

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Januar 2008 (03.01.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/000726 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09K 11/06 (2006.01) **C07F 15/00** (2006.01)
H05B 33/14 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/056331

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. Juni 2007 (25.06.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
06116100.6 26. Juni 2006 (26.06.2006) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESellschaft** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE). **TECHNISCHE UNIVERSITÄT DRESDEN** [DE/DE]; 01069 Dresden (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **STRASSNER, Thomas** [DE/DE]; Altnossener Strasse 21f, 01156 Dresden (DE). **UNGER, Yvonne** [DE/DE]; Lange Strasse 30, 01159 Dresden (DE). **ZELLER, Alexander** [DE/DE]; Koloniestrasse 3, 86199 Augsburg (DE).

(74) Anwalt: **ISENBRUCK, Günter**; ISENBRUCK BÖSL HÖRSCHLER WICHMANN HUHN, Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: USE OF PT- AND PD-BIS- AND TETRA-CARBON COMPLEXES WITH BRIDGED CARBON LIGANDS IN OLEDs

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON PT- UND PD-BIS- UND TETRACARBENKOMPLEXEN MIT VERBRÜCKTEN CARBENLIGANDEN IN OLEDs

(57) Abstract: The use of: Pt- and Pd-bis- and tetracarbon complexes with bridged carbon ligands in organic light diodes; organic light diodes containing at least one stated controlling Pt- or Pd- carbon complex, at least one transition metal carbon complex of the general formula (I) and/or (II); organic light diodes where at least one transition metal carbon complex of the general formula (I) and/or (II) is present in the light-emitting layer, and an electron-block layer, an exciton-block layer, and/or a hole-block layer is present; a light-emitting layer containing at least one stated controlling Pt- or Pd- carbon complex; organic light diodes containing at least one light-emitting layer according to the invention; as well as devices which contain at least one organic light diode according to the invention.

(57) Zusammenfassung: Verwendung von Pt- und Pd-Bis- und Tetracarbonkomplexen, mit verbrückten Carbenliganden in organischen Leuchtdioden, organische Leuchtdioden, enthaltend mindestens einen vorstehend genannten Pt- oder Pd-Carbonkomplex, mindestens eine Übergangsmetallcarbonkomplex der allgemeinen Formel (I) und/oder (II), organische Leuchtdioden, wobei der mindestens eine Übergangsmetallcarbonkomplex der allgemeinen Formel (I) und/oder (II) in der Licht-emittierenden Schicht, einer Blockschicht für Exzitonen, einer Blockschicht für Exzitonen und/oder einer Blockschicht für Löcher vorliegt, eine Licht-emittierende Schicht, enthaltend mindestens einen vorstehend genannten Pt- oder Pd-Carbonkomplex, organische Leuchtdioden, enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße Licht-emittierende Schicht sowie Vorrichtungen, die mindestens eine erfindungsgemäße organische Leuchtdiode enthalten.

WO 2008/000726 A1

Verwendung von Pt- und Pd-Bis- und Tetracarbenkomplexen mit verbrückten Carbenliganden in OLEDs

5

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Pt- und Pd-Bis- und Tetracarbenkomplexen, mit verbrückten Carbenliganden in organischen Leuchtdioden, organische Leuchtdioden, enthaltend mindestens einen vorstehend genannten Pt- oder Pd-Carbenkomplex, organische Leuchtdioden, wobei der mindestens eine Übergangsmetallcarbenkomplex der allgemeinen Formel I und/oder II in der Licht-emittierenden Schicht, einer Blockschicht für Elektronen, einer Blockschicht für Excitonen und/oder einer Blockschicht für Löcher vorliegt, eine Licht-emittierende Schicht, enthaltend mindestens einen vorstehend genannten Pt- oder Pd-Carbenkomplex, organische Leuchtdioden, enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße Licht-emittierende Schicht sowie Vorrichtungen, die mindestens eine erfindungsgemäße organische Leuchtdiode enthalten.

20 In organischen Leuchtdioden (OLED) wird die Eigenschaft von Materialien ausgenutzt, Licht zu emittieren, wenn sie durch elektrischen Strom angeregt werden. OLEDs sind insbesondere interessant als Alternative zu Kathodenstrahlröhren und Flüssigkristalldisplays zur Herstellung von Flachbildschirmen. Aufgrund der sehr kompakten Bauweise und des intrinsisch niedrigen Stromverbrauchs eignen sich die Vorrichtungen enthaltend OLEDs insbesondere für mobile Anwendungen, z. B. für Anwendungen in Handys, Laptops, usw.

Die Grundprinzipien der Funktionsweise von OLEDs sowie geeignete Aufbauten (Schichten) von OLEDs sind z. B. in WO 2005/113704 und deren zitierten Literatur genannt.

Im Stand der Technik wurden bereits zahlreiche Materialien vorgeschlagen, die bei der Anregung durch elektrischen Strom Licht emittieren.

35 In WO 2005/019373 ist erstmals die Verwendung von neutralen Übergangsmetallkomplexen, die mindestens einen Carbenliganden enthalten, in OLEDs offenbart. Diese Übergangsmetallkomplexe können gemäß WO 2005/019373 in jeder Schicht eines OLEDs eingesetzt werden, wobei das Ligandengerüst oder Zentralmetall zur Anpassung an gewünschte Eigenschaften der Übergangsmetallkomplexe variiert werden kann.

40 Beispielsweise ist der Einsatz der Übergangsmetallkomplexe in einer Blockschicht für

Elektronen, einer Blockschicht für Excitonen, einer Blockschicht für Löcher oder der Licht-emittierenden Schicht des OLEDs möglich, wobei die Übergangsmetallkomplexe bevorzugt als Emittiermoleküle in OLEDs eingesetzt werden.

- 5 WO 2005/113704 betrifft lumineszente Verbindungen, die Carbenliganden tragen. Gemäß WO 2005/113704 sind zahlreiche Übergangsmetallkomplexe mit verschiedenen Carbenliganden genannt, wobei die Übergangsmetallkomplexe bevorzugt als phosphoreszierendes-lichtemittierendes Material, besonders bevorzugt als Dotiersubstanz, eingesetzt werden.

10

Sowohl die in WO 2005/019373 als auch die in WO 2005/113704 offenbarten Übergangsmetallcarbenkomplexe weisen Carbenliganden auf, die durch Cyclometallierung an das Übergangsmetallatom gebunden sind. Dabei erfolgt die Verknüpfung des oder der Carbenliganden mit dem Übergangsmetall zum Einen über das Carbenkohlenstoffatom und des Weiteren über ein weiteres Kohlenstoff- oder Heteroatom.

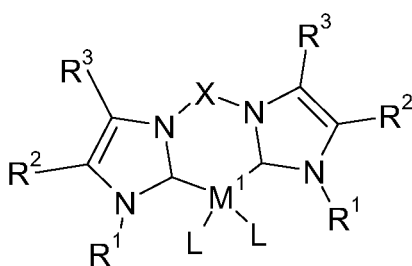
15

Aufgabe der vorliegenden Erfindung gegenüber dem vorstehend genannten Stand der Technik ist es, weitere Übergangsmetallcarbenkomplexe für die Verwendung in OLEDs bereitzustellen, die ein ausgewogenes Eigenschaftsspektrum zeigen, z. B. gute Stabilität, gute Effizienzen und/oder eine verbesserte Lebensdauer.

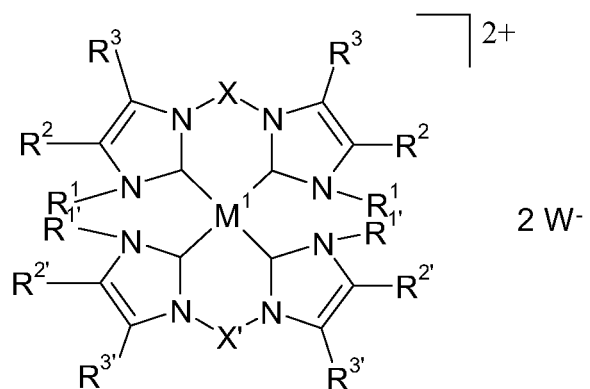
20

Diese Aufgabe wird gelöst durch die Verwendung von Übergangsmetallkomplexen ausgewählt aus Übergangsmetallcarbenkomplexen der allgemeinen Formeln (I) und (II) in organischen Leuchtdioden.

25



(I)



(II)

worin die Symbole die folgenden Bedeutungen aufweisen:

30

M^1 Pt(II), Pd(II);

L monodentater monoanionischer Ligand;

5

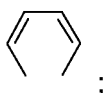
$R^1, R^{1'}$

jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, Aralkyl;

10 $R^2, R^3, R^{2'}, R^{3'}$

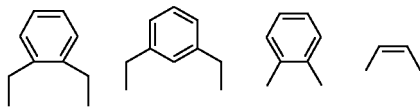
unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Aryl, oder R^2 und R^3 oder $R^{2'}$ und $R^{3'}$ bilden jeweils gemeinsam eine Brücke aus 3, 4 oder 5, bevorzugt 4 Kohlenstoffatomen, die gesättigt oder ein oder zweifach ungesättigt sein kann und gegebenenfalls mit einem oder mehreren C_1 - bis C_6 -Alkylresten substituiert sein kann, bevorzugt eine unsubstituierte zweifach ungesättigte Brücke aus 4 Kohlenstoffatomen, die die folgende Struktur aufweist:

15



;

X, X' unabhängig voneinander Alkylen,



;

20

W^- monoanionisches Gegenion;

25

Die vorstehend genannten erfindungsgemäß verwendeten Übergangsmetallcarbenkomplexe der allgemeinen Formeln I und II weisen keine Cyclometallierung der Carbenliganden über ein weiteres Kohlenstoff- oder Heteroatom auf. Es wurde überraschenderweise gefunden, dass ausreichend stabile, zur Verwendung in OLEDs geeignete Übergangsmetallcarbenkomplexe bereitgestellt werden können, ohne dass eine Cyclometallierung der oder des Carbenliganden über ein weiteres Kohlenstoff- oder Heteroatom erforderlich ist.

30

35

Falls verschiedene Isomere der erfindungsgemäß verwendeten Übergangsmetallcarbenkomplexe der Formeln I oder II vorliegen können, umfasst die vorliegende Erfindung sowohl jeweils die einzelnen Isomere der Übergangsmetallcarbenkomplexe der Formel I als auch Gemische verschiedener Isomere in jedem beliebigen Mischungsverhältnis. Im Allgemeinen können verschiedene Isomere der Metallkomplexe der Formeln I und II nach dem Fachmann bekannten Verfahren, z. B. durch Chromatographie, Sublimation oder Kristallisation, getrennt werden.

Die Übergangsmetallcarbenkomplexe der Formeln I und II können in jeder Schicht eines OLEDs eingesetzt werden, wobei das Ligandgerüst oder Zentralmetall zur Anpassung an gewünschte Eigenschaften der Metallkomplexe variiert werden kann. Beispielsweise ist der Einsatz der Übergangsmetallcarbenkomplexe der Formeln I und II in einer Blockschicht für Elektronen, einer Blockschicht für Excitonen, einer Blockschicht für Löcher oder der Licht-emittierenden Schicht des OLEDs möglich. Bevorzugt werden die Verbindungen der Formeln I und II als Emittermoleküle in OLEDs verwendet.

Unter einem monodentaten Liganden ist ein Ligand zu verstehen, der an einer Stelle des Liganden mit dem Übergangsmetallatom M^1 koordiniert.

Übergangsmetallcarbenkomplexe, die ausschließlich eine Verknüpfung des oder der Carbenliganden mit dem Übergangsmetallatom über Carbenkohlenstoffatome aufweisen, sind im Stand der Technik bekannt.

W. J. Youngs et al., J. Organomet. Chem. 671 (2003) 183 bis 186 betrifft die Synthese und strukturelle Charakterisierung von zwei Bis(imidazol-2-yliden)-Pt(II)-Komplexen. Eine Anwendung dieser Komplexe ist jedoch nicht angegeben.

M. Albrecht et al., Inorganica Chimica Acta 359 (2006) 1929-1938 betrifft die Synthese und strukturelle Analyse von Palladium-Biscarbenkomplexen, die Bisimidazolium-Liganden tragen. Insbesondere betrifft M. Albrecht et al. mechanistische Untersuchungen der Metallierung des Bisimidazolium-Liganden.

Ch.-M. Che et al., Organometallics 1998, 17, 1622 bis 1630 betrifft eine Untersuchung der spektroskopischen Eigenschaften von lumineszierenden Rhenium(I)-N-heterocyclischen Carbenkomplexen, die aromatische photoaktive Diiminliganden tragen. Die Untersuchung der spektroskopischen Eigenschaften der Komplexe dient dazu, die elektronischen Verhältnisse in diesen Komplexen besser zu verstehen. Eine Anwendung der N-heterocyclischen Rhenium(I)-Carbenkomplexe sowie mögliche elektrolumineszente Eigenschaften sind in Ch.-M. Che nicht angegeben.

