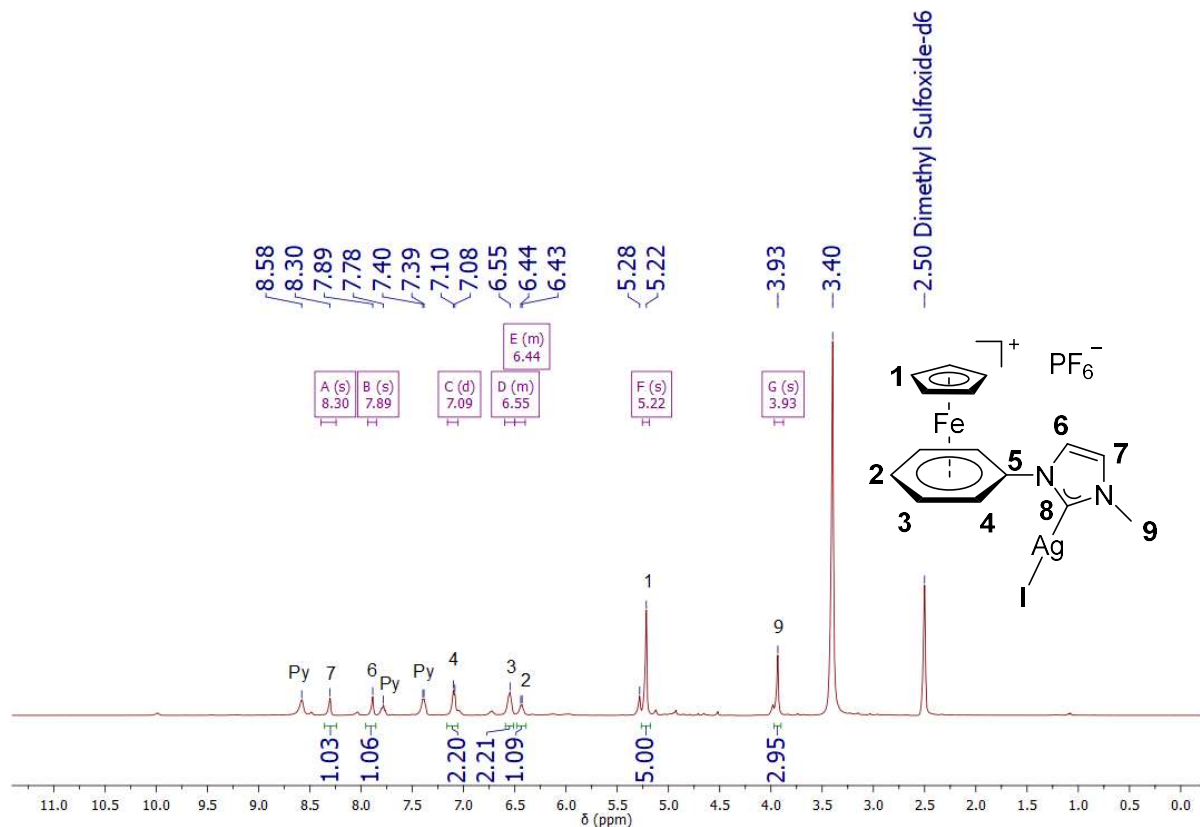


Abbildung 12: ^1H -NMR-Spektrum des Silber-Carbenkomplexes **Im1**.

Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum sind die Signale des Pyridins zusätzlich zu denen des Produkts erkennbar. Charakteristisch für die Ausbildung des NHC-Komplexes ist die starke Verschiebung des Carbenkohlenstoffatoms zu tiefem Feld, konkret 181.8 ppm. Die übrigen Imidazolkohlenstoffatome sind bei 124.0 und 122.1 ppm erkennbar. Die Signale bei 109.0, 88.2, 87.5 und 82.8 ppm sind den vier verschiedenen Kohlenstoffatomen des Phenylrings zuzuschreiben, während die chemisch äquivalenten Cyclopentadienylkohlenstoffatome sich bei 78.4 ppm zeigen. Das Signal der Methylgruppe ist im Bereich von ca. 40 ppm zu erwarten und wird daher vom Lösungsmittel überdeckt.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Verbindung dient darüber hinaus als Nachweis für die Existenz des erwarteten Hexafluorophosphat-Gegenions und zeigt das charakteristische Septett.

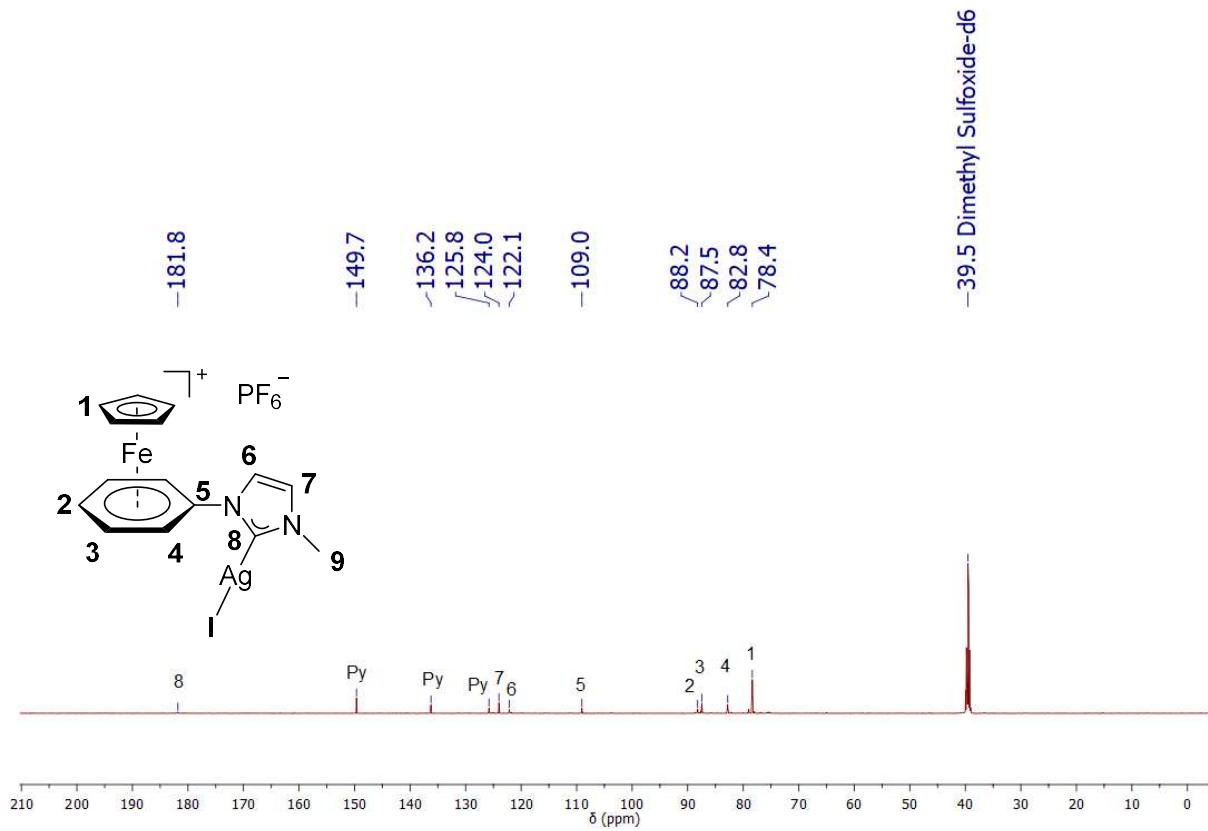


Abbildung 13: ^{13}C -NMR-Spektrum des Silber-Carbenkomplexes **Im1**.

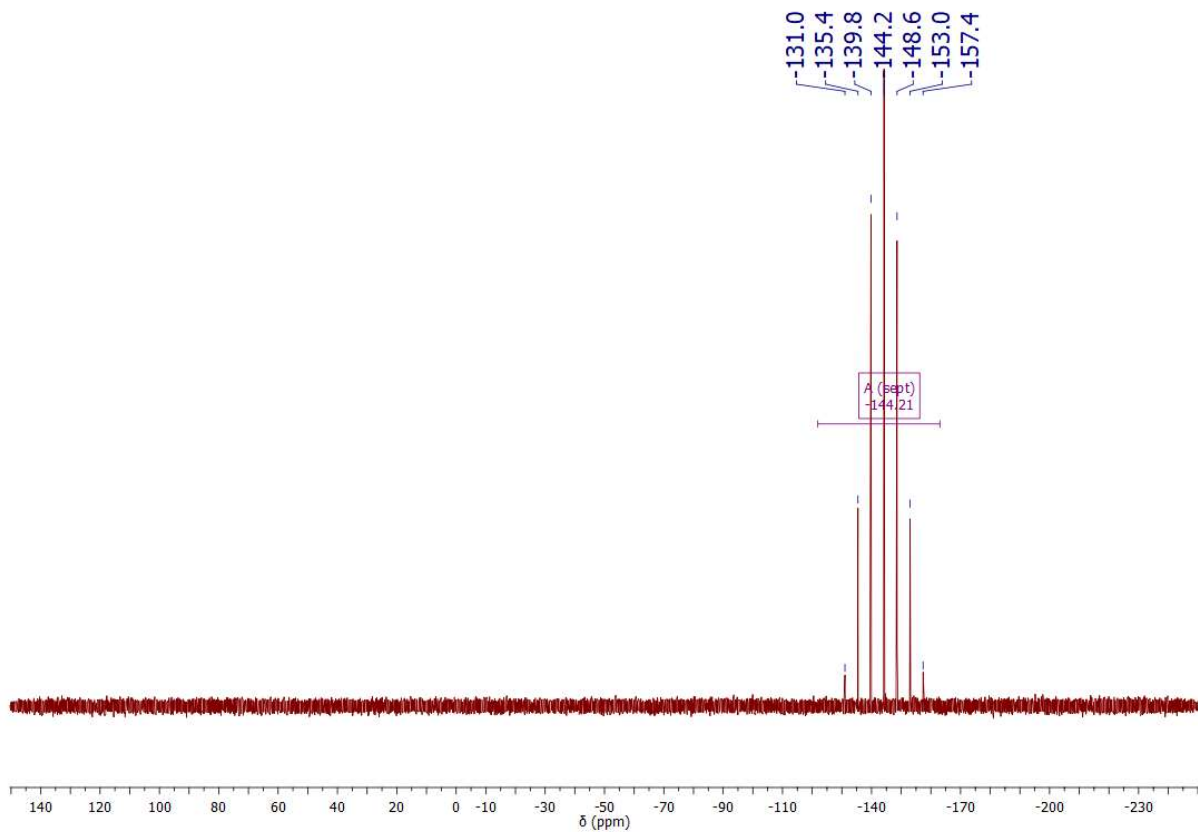


Abbildung 14: ^{31}P -NMR-Spektrum des Silber-Carbenkomplexes.

3.3 Cyclometallierung und Anwendung in der Transferhydrierung

Titel: A Cyclometalated NHC Iridium Complex Bearing a Cationic (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -phenyl)iron Backbone

Autoren: Christian Malchau, Tom Milbert, Dr. Tobias R. Eger, Daniela V. Fries, Pascal J. Pape, Dr. Benjamin Oelkers, Dr. Yu Sun, Prof. Dr. Sabine Becker, Dr. Marc H. Prosenc, Prof. Dr. Dr. Gereon Niedner-Schatteburg, Prof. Dr. Werner R. Thiel

Status: veröffentlicht in *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 15209–15217.

DOI: 10.1002/chem.202102520

Das folgende Manuskript „A Cyclometalated NHC Iridium Complex Bearing a Cationic (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -phenyl)iron Backbone“ wurde teilweise gemeinsam mit Dr. Marc Prosenc und unter Anleitung von Prof. Dr. Werner R. Thiel verfasst und im wissenschaftlichen Journal Chemistry – A European Journal des Verlags Wiley-VCH (Deutschland) im Jahr 2021 (Ausgabe 27, Seiten 15209 – 15217) veröffentlicht.^[111] Im Rahmen dieser Veröffentlichung wird die Synthese eines kationischen cyclometallierten Eisen(II)-Iridium(III)-Komplexes und dessen erfolgreiche Anwendung in der katalytischen Transferhydrierung von Ketonen beschrieben. Neben dem finalen bimetallicen Komplex konnten auch von den Präkursoren vollständige analytische Daten gewonnen werden, welche auch Röntgenkristallstrukturdaten umfassen. Sämtliche Forschungsergebnisse zum Verhalten der Titelverbindung in der katalytischen Transferhydrierung wurden gemeinsam mit Tom Milbert im Rahmen seiner Bachelorarbeit im Jahr 2020 erarbeitet. Die Syntheseroute zum verwendeten dikationischen Imidazoliumsalz mit (η^5 -Cyclopentadienyl)eisen(II)(η^5 -aren)-Rückgrat wurde von Dr. Tobias R. Eger im Rahmen seiner Dissertation in den Jahren 2014 – 2017 ausgearbeitet. Auch die inkludierten Kristallstrukturen der Verbindungen (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -1-phenyl-1H-imidazol)eisen(II) hexafluorophosphat und (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -1-phenyl-4-methyl-1H-imidazol)eisen(II) hexafluorophosphat konnten von ihm bereits erhalten werden. Von der Titelverbindung $[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})\kappa^2\text{C}^{2,7}\text{-}(\eta^6\text{-1-phenyl-3-methylimidazol-2-yliden})\text{-eisen(II)}]\text{-}(\text{iodido}(\eta^5\text{-1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl})\text{iridium(III)})\text{hexafluorophosphat}$ wurden von Pascal J. Pape in der Glovebox des Arbeitskreis Sitzmann röntgendiffraktometertaugliche Kristalle erhalten. Die Röntgenkristallstrukturen wurden zum Teil von Dr. Benjamin Oelkers, Dr. Yu Sun sowie Jun.-Prof. Dr. Sabine Becker und Dr. Jonathan Becker gemessen und verfeinert. Dr. Marc Prosenc trug durch theoretische Rechnungen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT) zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus der katalytischen Transferhydrierung bei. Die ESI-Massenspektrometriedaten wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Dr. Gereon Niedner-Schatteburg erhalten. Gemeinsam mit Daniela V. Fries wurden die Verbindungen in Acetonitril aufgenommen, massenspektrometrisch vermessen und mit Simulationen der Verbindungen vergleichend dargestellt.



?
Help ▾

✉
Email Support



A Cyclometalated NHC Iridium Complex Bearing a Cationic (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -phenyl)iron Backbone**

Author: Werner R. Thiel, Gereon Nödner-Schatteburg, Marc H. Prosenc, et al

Publication: Chemistry - A European Journal

Publisher: John Wiley and Sons

Date: Oct 5, 2021

© 2021 The Authors. Chemistry - A European Journal published by Wiley-VCH GmbH

Open Access Article

This is an open access article distributed under the terms of the [Creative Commons CC BY](#) license, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

You are not required to obtain permission to reuse this article.

For an understanding of what is meant by the terms of the Creative Commons License, please refer to [Wiley's Open Access Terms and Conditions](#).

Permission is not required for this type of reuse.

Wiley offers a professional reprint service for high quality reproduction of articles from over 1400 scientific and medical journals. Wiley's reprint service offers:

- Peer reviewed research or reviews
- Tailored collections of articles
- A professional high quality finish
- Glossy journal style color covers
- Company or brand customisation
- Language translations
- Prompt turnaround times and delivery directly to your office, warehouse or congress.

Please contact our Reprints department for a quotation. Email corporatesaleseurope@wiley.com or corporatesalesusa@wiley.com or corporatesalesDE@wiley.com.



A Cyclometalated NHC Iridium Complex Bearing a Cationic (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -phenyl)iron Backbone**

Christian Malchau,^[a] Tom Milbert,^[a] Tobias R. Eger,^[a] Daniela V. Fries,^[b] Pascal J. Pape,^[a] Benjamin Oelkers,^[a] Yu Sun,^[a] Sabine Becker,^[a] Marc H. Prosenč,^{*,[a]} Gereon Niedner-Schatteburg,^[b] and Werner R. Thiel^{*,[a]}

Abstract: Nucleophilic substitution of [$(\eta^5$ -cyclopentadienyl)(η^6 -chlorobenzene)iron(II)] hexafluorophosphate with sodium imidazolate resulted in the formation of [$(\eta^5$ -cyclopentadienyl)(η^6 -phenyl)iron(II)]imidazole hexafluorophosphate. The corresponding dicationic imidazolium salt, which was obtained by treating this imidazole precursor with methyl iodide, underwent cyclometallation with bis[dichlorido(η^5 -1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)] in the presence of triethyl amine. The resulting bimetallic iridium(III) complex is the first example of an NHC complex bearing a

cationic and cyclometalated [$(\eta^5$ -cyclopentadienyl)(η^6 -phenyl)iron(II)]⁺ substituent. As its iron(II) precursors, the bimetallic iridium(III) complex was fully characterized by means of spectroscopy, elemental analysis and single crystal X-ray diffraction. In addition, it was investigated in a catalytic study, wherein it showed high activity in transfer hydrogenation compared to its neutral analogue having a simple phenyl instead of a cationic [$(\eta^5$ -cyclopentadienyl)(η^6 -phenyl)iron(II)]⁺ unit at the NHC ligand.

Introduction

N-Heterocyclic carbenes, commonly abbreviated as NHCs, are an important class of ligands for organometallic complexes, which became established in the 1960s until late 1970s.^[1] They are characterized as strong σ -donors and are therefore resembling phosphines in terms of their ligand properties.^[2] Depending on their structure they are often more resistant to air, moisture and heat.^[3]

The development of new NHC-based catalysts accelerated in particular in the late 1990s.^[4] The certainly most prominent examples are the second-generation Grubbs catalysts for olefin metathesis, which were obtained from the phosphine-substituted species of the first generation.^[5] However, the structural motif of

an NHC can also be employed to generate cyclometalated transition metal complexes.^[6] The resulting compounds are defined by the presence of at least one carbon-metal bond in addition to the NHC-metal bond.^[7] Cyclometalated iridium(III) compounds in particular are well known for specific applications in photochemistry and as antibacterial and anticancer agents in biology.^[8] In general, they are easily accessible via a base-assisted C–H activation step.^[9] Numerous examples for the use of cyclometalated iridium(III) complexes in homogenous catalysis have been reported in the past: hydrogenation,^[10] transfer hydrogenation,^[11] dehydrogenation,^[11c,12] reductive amination,^[13] hydroamination,^[14] hydrosilylation^[11c,15] and racemization reactions^[16] are catalyzed by iridium compounds.

The application of transition metal complexes as catalysts for the transfer hydrogenation is known since 1967.^[17] At least since the trailblazing work of Noyori et al. from 1995 and the following years, catalytic transfer hydrogenation has developed into a highly regarded field of chemical research.^[18] In comparison to conventional hydrogenation, hazardous hydrogen and expensive pressure vessels can be avoided.^[11a] The challenge is then to design suitable catalysts bringing the reaction to equilibrium as fast as possible.^[19] Ruthenium is by far the most commonly used transition metal to mediate hydrogen transfer, though iridium catalysts are in general the most active ones.^[19c] Pioneering work in the field of iridium catalyzed transfer hydrogenation was reported by Mestroni et al. in the late 1970s.^[20] Since then, numerous examples have been reported. While most transfer hydrogenation catalysts are electronically neutral, there are also some cationic representatives.^[21] One of the most famous ones might be Crabtree's catalyst invented in the 1970s.^[22] The usage of iridium-NHC complexes in transfer hydrogenation in general is even more widespread.^[23]

[a] C. Malchau, T. Milbert, T. R. Eger, P. J. Pape, Dr. B. Oelkers, Dr. Y. Sun, Prof. Dr. S. Becker, Dr. M. H. Prosenč, Prof. Dr. W. R. Thiel
 Fachbereich Chemie
 Technische Universität Kaiserslautern
 Erwin-Schrödinger-Straße 54, 67663 Kaiserslautern (Germany)
 E-mail: thiel@chemie.uni-kl.de
 prosenc@chemie.uni-kl.de

[b] D. V. Fries, Prof. Dr. G. Niedner-Schatteburg
 Fachbereich Chemie, Research Center OPTIMAS
 Technische Universität Kaiserslautern
 Erwin-Schrödinger-Straße 52, 67663 Kaiserslautern (Germany)

[**] NHC = N-heterocyclic carbene.

Supporting information for this article is available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/chem.202102520>

This manuscript is part of a Special Issue "Cooperative effects in heterometallic complexes".

© 2021 The Authors. Chemistry – A European Journal published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

In 2017, Choudhury et al. prepared a broad variety of five- and six-membered cyclometalated iridium imidazolylidene complexes and have introduced them as catalysts for transfer hydrogenation.^[24] Their study was focused in particular on the stereoelectronic properties of such catalysts by comparison of their activities in a model transfer hydrogenation reaction. The cyclometalated complex derived from 3-methyl-1-phenyl-1*H*-imidazol-3-ium iodide showed moderate activity yielding less than 40% of racemic 1-phenylethanol after 3 h at a reaction temperature of 100 °C and with the use of 20 mol-% KOH as the base and isopropanol as the hydrogen source. The complex is therefore considered as a catalytically less active structural motif compared to various six-membered iridacycles providing more efficient hydrogen transfer. To the best of our knowledge, this is the only catalytic application that has been reported with this compound to date.

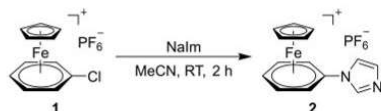
Our group recently investigated cationic $[(\eta^6\text{-arene})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{iron}(\text{II})]^+$ complexes as part of a ligand's backbone. Such 18 VE compounds were first described in the late 1950s.^[25] In addition to some cationic phosphines that are structurally related to commonly used triphenylphosphine, our interest turned on the possibility of generating bimetallic N-heterocyclic carbene complexes based on the cationic $[(\eta^6\text{-arene})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{iron}(\text{II})]^+$ motif.^[26]

Results and Discussion

Synthesis of the dinuclear iridium(III)/iron(II) complex

In 1992, Roberts had reported some imidazole and triazole derivatives with $[(\eta^6\text{-arene})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{iron}(\text{II})]^+$ substituents. These compounds were considered to be suitable precursors for our structural aims and thus mark the starting point of our research efforts.^[27] In a first step, sodium imidazolide, prepared according to a procedure published by Collmann et al.,^[28] was reacted with $(\eta^6\text{-chlorobenzene})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{iron}(\text{II})$ hexafluorophosphate (**1**) in a nucleophilic aromatic substitution reaction yielding 73% of the cationic imidazole **2** (Scheme 1).

¹H NMR spectroscopy unambiguously proves the successful synthesis of compound **2**. The resonances for the imidazole protons of **2** appear at 8.15, 7.67 and 7.22 ppm, while the signals of the η^6 -coordinated phenyl ring are observed between 6.71 and 6.28 ppm, thus shifted to higher field compared to a free phenyl group. They exhibit the expected resonances with a doublet at 6.71 ppm for the hydrogen atoms in the *ortho*-position and two triplets for the hydrogen atoms in the *meta*-



Scheme 1. Synthesis of the imidazole complex **2**.

and *para*-position at 6.43 and 6.28 ppm, respectively. The protons of the cyclopentadienyl ring are assigned to a singlet at 5.04 ppm. The presence of the hexafluorophosphate anion is proven by ³¹P NMR spectroscopy, which reveals the typical septet for PF_6^- at -144.3 ppm. In addition to the NMR spectra, elemental analysis and ESI mass spectrometry further support the structural identification of **2**. For the cation of complex **2** for example a peak at $m/z = 265.02$ (calcd. 265.04) with a matching isotope pattern was observed. Single crystals of **2** that were suitable for an X-ray structure analysis were obtained by storing a saturated solution of **2** in acetonitrile at -20 °C for several days. In Figure 1 the molecular structure is depicted and typical bond parameters are summarized.

Cyclopentadienyl and arene rings form a sandwich complex in combination with the iron center, in which the angle between these planes of the five and six-membered rings was calculated as 1.6° . Thus, these two rings are almost parallel. The imidazole ring is inclined with respect to the phenyl ring by about 28° . Distances between the iron(II) site and the centroids of cyclopentadienyl and arene ring are 1.6627(2) and 1.5305(2) Å, respectively, which reflects the size of the two rings. The newly formed C6–N2 bond in compound **2** has a length of 1.409(2) Å which is slightly shorter than the typical value for a carbon nitrogen single bond.^[29] Furthermore, the solid state structure of the corresponding derivative carrying a 4-methylimidazole substituent instead of an imidazole substituent could also be obtained. It is included in the Supporting Information (Figure S49).

To generate a suitable NHC precursor, complex **2** was converted into a dicationic imidazolium salt. Iodomethane turned out to be a suitable alkylating reagent.^[30] The reaction of compound **2** with an excess of iodomethane in acetonitrile at room temperature for 16 h provided the 18 VE iron(II) complex **3** in good yields of 71% (Scheme 2).

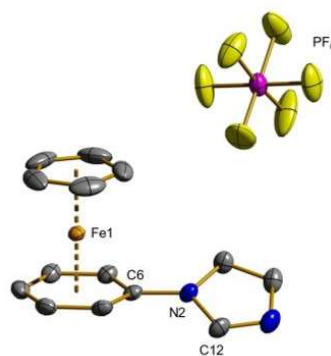
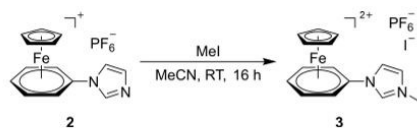


Figure 1. Molecular structure of complex **2** in the solid state. Characteristic bond lengths (Å) and angles (deg), hydrogen atoms are omitted for clarity: Fe1–Cp 1.6627(2), Fe1–Ar 1.5305(2), N2–C6 1.409(2), C6–N2–C12 126.25(16), Cp–Fe–Ar 178.81(2), wherein Cp denotes the center of the η^5 -coordinated cyclopentadienyl ring. Ar denotes the center of the η^6 -coordinated arene ring.


 Scheme 2. Generation of the dicationic NHC precursor **3**.

In both, the ^1H and the ^{13}C NMR spectrum of **3** the additional signal of the methyl group at 4.17 respectively 35.0 ppm is noticeable at first sight. Furthermore, all proton resonances are shifted to lower field compared to compound **1** due to the additional positive charge, which is particularly distinct for the protons of the imidazolium moiety (10.12, 8.30 and 7.73 ppm). The signal exposed at 10.12 ppm can be assigned to the proton between the two nitrogen atoms of the imidazolium group. Its chemical shift indicates a rather high acidity implying a smooth generation of an N-heterocyclic carbene site in the following step. By ESI-MS measurements multiple cationic complexes can be identified. Molecular masses of $m/z=406.90$ and 424.95 correspond to the dicationic ligand scaffold in combination with either an iodide (calcd. 406.97) or a hexafluorophosphate (calcd. 425.03) anion resulting in monocationic species. Interestingly, the cleavage of hydrogen iodide is observed under ESI conditions too, leading to the cationic free carbene with $m/z=279.00$ (calcd. 279.06). The presumed structure of **3** was finally clarified by X-ray structure analysis. Single crystals were obtained from a saturated solution of **3** in acetonitrile by slow vaporization of the solvent at room temperature. Figure 2 exhibits the molecular structure of **3*** (the asterisk denotes the presence of two iodide anions in the crystal) and summarizes typical bond parameters of the dicationic species which is accompanied by two iodide counter anions.

The molecular structure of compound **3*** closely resembles that of compound **2**. The distances between the iron center and the centroids of cyclopentadienyl ring and arene ring are

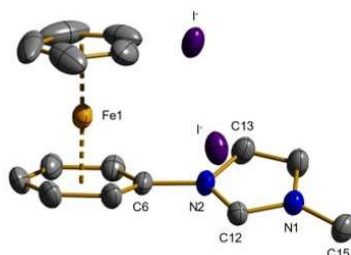


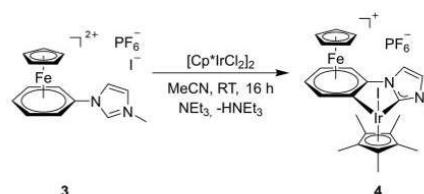
Figure 2. Molecular structure of **3*** with two iodide anions in the solid state. Characteristic bond lengths (Å) and angles (deg), hydrogen atoms are omitted for clarity: Fe1–Cp 1.6652(9), Fe1–Ar 1.5359(9), C6–N2 1.432(8), C15–N1 1.473(9), C12–N2–C6 124.4(5), C13–N2–C6 126.8(6). Cp denotes the center of the η^5 -coordinated cyclopentadienyl ring. Ar denotes the center of the η^6 -coordinated arene ring.

1.6652(9) and 1.5359(9) Å, respectively, which is within the expected range. In addition, the newly established nitrogen-carbon bond between N1 and C15 is evident with 1.473(9) Å, which corresponds to a typical carbon-nitrogen bond. A minimal elongation of the C6–N2 bond (1.432(8) Å) in comparison to the molecular structure of **2** with 1.409(2) Å can be noted. The reason might be the electron-withdrawing effect of both the cyclopentadienyliron(II) and the imidazolium cations on each side of the bond. Considering the C12–N2–C6 angle, only a very small change from $126.25(16)^\circ$ to $124.4(5)^\circ$ can be observed.

Additional structural data for the dication of **3** in combination with two hexafluorophosphate counter anions (**3****) can be found in the Supporting Information (Figure S50). Although it would have been consistent with the statistical distribution of counterions, the permutation of a single iodide and a hexafluorophosphate was not found up to date in single crystals, which might be explained by a poorer solubility of the homoanionic salts.

With the imidazolium salt in hands, cyclometallation with half an equiv. of the iridium(III) precursor $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{IrCl}_2]_2$ ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5=1,2,4,5\text{-pentamethylcyclopentadienyl}$) was carried out (Scheme 3). According to the presumed high acidity of imidazolium salt **3**, triethylamine was chosen as the base, which has proven to be well suitable for the synthesis of NHC complexes in combination with rhodium and iridium.^[31] The polar solvent acetonitrile ensured sufficient solubility of the dication.

The synthesis according to Scheme 3 provided the dinuclear iron-iridium complex **4** in 85% yield as an orange-colored powder in analytically pure form. First evidence for a successful complexation of iridium(III) and the cyclometallation of the iron(II)-coordinated phenyl ring can be derived from its ^1H NMR spectrum. One indicator is the absence of the two-fold nitrogen-neighbored imidazolium proton. Both the imidazole protons as well as the phenyl protons show a significant shift to higher field compared to the precursor **3** due to the reduced positive charge of the product. The absence of one of the phenyl protons is also conspicuous as a result of the cyclometallation reaction. The signals of the four remaining protons occur as a combination of two doublets and two triplets (ABCD spin system) in the range from 6.55 to 5.86 ppm whereas the resonance of the cyclopentadienyl ring is shifted to 4.89 ppm. In addition to the singlet of the nitrogen-bound methyl group at 3.88 ppm, an intense singlet at 1.77 ppm is assigned to the


 Scheme 3. Synthesis of the cyclometalated iridium complex **4**.

1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl ligand. The ^{13}C NMR spectrum exhibits the familiar signals with the resonance of the carbene carbon atom being located at 163.8 ppm. Additionally, ^{31}P NMR data as well as elemental analysis confirm the presence of the hexafluorophosphate counter anion, obviously due to the poorer solubility of triethylammonium chloride compared to triethylammonium hexafluorophosphate. ESI-MS measurements reveal a peak at $m/z = 732.93$, which is in accordance with the simulation for **4** (733.03). Suitable single crystals for an X-ray structure analysis were obtained by recrystallization of **4** by keeping a solution of the compound in 1,2-difluorobenzene overlaid with toluene for several days at -30°C . Figure 3 depicts the molecular structure of the bimetallic complex in the solid state and summarizes typical bond parameters.

The distances between both the cyclopentadienyl ring and the phenyl ring, and the iron(II) center resemble those of the previous structures, indicating only minor differences in this part of the molecule. However, the C12-N2-C6 angle is decreased from $124.4(5)^\circ$ to $115.36(2)^\circ$ due to the chelating coordination of the iridium(III) site. It is remarkable that the bond distance between Ir1 and the carbene-type carbon atom C12 is significantly shorter (1.999(2) Å) than the bond distance between Ir1 and the carbanion-type carbon atom C11 (2.043(2) Å). The angles between the arene and the imidazole ring distort slightly from planarity as the torsion angle C12-C6-N2-C11 is 6.4° and angles of 97.19° for C11-Ir1-I1 and 85.66° for C12-Ir1-I1 differ due to nonbonding repulsions in the ligand environment.

Catalytic transfer hydrogenation

To gain information on the cooperative influence of the $[\text{CpFe}]^+$ moiety in **4** on the catalytic activity of the iridium(III) site, we

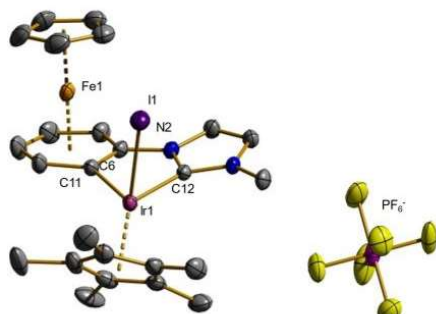
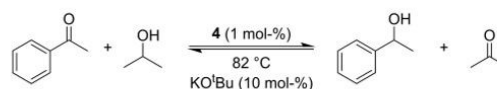


Figure 3. Molecular structure of **4** in the solid state. Characteristic bond lengths (Å) and angles (deg), hydrogen atoms are omitted for clarity: Fe1-Cp 1.6633(5), Fe1-Ar 1.5578(4), N2-C6 1.409(3), Ir1-C11 2.043(2), Ir1-C12 1.999(2), Ir1-I1 2.6882(5), Ir1-Cp^* 1.8619(5), C12-Ir1-C11 77.79(8), C12-N2-C6 115.36(2), N2-C6-C11 112.14(2), C12-Ir1-I1 86.55(6), C11-Ir1-I1 97.19(6), C11-C6-N2-C12 6.40(5). Cp denotes the center of the η^5 -coordinated cyclopentadienyl ring. Ar denotes the center of the η^6 -coordinated arene ring. Cp* denotes the center of the η^5 -coordinated 1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl ring.









examined its performance in the catalytic transfer hydrogenation of ketones and compared the results with those reported by Choudhury et al. for analogue iridium(III) complexes having no $[\text{CpFe}]^+$ function.^[24] As a model reaction the transfer hydrogenation of acetophenone to phenyl ethanol was chosen (Scheme 4).

Since transfer hydrogenation includes the transfer of a metal-bound hydrido ligand to the carbonyl carbon atom, it might be expected that the chelating and positively charged iridium-bound NHC ligand of **4** could have a detrimental effect on the catalytic performance. Surprisingly, rather good conversions were observed with a catalyst loading of just 1 mol-% (Table 1). Different bases were examined. Among them potassium *tert*-butoxide was found to be the most active, followed by potassium hydroxide and potassium phosphate. 10 mol-% of base in the reaction mixture gave the best conversions, lower ratios (5 and 7.5 mol-%) led to an increase of reaction time. Based on our experience with transfer hydrogenation reactions, the temperature was set to 82°C .^[32] The activity of the catalyst decreases rapidly with temperature: At 70°C , only 4% of



Scheme 4. Optimized reaction conditions for the transfer hydrogenation with **4**.

Table 1. Substrate scope of the iridium catalyzed transfer hydrogenation.^[a]

Entry	Substrate	Yield [%]	Time [min]
1		97 ^[b]	10
2		95 ^[b]	15
3		97 ^[c]	15
4		98 ^[c]	30
5		93 ^[b]	30
6		> 69 ^[b]	30
7		> 99 ^[b]	60
8		> 99 ^[b]	90

[a] Reaction conditions: 1 mmol of substrate, 5 mL of isopropanol, 1 mol-% of catalyst **4**, 10 mol-% of KOtBu, 100 μL of tetradecane (internal standard), 80°C , [b] yields determined by GC, [c] yields determined by NMR.

conversion could be detected after 10 min. In the first five minutes the catalyst shows little activity, either due to a warm-up phase of the reaction mixture or an activation period of the catalyst.

In comparison to the studies of Choudhury et al. employing a related neutral cyclometalated iridium NHC complex without the $[\text{CpFe}]^+$ complex fragment,^[24] the transfer hydrogenation reaction of acetophenone induced by complex **4** is faster by at least two orders of magnitude. While Choudhury et al. observed less than 40% of racemic 1-phenylethanol after 3 h using 20 mol-% of KOH and a reaction temperature of 100 °C, the reaction is completed within minutes in our case. This is even more remarkable since we were able to decrease the reaction temperature to 80 °C and the concentration of the comparable base potassium *tert*-butoxide to 10 mol-%. In this case, it should also be explicitly pointed out that we obtained similar results with the base KOH instead of potassium *tert*-butoxide as well. Thus, the difference in activity is obviously not mainly due to the change of the base. In addition to the model substrate acetophenone, we were able to achieve excellent yields in short reaction times for a series of related substrates (Table 1).

Table 1 reveals that beside acetophenone, the sterically more demanding substrates 2-acetonaphthone and benzophenone can be converted at similar rates. Various *para*-substituted acetophenone derivatives (entries 5 to 7) also provide rapid conversions to the corresponding alcohol in equilibrium regardless of the nature of the substituent. Moreover, even electron-rich aliphatic ketones such as 2-hexanone and cyclohexanone can be hydrogenated efficiently. In contrast, the transfer hydrogenation of benzaldehyde required 24 h for a conversion of just 48% and the reduction of nitrobenzene to aniline (or intermediates) was not observed within one day.

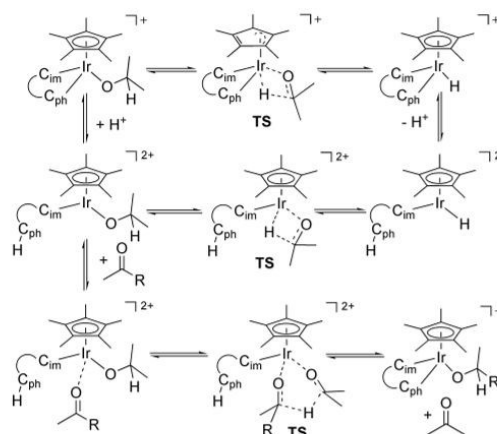
Computational study

The generally high activity of the cationic catalyst **4** in transfer hydrogenation reactions raises the question for the mechanism.

According to the transfer hydrogenation process depicted in Scheme 4, dihydrogen is transferred from the hydrogen donor isopropanol to the aromatic ketone. While the oxygen-bound hydrogen atom can be transferred via a simple proton exchange between an acid and a base, there are at least three possible mechanisms for the carbon-bound hydrogen atom to be transferred, which are summarized in Scheme 5.

On one side, a β -hydrogen transfer from an iridium-coordinated isopropanolato ligand can take place. The ensuing acetone ligand is then substituted in equilibrium by the aromatic ketone, to which the hydrido ligand is transferred. Alternatively, the β -hydrogen atom is directly transferred from the iridium-coordinated isopropanolate to the carbonyl carbon atom of an iridium-coordinated ketone (inner or outer sphere).^[33]

Therefore, in the DFT-calculated sequences, the isopropanolato complex **A** has to be generated for both cases in the first step, starting from the monocationic 18 VE complex **4** by



Scheme 5. Possible mechanisms for the transfer hydrogenation with compound **4** (the C,C chelating ligand is abbreviated by its both carbon donor sites): top, β -hydrogen transfer reaction with preservation of the C,C coordination; middle, β -hydrogen transfer reaction after protolytic cleavage of the Ir-phenyl bond; bottom: Meerwein-Ponndorf-Verley-type mechanism.

substitution of the iodido ligand by isopropanolate.^[34] The structure of complex **A** is depicted in Figure 4.

Geometry optimization of the isopropanolato complex **A** revealed the geometric parameters listed in Table S2. An Ir–H distance of 331 pm and an Ir–O–C angle of 126° indicate that the β -hydrogen atom of the isopropanolate is not bonded to the iridium(III) center. The saturated 18 VE situation of the iridium(III) center and the nonbonding repulsion of the isopropyl CH_3 groups with the other ligands around appear to be the cause. To calculate the reaction pathway of a β -hydrogen transfer to the metal center we elongated the C–H $_{\beta}$

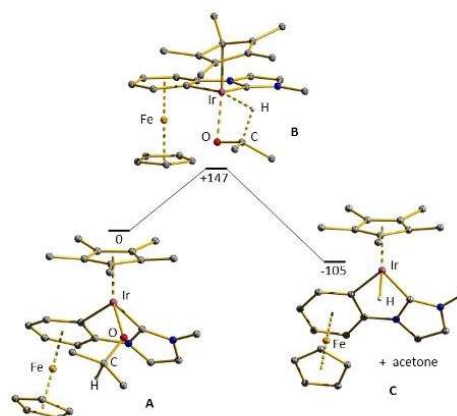


Figure 4. Sequence A-B-C.

bond and optimized the geometries along the path. The transition state **B** was located $\Delta E^{\ddagger} = +147$ kJ/mol above complex **A**. In transition state **B**, a short distance Ir–C of 2.17 Å and an angle of Ir–C–C of 119° are indicative of a η^1 -bonded pentamethylcyclopentadienyl ligand. By the shift in bonding from η^5 to η^1 , the formally 18 valence electron iridium complex generates a vacant coordination site at the metal center in the transition state **B**. IRC calculations revealed the reaction path depicted in Figure 4 including a ring slippage from η^5 to η^1 of the cyclopentadienyl ligand. Geometry optimization of the intermediate **C** revealed a short Ir–H distance of 1.60 Å and Ir–C11 and Ir–C12 distances of 2.04 respectively 2.01 Å as well as similar Ir–C distances for the pentamethylcyclopentadienyl ring. These parameters are indicative of a nearly tetrahedral 18 VE iridium complex in the final state. In addition, the resulting ketone is not bound to the iridium center. We found that the ketone is bound via a weak O–H hydrogen bond to the methylimidazolylidene ring. The energy of complex **C** was calculated to be 105 kJ/mol below complex **A**.

The catalytic transfer hydrogenation (Table 1, Entry 1) was performed at 80 °C and is completed after 10 minutes employing acetophenone, indicating a much lower activation barrier. Thus, the β -hydrogen transfer to the saturated iridium center is not very likely. In addition, the strong stabilization of intermediate **C** will result in a very high activation barrier for the reverse reaction, a migratory insertion of a ketone into the Ir–H bond, here ca. 260 kJ/mol.

From our calculations we conclude that an additional coordination site at an unsaturated iridium center is deemed necessary. Under the reaction conditions with an excess of isopropanol, a proton transfer might occur to the CpFe (phenylimidazolylidene) ligand generating a free coordination site accompanied with a protonated ligand as depicted in Figure 5 (structure **D**). To decide, whether such a reversible protic ligand cleavage is possible in isopropanol, compound **4** was stirred with 10 mol-% of KO^tBu in isopropanol-*d*⁸ for 1 h at 80 °C. The reversibility of the cyclometallation reaction was detected by means of ²D NMR spectroscopy, which provided one resonance at 5.69 ppm, that is assigned to the deuteration of the *ortho*-position of the iron(II) coordinated phenyl ring. From this observation it not only can be concluded, that the cyclometallation is reversible in isopropanol (in the presence of a base). It can also be concluded that there must be a second, minor isomer of compound **4**, wherein the (Cp)Fe and the (Cp*Ir) units are not oriented in anti- but in syn-position to each other. Calculation of complex **A-syn** revealed nearly the same energy than for complex **A-anti** which is in accord with the experimental observation.

To reveal the activation barriers for the β -hydrogen transfer from the isopropanolato ligand to the iridium center, we calculated the reaction path, which is presented in Figure 5. A transition state **E** was located 89 kJ/mol above **D**, which is about 54 kJ/mol lower in relative energy than transition state **B** for the saturated 18 VE complex (Figure 4). Thus, the β -H-transfer to the iridium center is orders of magnitude slower in the 18 VE system. To complete the catalytic cycle, the acetone in complex **F** will be replaced by the substrate ketone following back the

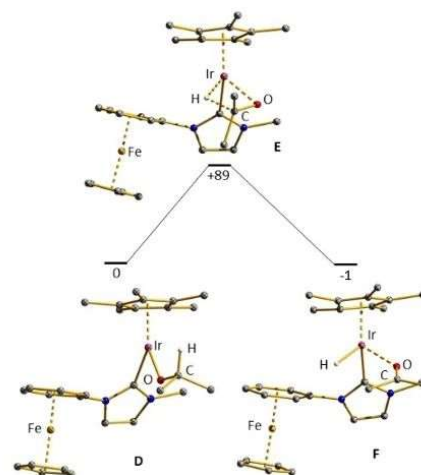


Figure 5. Optimized structures along the beta-hydrogen transfer paths D-E-F. For this path, a proton has been transferred to the phenyl ring.

reaction path from **F** to **D**. The alcoholato ligand is then replaced by isopropanol revealing an isopropanolato ligand and the finally hydrogenated alcohol.

For a related path starting from a 16 VE iridium complex with a protonated imidazolidine ligand we calculated an activation barrier of 109 kJ/mol (transition state **E'**; see the Supporting Information Figure S51), which is about 20 kJ/mol higher than the barrier shown in Figure 4 (protonated phenyl ring). Thus, this path was excluded.

An alternative path includes the direct outer-sphere hydride transfer to a ketone as suggested in a Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) type of reaction or to an outer-sphere assembled ketone in the reaction mixture. Due to our experimental results that the hydrogenation of substrate **7** is slower by a factor of about six, an outer-sphere hydride transfer seems unlikely.^[24]

For six, the calculation of a MPV reaction path of the isenthalpic hydrogen transfer from isopropanol to acetone we started from the dicationic complex **G**, which was generated by addition of an acetone ligand to complex **D** depicted in Figure 6. A short bond Ir–O1 of 1.94 Å and a very long Ir–O2 distance of 4.41 Å indicate, that in the initial complex **G** the ketone is only weakly hydrogen bonded to the complex as depicted in Figure 6. The energy for complex **G** was calculated 31 kJ/mol below complex **D**. Following the hydrogen transfer path from the alcoholato to the ketone ligand, a further a transition state **H** was reached at β -C–H distances ligand, of 1.31 Å and 1.34 Å respectively as depicted in Figure 6. Distances Ir–O1 of 2.16 Å and Ir–O2 of 2.15 Å indicate a six membered ring consisting of two carbonyl groups one hydrogen and one iridium center in a twist-like conformation (cf. Figure 6). The energy for transition state **H** is calculated 133 kJ/mol above complex **G**. Transition state **H** is calculated to be 13 kJ/mol less

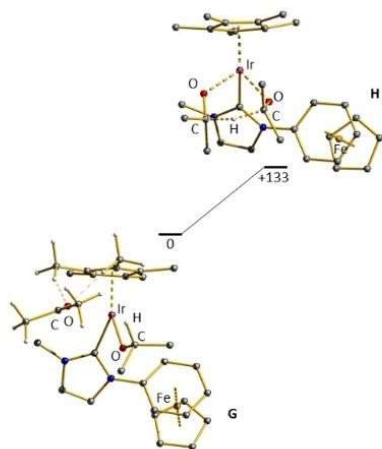


Figure 6. Optimized structures along the reaction path G-H of the MPV-type reaction sequence.

favored than transition state E starting from complex G upon dissociation of acetone. Thus, an outer-sphere hydride transfer from the alcoholate to an acetone molecule is calculated to be much slower than by a sequence of β -hydride transfer to the iridium center, exchange of the ketone and reinsertion of the ketone into the Ir–H bond.

We conclude from our DFT-calculations, that a transfer hydrogenation proceeding via a 18 VE species with a carbanion and NHC coordinating (chelating) ligand is much slower than the same reaction occurring with a complex, where the Ir–C(phenyl) bond is initially cleaved by proton transfer. The presence of the $[\text{CpFe}]^+$ fragment resulting in a weakened Ir–C(phenyl) bond appears to be the cause for this reaction path. We also observe a decrease in the reactivity of catalyst 4 by switching from acetophenone to 4-Cl-acetophenone as the substrate in contrast to the observations of Choudhury et al.

Conclusion

A suitable route for the preparation of a dicationic imidazolium compound carrying a $(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-phenyl})\text{iron(II)}$ substituent was established. Both, the mono cationic imidazole precursor and the dicationic imidazolium salt were fully characterized and crystal structures could be obtained. Furthermore, a monocationic, cyclometalated iridium(III)/iron(II) complex was prepared from the imidazolium salt. This bimetallic iridium(III)/iron(II) compound provides unexpectedly high activity in transfer hydrogenation reactions. Especially in comparison with the neutral cyclometalated iridium(III) complex derived from 3-methyl-1-phenyl-1H-imidazol-3-iumiodide the increase in catalytic activity is substantial. The cationic cyclopentadienyl iron complexation appears to be the cause. The new bimetallic

catalyst allows a reduced amount of base as well as moderate temperatures. DFT-calculations on the reaction path revealed, that a reaction sequence starting from a β -H-transfer to the iridium center, replacement of the resulting ketone and reinsertion into the Ir–H bond is energetically favored over an outer-sphere hydride transfer along a Meerwein-Ponndorf-Verley type of path starting from a 16 valence electron complex. However, further investigations of the reaction mechanism are mandatory. In particular, we are interested in whether the increased catalytic activity is due to the positive charge of the molecule or due to a direct influence of the iron center. Moreover, the application of the catalyst in tandem reactions seems feasible.

Experimental Section

$(\eta^6\text{-Chlorobenzene})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{iron(II) hexafluorophosphate (1)}$: Compound 1 was prepared following a procedure published in the literature.^[27b] All reactions were carried out under an argon atmosphere using standard Schlenk techniques. The solvents were either freshly distilled or dried and degassed before use according to standard techniques. Commercially available chemicals were purchased from ABCR, Alfa Aesar, Sigma Aldrich, Strem or TCI. ^1H , ^{13}C and ^{31}P NMR spectra were recorded on BRUKER Spectrospin Avance 400 and 600 spectrometers. The chemical shifts are referenced to internal solvent resonances. The multiplicities are reported as s = singlet, d = doublet, t = triplet, q = quartet, sept = septet and m = multiplet. ESI-mass spectrometric measurements were performed on an Amazon ETD by introducing solutions of the compound in acetonitrile. Elemental analyses were carried out with a Vario MICRO Cube elemental analyzer at the Analytical Laboratory of the Technische Universität Kaiserslautern. For GC analyses, a Clarus 580 GC equipped with an FID-detector was used.

$(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1-phenyl-1H-imidazol})\text{iron(II) hexafluorophosphate (2)}$: 4.96 g (13.1 mmol) of $(\eta^6\text{-chlorobenzene})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{iron(II) hexafluorophosphate (1)}$ and 2.03 g (22.5 mmol) of freshly prepared sodium imidazolidine were stirred in 50 mL of acetonitrile at room temperature for 2 h. The reaction mixture was filtered over neutral alumina and the solvent was removed under vacuum. The product precipitated as a yellow powder after the addition of 25 mL of diethyl ether. Yield: 3.92 g (73%). Anal. calcd. for $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{F}_6\text{FeN}_2\text{P}$: C 41.01, H 3.20, N 6.83; found: C 40.50, H 2.91, N 6.82%. ^1H NMR (400 MHz, CD_3CN): δ 8.15 (s, 1H), 7.67 (s, 1H), 7.22 (s, 1H), 6.71 (d, $J = 6.7$ Hz, 2H), 6.43 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H), 6.28 (t, $J = 6.2$ Hz, 1H), 5.04 (s, 5H). ^{13}C NMR (101 MHz, CD_3CO): δ 137.4, 132.6, 119.0, 108.0, 88.6, 88.2, 81.1, 79.2. ^{31}P NMR (162 MHz, CD_3CN): δ -144.3 (sept, $J = 711.3$ Hz). ESI-MS (CH_3CN): m/z 265.02 $[\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{FeN}_2]^+$.

$(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1-phenyl-4-methyl-1H-imidazol})\text{iron(II) hexafluorophosphate (2a)}$: This complex was synthesized as described above for compound 2 using 0.14 g (1.32 mmol) of freshly prepared sodium 4-methylimidazolidine and 0.50 g (1.32 mmol) of 1. Yield: 390 mg (70%) of a yellow solid. Anal. calcd. for $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{F}_6\text{FeN}_2\text{P}$: C 42.48, H 3.56, N 6.61; found: C 42.11, H 3.45, N 6.49%. ^1H NMR (600 MHz, CD_3CN): δ 8.01 (s, 1H), 7.38 (s, 1H), 6.65 (d, $J = 6.4$ Hz, 2H), 6.40 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H), 6.25 (t, $J = 6.1$ Hz, 1H), 5.01 (s, 5H), 2.23 (s, 3H). ^{13}C NMR (151 MHz, CD_3CN): δ 142.1, 136.8, 118.4, 115.3, 108.0, 88.3, 87.9, 80.5, 79.0, 13.9. ^{31}P NMR (162 MHz, CD_3CN): δ -144.6 (sept, $J = 706.2$ Hz). ESI-MS (CH_3CN): m/z 279.00 $[\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{FeN}_2]^+$.

(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -1-phenyl-3-methylimidazolium)iron(II) hexafluorophosphate iodide (**3**): 6.00 g (14.6 mmol) of compound **2** were dissolved in 25 mL of acetonitrile. 22.8 g (159 mmol, 10 mL) of iodomethane were added. After stirring overnight at room temperature, a saffron-yellow solid had precipitated. It was washed with diethyl ether (3x10 mL) and isolated with a yield of 71% (5.70 g, 10.3 mmol). Anal. calcd. for $C_{15}H_{16}F_6FeIN_2P$: C 32.64, H 2.92, N 5.07; found: C 32.91, H 2.97, N 5.16%. 1H NMR (600 MHz, CD_3NO_2): δ 10.12 (s, 1H), 8.30 (s, 1H), 7.73 (s, 1H), 7.29 (d, $J=6.5$ Hz, 2H), 6.75 (t, $J=6.4$ Hz, 2H), 6.62 (d, $J=6.2$ Hz, 1H), 5.41 (s, 5H), 4.17 (s, 3H). ^{13}C NMR (151 MHz, CD_3NO_2): δ 138.5, 127.0, 123.0, 105.7, 90.2, 89.2, 83.8, 80.9, 38.2. ^{31}P NMR (162 MHz, CD_3NO_2): δ -142.4 (sept, $J=711.3$ Hz). ESI-MS (CH_3CN): m/z 424.95 [$C_{15}H_{16}FeN_2PF_6$] $^+$, 406.90 [$C_{15}H_{16}FeN_2$] $^+$, 279.00 [$C_{15}H_{15}FeN_2$] $^+$.