Des Weiteren sind in DE-A 10 2005 058 206 N-heterocyclische Biscarbenkomplexe des Platins und Palladiums, deren Herstellung und deren Verwendung als Katalysator, insbesondere als Katalysator zur partiellen Oxidation von Kohlenwasserstoffen oder kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungen, offenbart. DE-A 10 2005 058 206 enthält jedoch keine Information bezüglich der Lumineszenzeigenschaften der offenbarten Komplexe.

Die Eignung von Übergangsmetallcarbenkomplexen der Formeln I und II gemäß der vorliegenden Erfindung zur Anwendung in OLEDs ist in keinem der vorstehend ge-

nannten Dokumente erwähnt. Es wurde somit gefunden, dass die Übergangsmetall-carbenkomplexe der Formeln I und II gemäß der vorliegenden Anmeldung zum Einsatz in OLEDs geeignet sind.

- 5 Geeignete monoanionische Liganden L, die monodentat sind, sind die üblicherweise als monodentate monoanionische Liganden eingesetzten Liganden.

Üblicherweise werden als Liganden L nicht-photoaktive Liganden eingesetzt. Geeignete Liganden L sind Halogenide, insbesondere Cl^- , Br^- , I^- , Pseudohalogenide, insbesondere CN^- , und Alkoxy und OAc^- sowie CF_3COO^- , bevorzugte Liganden L sind Br^- , I^- und OAc^- sowie CF_3COO^- .

Geeignete monoanionische Gegenionen W^- sind z. B. Halogenide, insbesondere Cl^- , Br^- , I^- , Pseudohalogenide, insbesondere CN^- , Alkoxy, OAc^- , BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , SCN^- , OCN^- und ClO_4^- , bevorzugte monoanionische Gegenionen sind Br^- und I^- .

Im Sinne der vorliegenden Anmeldung haben die Begriffe Arylrest oder -gruppe, Alkylrest oder -gruppe, Cycloalkylrest oder -gruppe, Aralkylrest oder -gruppe, Alkoxyrest oder -gruppe die folgenden Bedeutungen:

20

Unter einem Arylrest (oder -gruppe) ist ein Rest mit einem Grundgerüst von 6 bis 18 Kohlenstoffatomen zu verstehen, der aus einem aromatischen Ring oder mehreren kondensierten aromatischen Ringen aufgebaut ist. Geeignete Grundgerüste sind zum Beispiel Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl. Dieses Grundgerüst kann unsubstituiert sein (d. h., dass alle Kohlenstoffatome, die substituierbar sind, Wasserstoffatome tragen), oder an einer, mehreren oder allen substituierbaren Positionen des Grundgerüsts substituiert sein. Geeignete Substituenten sind zum Beispiel Alkylreste, bevorzugt Alkylreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl oder i-Propyl. Bevorzugt ist der Arylrest ein C_6 -Arylrest, der mit mindestens einem der vorstehend genannten Substituenten substituiert ist. Besonders bevorzugt weist der C_6 -Arylrest, einen, zwei oder drei Alkylreste auf, wobei der eine Substituent in ortho-, meta- oder para-Position zur weiteren Verknüpfungsstelle des Arylrestes angeordnet ist, und - im Falle von zwei Substituenten - können diese jeweils in meta-Position oder ortho-Position zur weiteren Verknüpfungsstelle des Arylrestes angeordnet sein oder ein Rest ist in ortho-Position und ein Rest in meta-Position angeordnet oder ein Rest ist in ortho- oder meta-Position angeordnet und der weitere Rest ist in para-Position angeordnet. Im Falle von drei Substituenten sind diese bevorzugt in ortho- (zwei der drei Substituenten) und p-Position (dritter Substituent) zur weiteren Verknüpfungsstelle des Arylrestes angeordnet.

40

Unter einem Alkylrest oder einer Alkylgruppe ist ein Rest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatomen zu verstehen. Dieser Alkylrest kann verzweigt oder unverzweigt sein. Besonders bevorzugt sind die Alkylreste ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, iso-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl und tert-Butyl, ganz besonders bevorzugt sind Methyl, iso-Propyl und n-Butyl.

Unter einem Alkoxyrest oder einer Alkoxygruppe ist ein O-Alkylrest zu verstehen. Geeignete Alkylreste sind vorstehend genannt.

Unter einem Cycloalkylrest oder einer Cycloalkylgruppe ist ein Rest mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen zu verstehen. Dieses Grundgerüst kann unsubstituiert sein (d. h., dass alle Kohlenstoffatome, die substituierbar sind, Wasserstoffatome tragen), oder an einer, mehreren oder allen substituierbaren Positionen des Grundgerüsts substituiert sein. Geeignete Substituenten sind die bereits vorstehend bezüglich der Arylreste genannten Gruppen. Besonders bevorzugt ist Cyclohexyl.

Unter einem Aralkylrest (oder -gruppe) ist ein Rest mit einem Grundgerüst von 6 bis 18 Kohlenstoffatomen zu verstehen, der unsubstituiert oder mit den bezüglich der Arylgruppen genannten Resten substituiert sein kann. Bevorzugt bedeutet die Aralkylgruppe Benzyl.

Der Begriff Alkylen, hat im Sinne der vorliegenden Anmeldung die bezüglich der Alkylreste genannten Bedeutungen mit dem Unterschied, dass die Alkylengruppe zwei Bindungsstellen zu den Stickstoffatomen der Biscarbenliganden in den Übergangsmetallcarbenkomplexen der Formeln I und II aufweisen. Bevorzugte Alkylengruppen sind $(CR^4_2)_n$, wobei R^4 H oder Alkyl, bevorzugt H, Methyl oder Ethyl, besonders bevorzugt H und n 1 bis 3, bevorzugt 1 oder 2, besonders bevorzugt 1 bedeutet. Ganz besonders bevorzugt ist die Alkylengruppe CH_2 .

Kommen Reste mit denselben Nummerierungen mehrfach in den Verbindungen gemäß der vorliegenden Anmeldung vor, so können diese Reste jeweils unabhängig voneinander die genannten Bedeutungen aufweisen.

Bevorzugt weisen die Symbole und Reste R^1 , R^2 , R^3 , R^1 , R^2 , R^3 , X, X', M^1 , L und W in den Übergangsmetallcarbenkomplexen der Formeln I und II die folgenden Bedeutungen auf:

M^1 Pt(II), Pd(II), bevorzugt Pt(II);

L monodentater monoanionischer Ligand, bevorzugt unabhängig voneinander ausgewählt aus Halogeniden, Pseudohalogeniden und Alkoxy, OAc^- sowie CF_3COO^- , besonders bevorzugt Cl^- , Br^- , I^- , CN^- oder OAc^- sowie CF_3COO^- , ganz besonders bevorzugt OAc^- , Br^- oder I^- sowie CF_3COO^- ;

5

$\text{R}^1, \text{R}^{1'}$

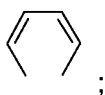
unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl, bevorzugt, C_1 - C_4 -Alkyl, Cyclohexyl, 2,4,6-Trimethylphenyl oder Benzyl, besonders bevorzugt Methyl, iso-Propyl, n-Butyl;

10

$\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^{2'}, \text{R}^{3'}$

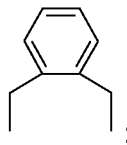
unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl, bevorzugt Wasserstoff, oder R^2 und R^3 oder $\text{R}^{2'}$ und $\text{R}^{3'}$ bilden jeweils gemeinsam eine Brücke aus 3, 4 oder 5, bevorzugt 4 Kohlenstoffatomen, die gesättigt oder ein oder zweifach ungesättigt sein kann und gegebenenfalls mit einem oder mehreren C_1 - bis C_6 -Alkylresten substituiert sein kann, bevorzugt eine unsubstituierte zweifach ungesättigte Brücke aus 4 Kohlenstoffatomen, die die folgende Struktur aufweist:

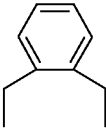
15



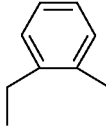
20

X, X' unabhängig voneinander Alkylen oder



bevorzugt $(\text{CR}^4_2)_n$, , wobei R^4 H, Alkyl, bevorzugt H, Methyl oder Ethyl, besonders bevorzugt H und n 1 bis 3, bevorzugt 1 oder 2, besonders bevorzugt

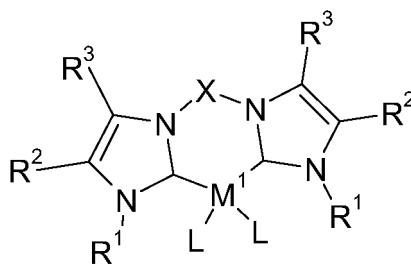
25

1, bedeuten, ganz besonders bevorzugt CH_2 , , insbesondere ganz besonders bevorzugt CH_2 ;

W^- monoanionisches Gegenion, bevorzugt Halogenid, Pseudohalogenid oder OAc^- , besonders bevorzugt Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , OAc^- , ganz besonders bevorzugt Br^- oder I^- .

30

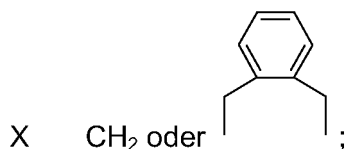
In einer Ausführungsform betrifft die vorliegende Anmeldung die Verwendung von Pt- und Pd-Biscarbenkomplexen der allgemeinen Formel (I)



(I)

worin bedeuten:

5 M^1 Pt(II), Pd(II);



10 R^1 unabhängig voneinander C_1 - C_4 -Alkyl, Cyclohexyl, 2,4,6-Trimethylphenyl oder Benzyl, bevorzugt Methyl, iso-Propyl, n-Butyl, Cyclohexyl, 2,4,6-Trimethylphenyl oder Benzyl;

R^2, R^3
 15 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl, bevorzugt Wasserstoff, oder R^2 und R^3 bilden gemeinsam eine Brücke aus 3, 4 oder 5, bevorzugt 4 Kohlenstoffatomen, die gesättigt oder ein oder zweifach ungesättigt sein kann und gegebenenfalls mit einem oder mehreren C_1 - bis C_6 -Alkylresten substituiert sein kann, bevorzugt eine unsubstituierte zweifach ungesättigte Brücke aus 4 Kohlen-

20 stoffatomen, die die folgende Struktur aufweist:

L unabhängig voneinander ausgewählt aus Halogeniden, Pseudohalogeniden und OAc^- sowie CF_3COO^- , bevorzugt Cl^- , Br^- , I^- , CN^- oder OAc^- sowie CF_3COO^- , besonders bevorzugt Br^- , I^- oder OAc^- sowie CF_3COO^- .

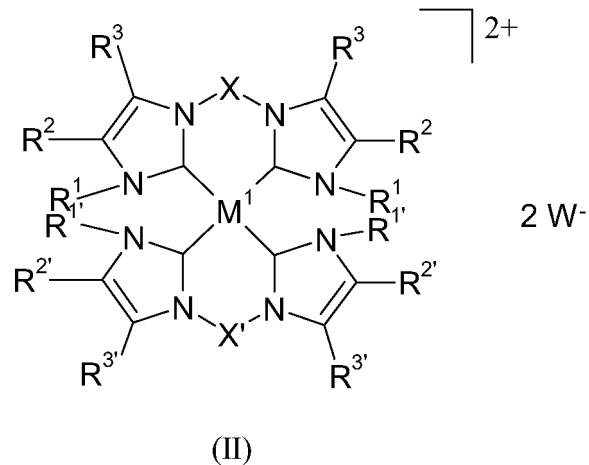
25 Bevorzugt weisen R^1 , R^2 und R^3 in dem Biscarbenkomplex der Formel I jeweils dieselben Bedeutungen auf, so dass der Biscarbenligand symmetrisch ist.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung Tetracarbenkomplexe, die zwei Biscarbenliganden tragen. Bei den Tetracarbenkomplexen kann es
 30 sich um homoleptische Tetracarbenkomplexe handeln, das heißt, die beiden Biscar-

benliganden in den homoleptischen Tetracarbenkomplexen sind identisch. Es kann sich jedoch auch um heteroleptische Tetracarbenkomplexe handeln, das heißt, die beiden Biscarbenliganden in den heteroleptischen Tetracarbenkomplexen sind nicht identisch.