[(η^5 -Cyclopentadienyl) κ^2 -C 2,7 -(η^6 -1-phenyl-3-methylimidazol-2-ylidene)iron(III)](iodido(η^5 -1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)) hexafluorophosphate (**4**): 410 mg (0.52 mmol) of bis-(dichlorido(η^5 -1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)) and 569 mg (1.03 mmol) of compound **3** were stirred at room temperature for 16 h in 25 mL of acetonitrile in the presence of 1.13 g (11.2 mmol, 1.55 mL) of triethylamine. The solvent was removed under vacuum and the crude product was resolved in 20 mL of dichloromethane. After extraction, drying over magnesium sulfate and removing of the solvent, **3** was obtained with a yield of 85% (764 mg, 0.87 mmol) as an orange-colored powder. Anal. calcd. for $C_{25}H_{29}F_6FeIrN_2P$: C 34.22, H 3.33, N 3.19; found: C 34.11, H 3.47, N 3.14%. 1H NMR (400 MHz, CD_3CN): δ 7.75 (d, $J=2.2$ Hz, 1H), 7.40 (d, $J=2.2$ Hz, 1H), 6.55 (d, $J=6.1$ Hz, 1H), 6.51 (d, $J=6.0$ Hz, 1H), 5.92 (t, $J=5.9$ Hz, 1H), 5.86 (t, $J=6.0$ Hz, 1H), 4.89 (s, 5H), 3.88 (s, 3H), 1.77 (s, 15H). ^{13}C NMR (151 MHz, CD_3CN): δ 163.7, 125.9, 116.9, 115.4, 113.1, 94.6, 93.8, 84.4, 81.2, 75.9, 71.4, 38.5, 10.0. ^{31}P NMR (162 MHz, CD_3CN): δ -144.62 (sept, $J=706.6$ Hz). ESI-MS (CH_3CN): m/z 732.93 [$C_{25}H_{29}FeIrN_2$] $^+$.

General procedure for the catalytic transfer hydrogenation: 8.8 mg (0.01 mmol) of catalyst **4**, 11.8 mg (0.1 mmol) of potassium *tert*-butoxide and 76.7 mg (0.38 mmol, 100 μ L) of the internal standard tetradecane were dissolved in 5 mL of isopropyl alcohol in a crimp-cap vial. Then the ketone was added, the vial was closed and the mixture was heated to 80 °C. Samples were taken at defined times with single-use syringes, filtered through a short column filled with a small amount of neutral alumina and $MgSO_4$, eluted with ethyl acetate, and analyzed by gas chromatography.

Computational details: All calculations were performed using the Gaussian16 suit of programs [ref gaussian16].^[35] For all atoms the DEF2-TZVP basis set was employed.^[36] For corrections of exchange and correlation we employed the B3LYP three parameter functional of Becke.^[37] All stationary points were checked by frequency calculations revealing no imaginary frequency for initial and final state and only one for the transition states. Reaction paths were followed by IRC calculations connecting the minima with the transition state.^[38]

X-ray structure analyses: Crystal data and refinement parameters are collected in the Supporting Information (Table S1). All structures were solved using direct method, SIR2011 for **2**,^[39] SIR92 for **2a** and **3a**,^[40] SHELXS for **3**,^[41] and SHELXT for **4**,^[42] completed by subsequent difference Fourier syntheses, and refined by full-matrix least-squares procedures.^[43] Analytical numeric absorption correction was carried out to complexes **2** and **3a**,^[43] numerical absorption correction based on gaussian integration was applied to complex **3**,^[43] and for complex **2a**^[43] and **4**^[44] semi-empirical absorption correction from equivalents were used. All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic displacement parameters. All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model. Deposition Numbers 2092872 (for **2**,

2092873 (for **2a**), 2092874 (for **3***), 2092875 (for **3****) and 2092876 (for **4**) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data are provided free of charge by the joint Cambridge Crystallographic Data Centre and Fachinformationszentrum Karlsruhe Access Structures service.

Acknowledgements

The authors wish to thank the DFG-funded transregional collaborative research center SFB/TRR 88 "Cooperative effects in homo- and heterometallic complexes (3MET)" for financial support. C. M. would also like to sincerely thank Nelly Nunheim and Moritz Knöringer for fruitful discussions and Tobias Grimm for providing GC blank samples of some substrates for catalysis. Furthermore, thanks are due to Dr. Jonathan Becker of Justus-Liebig-Universität Gießen for measuring single crystal structures. Open Access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords: cyclometallation · iridium · iron · N-heterocyclic carbenes · transfer hydrogenation

- a) S. C. Sau, P. K. Hota, S. K. Mandal, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 1233–1252; b) K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P42–P43; c) D. J. Cardin, B. Cetinkaya, M. F. Lappert, L. Manojlović-Muir, K. W. Muir, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 400–401.
- a) M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, *510*, 485–496; b) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122–3172; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166–3216; c) W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290–1309; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342–1363.
- S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612–3676.
- a) L. Ackermann, A. Fürstner, T. Weskamp, F. J. Kohl, W. A. Herrmann, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4787–4790; b) J. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2674–2678; c) M. Scholl, T. M. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2247–2250.
- a) M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953–956; b) P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100–110.
- a) B. Liu, M. A. Javed, J. Guo, W. Xu, S. L. Brown, A. Ugrinov, E. K. Hobbie, S. Kilina, A. Qin, W. Sun, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 14377–14388; b) J. Navarro, O. Torres, M. Martin, E. Sola, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9738–9740.
- M. Leist, C. Kerner, L. T. Ghoochany, S. Farsadpour, A. Fizia, J. P. Neu, F. Schön, Y. Sun, B. Oelkers, J. Lang, F. Menges, G. Niedner-Schatteburg, K. S. Salih, W. R. Thiel, *J. Organomet. Chem.* **2018**, *863*, 30–43.
- a) J. W. Beatty, C. R. J. Stephenson, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1474–1484; b) J. M. R. Narayanam, C. R. J. Stephenson, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 102–113; c) C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322–5363.
- J. Smith, A. Kacmaz, C. Wang, B. Villa-Marcos, J. Xiao, *Org. Biomol. Chem.* **2021**, *19*, 279–284.
- a) J. Wu, J. H. Barnard, Y. Zhang, D. Talwar, C. M. Robertson, J. Xiao, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 7052–7054; b) B. Villa-Marcos, W. Tang, X. Wu, J. Xiao, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 6934–6939; c) W. Tang, C. Lau, X. Wu, J. Xiao, *Synlett* **2013**, *25*, 81–84; d) E. Salomó, P. Rojo, P. Hernández-Lladó, A. Riera, X. Verdager, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 4618–

- 4627; e) Y. Schramm, F. Barrios-Landeros, A. Pfaltz, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2760–2766.
- [11] a) Y. Wei, D. Xue, Q. Lei, C. Wang, J. Xiao, *Green Chem.* **2013**, *15*, 629–634; b) D. Talwar, X. Wu, O. Saidi, N. P. Salguero, J. Xiao, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 12835–12842; c) C. Michon, K. MacIntyre, Y. Corre, F. Agbossou-Niedercorn, *ChemCatChem* **2016**, *8*, 1755–1762.
- [12] K. Fujita, T. Yoshida, Y. Imori, R. Yamaguchi, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2278–2281.
- [13] D. Gülcemal, S. Gülcemal, C. M. Robertson, J. Xiao, *Organometallics* **2015**, *34*, 4394–4400.
- [14] W. Iali, F. La Paglia, X.-F. Le Goff, D. Sredojević, M. Pfeffer, J.-P. Djukic, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10310–10312.
- [15] a) Y. Corre, V. Rysak, X. Trivelli, F. Agbossou-Niedercorn, C. Michon, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 2017, 4820–4826; b) M. Hamdaoui, C. Desrousseaux, H. Habbita, J.-P. Djukic, *Organometallics* **2017**, *36*, 4864–4882; c) Y. Corre, W. Iali, M. Hamdaoui, X. Trivelli, J.-P. Djukic, F. Agbossou-Niedercorn, C. Michon, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 1452–1458.
- [16] a) T. Jerphagnon, R. Haak, F. Berthiol, A. J. A. Gayet, V. Ritteng, A. Holuigue, N. Pannetier, M. Pfeffer, A. Voelklin, L. Lefort, G. Verzijl, C. Tarabiono, D. B. Janssen, A. J. Minnaard, B. L. Feringa, J. G. de Vries, *Top. Catal.* **2010**, *53*, 1002–1008; b) T. Jerphagnon, A. J. A. Gayet, F. Berthiol, V. Ritteng, N. Mrsić, A. Meetsma, M. Pfeffer, A. J. Minnaard, B. L. Feringa, J. G. de Vries, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12780–12790.
- [17] a) J. Trocha-Grimshaw, H. B. Henbest, *Chem. Commun.* **1967**, 544; b) P. Weingart, W. R. Thiel, *ChemCatChem* **2018**, *10*, 4844–4848.
- [18] a) S. Hashiguchi, A. Fujii, J. Takehara, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7562–7563; b) N. Uematsu, A. Fujii, S. Hashiguchi, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4916–4917; c) A. Fujii, S. Hashiguchi, N. Uematsu, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2521–2522; d) K. Matsumura, S. Hashiguchi, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8738–8739; e) K.-J. Haack, S. Hashiguchi, A. Fujii, T. Ikariya, R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 285–288; *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 297–300; f) S. Hashiguchi, A. Fujii, K.-J. Haack, K. Matsumura, T. Ikariya, R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 288–290; *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 300–303; g) R. Noyori, S. Hashiguchi, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 97–102.
- [19] a) P. Weingart, P. Hütchen, A. Damone, M. Kohns, H. Hasse, W. R. Thiel, *ChemCatChem* **2020**, *12*, 3919–3928; b) P. Weingart, Y. Sun, W. R. Thiel, *ChemCatChem* **2020**, *2*, 544; c) D. Wang, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 6621–6686.
- [20] a) G. Mestroni, G. Zassinovich, A. Camus, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *140*, 63–72; b) G. Mestroni, G. Zassinovich, A. Camus, F. Martinelli, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *198*, 87–96.
- [21] a) X.-H. Zhu, L.-H. Cai, C.-X. Wang, Y.-N. Wang, X.-Q. Guo, X.-F. Hou, *J. Mol. Cat. Chem.* **2014**, *393*, 134–141; b) A. C. Hillier, H. M. Lee, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2001**, *20*, 4246–4252; c) L. H. Pignolet, Ed, *Homogeneous Catalysis with Metal Phosphine Complexes*, Springer US, Imprint, Springer, Boston, MA **1983**; d) M. V. Jiménez, J. Fernández-Tornos, J. J. Pérez-Torrente, F. J. Modrego, S. Winterle, C. Cunchillos, F. J. Lahoz, L. A. Oro, *Organometallics* **2011**, *30*, 5493–5508; e) X. Gong, H. Zhang, X. Li, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 5596–5600.
- [22] R. Crabtree, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 331–337.
- [23] M. V. Jiménez, J. Fernández-Tornos, J. J. Pérez-Torrente, F. J. Modrego, P. García-Orduña, L. A. Oro, *Organometallics* **2015**, *34*, 926–940.
- [24] S. Semwal, I. Mukkatt, R. Thenarukandiyil, J. Choudhury, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 13051–13057.
- [25] a) T. H. Coffield, V. Sandel, R. D. Closson, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5826–5826; b) M. L. H. Green, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1960**, 989–997.
- [26] C. Malchau, F. Loose, Y. Mees, J. Duppe, Y. Sun, G. Niedner-Schatteburg, W. R. Thiel, *Organometallics* **2020**, *39*, 3335–3343.
- [27] a) R. M. G. Roberts, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *430*, 327–334; b) T. R. Eger, I. Munstein, A. Steiner, Y. Sun, G. Niedner-Schatteburg, W. R. Thiel, *J. Organomet. Chem.* **2016**, *810*, 51–56.
- [28] J. P. Collman, J. I. Brauman, K. M. Doxsee, T. R. Halbert, E. Bunnenberg, R. E. Linder, G. N. LaMar, J. Del Gaudio, G. Lang, K. Spartalian, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4182–4192.
- [29] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3rd ed., p. 18, John Wiley & Sons, New York **1985**.
- [30] M. L. Linares, N. Sánchez, R. Alajarin, J. J. Vaquero, J. Alvarez-Builla, *Synthesis* **2001**, 2001, 382–388.
- [31] D. Enders, H. Gielen, K. Breuer, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 3571–3574.
- [32] L. T. Ghoochany, S. Farsadpour, Y. Sun, W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2011, 3431–3437.
- [33] J. S. M. Samec, J.-E. Bäckvall, P. G. Andersson, P. Brandt, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 237–248.
- [34] J.-E. Bäckvall, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *652*, 105–111.
- [35] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, *Gaussian 16, Revision A.03*, Gaussian Inc, Wallingford CT **2016**.
- [36] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [37] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [38] K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 363–368.
- [39] a) M. C. Burla, R. Callandro, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, M. Mallamo, A. Mazzone, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, *45*, 357–361; b) M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, *45*, 351–356.
- [40] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, *27*, 435.
- [41] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2015**, *71*, 3–8.
- [42] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2015**, *71*, 3–8.
- [43] CrysAlisPro, Agilent Technologies, Version 1.171.36.32, 2013, Version 1.171.37.35, 2014 and Rigaku Oxford Diffraction, Version 1.171.38.46 **2015**.
- [44] APEX2, SAINT and SADABS, Bruker AXS Inc, Madison, Wisconsin, USA **2009**.

Manuscript received: July 12, 2021

Accepted manuscript online: August 25, 2021

Version of record online: October 5, 2021

Ein wesentlicher Aspekt der vorangestellten Veröffentlichung in *Chemistry – A European Journal* aus dem Jahr 2021 war die überraschend hohe Aktivität der bimetallic Eisen(II)-Iridium(III)-Verbindung in der Transferhydrierung von Ketonen. Gegenüber der neutralen, monometallic Vergleichsverbindung ist die Aktivität deutlich gesteigert.^[112] Neben der bereits im Manuskript ausreichend thematisierten Frage nach dem konkreten Reaktionsmechanismus wirft dies die Frage nach der grundsätzlichen Rolle des Cyclopentadienyleisen-Rückgrats auf. So ist unklar, ob dessen positive Ladung allein oder doch ein möglicher kooperativer Effekt der beiden, sich in räumlicher Nähe befindlichen, Metallzentren die Ursache erhöhter Aktivität darstellt. Um dies zu ergründen, sollen an dieser Stelle kurz auf die Ergebnisse der Masterarbeit von Frederic Wohnsiedler thematisiert werden.^[113] Dieser beschäftigte sich mit der Synthese cyclometallierter Iridium(III)-Komplexe, welche im Rückgrat ebenfalls eine positive Ladung in Form einer quartären Ammoniumgruppe tragen sollten. Diese sollten darüber hinaus auch in der exemplarischen Transferhydrierung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol in Hinblick auf ihre Aktivität untersucht werden.

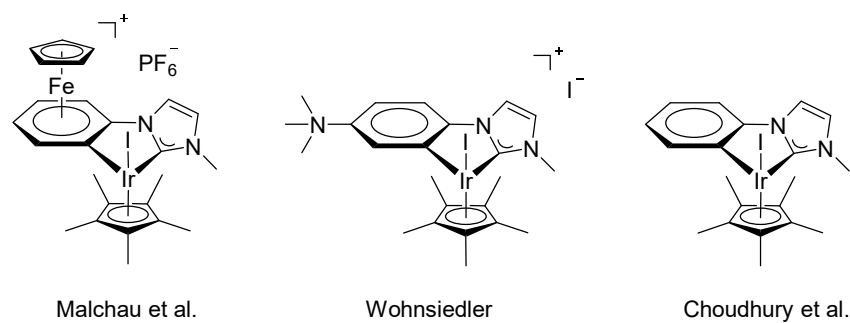
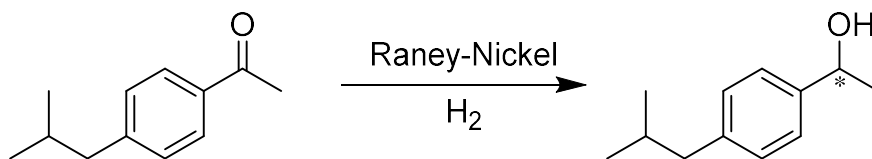


Abbildung 15: Verschiedene cyclometallierte Iridiumkatalysatoren zur Transferhydrierung.

Aus diesen Arbeiten konnten einige Schlussfolgerungen gezogen werden. Einerseits verhielt sich der sechsgliedrige Vertreter, den Frederic Wohnsiedler dargestellt hatte, aktiver als der fünfgliedrige Zyklus, was in Einklang mit den Ergebnissen von Choudhury et al. steht.^[112] Andererseits waren seine kationischen Verbindungen zwar generell in der Lage, eine etwas schnellere Gleichgewichtseinstellung zu erreichen als die von Choudhury et al., jedoch waren sie damit dennoch deutlich langsamer als die Iridium(III)-Verbindung mit Cyclopentadienyleiseneren-Rückgrat. Während Choudhury et al. nach 3 h Reaktionszeit nicht einmal 40% Ausbeute an 1-Phenylethanol verzeichnen konnte, sorgte die quartäre Ammoniumgruppe für einen Anstieg auf immerhin 50%. Mit der bimetallic Verbindung ist die Gleichgewichtseinstellung jedoch innerhalb von zehn Minuten bereits vollständig abgeschlossen, so dass sich die Reaktion auf einer ganz anderen Zeitskala bewegt. Dies legt nahe, dass die positive Ladung allein nicht ausschlaggebend für die hohe Aktivität des Katalysators ist. Es scheint eher denkbar, dass tatsächlich die räumliche Nähe der beiden Metallzentren ursächlich ist. Naheliegender könnte es nach den „3MET“-Konzepten etwa sein, dass das Eisen(II)-Zentrum im Sinne der entropischen Kooperativität

zur effizienten Vororganisation des Substrats beiträgt, sodass die katalytische Transferhydrierung am Iridium(III)-Zentrum dann beschleunigt ablaufen kann.

Neben den bereits in der Veröffentlichung inkludierten Substraten konnte im Nachgang auch eine pharmakologisch interessante Umsetzung vorgenommen werden. So umfasst eine moderne, umweltfreundlichere Synthese des Wirkstoffs Ibuprofen nach dem Boots-Hoechst-Celanese-Verfahren eine Hydrierungsreaktion, die üblicherweise mit Raney-Nickel und unter Einsatz von Wasserstoffgas durchgeführt wird.^[114] Diese führt dann zum racemischen Alkohol, den nur noch eine Carbonylgruppe von dem pharmazeutischen Endprodukt trennt.



Schema 16: Teilschritt des Boots-Hoechst-Celanese-Verfahren zur Synthese von Ibuprofen.

Unter Einsatz der o. g. Eisen(II)-Iridium(I)-Verbindung als Katalysator und unter den im Manuskript benannten Reaktionsbedingungen konnte die Umsetzung auch mit Isopropanol als Hydridquelle mit hohem Umsatz vollzogen werden. So wurden bereits nach 30 Minuten 91% des Ketons zum Alkohol umgesetzt, womit die Gleichgewichtslage nahezu erreicht wurde.

Im Rahmen der Versuche zur Kristallisation des Katalysators wurde auch dessen Zersetzung in chlorierten Lösungsmitteln beobachtet. Es kam dabei jeweils zum Verlust des Cyclopentadienyleisen-Fragments. Beobachtet wurde dieses Phänomen sowohl in Dichlormethan als auch in Chloroform. Die folgende, literaturbekannte^[15] Kristallstruktur **Ir1** konnte somit erhalten werden.

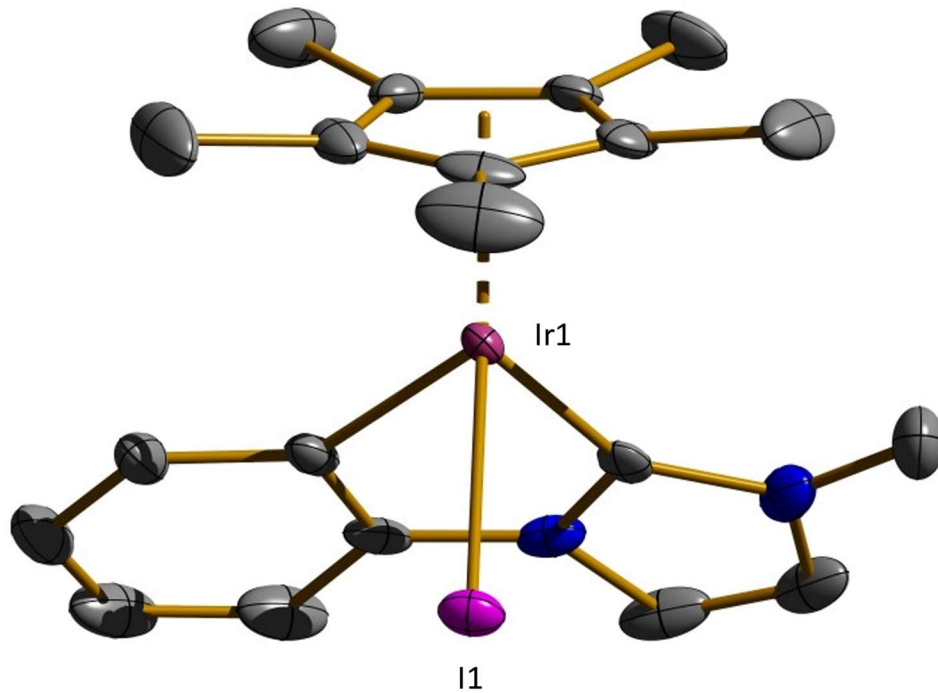
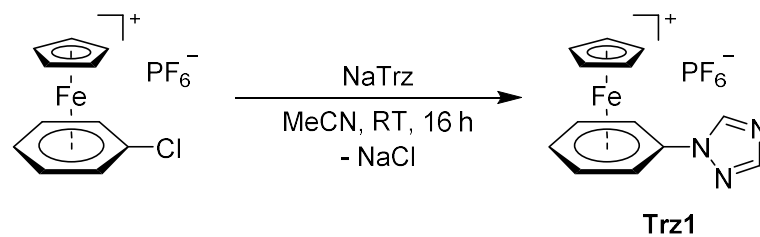


Abbildung 16: Festkörperstruktur der cyclometallierten Iridiumverbindung nach Verlust des Cyclopentadienyleisenaren-Fragments, auch **Ir1** bezeichnet.

3.4 Eisenhaltige 1,2,4-triazolbasierte Komplexe als NHC-Präkursoren

Nach den erfolgreichen Experimenten zur Darstellung *N*-Heterocyclischer Carbenkomplexe auf Basis des $[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-phenyl})\text{eisen(II)}]\text{imidazol}$ -Grundgerüsts sollten darüber hinaus auch noch Versuche unternommen werden, um triazolbasierte Strukturen darzustellen. Zu diesem Zweck wurde zunächst ein entsprechendes $[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-phenyl})\text{eisen(II)}]\text{triazol}$ synthetisiert. Dies gelang durch Umsetzung von $(\eta^6\text{-Chlorbenzol})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{eisen(II)}$ hexafluorophosphat mit frisch präparierten Natrium-1,2,4-triazolid (abgekürzt als NaTrz) gemäß Schema 17. Dabei konnte sowohl auf Erkenntnisse von Tobias R. Eger bezüglich der 1,2,3-Triazolstrukturen als auch auf die Vorarbeiten von R. M. G. Roberts aus den 90er Jahren zurückgegriffen werden.^[109]



Schema 17: Darstellung eines 1,2,4-Triazolderivats.

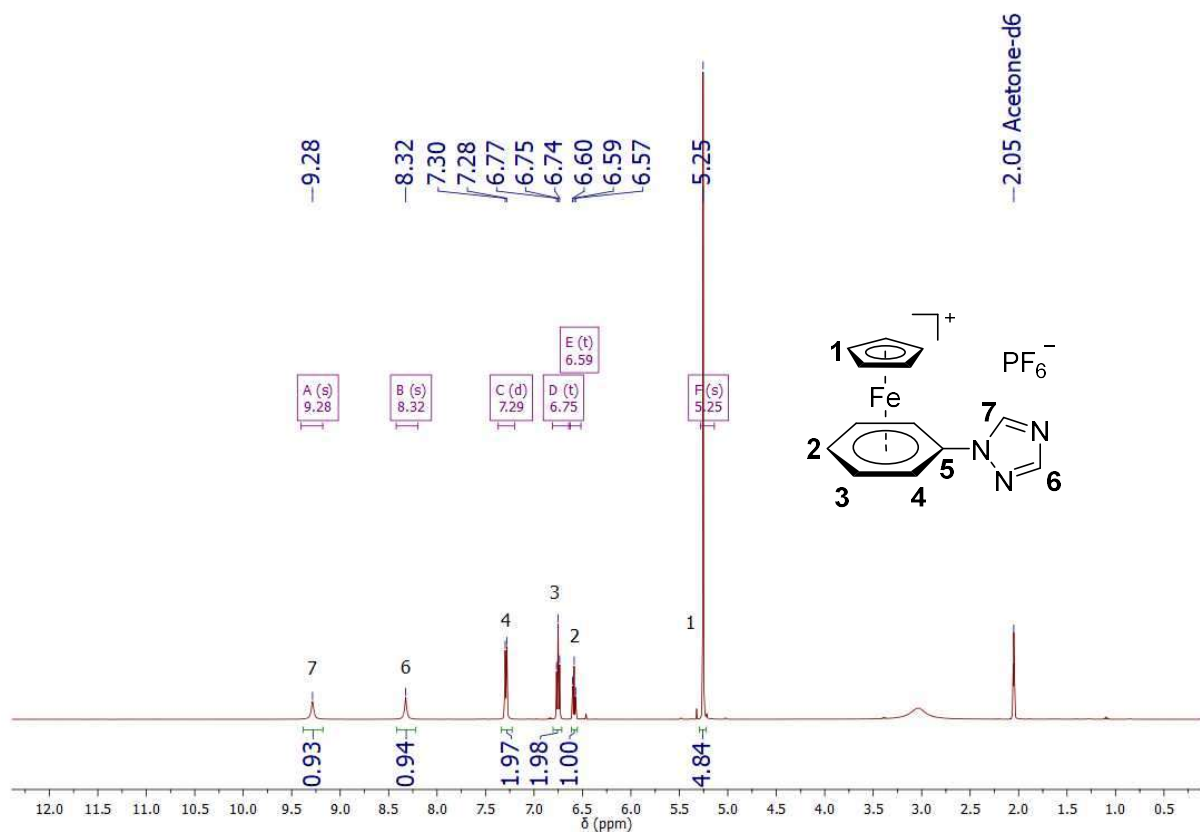


Abbildung 17: ^1H -NMR-Spektrum von Trz1.

Das obige Syntheseprotokoll lieferte das analysenreine 1,2,4-Triazolderivat mit einer Ausbeute von 61%. Die erfolgreiche Umsetzung lässt sich dabei sehr gut anhand spektroskopischer und spektrometrischer Daten belegen. Exemplarisch sollen diese nun einmal diskutiert werden.

Das intensive Singulett bei 5.25 ppm ist dabei den Cyclopentadienylprotonen (H-1) zuzuordnen, gefolgt von den Arenprotonen in para- (6.59 ppm, H-2), meta- (6.75 ppm, H-3) und ortho-Position (7.29 ppm, H-4). Die Signale bei 8.32 und 9.28 ppm lassen sich den Resonanzen der Triazolprotonen H-6 und H-7 zuordnen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt sich das intensivste Signal bei einer chemischen Verschiebung von 79.4 ppm. Dieses ist den chemisch äquivalenten Cyclopentadienylkohlenstoffen (C-1) zuzuordnen. Darauf folgen dann die Signale der Arenkohlenstoffe bei 80.9 (C-4), 88.4 (C-3), 88.6 (C-2) und 107.1 ppm (C-5). Die Signale der Triazolkohlenstoffe bei 145.0 (C-6) und 154.8 (C-7) ppm komplettieren das Spektrum.

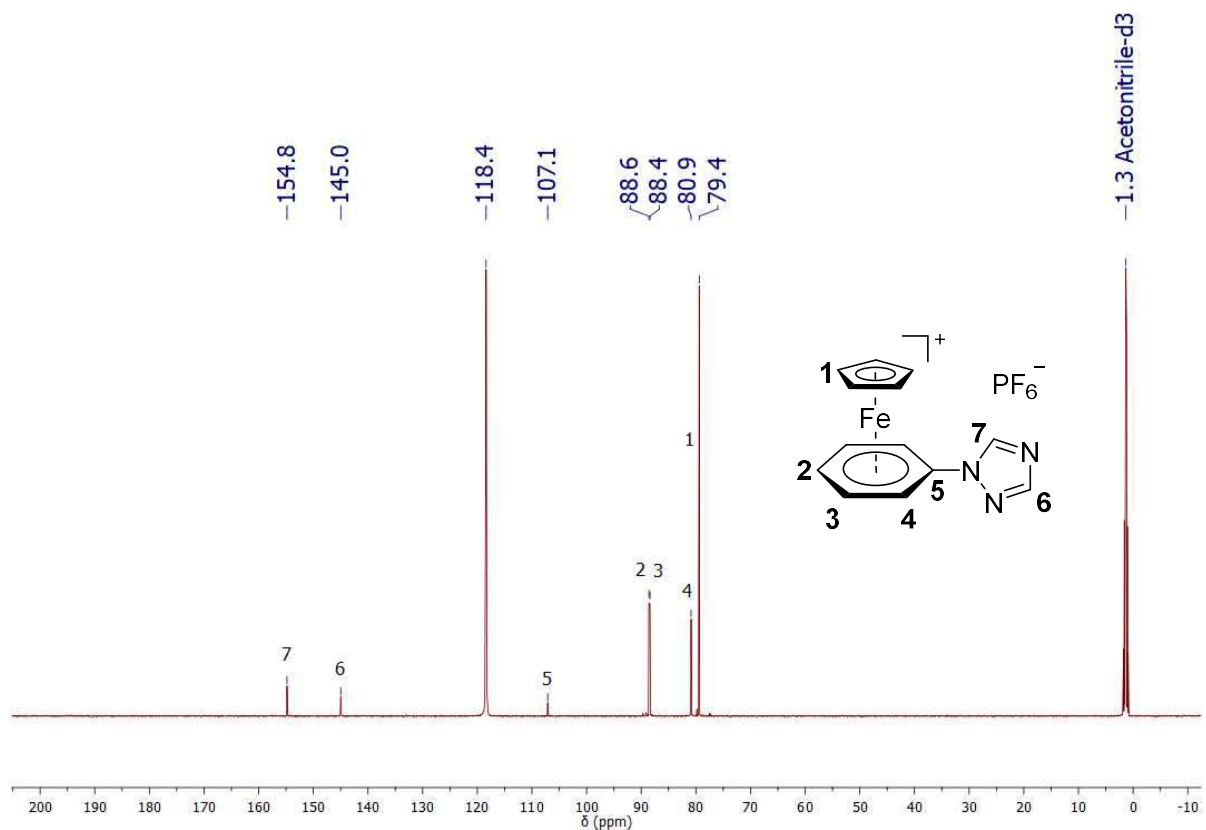


Abbildung 18: ^{13}C -NMR-Spektrum von Trz1.

Das folgende ^{31}P -NMR-Spektrum genügt als Nachweis für das Hexafluorophosphat-Gegenions, welches sich aufgrund der 1J -Kopplung mit den umgebenden Fluoratomen als typisches Septett zeigt. Auch mittels ESI-Massenspektrometrie lässt sich die erfolgreiche Synthese belegen. Das Übersichtsspektrum zeigt im Wesentlichen ein Signal bei einem Masse-zu-Ladungsverhältnis von 265.97, was dem Kation von Trz1 nämlich $[\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{FeN}_3]^+$ zuzuordnen ist.

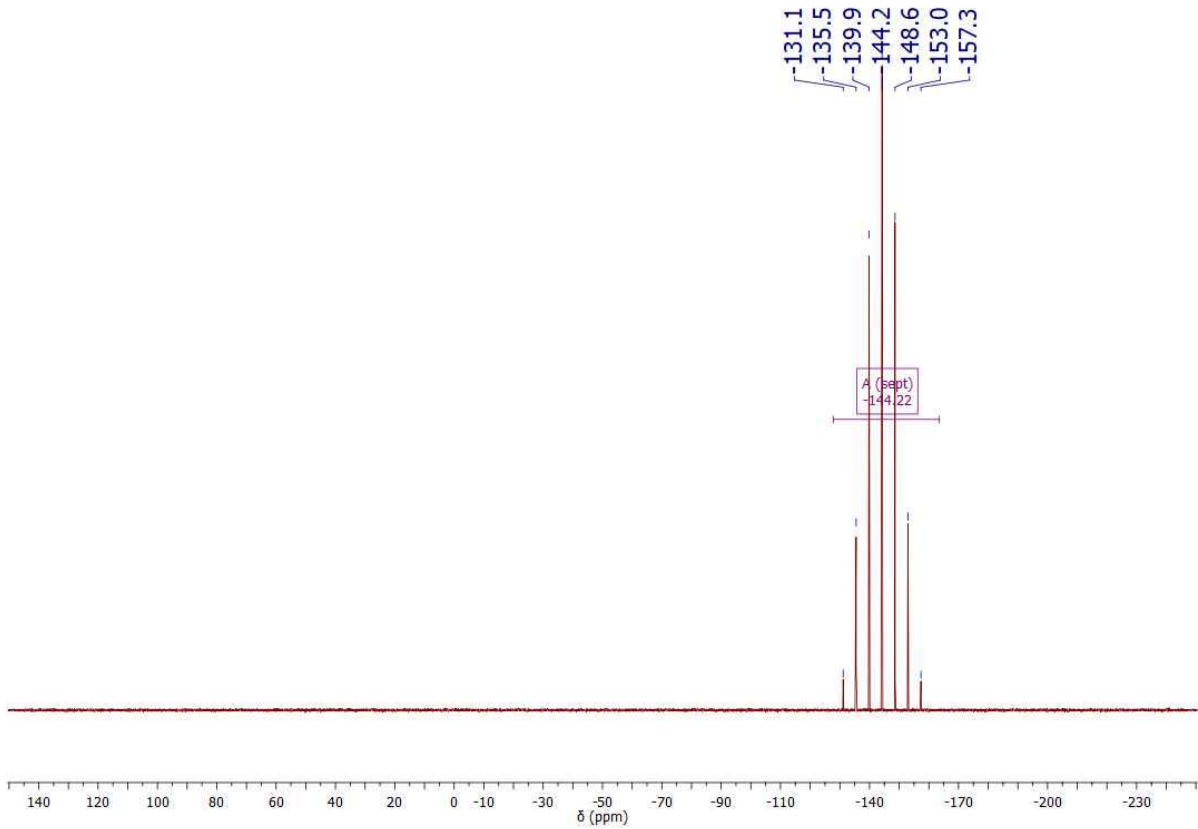


Abbildung 19: ^{31}P -NMR-Spektrum von Trz1.

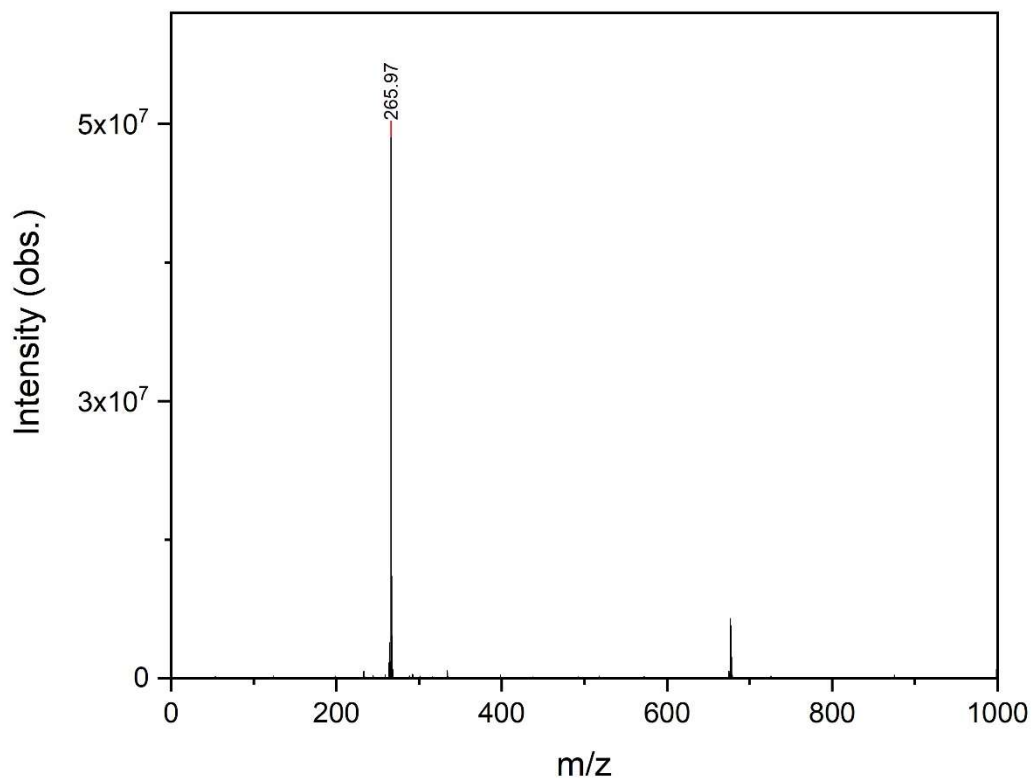
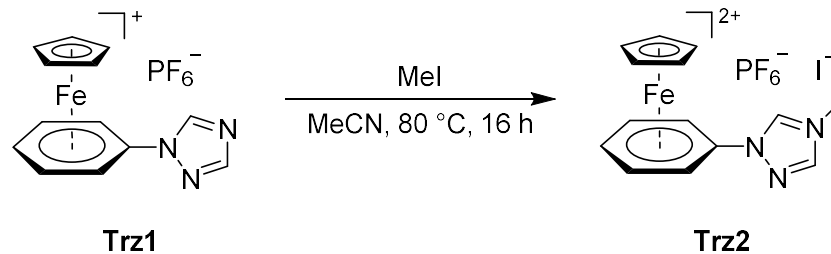


Abbildung 20: ESI-MS-Übersichtsspektrum von Trz1.

Zur Darstellung eines Triazoliumsalses, welches sich als NHC-Präkursor eignet, wurde anschließend eine Alkylierung mit Iodmethan vorgenommen. Die Umsetzung des obigen Triazols mit Iodmethan in Acetonitril liefert in einem drucksicheren Gefäß nach 16 h Reaktionszeit bei 80 °C die gewünschte dikationische Verbindung, wie das folgende Schema 18 zeigt.



Schema 18: Darstellung des 1,2,4-Triazoliumsalses.

Die erfolgreiche Synthese lässt sich hierbei sehr gut anhand mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie erkennen. Alle weiteren spektroskopischen und spektrometrischen Daten sind im experimentellen Teil zu finden.

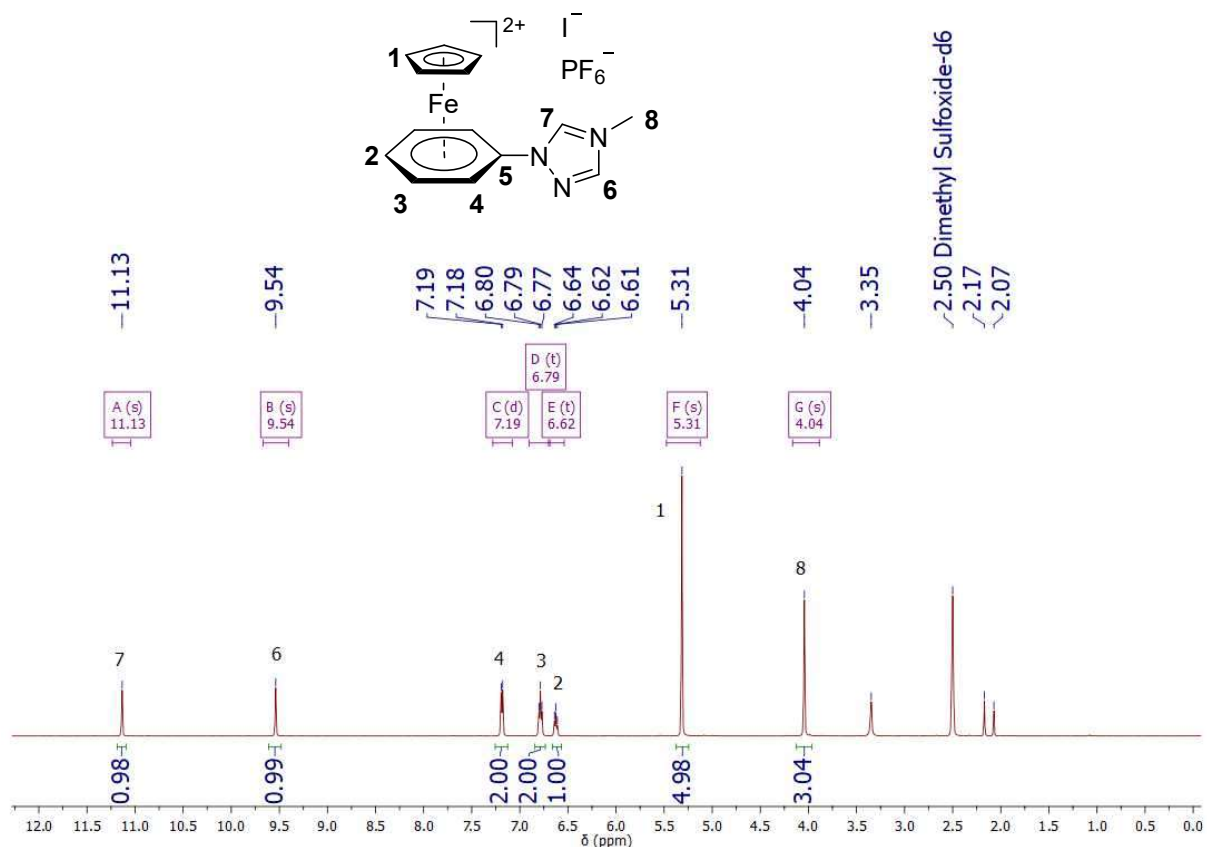


Abbildung 21: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **Trz2**.

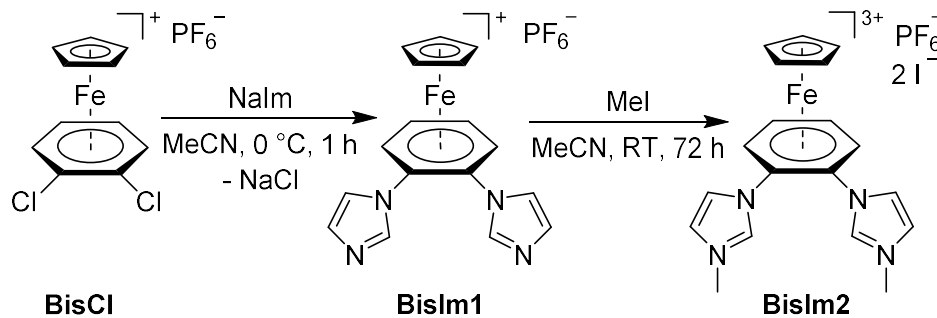
Neben einer generellen Tieffeldverschiebung aller Signale fällt dabei die Existenz eines zusätzlichen Signals im aliphatischen Bereich des Spektrums bei 4.04 ppm auf. Dies ist der Methylgruppe (H-8) zuzuordnen. Darauf folgen abermals die Signale von Cyclopentadienylprotonen bei 5.31 ppm (H-1) und

Arenprotonen bei 6.62, 6.79 und 7.19 ppm analog **Trz1**. Die Signale der Triazolprotonen manifestieren sich bei 9.54 und 11.31 ppm. Diese starke Verschiebung ins tiefe Feld deutet bereits auf die vorhandene Acidität hin, welche sich zur Deprotonierung und damit einhergehenden Generierung eines *N*-Heterocyclischen Carbens ausnutzen lässt. Erste Versuche wurden hierbei zur Umsetzung mit Nickelocen durchgeführt. Jedoch konnte das gewünschte bimetallische Produkt nicht erhalten werden.

Im Rahmen der Bachelorarbeit von Xinqi Qiu sollte daher ein 1,2,4-Triazol aufgebaut werden, welches im Rückgrat (3-Position) eine *tert*-Butylgruppe tragen sollte.^[116] Diese sollte die Löslichkeit in weniger polaren (organischen) Lösungsmittel verbessern und die resultierenden Verbindungen somit besser geeignet sein, um sie weiteren Umsetzungen zu bimetallischen Komplexverbindungen zu unterziehen. Im Rahmen der Bachelorarbeit gelang in Zusammenarbeit mit Xinqi Qiu in der Folge der Aufbau des gewünschten Triazols, sowie die weitere Umsetzung zum Natriumsalz. Dieses konnte dann in einer elektrophilen aromatischen Substitution mit (η^6 -Chlorbenzol)(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)-hexafluorophosphat umgesetzt werden, um die gewünschte Triazolfunktionalisierung zu erzielen. Die Folgereaktion zu den gewünschten Triazoliumsalzen war sowohl durch Reaktion mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat als auch mit Methyltriflat möglich. Auch konnten erste Erkenntnisse zur Darstellung *N*-Heterocyclischer Carbenkomplexe durch Umsetzung mit Palladium(II)acetat gesammelt werden. Eine eindeutige Charakterisierung des erhaltenen Produkts gelang jedoch nicht. So bleibt insbesondere die Zusammensetzung der Gegenionen aufgrund verschiedener denkbarer Permutationen unklar. Dabei konkurrieren je nach Triazoliumsalz mit Hexafluorophosphat, Tetrafluoroborat und Triflat drei sehr ähnliche, nicht-kordinierende Anionen. Hierbei wäre es wohl sinnvoll, eine Vereinheitlichung vorzunehmen. Dies könnte beispielsweise geschehen, indem das eingesetzte (η^6 -Chlorbenzol)(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II) als Tetrafluoroborat gefällt würde, so dass nach der gesamten Reaktionskaskade das dikationische Triazoliumsalz mit zwei identischen Tetrafluoroboratgegenionen vorliegen würde. Die Charakterisierung aller zuvor genannten Verbindungen ist im experimentellen Teil dieser Arbeit inkludiert. Für eine ausführliche Diskussion der Ergebnisse sei jedoch an dieser Stelle auf die zitierte Bachelorarbeit verwiesen.^[116]

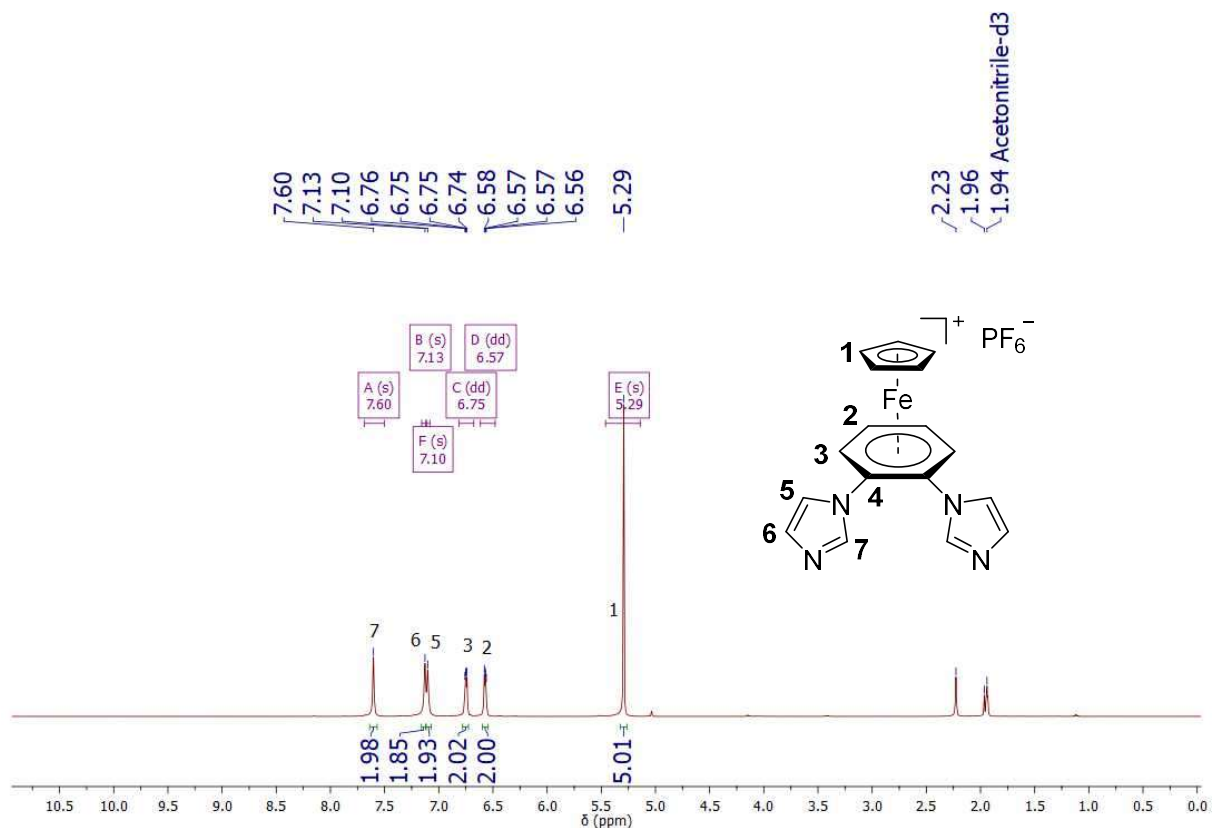
3.5 Bifunktionalisierte Cyclopentadienyleisenarene

Um schließlich einen bifunktionalisierten NHC-Liganden zu erhalten, kann zum Ligandenaustausch auch 1,2-Dichlorbenzol verwendet werden. Der entsprechende Komplex konnte nach Khand et al. mit modifizierten Reaktionsbedingungen erhalten werden.^[102] Die anschließende nukleophile Substitution der Chlorsubstituenten ebnet den Weg zum gewünschten NHC-Liganden, wie Schema 19 zeigt.



Schema 19: Synthese des bifunktionalen Liganden.

Rühren von $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1,2-dichlorbenzol})\text{eisen(II)hexafluorophosphat}$ in Gegenwart von zwei Äquivalenten frisch hergestelltem Natriumimidazol in trockenem Acetonitril bei 0 °C liefert **BisIm1**, das erstmals 1992 von Roberts beschrieben wurde.^[109]



Verbindung **BisIm1** wurde mittels NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert. Das ^1H -NMR-Spektrum ist dem der Ausgangsverbindung sehr ähnlich, unterscheidet sich aber durch drei zusätzliche Signale im aromatischen Bereich. Diese Resonanzen bei 7.60, 7.13 und 7.10 ppm sind den Protonen der Imidazolringe zuzuordnen. Analog dazu weist auch das ^{13}C -NMR-Spektrum drei zusätzliche Signale bei 139.7, 132.6 und 122.2 ppm auf, die allerdings verbreitert sind. Dies könnte auf eine gehinderte Rotation der beiden Imidazolyl-Substituenten um die C-N-Einfachbindungen hinweisen. Das Hexafluorphosphat-Anion ist weiterhin vorhanden, wie das ^{31}P -NMR-Spektrum anhand des typischen Septetts bei -144,6 ppm beweist. Neben einer passenden Elementaranalyse kann die erfolgreiche Synthese auch durch ein makellooses ESI-Massenspektrum nachgewiesen werden, das ausschließlich ein Masse-zu-Ladungs-Verhältnis von 331.03 (berechnet: 331.07) mit passenden Isotopenmuster aufweist.

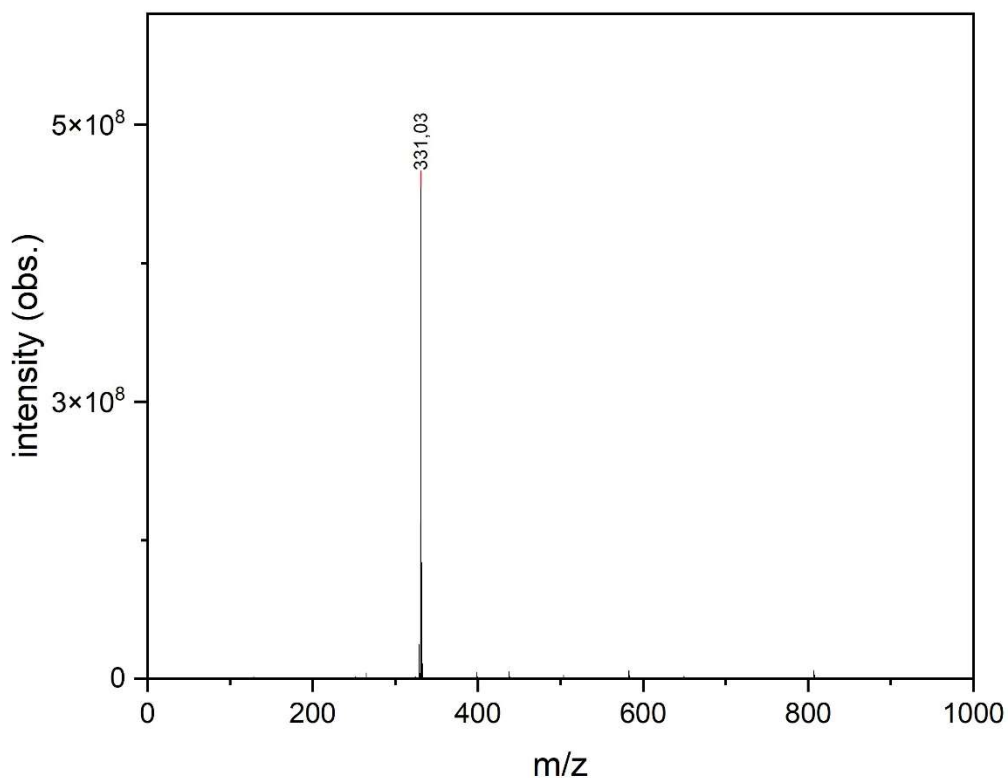


Abbildung 23: ESI-MS-Übersichtsspektrum von **BisIm1**.

Kristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, konnten darüber hinaus durch Lagerung einer gesättigten Lösung in Acetonitril für einige Tage bei 4 °C von Dr. Tobias Eger erhalten werden.^[108] Die erhaltene Molekülstruktur des Kations im Festkörper zeigt Abbildung 23.

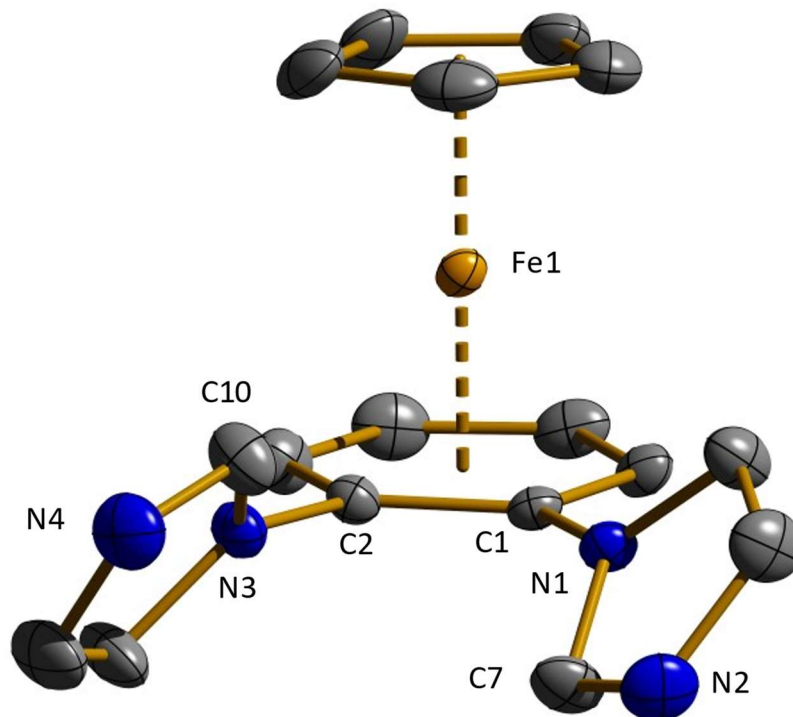


Abbildung 24: Festkörperstruktur des Kations von **BisIm1**.

Abbildung 23 zeigt, dass Aren- und Cyclopentadienidring den erwarteten Sandwichkomplex bilden, bei dem die beiden Ringebenen 4.82° zueinander geneigt sind. Die Abstände zwischen dem Eisenzentrum und den aromatischen Ringen betragen $1.6643(3) \text{ \AA}$ (Cyclopentadienylring) und $1.5345(3) \text{ \AA}$ (Arenring) mit einem Cp-Fe1-Ar-Winkel von 176.17° . Gegenüber dem Phenylring sind die Imidazolringe um 49.24° bzw. 53.97° geneigt. In Bezug auf das N=C-N-Kohlenstoffatom zeigt eine der NCN-Einheiten der heterocyclischen Substituenten über und die andere unter die Ebene des Arens. Die Abstände zwischen den Aren-Kohlenstoffatomen und den Stickstoffatomen der Imidazol-Substituenten betragen $1.4114(2) \text{ \AA}$ für C1-N1 bzw. $1.4222(2) \text{ \AA}$ für C2-N3. Die anschließende Methylierung von **BisIm1** mit einem Überschuss an Methyljodid kann entweder bei Raumtemperatur über einen langen Zeitraum (72 h) oder bei erhöhter Temperatur (65°C , 3 h) in einem druckfesten Gefäß durchgeführt werden. Beide Wege führen zur vollständigen Alkylierung. Bei Raumtemperatur wurde das trikationische Diimidazoliumsalz jedoch in höherer Ausbeute und besserer Reinheit erhalten, weshalb dieses Vorgehen bevorzugt genutzt wurde. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weist im Vergleich zur Vorstufe eine generelle Verschiebung aller Signale zu tieferem Feld auf, was auf die stark erhöhte positive Ladung zurückzuführen ist. So ist die Resonanz der zweifach stickstoffbenachbarten Imidazoliumprotonen bei einer chemischen Verschiebung von 9.91 ppm erkennbar, gefolgt von den Signalen für die beiden übrigen Imidazoliumprotonen bei 8.00 und 7.89 ppm. Zusätzlich zu den Resonanzen des Arens (7.24 und 7.03 ppm) und des Cyclopentadienylrings (5.68 ppm) gibt es eine weitere Resonanz bei 3.99 ppm, die den beiden neuen, chemisch äquivalenten Methylgruppen zugeordnet werden kann.

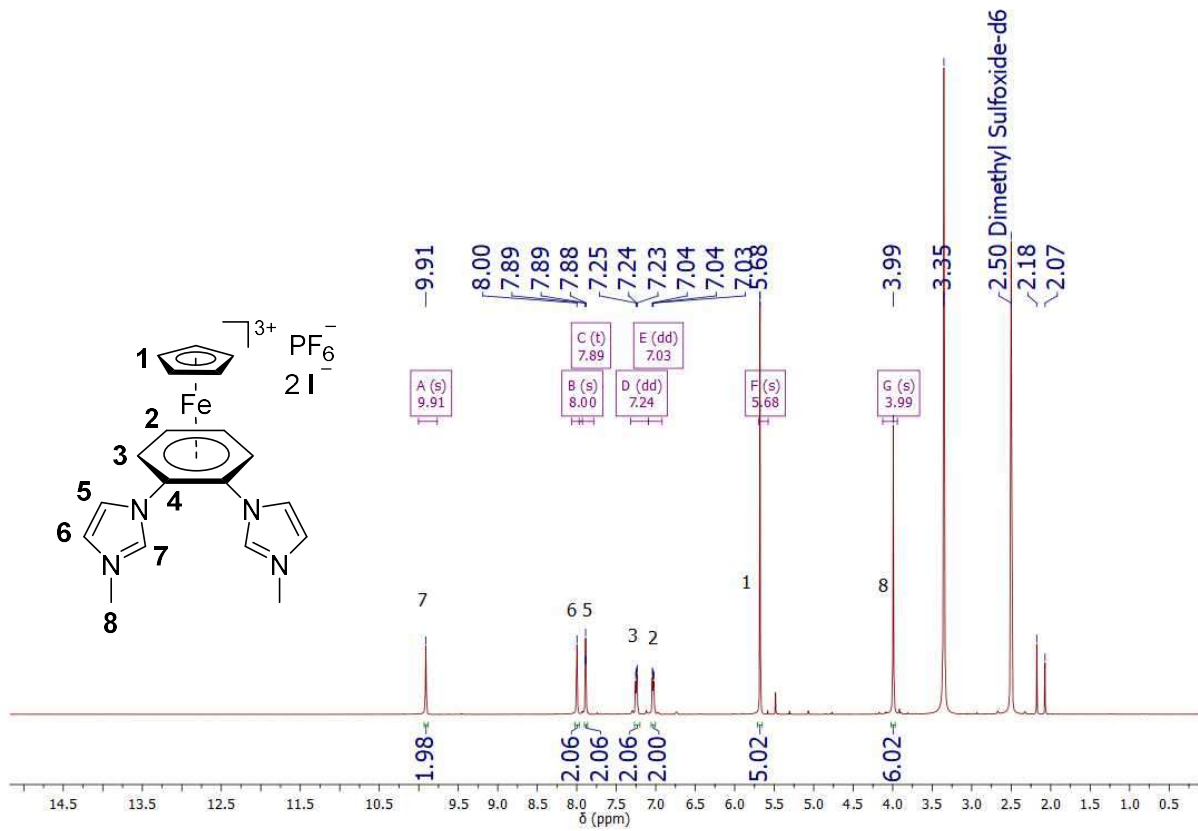


Abbildung 25: ¹H-NMR-Spektrum von BisIm2.

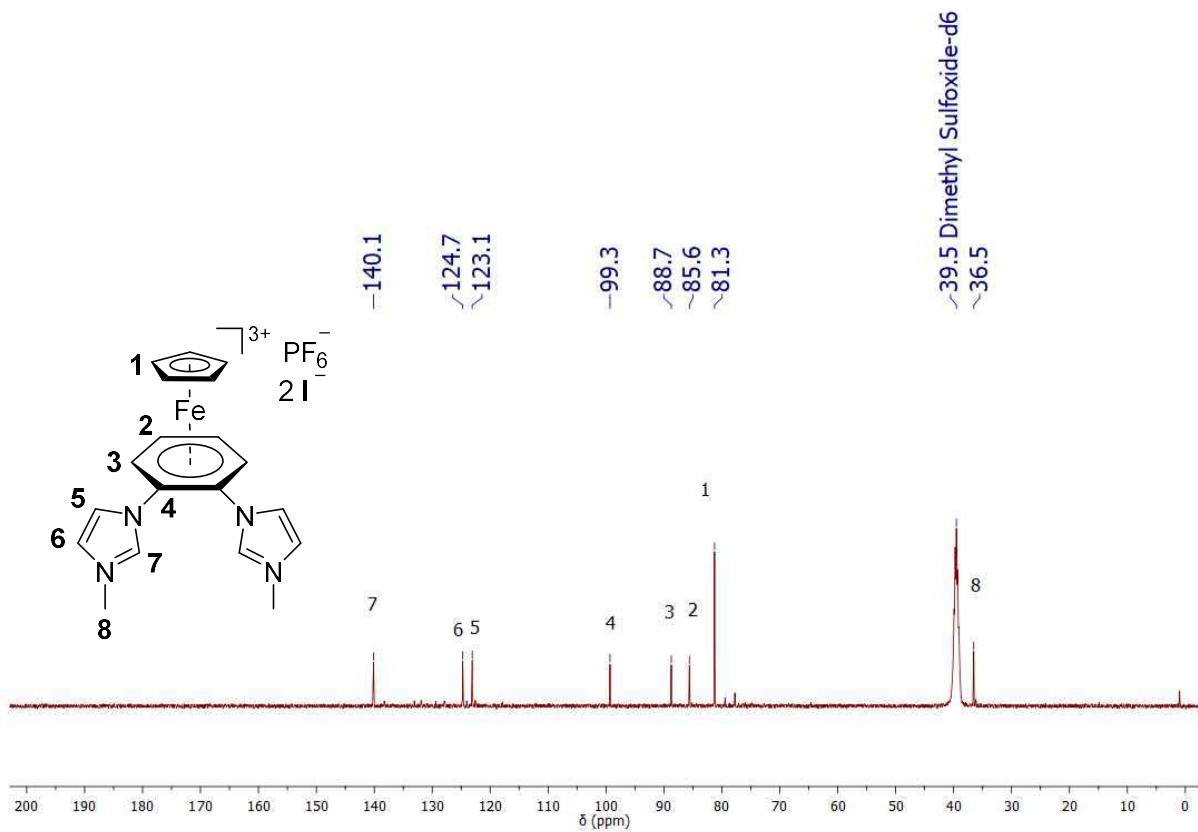


Abbildung 26: ¹³C-NMR-Spektrum von BisIm2.

Ebenso lässt sich im aliphatischen Bereich des ^{13}C -NMR-Spektrums eine Resonanz für die Kohlenstoffatome dieser Methylgruppen nachweisen. Sie befindet sich bei 36.5 ppm. Die ^{31}P -NMR-Spektroskopie reicht als Nachweis für das Vorhandensein des Hexafluorophosphat-Ions aus. Das Vorhandensein von zwei Iodidanionen, die dem Ladungsausgleich dienen, wird durch eine passende Elementaranalyse bestätigt. Darüber hinaus können verschiedene Kombinationen der Gegenanionen mit Hilfe der ESI-Massenspektrometrie identifiziert werden. Im positiven Modus wird das Massenspektrum von Peaks mit einem Masse-Ladungs-Verhältnis von 367.00 und 239.13 dominiert. Ein weiterer Peak bei $m/z = 614.81$ kann dem Kation von **BisIm2** zugeordnet werden, das noch zwei Iodid-Gegenanionen trägt, was zu der Summenformel $[\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{FeI}_2\text{N}_4]^+$ mit einem berechneten Masse-Ladungs-Verhältnis von 614.92 führt. Die Fragmentierung dieses Peaks beweist, dass er der Ursprung der oben erwähnten Peaks bei $m/z = 367.00$ und 239.13 ist. Der Peak bei $m/z = 367.00$ (berechnet: 367.04) ist auf den Verlust des (Cyclopentadienyl)eisen(II)-Fragments und eines der Iodidanionen (Summenformel: $[\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{IN}_4]^+$) zurückzuführen, während bei $m/z = 239.13$ (berechnet: 239.13) auch ein zusätzliches Molekül Iodwasserstoff abgespalten wurde, was zu einer Summenformel von $[\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_4]^+$ für das verbleibende Kation führt. Dies zeigt die Möglichkeit der Bildung von N-heterocyclischen Carbenen durch Deprotonierung der Imidazolium-Einheit unter ESI-Bedingungen.

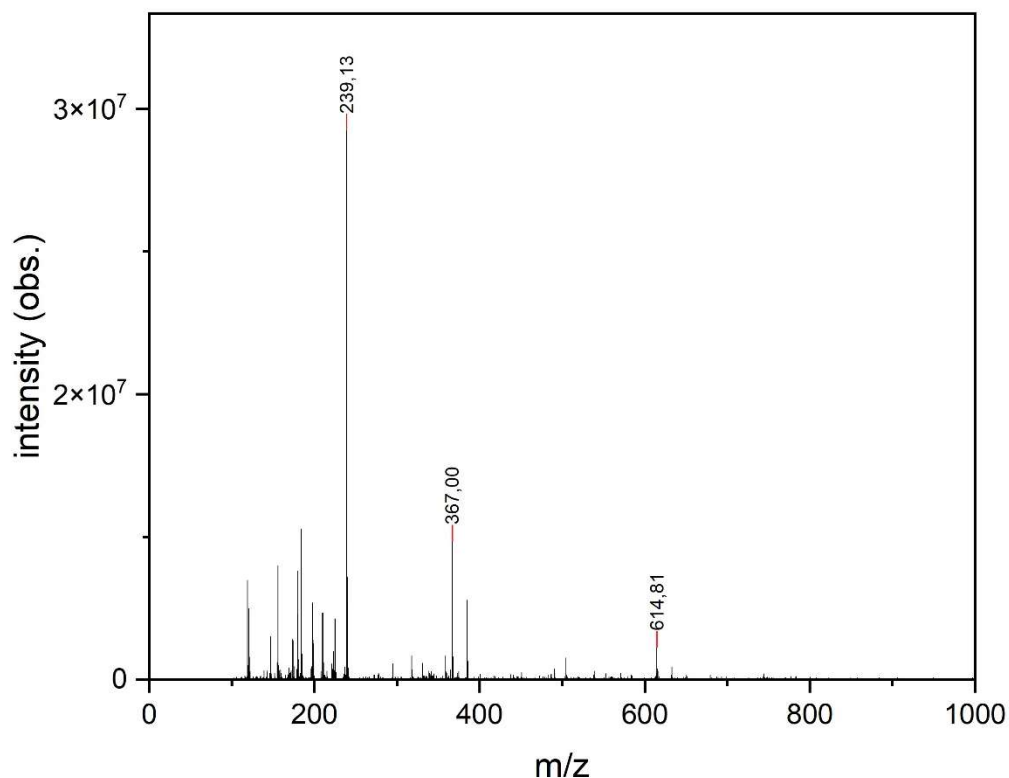


Abbildung 27: ESI-MS-Übersichtsspektrum von **BisIm2** im positiven Modus.

Verbindung **BisIm2** zeigt auch im negativen Modus der ESI-Massenspektrometrie interessante Merkmale: In diesem Fall prägen Peaks bei $m/z = 145.00$ und 868.69 das Bild. Während das Masse-zu-Ladungs-Verhältnis von 145.00 eindeutig dem ubiquitären Hexafluorphosphat zugeordnet werden kann, resultiert der Peak bei $m/z = 868.69$ aus der Anlagerung eines weiteren Iodidanions an das Molekül. Das berechnete Masse-zu-Ladungs-Verhältnis für das so entstandene Anion $[\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{FeI}_4\text{N}_4]^-$ beträgt 868.74 , was in guter Übereinstimmung mit den empirischen Daten steht und auch im Isotopenmuster übereinstimmt.

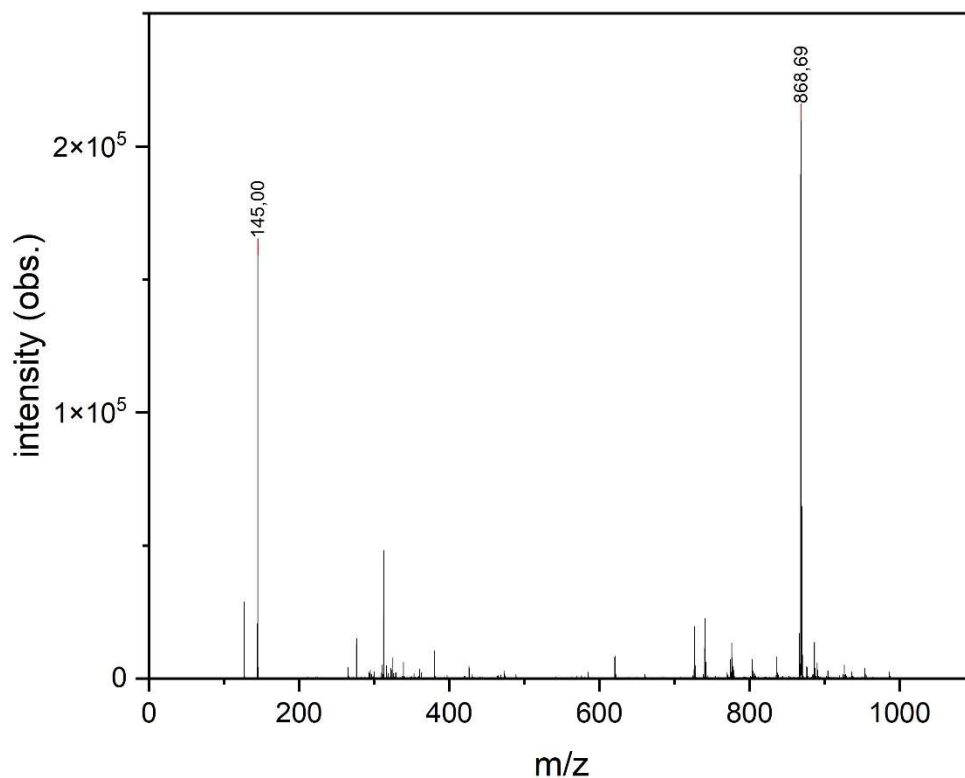
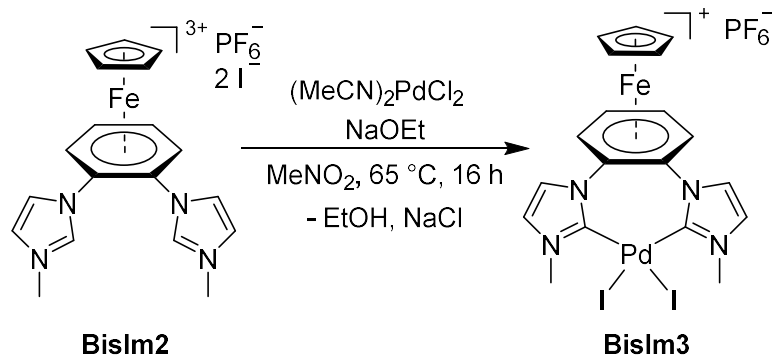


Abbildung 28: ESI-MS-Übersichtsspektrum von **BisIm2** im negativen Modus.

Das dargestellte Diimidazoliumsalz **BisIm2** kann durch Deprotonierung mit einer geeigneten Base in einen zweizähligen, chelatbildenden NHC-Liganden umgewandelt werden. Natriumethanolat erwies sich als die beste Wahl. In Kombination mit Bis(acetonitril)palladiumdichlorid wurde der bimetallische Eisen(II)-Palladium(II)-Komplex nach Schema 20 erhalten.



Schema 20: Komplexierung des Liganden **BisIm2** mit Bis(acetonitril)palladiumdichlorid.

Die Deprotonierung von **BisIm2** mit Natriumethanolat ist vorteilhaft, da sie einerseits verlässlich den chelatisierenden NHC-Liganden erzeugt und auf der anderen Seite die Nebenprodukte Ethanol und Natriumiodid bildet. Durch die Anwesenheit von Natriumiodid findet ein Austausch am Metallzentrum von Chloridoliganden gegen Iodidoliganden statt. Komplex **BisIm3** kann auf diese Weise mit einer Ausbeute von 47 % gewonnen werden. Dabei macht es keinen Unterschied, ob der Ligand zunächst eine halbe Stunde mit der Base gerührt wird oder ob die Metallvorstufe direkt zugegeben wird.

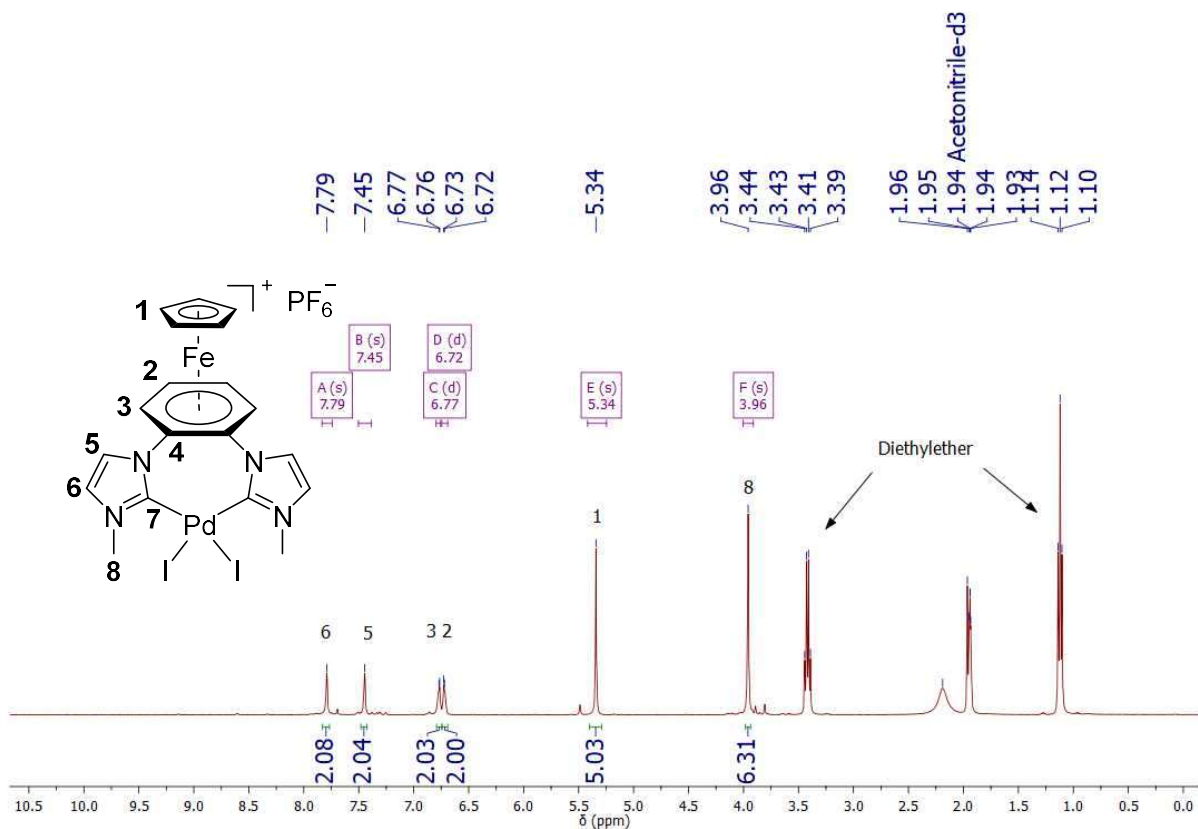


Abbildung 29: ¹H-NMR-Spektrum von **BisIm3**.

Ein deutlicher Hinweis auf eine erfolgreiche Komplexbildung lässt sich aus dem ^1H -NMR-Spektrum ableiten. Der aromatische Bereich weist hier nur noch vier Resonanzen auf. Die Singuletts bei 7.79 und 7.45 ppm können den verbleibenden Protonen der Imidazolyliden-Einheiten zugeordnet werden. Die Dubletts bei 6.77 und 6.72 ppm sind typisch für das 1,2-substituierte Aren. Abgesehen von diesen Resonanzen weist das Spektrum Signale bei 5.34 und 3.96 ppm für den Cyclopentadienylring und die Methylgruppen auf.