5

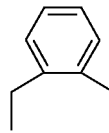
Die gemäß der vorliegenden Anmeldung verwendeten Tetracarbenkomplexe weisen die allgemeine Formel (II) auf

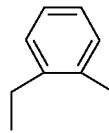


10 worin bedeuten:

M^1 Pt(II), Pd(II);

15 X, X'



unabhängig voneinander Alkylen oder , bevorzugt Alkylen, besonders bevorzugt $(CR^4)_n$, wobei R^4 H, Alkyl, bevorzugt H, Methyl oder Ethyl, besonders bevorzugt H und n 1 bis 3, bevorzugt 1 oder 2, besonders bevorzugt 1 bedeutet, ganz besonders bevorzugt CH_2 ;

20

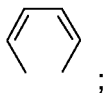
$R^1, R^{1'}$

unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl, bevorzugt Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, Cyclohexyl, 2,4,6-Trimethylphenyl oder Benzyl, besonders bevorzugt Methyl, iso-Propyl, n-Butyl, Cyclohexyl, Benzyl, 2,4,6-Trimethylphenyl;

25

$R^2, R^3, R^{2'}, R^{3'}$

- Wasserstoff oder Alkyl, bevorzugt Wasserstoff,
 oder R^2 und R^3 oder $R^{2'}$ und $R^{3'}$ bilden jeweils gemeinsam eine Brücke aus 3, 4
 oder 5, bevorzugt 4 Kohlenstoffatomen, die gesättigt oder ein oder zweifach un-
 gesättigt sein kann und gegebenenfalls mit einem oder mehreren C_1 - bis C_6 -
 Alkylresten substituiert sein kann, bevorzugt eine unsubstituierte zweifach unge-
 sättigte Brücke aus 4 Kohlenstoffatomen, die die folgende Struktur aufweist:



- 10 W^- Halogenid, Pseudohalogenid oder OAc^- , bevorzugt Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , OAc^- , ganz
 besonders bevorzugt Br^- oder I^- .

In den homoleptischen Tetracarbenkomplexen der Formel II haben die Symbole ganz
 besonders bevorzugt die folgenden Bedeutungen:

15

M^1 Pt(II);

X, X' jeweils CH_2 ;

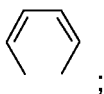
20

$R^1, R^{1'}$

jeweils CH_3 , iso-Propyl, n-Butyl oder Cyclohexyl;

$R^2, R^3, R^{2'}, R^{3'}$

- jeweils Wasserstoff,
 oder R^2 und R^3 oder $R^{2'}$ und $R^{3'}$ bilden jeweils gemeinsam eine Brücke eine un-
 substituierte zweifach ungesättigte Brücke aus 4 Kohlenstoffatomen, die die fol-
 gende Struktur aufweist:



- 30 W^- I^- oder Br^- .

In den heteroleptischen Tetracarbenkomplexen der Formel II haben die Symbole und
 Reste ganz besonders bevorzugt die folgenden Bedeutungen:

35

M^1 Pt(II);

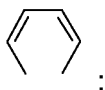
X, X' jeweils CH_2 ;

$R^1, R^{1'}$

unabhängig voneinander CH_3 , iso-Propyl, n-Butyl, Cyclohexyl, Benzyl oder 2,4,6-Trimethylphenyl, wobei R^1 und $R^{1'}$ verschiedene Bedeutungen aufweisen;

5 $R^2, R^3, R^{2'}, R^{3'}$

jeweils Wasserstoff,
oder R^2 und R^3 oder $R^{2'}$ und $R^{3'}$ bilden jeweils eine unsubstituierte zweifach ungesättigte Brücke aus 4 Kohlenstoffatomen, die die folgende Struktur aufweist:



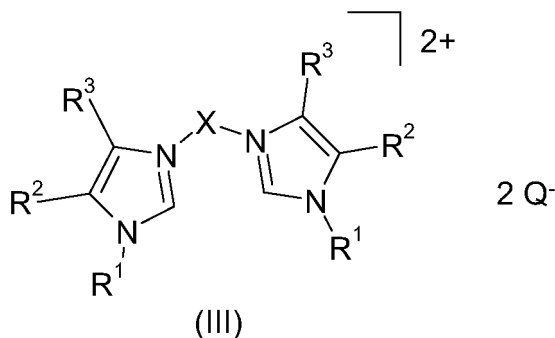
10

W^- I^- oder Br^- .

Die erfindungsgemäß verwendeten Übergangsmetallcarbenkomplexe der Formeln I und II können grundsätzlich gemäß dem Fachmann bekannten Verfahren bzw. analog
15 zu dem Fachmann bekannten Verfahren hergestellt werden. Geeignete allgemeine Verfahren zur Herstellung von Carbenkomplexen sind z. B. in den Übersichtsartikeln W. A. Hermann et al., Advances in Organometallic Chemistry, 2001, Vol. 48, 1 bis 69, W. A. Hermann et al., Angew. Chem. 1997, 109, 2256 bis 2282 und G. Bertrand et al., Chem. Rev. 2000, 100, 39 bis 91 und der darin zitierten Literatur aufgeführt. Weitere
20 Herstellungsverfahren sind z. B. in Ch.-M. Che et al., Organometallics 1998, 17, 1622 bis 1630, M. Albrecht et al., Inorganica Chimica Acta 359 (2006) 1929-1938 und W. J. Youngs et al., J. Organomet. Chem. 671 (2003) 183 bis 186, sowie in DE-A 10 2005 058 206 genannt.

25 Üblicherweise werden die Übergangsmetallcarbenkomplexe der Formeln I und II aus den Carbenliganden entsprechenden Vorläufern und geeigneten, das gewünschte Metall enthaltenden, Metallkomplexen hergestellt.

Geeignete Ligandvorläufer der Carbenliganden der erfindungsgemäß verwendeten
30 Übergangsmetallcarbenkomplexe sind Bisimidazoliumsalze der allgemeinen Formel III



worin

Q^- ein monoanionisches Gegenion, bevorzugt Halogenide, insbesondere Cl^- , Br^- , I^- , Pseudohalogenide, insbesondere CN^- , Alkoxy, OAc^- , BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , SCN^- , OCN^- und ClO_4^- , bevorzugte monoanionische Gegenionen sind Br^- und I^- .

- 5 Die Bisimidazoliumsalze der Formel III können gemäß dem Fachmann bekannten Verfahren bzw. analog zu dem Fachmann bekannten Verfahren hergestellt werden. Geeignete Verfahren sind zum Beispiel in M. Albrecht et al., Organometallics 2002, 21, (17), 3596 bis 3604, G. Maletz et al., „Palladium or Platinum Carbene Complexes as Catalyst for Partial Oxidation of Alkanes“, 2001 – 10151660, 10151660, 20011019.,
10 2003 und M. Muehlhofer et al., Journal of Organometallic Chemistry 2002, 660, (2), 121 bis 126, sowie in DE-A 10 2005 058 206 genannt.

- Beispielsweise sind die Bisimidazoliumsalze der Formel III durch Umsetzung der entsprechend substituierten Imidazole mit CH_2Z_2 , wobei Z Cl, Br oder I bedeuten kann,
15 erhältlich. Die entsprechend substituierten Imidazole können gemäß dem Fachmann bekannten Verfahren hergestellt werden bzw. sind kommerziell erhältlich.

- Bei den geeigneten, das gewünschte Metall enthaltenden, Metallkomplexen handelt es sich im Allgemeinen um Pt(II)- oder Pd(II)-Metallkomplexe. Geeignete Metallkomplexe
20 sind dem Fachmann bekannt. Beispiele für geeignete Metallkomplexe sind $Pt(acac)_2$, worin acac Acetylacetonat bedeutet, $PtCl_2$, $Pt(OAc)_2$, $Pd(acac)_2$, $PdCl_2$, $Pd(OAc)_2$, $Pt(cod)Cl_2$, worin cod Cyclooctadien bedeutet.

- Die weitere Umsetzung der Bisimidazoliumsalze zu den gewünschten Übergangsmetallcarbenkomplexen der Formeln I und II ist von den gewünschten Übergangsmetallcarbenkomplexen abhängig.
25

- In dem Fall, dass der gewünschte Übergangsmetallcarbenkomplex ein Biscarbenkomplex der allgemeinen Formel I ist, werden der eingesetzte Ligandvorläufer der Formel III und der entsprechende Metallkomplex in einem molaren Verhältnis von 0,75 : 1 bis 1 : 0,75, bevorzugt 0,9 : 1 bis 1 : 0,9, besonders bevorzugt 1 : 1 eingesetzt.
30

- In dem Fall, dass es sich bei dem gewünschten Übergangsmetallcarbenkomplex um einen homoleptischen Übergangsmetallcarbenkomplex der Formel II handelt, ist es
35 zum einen möglich, dass ein Ligandvorläufer der allgemeinen Formel III mit einem geeigneten Metallkomplex in einem molaren Verhältnis von im Allgemeinen 3 : 1 bis 2 : 1, bevorzugt 2,5 : 1 bis 2 : 1, besonders bevorzugt 2 : 1 umgesetzt wird, wobei der gewünschte homoleptische Tetracarbenkomplex der Formel II direkt erhalten wird. Zum anderen ist es möglich, zunächst einen Biscarbenkomplex durch Umsetzung eines
40 Ligandvorläufers der Formel III mit einem entsprechenden Metallkomplex in den vorstehend genannten zur Herstellung von Biscarbenkomplexen geeigneten stöchiometrischen Verhältnissen herzustellen, und diesen erhaltenen Biscarbenkomplex, be-

vorzugt in situ, ohne weitere Aufarbeitung, mit weiterem Ligandvorläufer der Formel III umzusetzen, wobei das molare Verhältnis des bevorzugt in situ erhaltenen Biscarbenkomplexes zu dem weiteren Ligandvorläufer im Allgemeinen 0,75 : 1 bis 1 : 0,75, bevorzugt 0,9 : 1 bis 1 : 0,9, besonders bevorzugt 1 : 1 beträgt.

5

In dem Fall, dass es sich bei den gewünschten Übergangsmetallcarbenkomplexen um heteroleptische Tetracarbenkomplexe der allgemeinen Formel II handelt, erfolgt im Allgemeinen zunächst die Herstellung eines Biscarbenkomplexes, wobei der eingesetzte Ligandvorläufer der Formel III und der Metallkomplex in den vorstehend zur Herstellung von Biscarbenkomplexen genannten stöchiometrischen Verhältnissen eingesetzt werden. Der erhaltene Biscarbenkomplex wird anschließend, bevorzugt in situ, ohne weitere Aufarbeitung, mit einem zweiten Ligandvorläufer der Formel III (wobei R^1 , R^2 , R^3 und X in dem zweiten Ligandvorläufer der Formel III durch $R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$ und X' ersetzt sind), der sich von dem ersten Ligandvorläufer der Formel III unterscheidet, umgesetzt. Das molare Verhältnis zwischen dem Biscarbenkomplex und dem zweiten Ligandvorläufer der Formel III beträgt im Allgemeinen 0,75 : 1 bis 1 : 0,75, bevorzugt 0,9 : 1 bis 1 : 0,9, besonders bevorzugt 1 : 1.

Die weiteren Reaktionsbedingungen zur Herstellung der Übergangsmetallcarbenkomplexe der allgemeinen Formeln I und II aus den entsprechenden Bisimidazoliumsalzen (Ligandvorläufer der Formel III) entsprechen denen in dem Fachmann bekannten Verfahren oder analog zu dem Fachmann bekannten Verfahren bei dem Fachmann bekannten Reaktionsbedingungen bzw. analog zu dem Fachmann bekannten Reaktionsbedingungen.

25

Im Anschluss an die vorstehend erwähnte Umsetzung des Metallkomplexes mit einem oder mehreren Ligandvorläufern der Formel III wird der erhaltene Übergangsmetallcarbenkomplex der Formeln I oder II nach dem Fachmann bekannten Verfahren aufgearbeitet und gegebenenfalls gereinigt. Üblicherweise erfolgen Aufarbeitung und Reinigung durch Extraktion, Säulenchromatographie und/oder Umkristallisation gemäß dem Fachmann bekannten Verfahren.

Die Übergangsmetallcarbenkomplexe der Formeln I und II werden in organischen Leuchtdioden (OLEDs) verwendet. In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Anmeldung die Verwendungen von Übergangsmetallcarbenkomplexen der Formel II. Die Übergangsmetallcarbenkomplexe der Formeln I und II eignen sich als Emittersubstanzen, da sie eine Emission (Elektrolumineszenz) im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums aufweisen. Mithilfe der erfindungsgemäß eingesetzten Übergangsmetallcarbenkomplexe der Formeln I und II als Emittersubstanzen ist es möglich, Verbindungen bereitzustellen, die Elektrolumineszenz im gesamten Bereich des elektromagnetischen Spektrums mit guter Effizienz zeigen. Dabei ist die

40

Quantenausbeute hoch und die Stabilität der erfindungsgemäß eingesetzten Übergangsmetallcarbenkomplexe der Formeln I und II im Device hoch.

5 Des Weiteren sind die erfindungsgemäß verwendeten Übergangsmetallcarbenkomplexe der Formeln I und II als Elektronen-, Exzitonen- oder Lochblocker oder Lochleiter, Elektronenleiter, Lochinjektionsschicht oder Matrixmaterial in OLEDs geeignet, in Abhängigkeit von den eingesetzten Liganden und dem eingesetzten Zentralmetall.