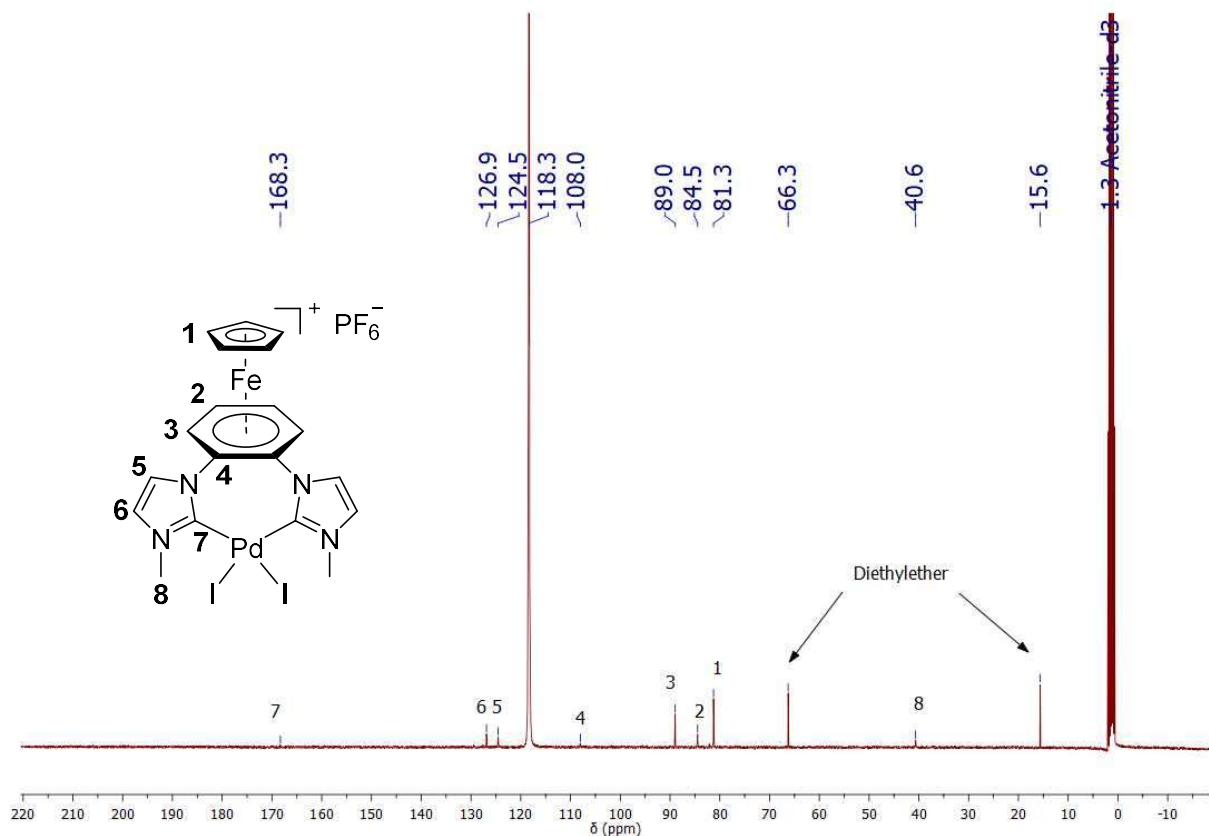


Abbildung 30: ^{13}C -NMR-Spektrum von **BisIm3**.

In Übereinstimmung mit dem Protonen-NMR-Spektrum zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum drei Signale bei 168.3 ppm (für die Carben-Kohlenstoffatome) und bei 126.9 und 124.6 ppm (für die restlichen Imidazolyliden-Kohlenstoffatome). Weitere Resonanzen bei 108.0, 89.0 und 84.5 ppm können der Areneinheit zugeordnet werden, während die Signale bei 81.3 und 40.7 ppm mit den Kohlenstoffatomen des Cyclopentadienylrings und den Methylgruppen in Verbindung gebracht werden können. Die ^{31}P -NMR-Spektroskopie zeigt wiederum das typische Septett für das Hexafluorophosphatanion bei 144.2 ppm. Das ESI-Massenspektrum wird von einem Peak mit einem Masse-Ladungs-Verhältnis von 718.78 dominiert, der dem Kation $[\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{FeI}_2\text{N}_4\text{Pd}]^+$ zuzuordnen ist (berechnet: 718.81). Die Elementaranalyse bestätigt ebenfalls die erfolgreiche Synthese von **BisIm3** und darüber hinaus die Reinheit der erhaltenen Verbindung.

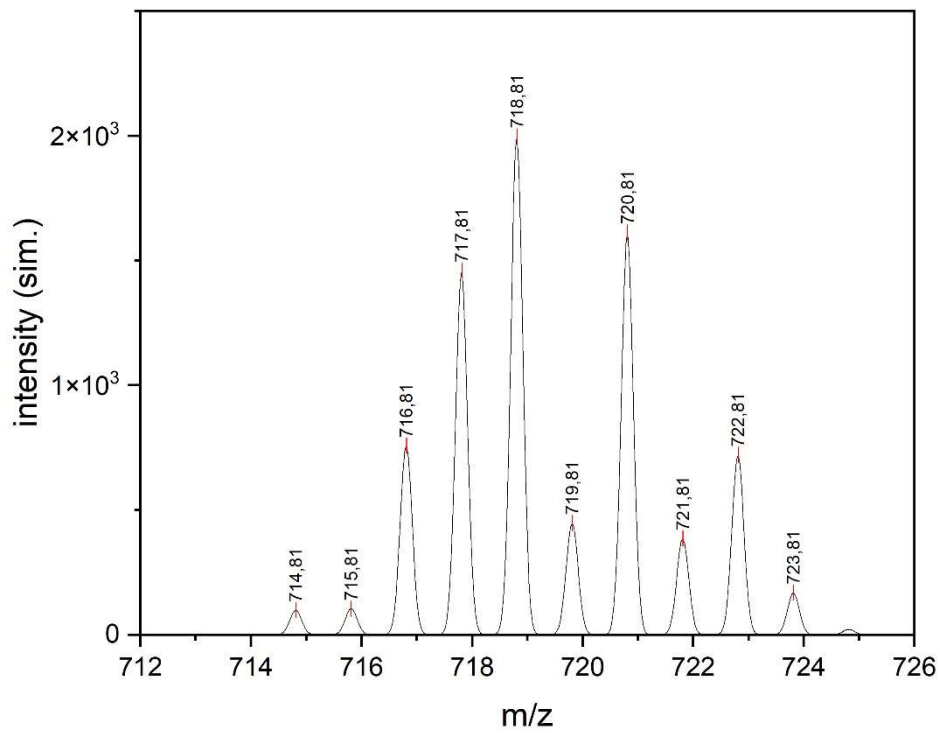
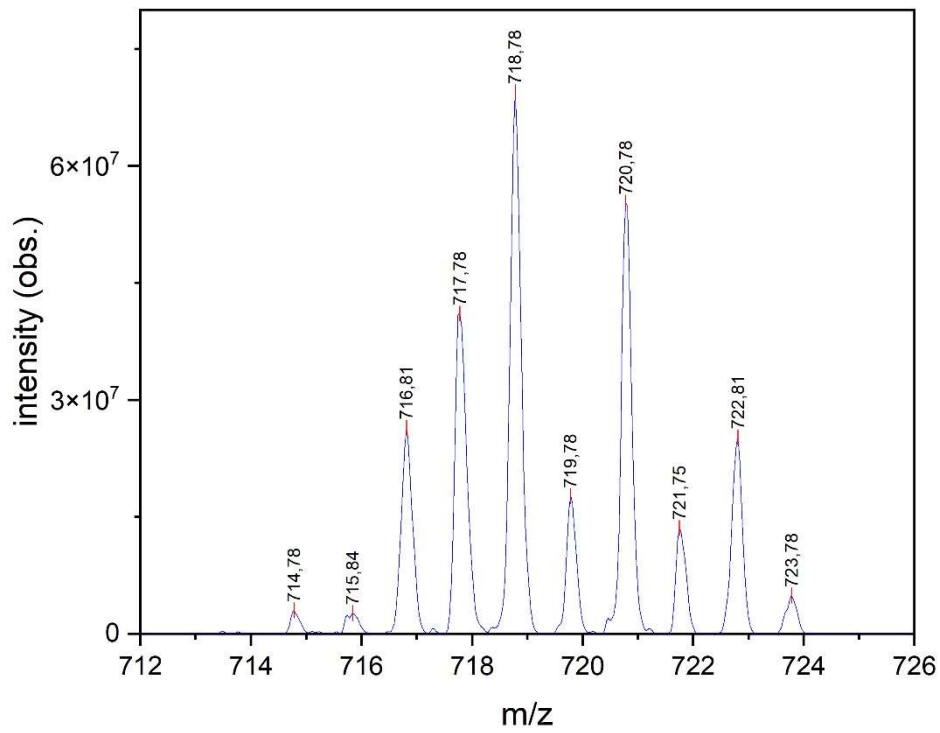


Abbildung 31: ESI-MS-Isolation von $m/z = 719$ und Simulation von $[C_{19}H_{19}FeI_2N_4Pd]^+$.

Langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Lösung von **BisIm3** in Nitromethan führte zum Wachstum von Kristallen, die für die Einkristallanalyse geeignet waren. Die erhaltene Molekülstruktur des Kations im Festkörper ist in Abbildung 32 dargestellt.

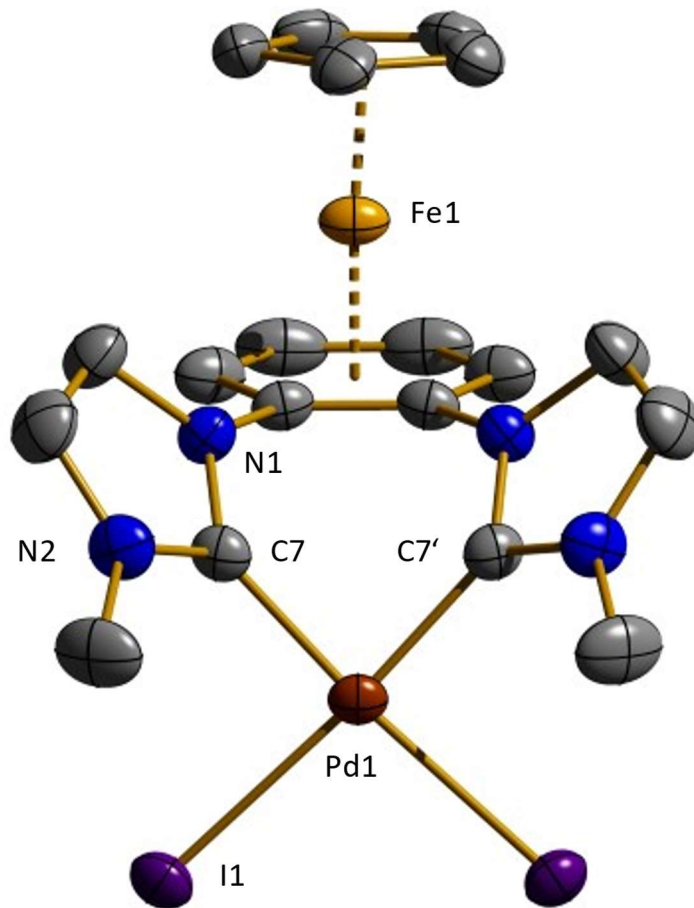


Abbildung 32: Festkörperstruktur des Kations von **BisIm3**.

Wie erwartet ähnelt die Kristallstruktur von **BisIm3** der Struktur von **BisIm1** hinsichtlich des Ligandenrückgrats. Die Abstände zwischen dem Cyclopentadienidring und dem Arenring zum Eisenzentrum betragen 1.6690(8) Å bzw. 1.5367(8) Å und liegen damit im erwarteten Bereich anderer nahe verwandten Verbindungen. Die Ebenen des Cyclopentadienyl- und des Arenrings sind um 5,75° zueinander geneigt, was ein etwas größerer Winkel ist als im Fall von **BisIm1**. Bei den Imidazolringen ist eine Neigung gegenüber dem Arenring von 53.24° zu beobachten. Die Bindung zwischen dem Carben-Kohlenstoffatom C-7 und dem Palladiumzentrum Pd1 hat einen Abstand von 1.972(4) Å, was im erwarteten Bereich für NHC-Pd-Bindungen liegt. Die Winkel C7-Pd1-C7' und C7-Pd1-I1 betragen 83.9(2)° bzw. 91.93°. Die Addition der beiden Winkel zeigt eine Abweichung vom idealisierten 180°-Winkel von etwa 4°, was eine Abkehr von der Planarität des Palladiumzentrums bedeutet. Das

Metallzentrum scheint sich in Richtung der Methylgruppen der Imidazolylidenkomponente zu biegen, wodurch das $[\text{CpFe}]^+$ -Fragment umgangen wird. Mit den vorliegenden Kristallstrukturdaten und der Hilfe der Webanwendung SambVca 2.1.44 konnte das Percent Buried Volume ($\%V_{\text{bur}}$) bestimmt werden.^[84a] Der berechnete $\%V_{\text{bur}}$ -Wert des hier vorgestellten neuen Liganden beträgt 46.1. Er ist damit vergleichbar mit zweizähligen Phosphanliganden wie Bis(diphenylphosphino)methan (dppm) (47.0) oder 1,1'-Bis(dimethylphosphino)ferrocen (dmpf) (46.7), die in $[\text{PdCl}_2(\text{X}(\text{PR}_2)_2)]$ -artigen Komplexen untersucht wurden.^[83,117]

4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Dissertationsarbeit konnte eine Vielzahl unterschiedlicher, meist multimetallischer Komplexverbindungen auf Basis des $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-aren})\text{eisen(II)}$ -Rückgrats dargestellt werden. Sämtliche neuartigen Verbindungen konnten mit zeitgemäßen Methoden der Spektroskopie, Spektrometrie sowie den etablierten Methoden der Röntgendiffraktometrie und Elementaranalyse charakterisiert werden. In der Folge konnten diese Verbindungen, auch unter Zuhilfenahme von Vorarbeiten von Isabel Munstein und Dr. Tobias R. Eger, unter Aufsicht und wegweisender Mithilfe von Prof. Dr. Werner R. Thiel in anerkannten wissenschaftlichen Journalen veröffentlicht werden.

Dabei umfassten die zuvor im Rahmen des Ergebnisteils präsentierten Veröffentlichungen zumeist nicht nur die eisenhaltigen Verbindungen an sich, sondern stets auch noch weitere interessante Phänomene, die mit ihnen in unmittelbarem Zusammenhang stehen. So war im Fall des von Isabel Munstein und Tobias R. Eger zunächst dargestellten kationischen Phosphanliganden wenig über dessen elektronische Eigenschaften bekannt gewesen. Vielmehr noch, war selbst die Synthese des Liganden nicht immer ganz sicher reproduzierbar. Im Rahmen der praktischen Arbeiten gelang es, kongruente Ergebnisse zu erzielen und mit Hilfe theoretischer Rechnungen darüber hinaus auch, Erkenntnisse über die σ -Donor- und π -Akzeptoreigenschaften des Phosphanliganden zu erlangen. Hierbei konnte gezeigt werden, dass sich die kationische Verbindung in Hinblick auf ihre elektronischen Eigenschaften eher mit einem Phosphit vergleichen lässt als mit anderen Triarylphosphanen. Sie zeigt also vergleichsweise schwache σ -Donoreigenschaften, wirkt dafür aber als starker π -Akzeptor. Zudem konnte das Spektrum bis dato literaturunbekannter heterobimetallischer Verbindungen des eisenhaltigen Phosphanliganden von Gold(I) auf Verbindungen mit Metallzentren von Ruthenium(II), Osmium(II), Iridium(III), Rhodium(III), Palladium(II) und Platin(II) erweitert werden. In der homogenen Katalyse zeigten sich die Verbindungen in bisherigen Untersuchungen gleichwohl wenig aktiv. Während die schwache Katalysatorwirkung der Eisen(II)-Ruthenium(II)-Verbindung in der katalytischen Transferhydrierung aufgrund der elektronischen Eigenschaften zu erwarten war, konnte auch die üblicherweise Phosphit-katalysierte Isomerisierung von Estragol zu Anethol nicht über bisher etablierte Reaktionsbedingungen hinaus verbessert werden.

Neben den Phosphankomplexen waren *N*-Heterocyclische Carbene mit dem $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-aren})\text{eisen(II)}$ -Rückgrat der andere Schwerpunkt der Arbeiten gewesen. Es konnte dabei eine große Zahl unterschiedlich substituierter Imidazoliumsalze generiert werden. Diese wurden dann genutzt, um mit etablierten Methoden Komplexverbindungen des eisenhaltigen Carbens mit Kupfer(I), Gold(I), Palladium(II), Platin(II), Iridium(III) und Rhodium(I) darzustellen. Dabei unterscheidet sich die weitere Koordinationsumgebung der Komplexe auch bei gleichem Zweitmetall mitunter stark. So wurden für

Palladium(II) beispielsweise, je nach Reaktionsführung, entweder dikationische, dreikernige Komplexe oder auch pyridinsubstituierte PEPPSI-Komplex erhalten. Dieser wurde in der Suzuki-Miyaura-Kupplung und der Cyanierung von Iodaromaten untersucht, wobei die Aktivität hinter den Erwartungen zurückblieb. Ebenso vermochte auch die heterobimetallische Eisen(II)/Gold(I)-Verbindung weder die Cyclisierung von *N*-Propargylcarboxamid, noch die von Pent-4-en-1-ol als Homogenkatalysator zu vermitteln. Einblicke in die elektronischen Eigenschaften dieser kationischen NHC-Liganden konnten dennoch über die Darstellung eines Selenons und dessen Untersuchung mittels ^{77}Se -NMR-Spektroskopie erhalten werden, was zukünftige Anwendungen ermöglichen könnte. Durch Umsetzung eines der NHC-Präkursoren mit dem Pentamethylcyclopentadienyliridium(III)dichlorid-Dimer in Anwesenheit der Base Triethylamin wurde eine erste cyclometallierte Eisen(II)-Iridium(III)-Verbindung erhalten. Diese wurde anschließend zur katalytischen Transferhydrierung von Ketonen zu den entsprechenden Alkoholen mittels Isopropanol verwendet. Dabei überstieg die katalytische Aktivität der kationischen Verbindung die des neutralen Vergleichskomplexes um ein Vielfaches. Theoretische Studien wurden infolgedessen angefertigt, um erste Erkenntnisse über den möglichen Reaktionsmechanismus zu erlangen und ein Verständnis desselben zu generieren.

Des Weiteren konnte ausgehend vom 1,2-Dichlorbenzolderivat durch nukleophile Substitution beider Chloride mittels Natriumimidazolid, nachfolgende Methylierung und Umsetzung mit Bis(actonitril)palladiumdi-chlorid ein erster chelatisierter NHC-Palladium(II)-Komplex erhalten und charakterisiert werden.

Fasst man alle Teilergebnisse zusammen, so zeigten sich mit Ausnahme der cyclometallierten Eisen(II)-Iridium(III)-Verbindung sämtliche multimetallische Verbindungen in den jeweiligen Anwendungen in der homogenen Katalyse als wenig nützlich. Sie katalysierten die Umsetzungen entweder gar nicht oder in abgeschwächter Aktivität im Vergleich zu ihrem neutralen Analogon, welches zumeist als Vergleich herangezogen wurde. Auch wenn dies nicht die gewünschte Konsequenz war, kann es als Folge kooperativer Effekte gedeutet werden. Diese wären dann nicht konstruktiver Art, sondern eher im Sinne einer Inhibition der Aktivität eines Metallzentrums durch die räumliche Nähe des anderen zu deuten. Die Rolle des Cyclopentadienyleisen-Rückgrats bleibt jedoch undurchsichtig. Allein die intrinsisch vorhandene positive Ladung des Rückgrats hat bereits Auswirkungen auf das Solvatationsverhalten, welches schwerlich völlig losgelöst von der katalytischen Aktivität betrachtet werden kann. Schließlich kann nur die Menge des Katalysators homogene Katalyse betreiben, die auch homogen, also in Lösung, vorliegt. Der Vergleich mit den Arbeiten von Joyanta Choudhury und Frederic Wohnsiedler suggeriert jedoch auch, dass die positive Ladung - zumindest im Fall der cyclometallierten Eisen(II)-Iridium(III)-Verbindung - nicht alleinig für die gesteigerte katalytische Aktivität verantwortlich sein kann. Hier scheint tatsächlich eine konstruktive Kooperativität der beiden Metallzentren denkbar

zu sein, die dann auch einen tatsächlichen Mehrwert in Form der verbesserten Katalysatoreigenschaft generiert. Die experimentelle Aufschlüsselung des Reaktionsmechanismus der katalytischen Transferhydrierung könnte sicherlich auch das Thema zukünftiger Arbeiten sein. Hier sollte mit geeigneten Experimenten überprüft werden, ob die theoretischen Rechnungen den Reaktionsverlauf korrekt wiedergeben und bestenfalls präzisiert werden, welchen Einfluss das Eisen(II)-Zentrum in welchem Reaktionsschritt genau ausübt. Damit könnte das Verständnis multimetallischer Katalyse sicherlich ausgebaut werden. Einen Anknüpfungspunkt für weitere Arbeiten bietet auch der dargestellte Silber-NHC-Komplex. Es gelang im Rahmen dieser Arbeiten nicht, diesen restlos vom Lösungsmittel Pyridin zu befreien und ihn zur Transmetallierung nach Wang und Lin zu nutzen. Insbesondere Rutheniumverbindungen könnten dadurch zugänglich werden. Diese könnten ähnlich interessant in der homogenen Katalyse sein, wie die erhaltene Eisen(II)/Iridium(III)-Verbindung, bei deutlich günstigerer Verfügbarkeit der eingesetzten Metalle. Auch könnten auf Basis der erhaltenen 1,2,4-Triazoliumsalze in Zukunft 1,2,4-Triazol-3-ylidenkomplexe mit Cyclopentadienyleisenaren-Rückgrat dargestellt werden. Neben dem bereits ausgiebig erfolgten Einsatz der multimetallischen Verbindungen in der homogenen Katalyse könnten auch deren spektroskopische Eigenschaften nochmals näher beleuchtet werden.

5 Experimenteller Teil

5.1 Materialien und allgemeine Arbeitstechniken

Alle eingesetzten Chemikalien wurden von zertifizierten Herstellern; namentlich abcr, Acros, Alfa Aesar, Fisher Scientific, Sigma-Aldrich, TCI Chemicals und Fluorochem bezogen und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Sämtliche Synthesen, die luft- oder feuchtigkeitsempfindliche Edukte, Intermediate oder Produkte beinhalteten, wurden mit bewährten Schlenktechniken unter Stickstoff-Inertgasatmosphäre gehandhabt. Hierfür verwendete Apparaturen wurden vor dem Einsatz in drei Zyklen jeweils im Ölpumpenvakuum ausgeheizt und mit Stickstoff gespült. Einige trockene Lösungsmittel (Dichlormethan, Diethylether, *n*-Pentan, Tetrahydrofuran und Toluol) konnten bei Bedarf der Lösungsmitteltrocknungsanlage *MBraun MB-SPS* der Firma *M. Braun Inertgas-Systeme GmbH* entnommen werden, andere wurden mittels Destillation aufbereitet. Weitere Lösungsmittel wurden nach literaturbekannten Verfahren getrocknet.

5.2 Analytische Methoden

5.2.1 Kernresonanzspektroskopie (NMR)

¹H-Kernspinresonanzspektren wurden ebenso wie ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren mit Hilfe eines *Bruker Avance 400* bzw. *Bruker Avance 600* bei Raumtemperatur aufgenommen. Als Lösungsmittel fanden CDCl_3 , $\text{DMSO-}d_6$, $\text{Aceton-}d_6$ und CD_3NO_2 Anwendung. Die Resonanzsignale der Restprotonen bzw. Kohlenstoffatome der deuterierten Lösungsmittel dienten jeweils als interner Standard, wobei die chemische Verschiebung δ der Signale als *ppm*-Angabe erfolgte. Die Multiplizität der zusammengehörigen Signale wurde unter Einhaltung der folgenden Konvention angegeben: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, qi = Quintett m = Multipllett. Zugehörige Kopplungskonstanten *J* sind dabei in Hertz (Hz) angegeben. Zur Auswertung der Spektren wurde das Programm *MestReNova 6.0.2* © der Firma *Mestrelab Research S.L.* verwendet. Etwaige Verunreinigungen in den Spektren wurden auf Basis von Literaturdaten zugeordnet.^[118]

5.2.3 Elementaranalyse (CHNS)

Die Messungen zur Bestimmung der prozentualen Gewichtsanteile von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel wurden in der Analytikabteilung am Fachbereich Chemie von Dipl.-Ing. Jana Ellmer und Birgit Dusch durchgeführt. Verwendet wurde hierfür ein „vario Micro cube“-Elementaranalysator der Firma Elementar Analystechnik.

5.2.4 Röntgenstrukturanalyse (X-Ray)

Die Mehrzahl der erhaltenen Einkristalle wurden von Dr. Yu Sun an einem Röntgendiffraktometer Gemini S Ultra der Firma Oxford Diffraction vermessen. Die Strukturlösung sowie -verfeinerung erfolgte mit den Softwarepaketen SHELXS-97 bzw. SHELXL-97. Weitere Einkristalle wurden von Dr. J. Becker (Justus-Liebig-Universität Gießen) an einem BRUKER D8 Diffraktometer gemessen. Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte durch Jun.-Prof. Dr. S. Becker mit der Software SHELXT, SHELXL und SHELXLi.

5.2.5 Elektronenspray-Ionisations-Massenspektrometrie (ESI-MS)

Die ESI-MS-Spektren wurden im Arbeitskreis Niedner-Schatteburg von M. Sc. Daniela Fries, M. Sc. Yannick Mees und M. Sc. Maximilian Luczak an einem Esquire 6000 der Firma Bruker gemessen. Die Messungen wurde über die Software Esquire Control 6.2 (amaZon SL, Trap Control 7.0) kontrolliert und die Datenanalyse mit der Software Data Analysis 4.0 von Bruker durchgeführt. Zur graphischen Auswertungen wurden x,y-Koordinaten exportiert und in Origin 2018G der Firma OriginLab verwendet.

5.3 Literaturbekannte Synthesen

Die folgenden Vorstufen wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert.