10 Organische Leuchtdioden (OLEDs) sind grundsätzlich aus mehreren Schichten aufgebaut:

1. Anode (1)
2. Löcher-transportierende Schicht (2)
3. Licht-emittierende Schicht (3)
- 15 4. Elektronen-transportierende Schicht (4)
5. Kathode (5)

20 Es ist jedoch auch möglich, dass das OLED nicht alle der genannten Schichten aufweist, zum Beispiel ist ein OLED mit den Schichten (1) (Anode), (3) (Licht-emittierende Schicht) und (5) (Kathode) ebenfalls geeignet, wobei die Funktionen der Schichten (2) (Löcher-transportierende Schicht) und (4) (Elektronen-transportierende Schicht) durch die angrenzenden Schichten übernommen werden. OLEDs, die die Schichten (1), (2), (3) und (5) bzw. die Schichten (1), (3), (4) und (5) aufweisen, sind ebenfalls geeignet.

25 Die Übergangsmetallcarbenkomplexe der Formeln I und II können in verschiedenen Schichten eines OLEDs eingesetzt werden. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein OLED enthaltend mindestens einen Übergangsmetallcarbenkomplex der Formeln I und/oder II. Bevorzugt liegt der mindestens eine Übergangsmetallcarbenkomplex der allgemeinen Formel I und/oder II in der Licht-emittierenden Schicht, einer Blockschicht für Elektronen, einer Blockschicht für Exzitonen und/oder
30 einer Blockschicht für Löcher vor. Die Übergangsmetallcarbenkomplexe der Formeln I und II werden bevorzugt in der Licht-emittierenden Schicht, besonders bevorzugt als Emittermoleküle, eingesetzt. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Licht-emittierende Schicht enthaltend mindestens einen Übergangsmetallcarbenkomplex der Formeln I und II, bevorzugt als Emittermolekül. Bevorzugte Übergangsmetallcarbenkomplexe der Formeln I und II sind vorstehend genannt.
35

Die erfindungsgemäß verwendeten Übergangsmetallcarbenkomplexe der Formeln I und II können in Substanz – ohne weitere Zusätze - in der Licht-emittierenden Schicht oder einer anderen Schicht des OLEDs, bevorzugt in der Licht-emittierenden Schicht, vorliegen. Es ist jedoch ebenfalls möglich und bevorzugt, dass neben den Übergangsmetallcarbenkomplexen der Formeln I und/oder II weitere Verbindungen in den Schichten, bevorzugt in der Licht-emittierenden Schicht, vorliegen. Beispielsweise kann in der Licht-emittierenden Schicht ein fluoreszierender Farbstoff anwesend sein, um die Emissionsfarbe des als Emittiermoleküls eingesetzten Übergangsmetallcarbenkomplexes der Formel I oder II zu verändern. Des Weiteren kann – in einer bevorzugten Ausführungsform - ein Verdünnungsmaterial eingesetzt werden. Dieses Verdünnungsmaterial kann ein Polymer sein, zum Beispiel Poly(N-vinylcarbazol) oder Polysilan. Das Verdünnungsmaterial kann jedoch ebenfalls ein kleines Molekül sein, zum Beispiel 4,4'-N, N'-Dicarbazolbiphenyl (CDP=CBP) oder tertiäre aromatische Amine.

Die einzelnen der vorstehend genannten Schichten des OLEDs können wiederum aus 2 oder mehreren Schichten aufgebaut sein. Beispielsweise kann die Lochertransportierende Schicht aus einer Schicht aufgebaut sein, in die aus der Elektrode Löcher injiziert werden und einer Schicht, die die Löcher von der Lochinjektionsschicht weg in die Licht-emittierende Schicht transportiert. Die Elektronen-transportierende Schicht kann ebenfalls aus mehreren Schichten bestehen, zum Beispiel einer Schicht, worin Elektronen durch die Elektrode injiziert werden, und einer Schicht, die aus der Elektroneninjektionsschicht Elektronen erhält und in die Licht-emittierende Schicht transportiert. Diese genannten Schichten werden jeweils nach Faktoren wie Energieniveau, Temperaturresistenz und Ladungsträgerbeweglichkeit, sowie Energiedifferenz der genannten Schichten mit den organischen Schichten oder den Metallelektroden ausgewählt. Der Fachmann ist in der Lage, den Aufbau der OLEDs so zu wählen, dass er optimal an die erfindungsgemäß, bevorzugt als Emittersubstanzen, verwendeten Übergangsmetallcarbenkomplexe der Formeln I und II angepasst ist.

Um besonders effiziente OLEDs zu erhalten, sollte das HOMO (höchstes besetztes Molekülorbital) der Loch-transportierenden Schicht mit der Arbeitsfunktion der Anode angeglichen sein und das LUMO (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital) der elektronentransportierenden Schicht sollte mit der Arbeitsfunktion der Kathode angeglichen sein.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein OLED enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße Licht-emittierende Schicht. Die weiteren Schichten in dem OLED können aus einem beliebigen Material aufgebaut sein, das üblicherweise in solchen Schichten eingesetzt wird und dem Fachmann bekannt ist.

Die Anode (1) ist eine Elektrode, die positive Ladungsträger bereitstellt. Sie kann zum Beispiel aus Materialien aufgebaut sein, die ein Metall, eine Mischung verschiedener Metalle, eine Metalllegierung, ein Metalloxid oder eine Mischung verschiedener Metalloxide enthält. Alternativ kann die Anode ein leitendes Polymer sein. Geeignete Metalle umfassen die Metalle der Gruppen 11, 4, 5 und 6 des Periodensystems der Elemente sowie die Übergangsmetalle der Gruppen 8 bis 10. Wenn die Anode lichtdurchlässig sein soll, werden im Allgemeinen gemischte Metalloxide der Gruppen 12, 13 und 14 des Periodensystems der Elemente eingesetzt, zum Beispiel Indium-Zinn-Oxid (ITO). Es ist ebenfalls möglich, dass die Anode (1) ein organisches Material, zum Beispiel Polyanilin enthält, wie beispielsweise in Nature, Vol. 357, Seiten 477 bis 479 (11. Juni 1992) beschrieben ist. Zumindest entweder die Anode oder die Kathode sollten mindestens teilweise transparent sein, um das gebildete Licht auskoppeln zu können.

Geeignete Lochtransportmaterialien für die Schicht (2) des erfindungsgemäßen OLEDs sind zum Beispiel in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technologie, 4. Auflage, Vol. 18, Seiten 837 bis 860, 1996 offenbart. Sowohl Löcher transportierende Moleküle als auch Polymere können als Lochtransportmaterial eingesetzt werden. Üblicherweise eingesetzte Löcher transportierende Moleküle sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 4,4'-Bis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino]biphenyl (α -NPD), N, N'-Diphenyl-N, N'-Bis(3-methylphenyl)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamin (TPD), 1,1-Bis[(di-4-tolylamino)-phenyl]cyclohexan (TAPC), N, N'-Bis(4-methylphenyl)-N, N'-Bis(4-ethylphenyl)-[1,1'-(3,3'-dimethyl)biphenyl]-4,4'-diamin (ETPD), Tetrakis-(3-methylphenyl)-N,N,N',N'-2,5-phenylendiamin (PDA), α -Phenyl-4-N,N-diphenylaminostyrol (TPS), p-(Diethylamino)-benzaldehyddiphenylhydrazon (DEH), Triphenylamin (TPA), Bis[4-(N,N-diethylamino)-2-methylphenyl](4-methyl-phenyl)methan (MPMP), 1-Phenyl-3-[p-(diethylamino)styryl]-5-[p-(diethylamino)phenyl]pyrazolin (PPR oder DEASP), 1,2-trans-Bis(9H-carbazol-9-yl)cyclobutan (DCZB), N,N,N',N'-tetrakis(4-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamin (TTB), 4,4',4''-tris(N,N-Diphenylamino)triphenylamin (TDTA) und Porphyrinverbindungen sowie Phthalocyaninen wie Kupferphthalocyanine. Üblicherweise eingesetzte Löcher transportierende Polymere sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyvinylcarbazolen, (Phenylmethyl)polysilanen, PEDOT (Poly(3,4-ethylendioxythiophen)), bevorzugt PEDOT dotiert mit PSS (Polystyrolsulfonat), und Polyanilinen. Es ist eben-

falls möglich, Löcher transportierende Polymere durch Dotieren Löcher transportierender Moleküle in Polymere wie Polystyrol und Polycarbonat zu erhalten. Geeignete Löcher transportierende Moleküle sind die bereits vorstehend genannten Moleküle.

- 5 Geeignete Elektronentransportmaterialien für die Schicht (4) der erfindungsgemäßen OLEDs umfassen mit oxinoiden Verbindungen chelatisierte Metalle wie Tris(8-hydroxychinolato)aluminium (Alq_3), Verbindungen auf Phenanthrolinbasis wie 2,9-Dimethyl, 4,7-Diphenyl-1, 10-phenanthrolin (DDPA = BCP) oder 4,7-Diphenyl-1, 10-phenanthrolin (DPA) und Azolverbindungen wie 2-(4-Biphenyl)-5-(4-t-butylphenyl)-
10 1,3,4-oxadiazol (PBD) und 3-(4-Biphenyl)-4-phenyl-5-(4-t-butylphenyl)-1,2,4-triazol (TAZ). Dabei kann die Schicht (4) sowohl zur Erleichterung des Elektronentransports dienen als auch als Pufferschicht oder als Sperrschicht, um ein Quenchen des Excitons an den Grenzflächen der Schichten des OLEDs zu vermeiden. Vorzugsweise verbessert die Schicht (4) die Beweglichkeit der Elektronen und reduziert ein Quenchen
15 des Excitons.

Von den vorstehend als Lochtransportmaterialien und Elektronen transportierende Materialien genannten Materialien können einige mehrere Funktionen erfüllen. Zum Beispiel sind einige der Elektronen leitenden Materialien gleichzeitig Löcher blockende
20 Materialien, wenn sie ein tief liegendes HOMO aufweisen.

Die Ladungstransportschichten können auch elektronisch dotiert sein, um die Transporteigenschaften der eingesetzten Materialien zu verbessern, um einerseits die Schichtdicken großzügiger zu gestalten (Vermeidung von Pinholes/Kurzschlüssen) und
25 um andererseits die Betriebsspannung des Devices zu minimieren. Beispielsweise können die Lochtransportmaterialien mit Elektronenakzeptoren dotiert werden, zum Beispiel können Phthalocyanine bzw. Arylamine wie TPD oder TDTA mit Tetrafluorotetracyano-chinodimethan ($\text{F}_4\text{-TCNQ}$) dotiert werden. Die Elektronentransportmaterialien können zum Beispiel mit Alkalimetallen dotiert werden, beispielsweise Alq_3 mit Lithium. Die elektronische Dotierung ist dem Fachmann bekannt und zum Beispiel in W.
30 Gao, A. Kahn, J. Appl. Phys., Vol. 94, No. 1, 1 July 2003 (p-dotierte organische Schichten); A. G. Werner, F. Li, K. Harada, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo, Appl. Phys. Lett., Vol. 82, No. 25, 23 June 2003 und Pfeiffer et al., Organic Electronics 2003, 4, 89 - 103 offenbart.

35

Die Kathode (5) ist eine Elektrode, die zur Einführung von Elektronen oder negativen Ladungsträgern dient. Die Kathode kann jedes Metall oder Nichtmetall sein, das eine geringere Arbeitsfunktion aufweist als die Anode. Geeignete Materialien für die Katho-

- de sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkalimetallen der Gruppe 1, zum Beispiel Li, Cs, Erdalkalimetallen der Gruppe 2, Metallen der Gruppe 12 des Periodensystems der Elemente, umfassend die Seltenerdmetalle und die Lanthanide und Aktinide. Des Weiteren können Metalle wie Aluminium, Indium, Calcium, Barium, Samarium und Magnesium sowie Kombinationen davon eingesetzt werden. Weiterhin können Lithium enthaltende organometallische Verbindungen oder LiF zwischen der organischen Schicht und der Kathode aufgebracht werden, um die Betriebsspannung (Operating Voltage) zu vermindern.
- Das OLED gemäß der vorliegenden Erfindung kann zusätzlich weitere Schichten enthalten, die dem Fachmann bekannt sind. Beispielsweise kann zwischen der Schicht (2) und der Licht emittierenden Schicht (3) eine Schicht aufgebracht sein, die den Transport der positiven Ladung erleichtert und/oder die Bänderlücke der Schichten aneinander anpasst. Alternativ kann diese weitere Schicht als Schutzschicht dienen. In analoger Weise können zusätzliche Schichten zwischen der Licht emittierenden Schicht (3) und der Schicht (4) vorhanden sein, um den Transport der negativen Ladung zu erleichtern und/oder die Bänderlücke zwischen den Schichten aneinander anzupassen. Alternativ kann diese Schicht als Schutzschicht dienen.
- In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße OLED zusätzlich zu den Schichten (1) bis (5) mindestens eine der im Folgenden genannten weiteren Schichten:
- eine Loch-Injektionsschicht zwischen der Anode (1) und der Löcher-transportierenden Schicht (2);
 - eine Blockschicht für Elektronen und/oder Excitonen zwischen der Löcher-transportierenden Schicht (2) und der Licht-emittierenden Schicht (3);
 - eine Blockschicht für Löcher und/oder Excitonen zwischen der Licht-emittierenden Schicht (3) und der Elektronen-transportierenden Schicht (4);
 - eine Elektronen-Injektionsschicht zwischen der Elektronen-transportierenden Schicht (4) und der Kathode (5).