Bis(acetonitril)palladium(II)dichlorid^[119]

Bis(dichlorido(η^6 -*p*-cymol)osmium(II))^[120]

Chlorido(tetrahydrothiophen)gold(I)^[121]

(η^6 -Chlorobenzol)(η^5 -cyclopentadienyl)iron(II)hexafluorophosphat^[102]

(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -1,2-dichlorobenzol)eisen(II)hexafluorophosphat^[122]

(κ^2 C^{2,7}-(η^6 -1-Phenyl-3-methylimidazol-2-yliden))(iodido(η^5 -1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III))^[112]

3-Methyl-1-phenyl-1*H*-imidazol-3-iumiodid^[112]

Natriumbenzimidazolid^[123]

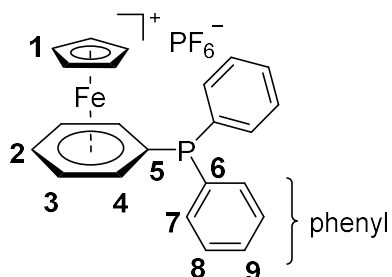
Natriumimidazolid^[123]

Natrium-4-methylimidazolid^[123]

3-*tert*-Butyl-1,2,4-triazol^[124]

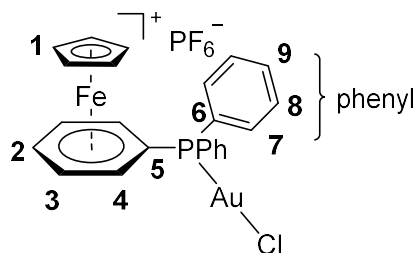
5.4 Synthesevorschriften der Phosphankomplexe

(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -diphenylphosphinobenzol)eisen(II)hexafluorophosphat (PPh1)



12.5 mL (10.8 g, 20.0 mmol) *n*-Butyllithium wurden bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einer Lösung von 2.38 mL (2.55 g, 13.4 mmol) Diphenylphosphan in 20 mL Diethylether zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde für 4 h gerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur kommen gelassen. Das Lösungsmittel wurde anschließend unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt zweimal mit jeweils 25 mL *n*-Pentan gewaschen. Der erhaltene gelbe Feststoff wurde in 20 mL THF aufgenommen und 5.07 g (13.4 mmol) (η^6 -Chlorobenzol)(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II) hexafluorophosphate wurden hinzugegeben. Die Lösung wurde anschließend für 18 h gerührt, wobei sich die Farbe von grün zu dunkelrot veränderte. Das Lösungsmittel wurde daraufhin unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt in 30 mL Dichlormethan aufgenommen. Die Lösung wurde dann über Celite[®] filtriert und das Lösungsmittelvolumen auf 10 mL reduziert. Durch die Zugabe von 50 mL Diethylether, fiel das Produkt als Feststoff aus. Abdekantieren der überstehenden Lösung und anschließendes Waschen des zurückgebliebenen Feststoffs mit 15 mL Diethylether ergab 1.64 g (3.11 mmol, 23%) eines rotbraunen Feststoffs. Erwartet für $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{F}_6\text{FeP}_2$ (528.20): C 52.30, H 3.82, N 0.00; gefunden: C 52.58, H 3.55, N 0.00%. ^1H NMR (400 MHz, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$): δ 7.74 – 7.28 (m, H-phenyl, 10H), 6.50 – 6.30 (m, H-2, H-4, 3H), 6.03 (t, $^3J = 5.2$ Hz, H-3, 2H), 5.10 (s, H-1, 5H). ^{13}C NMR (101 MHz, CD_3CN): δ 135.2 (C-8), 134.9 (C-9), 131.4 (C-6), 130.3 (C-7), 102.9 (C-5), 91.1 (C-3), 89.3 (C-4), 88.7 (C-2), 78.6 (C-1). ^{31}P NMR (162 MHz, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$): δ -7.2 (s), -144.2 (sept, $^1J = 711.3$ Hz). ESI-MS (CH_3CN): $m/z = 383.05$ [$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{FeP}$]⁺.

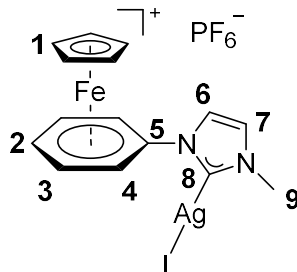
(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -diphenylphosphinobenzol)eisen(II)chloridogold(I)hexafluorophosphat (PPh₂)



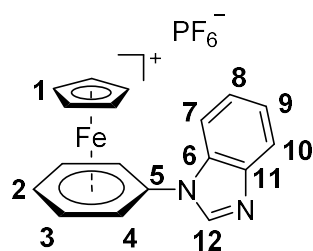
378 mg (0.73 mmol) (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -diphenylphosphinobenzol)eisen(II)hexafluorophosphat und Chlorido(tetrahydrothiophen)gold(I) (229 mg, 0.73 mmol) wurden in 10 mL Dichlormethan für 30 min bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt mit 10 mL Diethylether gewaschen. Die anschließende Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Lösung des Komplexes ergab 420 mg gelbe Kristalle (0,55 mmol, 77 %). Erwartet für $C_{23}H_{20}AuClF_6FeP_2$ (760.61): C 36.32, H 2.65, N 0.00; gefunden: C 35.65, H 2.58, N 0.00%. 1H NMR (600 MHz, CD_3CN): δ 7.78 – 7.58 (m, H-phenyl, 10H), 6.50 (m, H-2, 1H), 6.42 (m, H-4, 2H), 6.37 – 6.28 (m, H-3, 2H), 5.12 (s, H-1, 5H). ^{13}C NMR (151 MHz, CD_3CN): δ 135.6 (C-8), 134.4 (C-9), 131.0 (C-6), 127.1 (C-7), 94.5 (C-5), 92.2 (C-3), 90.4 (C-4), 89.7 (C-2), 79.7 (C-1). ^{31}P NMR (162 MHz, CD_3CN): δ 38.0 (s), -144.6 (sept, $^1J = 706.3$ Hz). ESI-MS (CH_3CN): $m/z = 614.94$ [$C_{23}H_{20}AuClFeP$] $^+$.

5.5 Synthesevorschriften der Imidazolverbindungen

(((η^5 -Cyclopentadienyl)(1- η^6 -phenyl)eisen(II))-3-methylimidazol-2-yliden)iodidosilber(I) hexafluorophosphat (**Im1**)

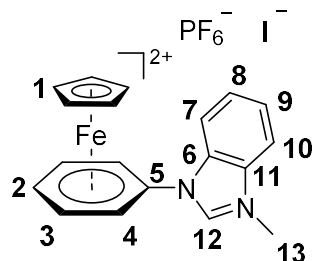


552 mg (1.00 mmol) (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -1-phenyl-3-methylimidazolium)eisen(II)hexafluorophosphatiodid und Silber(I)oxid (116 mg, 0.50 mmol) wurden in 10 mL Pyridin für 18 h bei Raumtemperatur unter Ausschluss von Licht gerührt. Durch Filtration und anschließendes Entfernen des Lösungsmittels wurden 330 mg (0.50 mmol, 50%) der Verbindung **Im1** gewonnen. Erwartet für $C_{15}H_{15}AgF_6FeIN_2P \cdot 1.5$ Pyridin: C 34.76, H 2.92, N 6.30; gefunden: C 34.74, H 2.90, N 5.84%. 1H NMR (400 MHz, $(CH_3)_2SO$): δ 8.30 (s, H-7, 1H), 7.89 (s, H-6, 1H), 7.09 (d, $^3J = 5.6$ Hz, H-4, 2H), 6.60 – 6.50 (m, H-3, 2H), 6.50 – 6.40 (m, H-2, 1H), 5.22 (s, H-1, 5H), 3.93 (s, H-9, 3H). ^{13}C NMR (151 MHz, $(CH_3)_2SO$) δ 181.8 (C-8), 124.0 (C-7), 122.1 (C-6), 109.0 (C-5), 88.2 (C-2), 87.5 (C-3), 82.8 (C-4), 78.4 (C-1). Die Resonanz der Methylgruppe (C-9), die bei etwa 40 ppm erwartet wird, ist vermutlich durch das Lösungsmittelsignal überlagert. ^{31}P NMR (162 MHz, $(CH_3)_2SO$): δ -144.21 (sept, $^1J = 711.4$ Hz). Der Komplex konnte darüber hinaus nicht mit Hilfe der ESI-Massenspektrometrie charakterisiert werden, da er sich unter diesen Bedingungen zersetzt.

(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -1-phenylbenzimidazol)eisen(II)hexafluorophosphat (Im2)

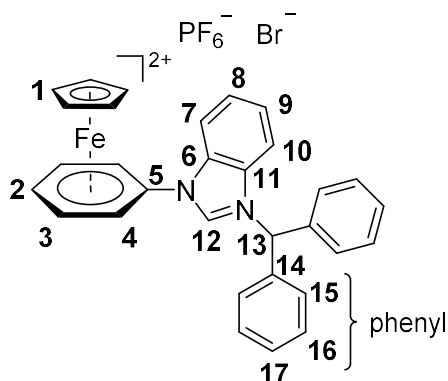
10.6 g (28.0 mmol) (η^6 -Chlorbenzol)(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)hexafluorophosphat und 4.62 g (28.0 mmol) frisch hergestelltes Natriumbenzimidazolid wurden in 50 mL Acetonitril bei Raumtemperatur für 2 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend über neutrales Aluminiumoxid filtriert und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Das Produkt fiel als nach der Zugabe von 25 mL Diethylether als gelber Feststoff aus. Ausbeute: 9.96 g (21.6 mmol, 77%). Erwartet für $C_{18}H_{15}F_6FeN_2P$ (460.14): C 46.99, H 3.29, N 6.09; gefunden: C 46.50, H 3.35, N 5.90%. 1H NMR (400 MHz, CD_3CN): δ 8.51 (s, H-9, 1H), 7.86 (m, H-7, H-10, 2H), 7.56 – 7.32 (m, H-8, H-9, 2H), 6.83 (d, $^3J = 6.4$ Hz, H-4, 2H), 6.53 (t, $^3J = 6.5$ Hz, H-3, 2H), 6.37 (t, $^3J = 6.2$ Hz, H-2, 1H), 5.13 (s, H-1, 5H). ^{13}C NMR (151 MHz, CD_3CN): δ 145.7 (C-6), 143.9 (C-12), 133.9 (C-11), 125.8 (C-8), 124.9 (C-9), 121.9 (C-7), 112.2 (C-10), 108.3 (C-5), 88.7 (C-3), 88.3 (C-2), 82.6 (C-4), 79.1 (C-1). ^{31}P NMR (243 MHz, CD_3CN): δ -144.5 (sept, $^1J = 707.0$ Hz). ESI-MS (CH_3CN): $m/z = 315.11$ [$C_{18}H_{15}FeN_2$].

**(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -1-phenylen-(3-methylbenzimidazol)eisen(II)hexafluorophosphatiodid
(**Im3**)**



1.00 g (2.17 mmol) (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -1-phenylbenzimidazol)eisen(II)hexafluorophosphat wurden mit 2 mL Methyliodid (4.56 g, 31.8 mmol) in 10 mL Acetonitril für 16 h bei 70 °C gerührt. Der Komplex fiel dann nach Zugabe von 25 mL Diethylether aus. Durch Abdekantieren des überstehenden Lösungsmittels und nach Trocknen des zurückgebliebenen Feststoffs wurden 477 mg (0.79 mmol, 37 %) von **Im3** erhalten. Erwartet für $C_{19}H_{18}F_6FeIN_2P$ (602.08): C 37.90, H 3.01, N 4.65; gefunden: C 38.74, H 3.11, N 4.79%. 1H NMR (400 MHz, $(CH_3)_2SO$): δ 10.54 (s, H-9, 1H), 8.21 (m, H-7, H-10, 2H), 7.96 – 7.73 (m, H-8, H-9, 2H), 7.20 (d, $^3J = 6.5$ Hz, H-4, 2H), 6.85 (t, $^3J = 6.3$ Hz, H-3, 2H), 6.69 (t, $^3J = 6.1$ Hz, H-2, 1H), 5.45 (s, H-1, 5H), 4.26 (s, H-10, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, $(CH_3)_2SO$): δ 144.2 (C-12), 132.0 (C-6), 130.7 (C-11), 127.9 (C-8), 127.4 (C-9), 114.3 (C-7), 113.7 (C-10), 103.3 (C-5), 88.9 (C-2), 88.0 (C-3), 84.2 (C-4), 79.0 (C-1), 34.1 (C-13). ^{31}P NMR (162 MHz, $(CH_3)_2SO$): δ -144.2 (sept, $^1J = 711.5$ Hz). ESI-MS (CH_3CN): $m/z = 456.91 [C_{19}H_{18}FeIN_2]^+$, $329.06 [C_{19}H_{17}FeN_2]^+$, $209.09 [C_{14}H_{13}N_2]^+$.

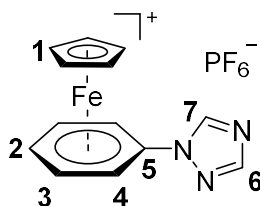
(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -1-phenylen-(3-benzhydrylbenzimidazolyl)eisen(II)hexafluorophosphat-iodid (**Im4**)



(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -1-phenylbenzimidazol)eisen(II)hexafluorophosphat (1.00 g, 2.17 mmol) wurde mit Bromdiphenylmethan (596 mg, 2.17 mmol) in 10 mL Acetonitril bei 70 °C für 16 h gerührt. Nach Zugabe von 50 mL Diethylether fiel die Verbindung **Im4** als safrangelber Feststoff aus und konnte anschließend isoliert werden. Ausbeute: 1.21 (1.71 mmol, 79%). ^1H NMR (400 MHz, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$) δ 10.09 (s, H-12, 1H), 8.31 (m, H-7, H-8, 1H), 8.02 – 7.72 (m, H-9, H-10, H-13, 4H), 7.51 (s, H-phenyl, 10H), 7.18 – 7.04 (m, H-4, 2H), 6.88 – 6.72 (m, H-3, 2H), 6.69 – 6.56 (m, H-2, 1H), 5.27 (s, H-1, 5H). ^{13}C NMR (101 MHz, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$): δ 142.9 (C-12), 135.0 (C-6), 131.0 (C-11), 129.5 (C-14), 128.8 (C-17), 128.7 (C-16), 128.2 (C-15), 127.9 (C-8), 127.2 (C-9), 114.6 (C-7), 113.9 (C-10), 103.0 (C-5), 88.3 (C-2), 87.1 (C-3), 84.2 (C-4), 78.4 (C-1), 64.5 (C-13). ^{31}P NMR (162 MHz, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$): δ -144.2 (sept, $^1J = 711.4$ Hz).

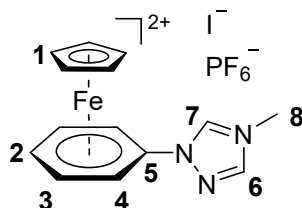
5.6 Synthesevorschriften der Triazolverbindungen

(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -1-phenyl-1,2,4-triazol)eisen(II)hexafluorophosphat (Trz1)

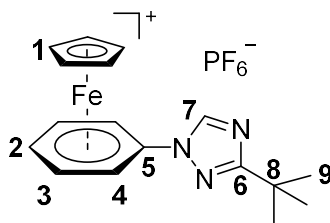


(η^6 -Chlorbenzol)(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)hexafluorophosphat (3-78 g, 10.0 mmol) und frisch hergestelltes Natrium-1,2,4-triazolid (1.82 g, 20.0 mmol) wurden in 20 mL Acetonitril bei Raumtemperatur für 16 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend über neutrales Aluminiumoxid filtriert und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Das Produkt fiel als nach der Zugabe von 25 mL Diethylether aus als gelber Feststoff aus und konnte in der Folge isoliert werden. Ausbeute: 2.50 g (6.08 mmol, 61%). Erwartet für $C_{13}H_{12}F_6FeN_3P$ (411.07): C 37.98, H 2.94, N 10.22; gefunden: C 37.78, H 2.75, N 9.99%. 1H NMR (400 MHz, $(CH_3)_2CO$): δ 9.28 (s, H-7, 1H), 8.32 (s, H-6, 1H), 7.29 (d, $^3J = 6.6$ Hz, H-4, 2H), 6.75 (t, $^3J = 6.4$ Hz, H-3, 2H), 6.59 (t, $^3J = 6.1$ Hz, H-2, 1H), 5.25 (s, H-1, 5H). ^{13}C NMR (151 MHz, CD_3CN): δ 154.8 (C-7), 145.0 (C-6), 107.1 (C-5), 88.6 (C-2), 88.4 (C-3), 80.9 (C-4), 79.4 (C-1). ^{31}P NMR (162 MHz, $(CH_3)_2CO$): δ -144.2 (sept, $^1J = 708.3$ Hz). ESI-MS (CH_3CN): $m/z = 265.97$ [$C_{13}H_{12}FeN_3$] $^+$.

**(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -(1-phenyl)-(4-methyl)-1,2,4-triazol-4-ium)eisen(II)hexafluorophosphate
(Trz2)**

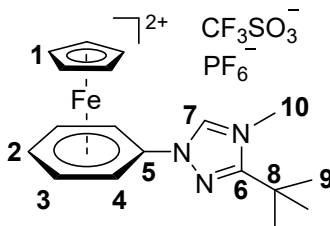


2.00 g (4.78 mmol) (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -1-phenyl-1,2,4-triazol)eisen(II)hexafluorophosphat wurden in Gegenwart von Iodmethan (6.84 g, 47.7 mmol, 3.00 mL) in Acetonitril für 16 h bei 80 °C in einem druckfesten Reaktionsgefäß gerührt. Der dabei entstandene gelbe Niederschlag konnte durch Abdekantieren der überstehenden roten Lösung isoliert werden und wurde anschließend mit Diethylether gewaschen. Durch Trocknen im Vakuum wurden 350 mg (0,63 mmol, 13%) der Verbindung **Trz2** erhalten. Erwartet für $C_{14}H_{15}F_6FeIN_3P$ (553.01): C 30.41, H 2.73, N 7.60; gefunden: C 30.10, H 2.56, N 7.64%. 1H NMR (400 MHz, $(CH_3)_2SO$): δ 11.13 (s, H-7, 1H), 9.54 (s, H-6, 1H), 7.19 (d, H-4, $^3J = 6.3$ Hz, 2H), 6.79 (t, $^3J = 6.2$ Hz, H-3, 2H), 6.62 (t, $^3J = 6.1$ Hz, H-2, 1H), 5.31 (s, H-1, 5H), 4.04 (s, H-8, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, $(CH_3)_2SO$): δ 146.3 (C-7), 144.9 (C-6), 103.2 (C-5), 88.8 (C-2), 87.6 (C-3), 81.3 (C-4), 78.9 (C-1), 34.7 (C-8). ^{31}P NMR (162 MHz, $(CH_3)_2SO$): δ -144.2 (sept, $^1J = 711.3$ Hz). ESI-MS (CH_3CN): $m/z = 407.92 [C_{14}H_{15}FeIN_3]^+$, $298.06 [C_{14}H_{16}FeN_3O]^+$, $280.05 [C_{14}H_{14}FeN_3]^+$.

(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -(1-phenyl)-(3-*tert*-butyl)-1,2,4-triazol)eisen(II)hexafluorophosphat (Trz3)

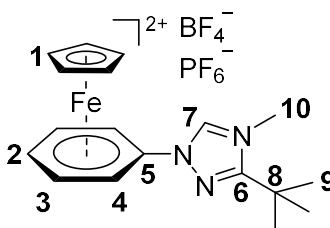
(η^6 -Chlorbenzol)(η^5 -Cyclopentadienyl)eisen(II)hexafluorophosphat (3.86 g, 10.2 mmol) und frisch hergestelltes Natrium-3-*tert*-butyl-1,2,4-triazolid (3.00 g, 20.4 mmol) wurden in 20 mL Acetonitril bei Raumtemperatur für 16 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde über neutrales Aluminiumoxid filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt fiel als gelbes Pulver nach Zugabe von 25 mL Diethylether mit einer Ausbeute von 3.91 g (8,37 mmol, 82 %) aus. Erwartet für $C_{17}H_{20}F_6FeN_3P$ (467.18): C 43.71, H 4.32, N 8.99; gefunden: C 43.43, H 4.36, N 8.69%. 1H NMR (400 MHz, CD_3CN): δ 8.76 (s, H-7, 1H), 6.90 (d, $^3J = 6.2$ Hz, H-4, 2H), 6.43 (t, $^3J = 5.9$ Hz, H-3, 2H), 6.27 (t, $^3J = 5.8$ Hz, H-2, 1H), 5.01 (s, H-1, 5H), 1.42 (s, H-9, 9H). ^{13}C NMR (101 MHz, CD_3CN): δ 175.36 (C-7), 144.82 (C-6), 107.6 (C-5), 88.3 (C-3), 88.2 (C-2), 80.4 (C-4), 79.2 (C-1), 33.9 (C-8), 29.5 (C-9). ^{31}P NMR (162 MHz, CD_3CN): δ -144.3 (sept, $^1J = 711.3$ Hz). ESI-MS (CH_3CN): $m/z = 322.11$ [$C_{17}H_{20}FeN_3$] $^+$.

(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -(4-methyl)-(1-phenyl)-(3-*tert*-butyl)-1,2,4-triazol-4-ium)eisen(II) hexafluorophosphat (Trz4)



(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -(1-phenyl)-(3-*tert*-butyl)-1,2,4-triazol)eisen(II)hexafluorophosphat (1.50 g, 3.21 mmol) und Methyltrifluormethansulfonat (0.75 g, 4.48 mmol, 0.50 mL) wurden in 10 mL Dichlormethan bei Raumtemperatur für 48 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt mit Dichlormethan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 2.00 g (3.17 mmol, 99%). Erwartet für $C_{19}H_{23}F_9FeN_3O_3PS$ (631.28): C 36.15, H 5.08, N 8.99; gefunden: C 35.96, H 3.62, N 4.97%. 1H NMR (400 MHz, $(CH_3)_2SO$): δ 10.90 (s, H-7, 1H), 7.07 (d, $^3J = 6.5$ Hz, H-4, 2H), 6.73 (t, $^3J = 6.4$ Hz, H-3, 2H), 6.58 (t, $^3J = 6.2$ Hz, H-2, 1H), 5.28 (s, H-1, 5H), 4.12 (s, H-10, 3H), 1.54 (s, H-9, 9H). ^{13}C NMR (151 MHz, $(CH_3)_2SO$): δ 161.6 (C-7), 146.5 (C-6), 103.0 (C-5), 88.4 (C-2), 87.3 (C-3), 81.2 (C-4), 78.6 (C-1), 35.6 (C-10), 32.5 (C-8), 26.7 (C-9). ^{31}P NMR (162 MHz, $(CH_3)_2SO$): δ -144.2 (sept, $^1J = 711.3$ Hz). ESI-MS (CH_3CN): $m/z = 486.04$ [$C_{19}H_{23}F_3FeN_3O_3S$] $^+$.

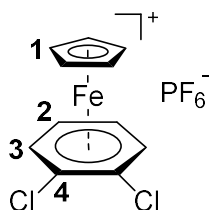
(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -(4-methyl)-(1-phenyl)-(3-*tert*-butyl)-1,2,4-triazol-4-ium)eisen(II) hexafluorophosphattetrafluoroborat (Trz5)



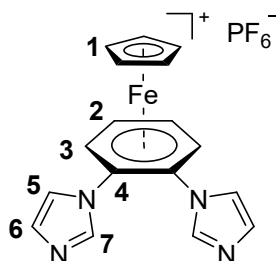
(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -(1-phenyl)-(3-*tert*-butyl)-1,2,4-triazol)eisen(II)hexafluorophosphat (300 mg, 0.64 mmol) und Trimethyloxoniumtetrafluoroborat (95.0 mg, 0.64 mmol) wurden in 10 mL Dichlormethan bei Raumtemperatur für 48 h gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels und anschließendem Trocknen des grünen Feststoffs im Ölpumpenvakuum wurden 270 mg von **Trz5** (0.48 mmol, 74 %) erhalten. Erwartet für $C_{18}H_{23}BF_{10}FeN_3P$ (569.01): C 38.00, H 4.07, N 7.38; gefunden: C 37.75, H 4.06, N 7.19%. 1H NMR (400 MHz, $(CH_3)_2SO$): δ 10.93 (s, H-7, 1H), 7.14 – 6.97 (m, H-4, 2H), 6.80 – 6.67 (m, H-3, 2H), 6.63 – 6.55 (m, H-2, 1H), 5.28 (s, H-1, 5H), 4.13 (s, H-10, 3H), 1.54 (s, H-9, 9H). ^{31}P NMR (162 MHz, $(CH_3)_2SO$): δ -144.2 (sept, $^1J = 711.3$ Hz). ^{13}C NMR- und ESI-MS-Daten wurden aufgrund der Ähnlichkeit zu Verbindung **Trz4** nicht aufgenommen.

5.7 Synthesevorschriften der bifunktionalisierten Verbindungen

(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -1,2-dichlorobenzol)eisen(II)hexafluorophosphat (BisIm1)

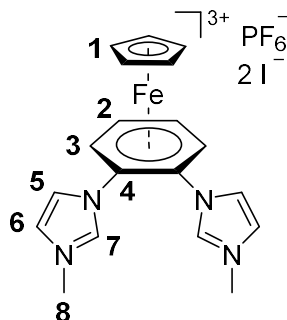


Ferrocen (14.8 g, 78.8 mmol) und wasserfreies Aluminiumtrichlorid (20.9 g, 157 mmol) wurden in 1,2-Dichlorbenzol für 16 h bei 95 °C gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf 0 °C wurden vorsichtig 75 mL Wasser und anschließend 100 mL Diethylether zugegeben. Durch Filtration, anschließende Extraktion und Waschen der wässrigen Phase mit Diethylether wurden etwaige Ferrocenreste aus dem Rohprodukt entfernt. Die Zugabe von Ammoniumhexafluorophosphat bewirkt die Ausfällung des grünen Hexafluorophosphatsalzes. Durch Filtration und anschließendes Waschen mit Wasser, Ethanol und Diethylether konnte die Verbindung **BisIm1** mit einer Ausbeute von 11.7 g (28.4 mmol, 36 %) erhalten werden. Erwartet für $C_{11}H_9Cl_2F_6FeP$: C 32.00, H 2.20, N 0.00; gefunden: C 32.47, H 2.04, N 0.00%. 1H NMR (600 MHz, $(CH_3)_2CO$): δ 7.09 (dd, $^3J_{HH} = 4.7$, $^4J_{HH} = 2.7$ Hz, H-3, 2H), 6.63 (dd, $^3J_{HH} = 4.7$, $^4J_{HH} = 2.7$ Hz, H-2, 2H), 5.41 (s, 5H). ^{13}C NMR (151 MHz, $(CH_3)_2CO$): δ 107.9 (C-4), 89.7 (C-3), 88.6 (C-2), 82.0 (C-1). ^{31}P NMR (162 MHz, $(CH_3)_2CO$): δ -145.0 (sept). ESI-MS (CH_3CN): $m/z = 266.88$ $[C_{11}H_9Cl_2Fe]^+$.

(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -1,2-di-1*H*-imidazolylbenzol)eisen(II)hexafluorophosphat (BisIm1**)**

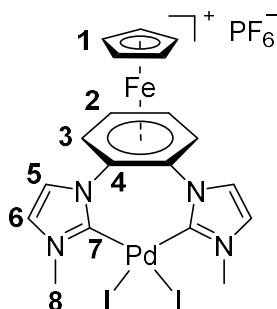
5.00 g (12.1 mmol) **BisCl** wurden in 50 mL Acetonitril gerührt und 3.76 g (24.2 mmol) frisch hergestelltes Natriumimidazolid bei 0 °C hinzugegeben. Nach 1 h Rühren wurde die Suspension mit neutralem Aluminiumoxid filtriert. Nach Reduktion der Lösungsmittelmenge auf 5 mL wurden 50 mL Diethylether zugegeben, wodurch **BisIm1** ausfiel. Abdekantieren des überstehenden Lösungsmittels und Trocknen des Feststoffs im Ölpumpenvakuum lieferte **BisIm1** als analytisch reine Verbindung mit einer Ausbeute von 3.63 g (7.62 mmol, 69 %). Erwartet für $C_{17}H_{15}F_6FeN_4P$: C 42.88, H 3.18, N 11.77; gefunden: C 42.74, H 3.13, N 11.74%. 1H NMR (400 MHz, CD_3CN): δ 7.60 (s, H-7, 2H), 7.13 (s, H-6, 2H), 7.10 (s, H-5, 2H), 6.75 (dd, $^3J_{HH} = 4.5$, $^4J_{HH} = 2.9$ Hz, H-3, 2H), 6.57 (dd, $^3J_{HH} = 4.6$, $^4J_{HH} = 2.8$ Hz, H-2, 2H), 5.29 (s, H-1, 5H). ^{13}C NMR (151 MHz, CD_3CN): δ 139.7 (C-7), 132.6 (C-6), 122.2 (C-5), 104.0 (C-4), 89.1 (C-3), 86.3 (C-2), 81.2 (C-1). ^{31}P NMR (243 MHz, CD_3CN): δ -144.6 (sept, $^1J_{PF} = 706.3$ Hz). ESI-MS (CH_3CN): $m/z = 331.03$ [$C_{17}H_{15}F_6FeN_4P$] $^+$.