Wie bereits vorstehend erwähnt, ist es jedoch auch möglich, dass das OLED nicht alle der genannten Schichten (1) bis (5) aufweist, zum Beispiel ist ein OLED mit den Schichten (1) (Anode), (3) (Licht-emittierende Schicht) und (5) (Kathode) ebenfalls geeignet, wobei die Funktionen der Schichten (2) (Löcher-transportierende Schicht) und (4) (Elektronen-transportierende Schicht) durch die angrenzenden Schichten über-

nommen werden. OLEDs, die die Schichten (1), (2), (3) und (5) bzw. die Schichten (1), (3), (4) und (5) aufweisen, sind ebenfalls geeignet.

5 Dem Fachmann ist bekannt, wie er (zum Beispiel auf Basis von elektrochemischen Untersuchungen) geeignete Materialien auswählen muss. Geeignete Materialien für die einzelnen Schichten sowie geeignete OLED-Aufbauten sind dem Fachmann bekannt und z.B. in WO2005/113704 offenbart.

10 Des Weiteren kann jede der genannten Schichten des erfindungsgemäßen OLEDs aus zwei oder mehreren Schichten aufgebaut sein. Des Weiteren ist es möglich, dass einige oder alle der Schichten (1), (2), (3), (4) und (5) oberflächenbehandelt sind, um die Effizienz des Ladungsträgertransports zu erhöhen. Die Auswahl der Materialien für jede der genannten Schichten ist bevorzugt dadurch bestimmt, ein OLED mit einer hohen Effizienz zu erhalten.

15 Die Herstellung des erfindungsgemäßen OLEDs kann nach dem Fachmann bekannten Methoden erfolgen. Im Allgemeinen wird das OLED durch aufeinander folgende Dampfabcheidung (Vapor deposition) der einzelnen Schichten auf ein geeignetes Substrat hergestellt. Geeignete Substrate sind zum Beispiel Glas oder Polymerfilme.
20 Zur Dampfabcheidung können übliche Techniken eingesetzt werden wie thermische Verdampfung, Chemical Vapor Deposition und andere. In einem alternativen Verfahren können die organischen Schichten aus Lösungen oder Dispersionen in geeigneten Lösungsmitteln beschichtet werden, wobei dem Fachmann bekannte Beschichtungs-
25 techniken angewendet werden. Zusammensetzungen, die neben dem mindestens einen Übergangsmetallcarbenkomplex der Formeln I und/oder II ein polymeres Material in einer der Schichten des OLEDs, bevorzugt in der Licht-emittierenden Schicht, aufweisen, werden im Allgemeinen mittels lösungsverarbeitenden Verfahren als Schicht aufgebracht.

30 Im Allgemeinen haben die verschiedenen Schichten folgende Dicken: Anode (1) 500 bis 5000 Å, bevorzugt 1000 bis 2000 Å; Löcher-transportierende Schicht (2) 50 bis 1000 Å, bevorzugt 200 bis 800 Å, Licht-emittierende Schicht (3) 10 bis 1000 Å, bevorzugt 100 bis 800 Å, Elektronen transportierende Schicht (4) 50 bis 1000 Å, bevorzugt 200 bis 800 Å, Kathode (5) 200 bis 10.000 Å, bevorzugt 300 bis 5000 Å. Die Lage der
35 Rekombinationszone von Löchern und Elektronen in dem erfindungsgemäßen OLED

und somit das Emissionsspektrum des OLED können durch die relative Dicke jeder Schicht beeinflusst werden. Das bedeutet, die Dicke der Elektronentransportschicht sollte bevorzugt so gewählt werden, dass die Elektronen/Löcher Rekombinationszone
5 in der Licht-emittierenden Schicht liegt. Das Verhältnis der Schichtdicken der einzelnen Schichten in dem OLED ist von den eingesetzten Materialien abhängig. Die Schichtdicken von gegebenenfalls eingesetzten zusätzlichen Schichten sind dem Fachmann bekannt.

10 Durch Einsatz der Übergangsmetallcarbenkomplexe der Formeln I und/oder II in mindestens einer Schicht des erfindungsgemäßen OLEDs, bevorzugt als Emittermolekül in der Licht-emittierenden Schicht der erfindungsgemäßen OLEDs, können OLEDs mit hoher Effizienz erhalten werden. Die Effizienz der erfindungsgemäßen OLEDs kann des Weiteren durch Optimierung der anderen Schichten verbessert werden. Beispiels-
15 weise können hoch effiziente Kathoden wie Ca, Ba oder LiF eingesetzt werden. Geformte Substrate und neue Löcher-transportierende Materialien, die eine Reduktion der Operationsspannung oder eine Erhöhung der Quanteneffizienz bewirken, sind ebenfalls in den erfindungsgemäßen OLEDs einsetzbar. Des Weiteren können zusätzliche Schichten in den OLEDs vorhanden sein, um die Energielevel der verschiedenen
20 Schichten einzustellen und um Elektrolumineszenz zu erleichtern.

Die erfindungsgemäßen OLEDs können in allen Vorrichtungen eingesetzt werden, worin Elektrolumineszenz nützlich ist. Geeignete Vorrichtungen sind bevorzugt ausgewählt aus stationären und mobilen Bildschirmen. Stationäre Bildschirme sind z.B. Bildschir-
25 me von Computern, Fernsehern, Bildschirmen in Druckern, Küchengeräten sowie Reklametafeln, Beleuchtungen und Hinweistafeln. Mobile Bildschirme sind z.B. Bildschirme in Handys, Laptops, Kameras, insbesondere Digitalkameras, Fahrzeugen sowie Zielanzeigen an Bussen und Bahnen.

30 Weiterhin können die Übergangsmetallcarbenkomplexe der Formeln I und II in OLEDs mit inverser Struktur eingesetzt werden. Bevorzugt werden die erfindungsgemäß eingesetzten Übergangsmetallcarbenkomplexe der allgemeinen Formeln I und II in diesen inversen OLEDs wiederum in der Licht-emittierenden Schicht eingesetzt. Der Aufbau von inversen OLEDs und die üblicherweise darin eingesetzten Materialien sind dem
35 Fachmann bekannt.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung zusätzlich:

Beispiele

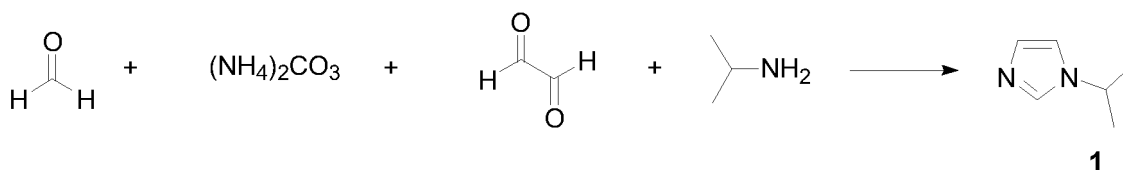
5 **1 Synthese von aliphatischen und aromatischen N-substituierten Imidazolen**

Arbeitsvorschriften:

Die hier vorgezeigten Imidazole wurden mittels den Synthesen in der genannten Literatur (Arduengo, A. J., et al., III Process for manufacture of imidazoles. 98-193700, 10 6177575, 19981117., 2001; Liu, J. et al., A modified procedure for the synthesis of 1-arylimidazoles. *Synthesis* **2003**, (17), 2661-2666) dargestellt.

A) 1-^{iso}Propylimidazol **1**

15



1,05 mol Paraformaldehyd (31,500 g) wird in 120 mL Methanol vorgelegt. Dazu tropft man vorsichtig 1 mol ^{iso}Propylamin (59,110 g, 85,67 mL) in 120 mL Methanol unter
20 Eiskühlung. Bei einer Temperatur von 0 °C sind 0,5 mol Ammoniumcarbonat (48,047 g) und 1 mol 40%ige Glyoxallösung (145,070 g, 114,7 mL) in 250 mL Methanol zuzugeben. Danach wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt, damit das entstehende Kohlendioxid entweichen kann. Letztendlich ist das Lösungsmittel zu entfernen und das Produkt im Hochvakuum über eine Kolonne zu
25 destillieren.

Summenformel: C₆H₁₀N₂

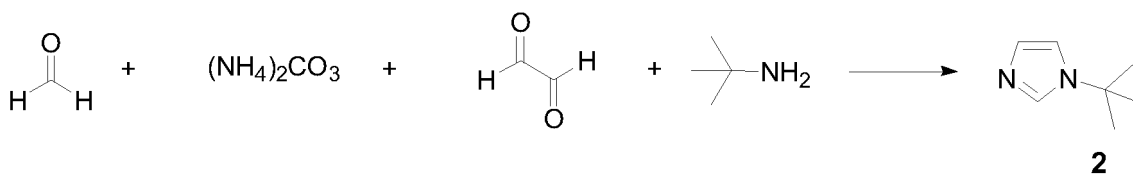
M = 110,16 g/mol

Ausbeute: 47,575 g (43,2 % d. Th.)

30

¹H-NMR (ppm, CDCl₃, 300,13 MHz):

δ = 7,47 (s, 1H, NCHN); 6,97 (s, 1H, NCHCHN); 6,89 (s, 1H, NCHCHN); 4,27 (sept, 1H, J = 6,7 Hz, ((CH₃)₂CHN); 1,40 (d, 6H, J = 6,7 Hz, CH₃-Gruppe)

B) 1-^{tert}Butylimidazol **2**

0,62 mol Paraformaldehyd (18,600 g) wird in 80 mL Methanol vorgelegt. Dazu tropft man vorsichtig 0,6 mol ^{tert}Butylamin (43,884 g, 63,32 mL) in 80 mL Methanol unter Eiskühlung. Bei einer Temperatur von 0 °C sind 0,3 mol Ammoniumcarbonat (28,820 g) und 0,6 mol 40%ige Glyoxallösung (87,040 g, 68,8 mL) in 160 mL Methanol zuzugeben. Danach wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt, damit das entstehende Kohlendioxid entweichen kann. Letztendlich ist das Lösungsmittel zu entfernen und das Produkt im Hochvakuum über eine Kolonne zu destillieren.

10

15 **Summenformel:** C₇H₁₂N₂

M = 124,186 g/mol

Ausbeute: 21,945 g (29,5 % d. Th.)

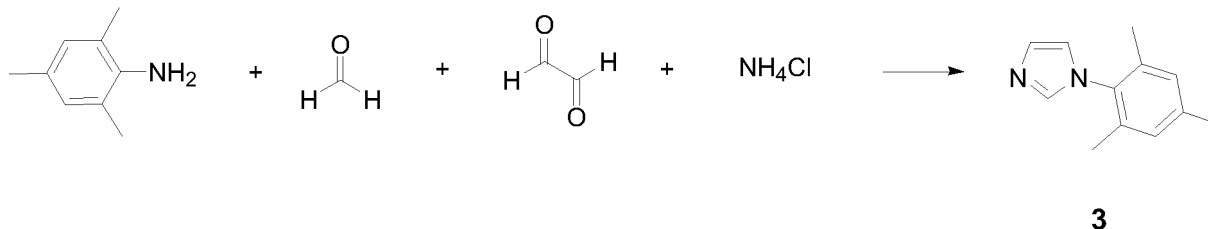
¹H-NMR (ppm, CDCl₃, 300,13 MHz):

δ = 7,61 (s, 1H, NCHN); 7,04 (d, J = 1,8 Hz, 1H, NCHCHN); 7,03 (d, J = 1,2 Hz, 1H, NCHCHN); 1,55 (s, 9H, CH₃-Gruppe)

20

C) 1-(2,4,6-Trimethyl-phenyl)-imidazol **3** (Liu, J. et al., A modified procedure for the synthesis of 1-arylimidazoles. *Synthesis* **2003**, (17), 2661-2666)

25



0,1 mol 1,3,5-Trimethylanilin (13,521 g; 14,08 mL) wird in 150 mL Methanol gelöst. Zu dieser Lösung gibt man unter Rühren 0,1 mol 40%ige Glyoxallösung (11,4 mL) und rührt bei Raumtemperatur bis ein Feststoff entsteht. Danach werden 0,2 mol festes

30

- Ammoniumchlorid (10,700 g), 0,6 mol 37%iger Formaldehyd (16 mL) und 400 mL Methanol zugegeben und eine Stunde unter Rückfluss gekocht. Nun sind 14 mL 85%ige Phosphorsäure über zehn Minuten zuzugeben und weitere vier bis acht Stunden unter Rückfluss zu rühren. Danach wird das Lösungsmittel entfernt, 300 g Eis zum Reaktionsgemisch gegeben, die Lösung mit 40%iger Kalilauge auf einen pH-Wert von 9 gebracht und mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die Etherphase ist über Magnesiumsulfat zu trocknen und danach ist der Ether zu entfernen, wobei der braune Feststoff **3** entsteht. Anschließend wird eine Umkristallisation aus Essigester vorgenommen.

10

Summenformel: **C₁₂H₁₄N₂****M = 186,252 g/mol**Ausbeute: **11,746 g (63,0 % d. Th.)**Schmelzpunkt: **108,6 °C**

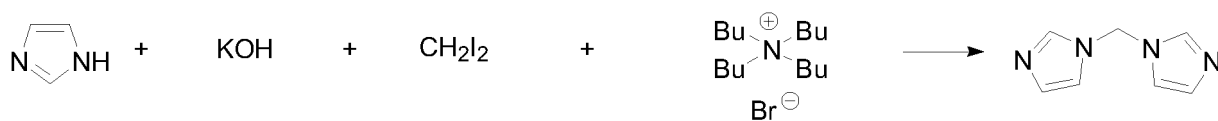
- 15
- ¹H-NMR**
- (ppm, CDCl
- ₃
- , 300,13MHz):

δ = 7,48 (s, 1H, NCHN); 7,24 (s, 1H, NCHCHN); 6,96 (s, 2H, CH von C₆H₂); 6,88 (s, 1H, NCHCHN); 2,32 (s, 3H, 4-CH₃ von C₆H₂); 1,97 (s, 6H, 2,6-CH₃ von C₆H₂)

2 Verbrückte Imidazole

- 20 **2.1 Synthese von 1,1'-Methylen-diimidazol 4** (Diez-Barra, E. et al., Phase transfer catalysis without solvent. Synthesis of bisazolyalkanes. *Heterocycles* 1992, 34, (7), 1365-1373)

25

**4**

- Ein Gemisch aus 30 mmol Imidazol (2,040 g), 60 mmol feingepulvertes Kaliumhydroxid (3,360 g) und einer Spatelspitze Tertbutylammoniumbromid wird solange vorsichtig erhitzt und gut gerührt bis es flüssig wird. Nach dem Abkühlen sind 15 mmol Diiodmethan (4,000 g; 1,21 mL) zuzugeben. Anschließend wird für 90 Minuten auf 50 °C erhitzt und für weitere 90 Minuten auf 70 °C. Die entstandene Masse ist zweimal mit 10 mL Ethanol zu extrahieren, das Lösungsmittel zu entfernen und der Rückstand zu sublimieren.

30

Summenformel: C₇H₈N₄

M = 148,174 g/mol

Ausbeute: 1,053 g (47,3 % d. Th.)

Schmelzpunkt: 154,8 °C

5

¹H-NMR (ppm, CDCl₃, 300,13 MHz):

7,93 (s, 2H, NCHN); 7,39 (s, 2H, NCHCHN); 6,90 (s, 2H, NCHCHN); 6,21 (s, 2H, NCH₂N)

10 3 **Bisimidazoliumsalze**

Arbeitsvorschrift:

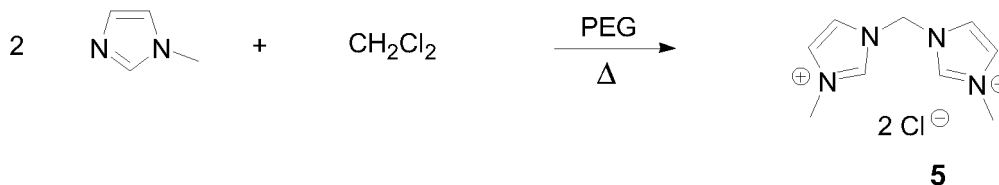
Die verschiedenen Bisimidazoliumsalze wurden nach leicht modifizierten Synthesen der genannten Literatur (Albrecht, M. et al.; Chelated Iridium(III) Bis-carbene Complexes as Air-Stable Catalysts for Transfer Hydrogenation. *Organometallics* **2002**, 21, (17), 3596-3604; Maletz, G. et al.; Palladium or platinum carbene complexes as catalyst for partial oxidation of alkanes. 2001-10151660, 10151660, 20011019., 2003; Muehlhofer, M. et al.; Synthesis and structural characterization of novel bridged platinum(II) biscarbene complexes. *Journal of Organometallic Chemistry* **2002**, 660, (2), 121-126) hergestellt.

20

3.1 **1,1'-Dimethyl-3,3'-methylen-diimidazoliumsalze**

A) Synthese von 1,1'-Dimethyl-3,3'-methylen-diimidazoliumdichlorid **5**

25

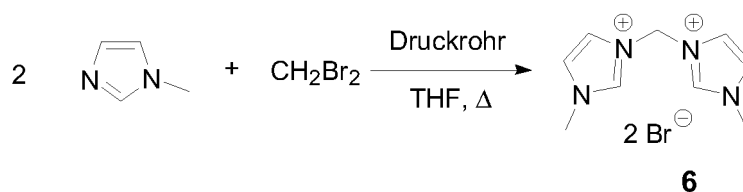


30

0,073 mol Methylimidazol (6,000 g; 5,83 mL), 0,073 mol Dichlormethan (6,200 g; 4,70 mL) und 10 mL Polyethylenglykol 400 (PEG 400) werden unter Rückfluss für 12 Stunden auf 140 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der entstandene Feststoff abfiltriert und mehrmals mit wenig Tetrahydrofuran gewaschen. Es wird ein weißer Feststoff **5** erhalten.

Summenformel: C₉H₁₄N₄Cl₂**M** = 249,142 g/mol**Ausbeute:** 2,641 g (29,0 % d. Th.)**Schmelzpunkt:** Zersetzung bei > 276 °C

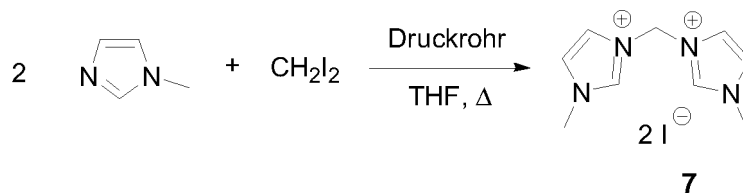
5

¹H (ppm, d₆-DMSO, 300,13 MHz):9,88 (s, 2H, NCHN); 8,28 (s, 2H, NCHCHN); 7,82 (s, 2H, NCHCHN); 6,91 (s, 2H, NCH₂N); 3,90 (s, 6H, CH₃)10 B) 1,1'-Dimethyl-3,3'-methylen-diimidazoliumdibromid **6**

0,024 mol Methylimidazol (2,000 g; 1,94 mL) werden in einem ACE-Druckrohr mit
 15 0,012 mol Dibrommethan (2,086 g; 0,84 mL) und 5 mL Tetrahydrofuran versetzt. Das
 Gemisch wird 24 Stunden bei 130 °C gerührt, der ausfallende Feststoff wird abfiltriert
 und mehrmals mit wenig Tetrahydrofuran gewaschen. Es wird der weiße Feststoff **6**
 erhalten.

20 **Summenformel:** C₉H₁₄N₄Br₂**M** = 338,042 g/mol**Ausbeute:** 4,051 g (99,0 % d. Th.)**Schmelzpunkt:** Zersetzung bei > 278 °C¹H (ppm, d₆-DMSO, 300,13 MHz):

25 3,90 (s, 6H, CH₃); 6,71 (s, 2H, NCH₂N); 7,81 (s, 2H, NCHCHN); 8,03 (s, 2H,
 NCHCHN); 9,49 (s, 2H, NCHN)

C) 1,1'-Dimethyl-3,3'-methylen-diimidazoliumdiiodid **7**

30

0,024 mol Methylimidazol (2,000 g; 1,94 mL) werden in einem ACE-Druckrohr mit

0,012 mol Diiodmethan (3,214 g; 0,97 mL) und 5 mL Tetrahydrofuran versetzt. Das Gemisch wird 20 Stunden bei 110 °C gerührt, der ausfallende Feststoff wird abfiltriert und mehrmals mit wenig Tetrahydrofuran gewaschen. Es wird der weiße Feststoff **7** erhalten.

5

Summenformel: C₉H₁₄N₄I₂

M = 432,042 g/mol

Ausbeute: 5,198 g (99,9 % d. Th.)

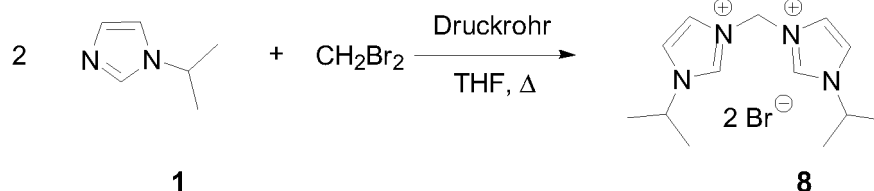
Schmelzpunkt: Zersetzung bei > 277 °C

10 ¹H (ppm, d₆-DMSO, 300,13 MHz):

δ = 9,35 (s, 2H, NCHN); 7,96 (t, 2H, J = 1,7 Hz, NCHCHN); 7,80 (t, 2H, J = 1,7 Hz, NCHCHN); 6,64 (s, 2H, NCH₂N); 3,90 (s, 6H, CH₃-Gruppe)

15 3.2 Darstellung weiterer aliphatischer Bisimidazoliumsalze

A) 1,1'-Diisopropyl-3,3'-methylen-diimidazoliumdibromid **8**



20

Zu 0,018 mol ^{iso}Propylimidazol **1** (2,000 g) werden in einem ACE-Druckrohr 0,009 mol Dibrommethan (1,564 g; 0,63 mL) und 5 mL Tetrahydrofuran gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 20 Stunden bei 80 °C gerührt. Der ausfallende Feststoff ist mehrmals mit wenig Tetrahydrofuran zu waschen. Es wird ein weißer Feststoff **8** erhalten.

25

Summenformel: C₁₃H₂₂N₄Br₂

M = 394,154 g/mol

Ausbeute: 1,302 g (36,7 % d. Th.)

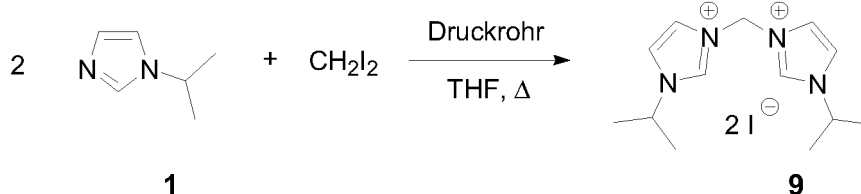
Schmelzpunkt: Zersetzung bei > 172 °C

30 ¹H (ppm, d₆-DMSO, 300,13 MHz):

δ = 9,68 (s, 2H, NCHN); 8,11 (t, 2H, J = 1,75 Hz, NCHCHN); 8,04 (t, 2H, J = 1,75 Hz, NCHCHN); 6,66 (s, 2H, NCH₂N); 4,70 (sept, 2H, J = 6,6 Hz, (CH₃)₂CHN); 1,50 (d, 12H, J = 6,6 Hz, CH₃-Gruppe)

5

B) 1,1'-Diisopropyl-3,3'-methylen-diimidazoliumdiiodid **9**



10 Zu 0,027 mol ^{iso}Propylimidazol **1** (3,000 g) werden in einem ACE-Druckrohr 0,0135 mol Diiodmethan (3,616 g; 1,09 mL) in 7 mL Tetrahydrofuran gegeben. Das Gemisch wird

17 Stunden bei 80 °C gerührt, der entstandene Feststoff wird abfiltriert und mehrmals
15 mit wenig Tetrahydrofuran gewaschen. Es entsteht ein weißer Feststoff **9**.

Summenformel: C₁₃H₂₂N₄I₂

M = 488,146 g/mol

Ausbeute: 4,832 g (73,3 % d. Th.)

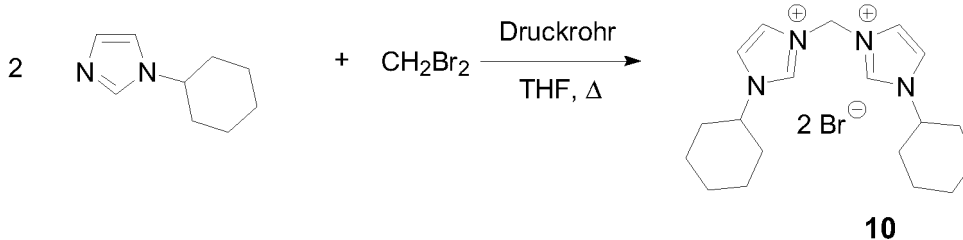
Schmelzpunkt: Zersetzung bei > 247 °C

20

¹H (ppm, d₆-DMSO, 300,13 MHz):

δ = 9,50 (s, 2H, NCHN); 8,04 (s, 4H, NCHCHN); 6,59 (s, 2H, NCH₂N); 4,72 (sept, 2H, J = 6,6 Hz, (CH₃)₂CHN); 1,50 (d, 12H, J = 6,6 Hz, CH₃-Gruppe)

25 C) 1,1'-Dicyclohexyl-3,3'-methylen-diimidazoliumdibromid **10**



Zu 0,013 mol Cyclohexylimidazol (2,000 g) werden in einem ACE-Druckrohr 0,0065
30 mol Dibrommethan (1,130 g; 0,46 mL) und 5 mL Tetrahydrofuran gegeben. Das Reak-

tionsgemisch wird 20 Stunden bei 80 °C gerührt. Der ausfallende Feststoff ist mehrmals mit wenig Tetrahydrofuran zu waschen. Es wird ein weißer Feststoff **10** erhalten.