(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -1,1'-(1,2-phenylen-bis-3,3'-dimethylimidazolyl))iron(II)hexafluorophosphate diiodide (BisIm2**)**



1.90 g (3.99 mmol) **BisIm1** wurden mit 2.5 mL Iodmethan (5.70 g, 39.8 mmol) in 20 mL Acetonitril für 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 50 mL Diethylether fiel die Verbindung **BisIm2** aus. Durch Filtration und anschließende Trocknung im Ölpumpenvakuum wurde **BisIm2** mit einer Ausbeute von 2.65 g (3.49 mmol, 92 %) erhalten. Erwartet für $C_{19}H_{21}F_6FeI_2N_4P$: C 30.03, H 2.79, N 7.37; gefunden: C 30.43, H 2.93, N 7.32%. 1H NMR (400 MHz, $(CH_3)_2SO$): δ 9.91 (s, H-7, 2H), 8.00 (s, H-6, 2H), 7.89 (d, $^3J_{HH} = 1.8$ Hz, H-5, 2H), 7.24 (dd, $^3J_{HH} = 4.8$, $^4J_{HH} = 2.7$ Hz, H-3, 2H), 7.03 (dd, $^3J_{HH} = 4.8$, $^4J_{HH} = 2.7$ Hz, H-2, 2H), 5.68 (s, H-1, 5H), 3.99 (s, H-8, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, $(CH_3)_2SO$): δ 140.2 (C-7), 124.7 (C-6), 123.1 (C-5), 99.3 (C-4), 88.7 (C-3), 85.6 (C-2), 81.3 (C-1), 36.5 (C-8). ^{31}P NMR (162 MHz, $(CH_3)_2SO$): δ -144.2 (sept, $^1J_{PF} = 711.6$ Hz). ESI-MS ($(CH_3)_2SO$): $m/z = 614.81 [C_{19}H_{21}FeI_2N_4]^+$, $367.00 [C_{14}H_{16}IN_4]^+$, $239.13 [C_{14}H_{15}N_4]^+$, $868.69 [C_{19}H_{21}FeI_4N_4]^-$.

((η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -1,2-di-3-methylimidazol-2,2'-diylidenylbenzene))iron(II)diiodido-palladium(II) hexafluorophosphate (BisIm3**)**



268 mg (353 μmol) **BisIm2** und 50.0 mg (706 μmol) frisch hergestelltes Natriumethanolat wurden in 20 mL trockenem Nitromethan bei Raumtemperatur für 30 min gerührt. Nach Zugabe von Bis(acetonitril)palladiumdichlorid (91.5 mg, 353 μmol) wurde die Lösung weitere 16 h bei 65 °C gerührt. Durch Filtration mit Kieselgel, Entfernen des Lösungsmittels und anschließendes Waschen des Rohprodukts mit Diethylether wurden 143 mg (165 μmol , 47 %) der Verbindung **BisIm3** erhalten. Erwartet für $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{F}_6\text{FeI}_2\text{N}_4\text{PPd}$: C 26.40, H 2.22, N, 6.48; gefunden: C 26.52, H 2.19, N 6.86%. ^1H NMR (400 MHz, CD_3CN): δ 7.79 (s, H-6, 2H), 7.45 (s, H-5, 2H), 6.77 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz, H-3, 2H), 6.72 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz, H-2, 2H), 5.34 (s, H-1, 5H), 3.96 (s, H-8, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, CD_3CN): δ 168.3 (C-7), 126.9 (C-6), 124.6 (C-5), 108.0 (C-4), 89.0 (C-3), 84.5 (C-2), 81.3 (C-1), 40.7 (C-8). ^{31}P NMR (162 MHz, CD_3CN): δ -144.2 (sept, $^1J_{\text{PF}} = 711.2$ Hz). ESI-MS (CH_3CN): $m/z = 718.78$ [$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{FeI}_2\text{N}_4\text{Pd}$] $^+$.

6 Literaturverzeichnis

- [1] W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.* **1894**, *15*, 699–708.
- [2] a) D. Steinborn, *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse*; Vieweg + Teubner, Wiesbaden, **2010**; b) D. von Lothar, *Chemie Unserer Zeit* **1982**, *16*, 186–196.
- [3] W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12492–12496.
- [4] C. Le Berre, P. Serp, P. Kalck, G. P. Torrence in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; (Ed. M. Bohnet), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2014**, pp. 1–34.
- [5] a) E. Wiebus, B. Cornils, *Chem. Ing. Tech.* **1994**, *66*, 916–923; b) J. Trampert, Dissertation, TU Kaiserslautern, **2017**.
- [6] M. Binnewies, M. Finze, M. Jäckel, P. Schmidt, H. Willner, G. Rayner-Canham, *Allgemeine und Anorganische Chemie*; Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2016**.
- [7] A. Cahours, H. Gal, *Ann. Chem. Pharm.* **1870**, *155*, 223–230.
- [8] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., A* **1966**, 1711–1732.
- [9] a) I. Ojima, T. Kogure, *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13*, 5035–5038; b) K. Burgess, van der Donk, Wilfred A, C.-H. Jun, Y. J. Park, *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*; John Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK, **2006**.
- [10] L. Vaska, J. W. DiLuzio, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2784–2785.
- [11] J. A. Labinger, *Organometallics* **2015**, *34*, 4784–4795.
- [12] R. Crabtree, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 331–337.
- [13] a) P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2039–2041; b) P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100–110.
- [14] a) M. Scholl, T. M. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2247–2250; b) M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953–956.
- [15] J. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2674–2678.
- [16] L. Ackermann, A. Fürstner, T. Weskamp, F. J. Kohl, W. A. Herrmann, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4787–4790.
- [17] a) W. Reppe, W. J. Schweckendiek, *Ann. Chem. Pharm.* **1948**, *560*, 104–116; b) L. H. Slaugh, R. D. Mullineaux, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *13*, 469–477.
- [18] a) R. Martin, S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1461–1473; b) N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 866–867; c) N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3437–3440.
- [19] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467–4470.
- [20] a) A. S. Guram, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7901–7902; b) F. Paul, J. Patt, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5969–5970.
- [21] Y. Hatanaka, T. Hiyama, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 918–920.
- [22] a) K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4374–4376; b) M. Yamamura, I. Moritani, S.-I. Murahashi, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *91*, C39-C42.
- [23] A. O. King, N. Okukado, E.-i. Negishi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 683–684.
- [24] a) J. K. Stille, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 508–524; b) D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3636–3638.
- [25] Pascal Weingart, Dissertation, TU Kaiserslautern, **2020**.
- [26] a) G. Brieger, T. J. Nestruck, *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 567–580; b) D. Wang, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 6621–6686; c) G. Zassinovich, G. Mestroni, S. Gladiali, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1051–1069.

- [27] a) S. E. Clapham, A. Hadzovic, R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2201–2237; b) S. Gladiali, E. Alberico, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 226–236.
- [28] H. Meerwein, R. Schmidt, *Ann. Chem. Pharm.* **1925**, *444*, 221–238.
- [29] J. S. M. Samec, J.-E. Bäckvall, P. G. Andersson, P. Brandt, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 237–248.
- [30] A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7932–7934.
- [31] P. Dierkes, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1519–1530.
- [32] X. Huang, K. W. Anderson, D. Zim, L. Jiang, A. Klapars, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6653–6655.
- [33] M.-N. Birkholz, Z. Freixa, P. W. N. M. van Leeuwen, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1099–1118.
- [34] P. W. van Leeuwen, P. C. Kamer, J. N. Reek, P. Dierkes, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2741–2770.
- [35] a) T. Drews, D. Rusch, S. Seidel, S. Willemsen, K. Seppelt, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4280–4286; b) T. Kruck, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, *6*, 53–67; c) R. Mathieu, M. Lenzi, R. Poilblanc, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2030–2034; d) D. S. Rycroft, D. W.A. Sharp, J. G. Wright, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1978**, *14*, 451–455.
- [36] M. Alcarazo, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 7868–7877.
- [37] a) M. Alcarazo, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1797–1805; b) L. D. M. Nicholls, M. Alcarazo, *Chem. Lett.* **2019**, *48*, 1–13; c) J. Petušková, H. Bruns, M. Alcarazo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3799–3802; d) J. Petušková, M. Patil, S. Holle, C. W. Lehmann, W. Thiel, M. Alcarazo, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20758–20760.
- [38] N. Burford, P. J. Ragogna, R. McDonald, M. J. Ferguson, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14404–14410.
- [39] N. Burford, P. Losier, A. D. Phillips, P. J. Ragogna, T. S. Cameron, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1087–1091.
- [40] a) N. Kuhn, J. Fahl, D. Bläser, R. Boese, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 729–734; b) N. Kuhn, G. Henkel, M. Göhner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1415–1416.
- [41] M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, *510*, 485–496.
- [42] M. C. Jahnke, F. E. Hahn in *N-Heterocyclic Carbenes: From Laboratory Curiosities to Efficient Synthetic Tools*; (Ed. S. Diez-Gonzalez), The Royal Society of Chemistry, London, **2017** pp. 1–45.
- [43] L. Chugaev, M. Skanavy-Grigorieva, *J. Russ. Chem. Soc.* **1915**, *47*, 776–782.
- [44] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *3*, 580–581.
- [45] E. O. Fischer, H.-J. Beck, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 44–45.
- [46] a) L. J. Guggenberger, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2935; b) R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6796–6797; c) R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6577–6578.
- [47] a) H.-W. Wanzlick, H.-J. Schönherr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 141–142; b) K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P42-P43.
- [48] H.-W. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 494–494.
- [49] a) H.-W. Wanzlick, E. Schikora, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2389–2393; b) H. W. Wanzlick, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1962**, *1*, 75–80.
- [50] a) D. M. Lemal, R. A. Lovald, K. I. Kawano, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2518–2519; b) H. E. Winberg, J. E. Carnahan, D. D. Coffman, M. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2055–2056.
- [51] M. K. Denk, K. Hatano, M. Ma, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2057–2060.
- [52] Y. Liu, P. E. Lindner, D. M. Lemal, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10626–10627.
- [53] F. E. Hahn, L. Wittenbecher, D. Le Van, R. Fröhlich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 541–544.
- [54] V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4036–4038.
- [55] W. Kirmse, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8798–8801.

- [56] a) A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363; b) A. J. Arduengo, M. Kline, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9704–9705.
- [57] W. A. Herrmann, K. Öfele, M. Elison, F. E. Kühn, P. W. Roesky, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *480*, c7-c9.
- [58] W. A. Herrmann, G. M. Lobmaier, M. Elison, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 231–234.
- [59] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 772–780.
- [60] W. Baratta, W. A. Herrmann, P. Rigo, J. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *593-594*, 489–493.
- [61] a) W. A. Herrmann, L. J. Gooßen, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *547*, 357–366; b) W. A. Herrmann, J. Fischer, K. Öfele, G. R. J. Artus, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *530*, 259–262.
- [62] W. A. Herrmann, F. C. Munck, G. R. J. Artus, O. Runte, R. Anwender, *Organometallics* **1997**, *16*, 682–688.
- [63] a) W. A. Herrmann, L. J. Goossen, G. R. J. Artus, C. Köcher, *Organometallics* **1997**, *16*, 2472–2477; b) W. A. Herrmann, G. Gerstberger, M. Spiegler, *Organometallics* **1997**, *16*, 2209–2212.
- [64] C. Köcher, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *532*, 261–265.
- [65] a) M. Poyatos, J. A. Mata, E. Peris, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3677–3707; b) D. Pugh, A. A. Danopoulos, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 610–641.
- [66] M. K. Denk, A. Thadani, K. Hatano, A. J. Lough, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2607–2609.
- [67] a) S. S. Subramaniam, L. M. Slaughter, *Dalton Trans.* **2009**, 6930–6933; b) G. Guisado-Barrios, J. Bouffard, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Organometallics* **2011**, *30*, 6017–6021.
- [68] M. Poyatos, M. Sanaú, E. Peris, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2572–2576.
- [69] C. Cao, Y. Zhuang, J. Zhao, Y. Peng, X. Li, Z. Shi, G. Pang, Y. Shi, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 3914–3918.
- [70] T. Scattolin, S. P. Nolan, *Trends in Chemistry* **2020**, *2*, 721–736.
- [71] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2371–2374.
- [72] H. M. J. Wang, I. J. B. Lin, *Organometallics* **1998**, *17*, 972–975.
- [73] M. R. L. Furst, C. S. J. Cazin, *Chem. Commun* **2010**, *46*, 6924–6925.
- [74] M. F. Lappert, P. L. Pye, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 2172–2180.
- [75] a) I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3009–3066; b) E. Peris, J. Mata, J. A. Loch, R. H. Crabtree, *Chem. Commun.* **2001**, 201–202; c) M. A. Taige, A. Zeller, S. Ahrens, S. Goutal, E. Herdtweck, T. Strassner, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 1519–1529.
- [76] a) E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2768–2813; b) P. Lei, G. Meng, M. Szostak, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 1960–1965.
- [77] L. Ray, S. Barman, M. M. Shaikh, P. Ghosh, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 6646–6655.
- [78] A. Chartoire, X. Frogneux, S. P. Nolan, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 1897–1901.
- [79] a) D. Munz, *Organometallics* **2018**, *37*, 275–289; b) X. Hu, I. Castro-Rodriguez, K. Olsen, K. Meyer, *Organometallics* **2004**, *23*, 755–764; c) X. Hu, Y. Tang, P. Gantzel, K. Meyer, *Organometallics* **2003**, *22*, 612–614.
- [80] a) C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2953–2956; b) C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348.
- [81] a) H. V. Huynh, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9457–9492; b) M. Nonnenmacher, D. M. Buck, D. Kunz, *Beilstein J. Org. Chem.* **2016**, *12*, 1884–1896.
- [82] J. Huang, H.-J. Schanz, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **1999**, *18*, 2370–2375.
- [83] H. Clavier, S. P. Nolan, *Chem. Commun* **2010**, *46*, 841–861.

- [84] a) L. Falivene, Z. Cao, A. Petta, L. Serra, A. Poater, R. Oliva, V. Scarano, L. Cavallo, *Nat. Chem.* **2019**, *11*, 872–879; b) L. Falivene, R. Credendino, A. Poater, A. Petta, L. Serra, R. Oliva, V. Scarano, L. Cavallo, *Organometallics* **2016**, *35*, 2286–2293.
- [85] O. Back, M. Henry-Ellinger, C. D. Martin, D. Martin, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2939–2943.
- [86] A. Liske, K. Verlinden, H. Buhl, K. Schaper, C. Ganter, *Organometallics* **2013**, *32*, 5269–5272.
- [87] S. V. C. Vummaleti, D. J. Nelson, A. Poater, A. Gómez-Suárez, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, L. Cavallo, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1895–1904.
- [88] G. Niedner-Schatteburg, M. H. Prosenc, Proposal for the continuation of the Collaborative Research Centre SFB/TRR 88. Cooperative Effects in Homo- and Heterometallic Complexes (3MET) **2018**.
- [89] a) Z. Hassan, E. Spuling, D. M. Knoll, J. Lahann, S. Bräse, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 6947–6963; b) D. M. Knoll, C. Zippel, Z. Hassan, M. Nieger, P. Weis, M. M. Kappes, S. Bräse, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 17704–17708; c) Z. Hassan, E. Spuling, D. M. Knoll, S. Bräse, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 2156–2170.
- [90] a) D. Zabel, A. Schubert, G. Wolmershäuser, R. L. Jones, W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 3648–3654; b) C. Groß, A. Omlor, T. Grimm, B. Oelkers, Y. Sun, V. Schünemann, W. R. Thiel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2020**, *646*, 968–977; c) Y. Becker, M. Huber, S. Becker, Y. Sun, G. Niedner-Schatteburg, W. R. Thiel, *J. Organomet. Chem.* **2021**, *954-955*, 122063; d) Y. Becker, F. Schön, S. Becker, Y. Sun, W. R. Thiel, *J. Organomet. Chem.* **2021**, *940*, 121780; e) T. Wall, M. Leist, F. Dietrich, W. R. Thiel, M. Gerhards, *ChemPlusChem* **2021**, *86*, 622–628; f) P. Weingart, P. Hütchen, A. Damone, M. Kohns, H. Hasse, W. R. Thiel, *ChemCatChem* **2020**, *12*, 3919–3928; g) P. Weingart, Y. Sun, W. R. Thiel, *ChemCatChem* **2020**, *12*, 6223–6233; h) P. Weingart, W. R. Thiel, *ChemCatChem* **2018**, *10*, 4844–4848; i) M. Leist, C. Kerner, L. T. Ghoochany, S. Farsadpour, A. Fizia, J. P. Neu, F. Schön, Y. Sun, B. Oelkers, J. Lang, F. Menges, G. Niedner-Schatteburg, K. S.M. Salih, W. R. Thiel, *J. Organomet. Chem.* **2018**, *863*, 30–43.
- [91] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039–1040.
- [92] a) S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632; b) P. L. Pauson, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *637-639*, 3–6.
- [93] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2125–2126.
- [94] a) E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch.* **1952**, *7*, 377–379; b) E. Ruch, E. O. Fischer, *Z. Naturforsch. B* **1952**, *7*, 676–676.
- [95] R. B. Woodward, M. Rosenblum, M. C. Whiting, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3458–3459.
- [96] M. D. Rausch, *Can. J. Chem.* **1963**, *41*, 1289–1314.
- [97] a) A. N. Nesmeyanov, N. A. Vol'kenay, I. N. Bolesova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1963**, *149*, 615–618; b) A. N. Nesmeyanov, N. A. Vol'kenay, I. N. Bolesova, *Tetrahedron Lett.* **1963**, *4*, 1725–1729.
- [98] A. S. Abd-El-Aziz, S. Bernardin, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *203*, 219–267.
- [99] I. U. Khand, P. L. Pauson, W. E. Watts, *J. Chem. Soc. C* **1968**, 2257–2260.
- [100] a) D. Astruc, R. Dabard, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 245–249; b) D. Astruc, R. Dabard, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *96*, 283–287.
- [101] a) W. H. Morrison, E. Y. Ho, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3603–3608; b) R. G. Sutherland, S. C. Chen, J. Pannekoek, C. C. Lee, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *101*, 221–229; c) J. F. Helling, W. A. Hendrickson, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *141*, 99–105; d) C. C. Lee, R. G. Sutherland, B. J. Thomson, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 1071–1071.
- [102] I. U. Khand, P. L. Pauson, W. E. Watts, *J. Chem. Soc. C* **1968**, 2261–2265.

- [103] I. U. Khand, P. L. Pauson, W. E. Watts, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 116–119.
- [104] a) R. G. Sutherland, W. J. Pannekoek, C. C. Lee, *Can. J. Chem.* **1978**, *56*, 1782–1787; b) J. W. Johnson, P. M. Treichel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 688–689.
- [105] a) C. C. Lee, B. R. Steele, R. G. Sutherland, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *186*, 265–270; b) C. C. Lee, A. Piórko, R. G. Sutherland, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *248*, 357–364.
- [106] M. Gaffga, I. Munstein, P. Müller, J. Lang, W. R. Thiel, G. Niedner-Schatteburg, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 12587–12598.
- [107] T. R. Eger, I. Munstein, A. Steiner, Y. Sun, G. Niedner-Schatteburg, W. R. Thiel, *J. Organomet. Chem.* **2016**, *810*, 51–56.
- [108] T. R. Eger, Dissertation, TU Kaiserslautern, **2018**.
- [109] R. M. G. Roberts, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *430*, 327–334.
- [110] C. Malchau, F. Loose, Y. Mees, J. Duppe, Y. Sun, G. Niedner-Schatteburg, W. R. Thiel, *Organometallics* **2020**, *39*, 3335–3343.
- [111] C. Malchau, T. Milbert, T. R. Eger, D. V. Fries, P. J. Pape, B. Oelkers, Y. Sun, S. Becker, M. H. Prosenc, G. Niedner-Schatteburg, W. R. Thiel, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 15208–15216.
- [112] S. Semwal, I. Mukkatt, R. Thenarukandiyil, J. Choudhury, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 13051–13057.
- [113] F. Wohnsiedler, Masterarbeit, TU Kaiserslautern, **2021**.
- [114] S. Thakurta, *Trends Tech Sci Res.* **2020**, *4*, 555636.
- [115] R. Thenarukandiyil, S. K. Gupta, J. Choudhury, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 5132–5137.
- [116] X. Qiu, Bachelorarbeit, TU Kaiserslautern, **2020**.
- [117] a) W. L. Steffen, G. J. Palenik, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2432–2439; b) C. Bianchini, A. Meli, W. Oberhauser, S. Parisel, E. Passaglia, F. Ciardelli, O. V. Gusev, A. M. Kal'si, N. V. Vologdin, *Organometallics* **2005**, *24*, 1018–1030.
- [118] 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.
- [119] F. R. Hartley, S. G. Murray, C. A. McAuliffe, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1394–1397.
- [120] H. Werner, K. Zenkert, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *345*, 151–166.
- [121] R. Uson, A. Laguna, M. Laguna, D. A. Briggs, H. H. Murray, J. P. Fackler in *Inorg. Synth.*, John Wiley & Sons, Hoboken, **2007**, pp. 85–91.
- [122] T. Ruhland, K. S. Bang, K. Andersen, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 5257–5268.
- [123] J. P. Collman, J. I. Brauman, K. M. Doxsee, T. R. Halbert, E. Bunnenberg, R. E. Linder, G. N. LaMar, J. Del Gaudio, G. Lang, K. Spartalian, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4182–4192.
- [124] R. G. Jones, C. Ainsworth, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1538–1540.

7 Kristallstrukturdaten

Definitions:

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$
$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$
$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = number of reflections; p = number of parameters

Crystal data and structure refinement for **Au1**.

Identification code	D21185_sq	
Empirical formula	C33 H34.50 Au2 F12 Fe2 I2 N5.50 P2	
Formula weight	1557.53	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Cmca	
Unit cell dimensions	a = 25.488(3) Å	a = 90°.
	b = 12.9456(13) Å	b = 90°.
	c = 30.119(3) Å	c = 90°.
Volume	9938.2(18) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	2.082 Mg/m ³	
Absorption coefficient	7.839 mm ⁻¹	
F(000)	5800	
Crystal size	0.770 x 0.155 x 0.150 mm ³	
Theta range for data collection	2.093 to 29.130°.	
Index ranges	-34<=h<=34, -17<=k<=17, -41<=l<=41	
Reflections collected	67373	
Independent reflections	6828 [R(int) = 0.0722]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6828 / 866 / 364	
Goodness-of-fit on F ²	1.026	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0308, wR2 = 0.0644	
R indices (all data)	R1 = 0.0564, wR2 = 0.0726	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.418 and -1.647 e.Å ⁻³	

Crystal data and structure refinement for **Au2**.

Identification code	19217o	
Empirical formula	C ₁₇ H ₁₉ Au ₂ Fe ₃ N ₂	
Formula weight	1081.82	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 15.5322(4) Å	a = 90°.
	b = 10.1463(3) Å	b = 103.910(3)°.
	c = 14.8865(4) Å	g = 90°.
Volume	2277.23(11) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	3.155 Mg/m ³	
Absorption coefficient	60.738 mm ⁻¹	
F(000)	1912	
Crystal colour and habit	Transparent prism	
Crystal size	0.110 x 0.103 x 0.029 mm ³	
Theta range for data collection	5.255 to 62.691°.	
Index ranges	-12<=h<=17, -11<=k<=10, -17<=l<=15	
Reflections collected	8079	
Independent reflections	3635 [R(int) = 0.0514]	
Completeness to theta = 62.691°	99.3 %	
Absorption correction	Gaussian	
Max. and min. transmission	0.430 and 0.050	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3635 / 0 / 228	
Goodness-of-fit on F ²	1.300	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0516, wR2 = 0.1621	
R indices (all data)	R1 = 0.0586, wR2 = 0.1645	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	3.636 and -2.390 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 19217o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

Crystal data and structure refinement for **Ir1**.

Identification code	20104o	
Empirical formula	C ₂₀ H ₂₄ IrN ₂	
Formula weight	611.51	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 13.7012(2) Å	a = 90°.
	b = 8.7807(1) Å	b = 102.364(1)°.
	c = 16.3970(2) Å	g = 90°.
Volume	1926.91(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	2.108 Mg/m ³	
Absorption coefficient	26.002 mm ⁻¹	
F(000)	1152	
Crystal colour and habit	Yellow plate	
Crystal size	0.272 x 0.115 x 0.064 mm ³	
Theta range for data collection	3.302 to 62.762°.	
Index ranges	-15<=h<=15, -10<=k<=10, -18<=l<=11	
Reflections collected	12481	
Independent reflections	3085 [R(int) = 0.0323]	
Completeness to theta = 62.762°	99.8 %	
Absorption correction	Gaussian	
Max. and min. transmission	0.625 and 0.075	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3085 / 0 / 223	
Goodness-of-fit on F ²	1.130	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0241, wR2 = 0.0590	
R indices (all data)	R1 = 0.0248, wR2 = 0.0595	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.614 and -1.375 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 20104o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

Crystal data and structure refinement for **Bism3**.

Identification code	D19207	
Empirical formula	C20 H22 F6 Fe I2 N5 O2 P Pd	
Formula weight	925.44	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Cmca	
Unit cell dimensions	a = 21.6679(8) Å	a = 90°.
	b = 18.9449(7) Å	b = 90°.
	c = 14.5079(5) Å	g = 90°.
Volume	5955.4(4) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	2.064 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.282 mm ⁻¹	
F(000)	3520	
Crystal size	0.714 x 0.128 x 0.040 mm ³	
Theta range for data collection	2.568 to 32.574°.	
Index ranges	-32<=h<=32, -28<=k<=28, -21<=l<=21	
Reflections collected	206943	
Independent reflections	5538 [R(int) = 0.0749]	
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5538 / 1330 / 354	
Goodness-of-fit on F ²	1.067	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0478, wR2 = 0.1313	
R indices (all data)	R1 = 0.0585, wR2 = 0.1395	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	2.972 and -1.041 e.Å ⁻³	

8 Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Christian Malchau



Akademische und schulische Ausbildung

11 / 2018 – 03 / 2022	Anstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der TU Kaiserslautern mit dem Ziel der Promotion (Dr. rer. nat.)
10 / 2016 – 09 / 2018	Masterstudium Chemie an der TU Kaiserslautern mit Abschluss Master of Science
10 / 2012 – 09 / 2016	Bachelorstudium Chemie an der TU Kaiserslautern mit Abschluss Bachelor of Science
08 / 2003 – 03 / 2012	Abschluss der Allgemeinen Hochschulreife am Heinrich-Böll- Gymnasium, Ludwigshafen am Rhein