Summenformel: C₁₉H₃₀N₄Br₂

M = 474,278 g/mol

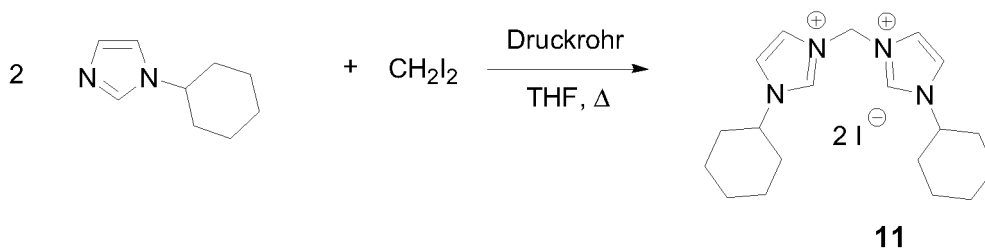
5 **Ausbeute:** 1,003 g (32,5 % d. Th.)

Schmelzpunkt: Zersetzung bei > 288 °C

¹H (ppm, d₆-DMSO, 300,13 MHz):

δ = 9,65 (s, 2H, NCHN); 8,09 (s, 2H, NCHCHN); 8,02 (s, 2H, NCHCHN); 6,67 (s, 2H, NCH₂N); 4,35 (t, 2H, J = 11,6 Hz, CH von Cyclohexyl-Ring); 2,09 (d, 4H, J = 10,5 Hz, CH₂ von Cyclohexyl-Ring); 1,84 (d, 4H, J = 13,3 Hz, CH₂ von Cyclohexyl-Ring); 1,69 (d, 4H, J = 12,0 Hz, CH₂ von Cyclohexyl-Ring); 1,38 (quart, 4H, J = 12,7 Hz, CH₂ von Cyclohexyl-Ring); 1,22 (t, 4H, J = 12,5 Hz, CH₂ von Cyclohexyl-Ring)

15 D) 1,1'-Dicyclohexyl-3,3'-methylen-diimidazoliumdiiodid **11**



Zu 0,013 mol Cyclohexylimidazol (2,000 g) werden in einem ACE-Druckrohr 0,0065 mol Diiodmethan (1,741 g; 0,52 mL) und 5 mL Tetrahydrofuran gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 3 Stunden bei 80 °C gerührt. Der ausfallende Feststoff ist mehrmals mit wenig Tetrahydrofuran zu waschen. Es wird der weiße Feststoff **11** erhalten.

Summenformel: C₁₉H₃₀N₄I₂

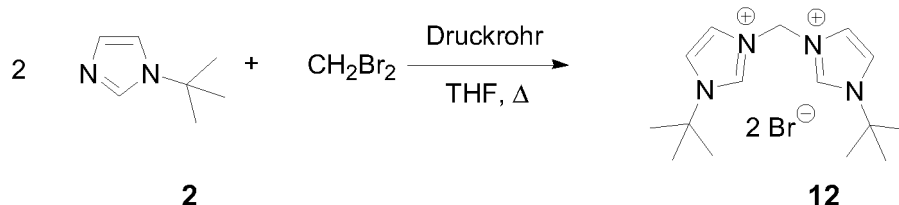
M = 568,270 g/mol

25 **Ausbeute:** 0,891 g (24,1 % d. Th.)

Schmelzpunkt: Zersetzung bei > 286 °C

¹H (ppm, d₆-DMSO, 300,13 MHz):

δ = 9,45 (s, 2H, NCHN); 8,01 (dd, 4H, J = 1,6 Hz, NCHCHN); 6,58 (s, 2H, NCH₂N); 4,36 (t, 2H, J = 11,7 Hz, CH von Cyclohexyl-Ring); 2,09 (d, 4H, J = 9,7 Hz, CH₂ von Cyclohexyl-Ring); 1,85 (d, 4H, J = 13,3 Hz, CH₂ von Cyclohexyl-Ring); 1,68 (d, 4H, J = 12,3 Hz, CH₂ von Cyclohexyl-Ring); 1,40 (quart, 4H, J = 12,7 Hz, CH₂ von Cyclohexyl-Ring); 1,23 (t, 4H, J = 12,5 Hz, CH₂ von Cyclohexyl-Ring)

E) 1,1'-Ditertbutyl-3,3'-methylen-diimidazoliumdibromid **12**

5

Zu 0,016 mol *tert*-Butylimidazol **2** (2,000 g) werden in einem ACE-Druckrohr 0,008 mol Dibrommethan (1,391 g; 0,56 mL) und 5 mL Tetrahydrofuran gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 20 Stunden bei 80 °C gerührt. Der ausfallende Feststoff ist mehrmals mit wenig Tetrahydrofuran zu waschen. Es wird ein weißer Feststoff **12** erhalten.

10

Summenformel: C₁₅H₂₆N₄Br₂

M = 422,206 g/mol

Ausbeute: 1,449 g (42,9 % d. Th.)

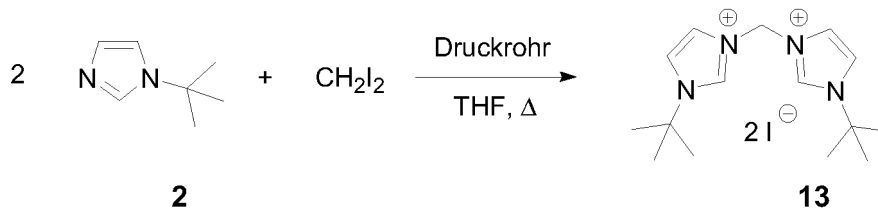
Schmelzpunkt: Zersetzung bei > 230 °C

15 ¹H (ppm, d₆-DMSO, 300,13 MHz):

δ = 9,85 (s, 2H, NCHN); 8,21 (s, 2H, NCHCHN); 8,17 (s, 2H, NCHCHN); 6,67 (s, 2H, NCH₂N); 1,62 (s, 18H, CH₃-Gruppe)

F) 1,1'-Ditertbutyl-3,3'-methylen-diimidazoliumdiiodid **13**

20



25

Zu 0,016 mol *tert*-Butylimidazol **2** (2,000 g) werden in einem ACE-Druckrohr 0,008 mol Diiodmethan (2,143 g; 0,64 mL) und 5 mL Tetrahydrofuran gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 3 Stunden bei 80 °C gerührt. Der ausfallende Feststoff ist mehrmals mit wenig Tetrahydrofuran zu waschen. Es wird der weiße Feststoff **13** erhalten.

Summenformel: C₁₅H₂₆N₄I₂

M = 516,198 g/mol

Ausbeute: 1,444 g (35,0 % d. Th.)

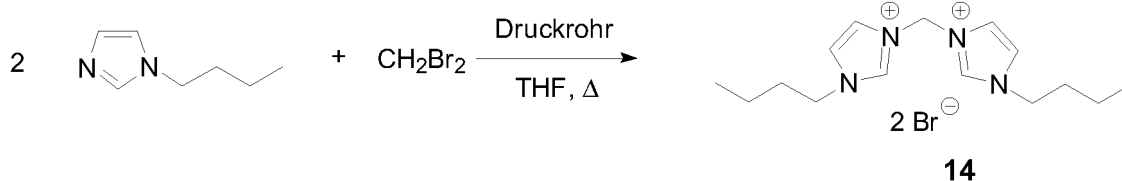
30 **Schmelzpunkt:** Zersetzung bei > 249 °C

^1H (ppm, $\text{d}_6\text{-DMSO}$, 300,13 MHz):

$\delta = 9,55$ (s, 2H, NCHN); 8,17 (s, 2H, NCHCHN); 8,06 (s, 2H, NCHCHN); 6,54 (s, 2H, NCH_2N); 1,61 (s, 18H, CH_3 -Gruppe)

5

G) 1,1'-Di-n-butyl-3,3'-methylen-diimidazoliumdibromid **14**



- 10 Zu 0,024 mol n-Butylimidazol (3,000 g; 3,17 mL) werden im ACE-Druckrohr 0,012 mol Dibrommethan (2,086 g; 0,84 mL) und 7 mL Tetrahydrofuran zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 5 Tage bei Raumtemperatur und 72 Stunden bei 80 °C gerührt. Der ausfallende Feststoff ist mehrmals mit wenig Tetrahydrofuran zu waschen. Es wird der weiße Feststoff **14** erhalten.

15

Summenformel: $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{Br}_2$

$M = 422,206 \text{ g/mol}$

Ausbeute: **4,437 g (87,6 % d. Th.)**

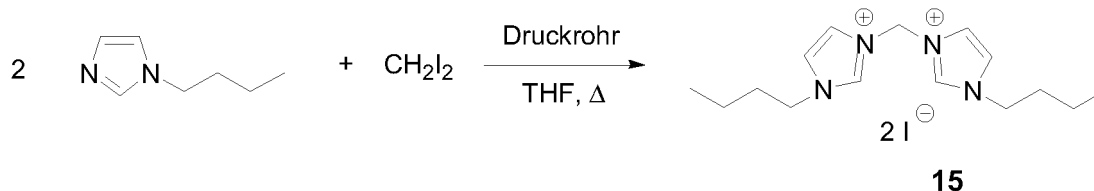
Schmelzpunkt: **178,6 °C**

20 ^1H (ppm, $\text{d}_6\text{-DMSO}$, 300,13 MHz):

$\delta = 9,68$ (s, 2H, NCHN); 8,12 (t, 2H, $J = 1,7 \text{ Hz}$, NCHCHN); 7,93 (t, 2H, $J = 1,7 \text{ Hz}$, NCHCHN); 6,74 (s, 2H, NCH_2N); 4,24 (t, 4H, $J = 7,2 \text{ Hz}$, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 1,80 (quint, 4H, $J = 7,3 \text{ Hz}$, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 1,30 (sext, 4H, $J = 7,4 \text{ Hz}$, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 0,91 (t, 6H, $J = 7,3 \text{ Hz}$, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$)

25

H) 1,1'-Di-n-butyl-3,3'-methylen-diimidazoliumdiiodid **15**



30

Zu 0,024 mol n-Butylimidazol (3,000 g; 3,17 mL) werden im ACE-Druckrohr 0,012 mol Diiodmethan (3,214 g; 0,97 mL) und 7 mL Tetrahydrofuran zugegeben. Das

Reaktionsgemisch wird 5 Tage bei Raumtemperatur und 72 Stunden bei 80 °C gerührt. Der ausfallende Feststoff ist mehrmals mit wenig Tetrahydrofuran zu waschen. Es wird der hellrote Feststoff **15** erhalten.

5 Summenformel: **C₁₅H₂₆N₄I₂**

M = 516,198 g/mol

Ausbeute: **5,929 g (95,7 % d. Th.)**

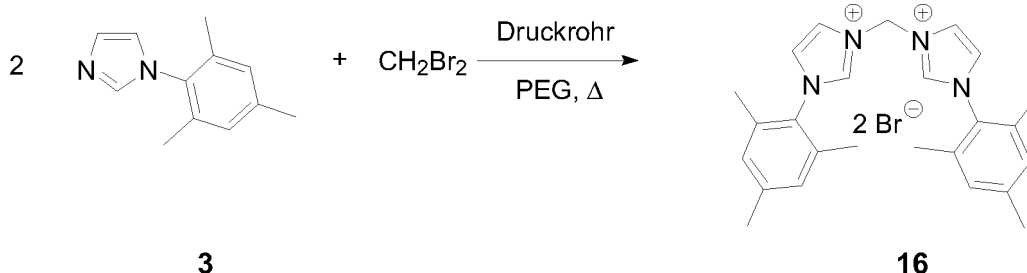
Schmelzpunkt: **151,4 °C**

¹H (ppm, d₆-DMSO, 300,13 MHz):

10 δ = 9,44 (s, 2H, NCHN); 8,00 (s, 2H, NCHCHN); 7,92 (s, 2H, NCHCHN); 6,63 (s, 2H, NCH₂N); 4,23 (t, 4H, J = 7,2 Hz, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃); 1,79 (quint, 4H, J = 7,3 Hz, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃); 1,31 (sext, 4H, J = 7,4 Hz, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃); 0,91 (t, 6H, J = 7,3 Hz, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃)

15 3.3 Darstellung aromatischer Bisimidazoliumsalze

A) 1,1'-Di-(2,4,6-trimethylphenyl)-3,3'-methylendiimidazoliumdibromid **16**



20

3

16

0,011 mol 1-(2,4,6-Trimethylphenyl)-imidazol **3** (2,000 g), 0,0054 mol Dibrommethan (0,939 g; 0,38 mL) und 5 mL PEG 400 werden über Nacht bei 120 °C im Druckrohr gerührt. Der ausgefallene Feststoff ist abzufiltern und mit wenig Tetrahydrofuran mehrmals zu waschen.

25

Summenformel: **C₂₅H₃₀N₄Br₂**

M = 546,33 g/mol

Ausbeute: **1,581 g (53,6 % d. Th.)**

Schmelzpunkt: **Zersetzung bei > 285 °C**

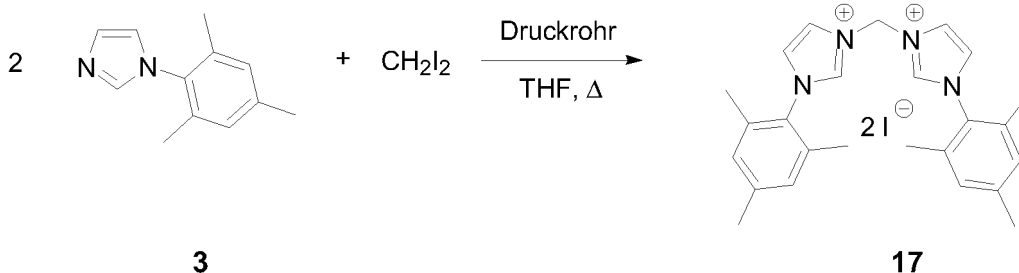
30

¹H (ppm, d₆-DMSO, 300,13 MHz):

δ = 9,95 (s, 2H, NCHN); 8,43 (s, 2H, NCHCHN); 8,10 (s, 2H, NCHCHN); 7,18 (s, 4H, CH von C₆H₂); 6,91 (s, 2H, NCH₂N); 2,34 (s, 6H, p-CH₃ von C₆H₂); 2,05 (s, 12H, o-CH₃ von C₆H₂)

5

B) 1,1'-Di-(2,4,6-trimethylphenyl)-3,3'-methylendiimidazoliumdiiodid **17**



10 0,011 mol 1-(2,4,6-Trimethylphenyl)-imidazol **3** (2,000 g), 0,0054 mol Diiodmethan (1,438 g; 0,43 mL) und 5 mL THF werden über Nacht bei Raumtemperatur und danach 9 Stunden bei 120 °C im Druckrohr gerührt. Der ausgefallene Feststoff ist abzufiltern und mit wenig Tetrahydrofuran mehrmals zu waschen.

15 Summenformel: **C₂₅H₃₀N₄I₂**

M = 640,33 g/mol

Ausbeute: **1,053 g (30,5 % d. Th.)**

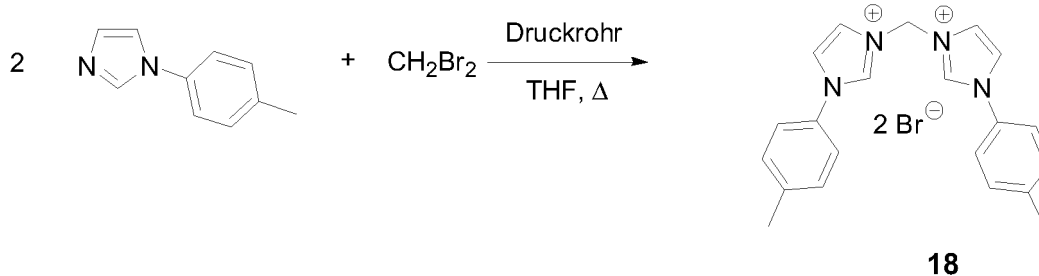
Schmelzpunkt: **Zersetzung bei > 310 °C**

¹H (ppm, d₆-DMSO, 300,13 MHz):

20 δ = 9,79 (s, 2H, NCHN); 8,35 (t, 2H, J = 1,7 Hz, NCHCHN); 8,11 (t, 2H, J = 1,6 Hz, NCHCHN); 7,18 (s, 4H, CH von C₆H₂); 6,86 (s, 2H, NCH₂N); 2,34 (s, 6H, p-CH₃ von C₆H₂); 2,05 (s, 12H, o-CH₃ von C₆H₂)

C) 1,1'-Di-(4-methylphenyl)-3,3'-methylendiimidazoliumdibromid **18**

25



0,013 mol 1-(4-Methylphenyl)-imidazol (2,000 g), 0,0063 mol Dibrommethan (1,099 g; 0,45 mL) und 5 mL THF werden über Nacht bei Raumtemperatur und danach 9 Stunden bei 120 °C im Druckrohr gerührt. Der ausgefallene Feststoff ist abzufiltern und mit
5 wenig Tetrahydrofuran mehrmals zu waschen.

Summenformel: $C_{21}H_{22}N_4Br_2$

$M = 490,234 \text{ g/mol}$

Ausbeute: **0,779 g (25,2 % d. Th.)**

Schmelzpunkt: **Zersetzung bei > 300 °C**

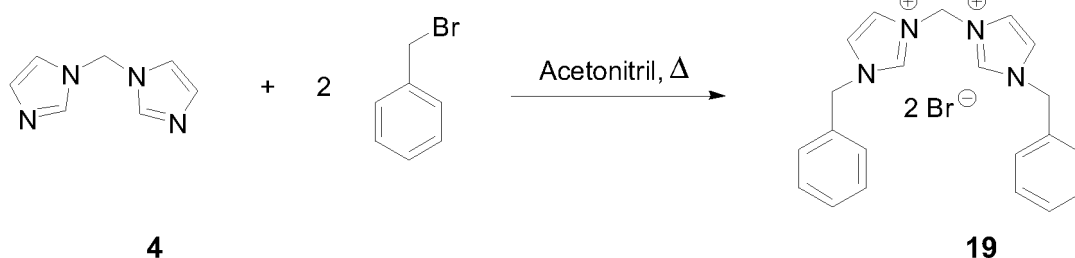
10

^1H (ppm, d_6 -DMSO, 300,13 MHz):

$\delta = 10,30$ (s, 2H, $NCHN$); 8,42 (s, 2H, $NCHCHN$); 8,38 (s, 2H, $NCHCHN$); 7,71 (d, 4H, $J = 8,4 \text{ Hz}$, arom. CH); 7,51 (d, 4H, $J = 8,4 \text{ Hz}$, arom. CH); 6,89 (s, 2H, NCH_2N); 2,41 (s, 6H, $p-CH_3$ von C_6H_2)

15

3.4 Darstellung von 1,1'-Dibenzyl-3,3'-methylen-diimidazoliumdibromid **19**



20 Zu 0,0034 mol 1,1'-Methylen-diimidazol **4** werden in einem ACE-Druckrohr 2 mL Benzylbromid in 8 mL Tetrahydrofuran gegeben und 4 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird mit Tetrahydrofuran gewaschen und danach in Acetonitril aufgenommen, nochmals mit 1 mL Benzylbromid versetzt und 24 Stunden bei 60 °C, 3 Tage bei Raumtemperatur und weitere 30 Stunden bei 80 °C gerührt. Der erhaltene Feststoff wird abfiltriert, erneut mit Tetrahydrofuran gewaschen und getrocknet.
25 Es entsteht ein weißer Feststoff **19**.

Summenformel: $C_{21}H_{22}N_4Br_2$

$M = 490,234 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 0,771 g (46,3 % d. Th.)

30 Schmelzpunkt: Zersetzung bei > 248 °C

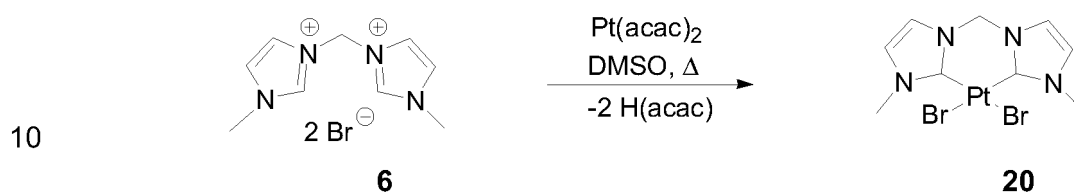
^1H (ppm, d_6 -DMSO, 300,13 MHz):

δ = 9,68 (s, 2H, NCHN); 8,11 (s, 2H, NCHCHN); 7,93 (s, 2H, NCHCHN); 7,44 (m, 10H, J = 5,0 Hz, arom. CH); 6,71 (s, 2H, NCH₂N); 5,52 (s, 4H, N-CH₂-C₆H₅)

5 4 Carbenkomplexe

4.1 Biscarbenkomplexe

A) (1,1'-Dimethyl-3,3'-methylendiimidazolin-2,2'-diyliden)platin(II)dibromid **20**



0,5 mmol Platin(II)acetylacetonat (0,197 g) werden in 3 mL Dimethylsulfoxid vorgelegt und auf 100 °C erwärmt. Dazu wird mit Hilfe einer Spritzenpumpe über 13 Stunden eine Lösung von 0,5 mmol 1,1'-Dimethyl-3,3'-methylen-diimidazoliumdibromid **6** (0,169 g) in 20 mL Dimethylsulfoxid zugegeben. Das gesamte Reaktionsgemisch wird weitere 2 Stunden bei 100 °C gerührt. Danach wird das Lösungsmittel bei 70 °C im Vakuum entfernt und der entstehende Feststoff zweimal mit wenig Wasser und zweimal mit wenig Tetrahydrofuran gewaschen. Der weiße Feststoff **20** ist noch zu trocknen.

20 **Summenformel:** C₉H₁₂N₄PtBr₂ M = 531,112 g/mol

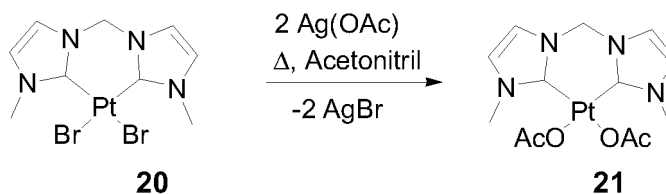
Ausbeute: 0,179 g (67,4 % d. Th.)

Schmelzpunkt: Zersetzung bei > 380 °C

25 ¹H (ppm, d₆-DMSO, 300,13 MHz):

δ = 7,53 (d, 2H, J = 2,0 Hz, NCHCHN); 7,31 (d, 2H, J = 2,0 Hz, NCHCHN); 6,10 (AB, 1H, J = 13,1 Hz, NCH₂N); 5,96 (AB, 1H, J = 13,1 Hz, NCH₂N); 3,84 (s, 6H, CH₃-Gruppe)

30 B) (1,1'-Dimethyl-3,3'-methylendiimidazolin-2,2'-diyliden)platin(II)diacetat **21**



5 Zu 0,19 mmol (1,1'-Dimethyl-3,3'-methylendiimidazolin-2,2'-diyliden)platin(II)dibromid **20** (0,100 g) werden 0,38 mmol Silberacetat (0,063 g) in 5 mL Acetonitril gegeben. Das Gemisch wird unter Lichtausschluss 8 Stunden bei 60 °C gerührt. Das ausfallende Silberbromid sowie das nicht umgesetzte Edukt werden abfiltriert und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Es entsteht ein weißer Feststoff **21**.

10 **Summenformel:** C₁₃H₁₈N₄O₄Pt M = 489,392 g/mol

Ausbeute: 0,057 g (61,3 % d. Th.)

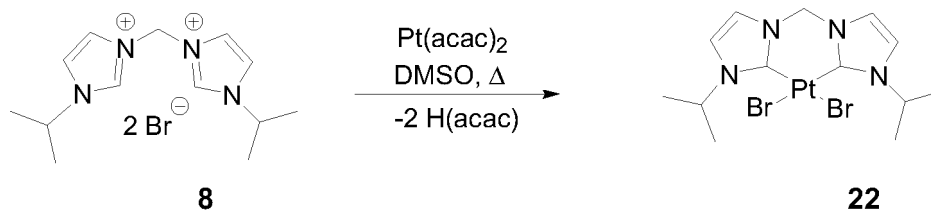
Schmelzpunkt: Zersetzung bei > 310 °C

¹H (ppm, d₆-DMSO, 300,13 MHz):

15 δ = 7,60 (d, 2H, J = 1,9 Hz, NCHCHN); 7,37 (d, 2H, J = 1,9 Hz, NCHCHN); 6,12 (s, 2H, NCH₂N); 3,78 (s, 6H, CH₃-Gruppe); 1,89 (s, 6H, CH₃COO)

C) (1,1'-Diisopropyl-3,3'-methylendiimidazolin-2,2'-diyliden)platin(II)dibromid **22**

20



25

0,75 mmol Platin(II)acetylacetonat (0,295 g) werden mit 0,75 mmol 1,1'-Diisopropyl-3,3'-methylen-diimidazoliumdibromid **8** (0,296 g) in einem Schlenkrohr vereinigt. Es werden 6 mL Dimethylsulfoxid zugesetzt und das Reaktionsgemisch ist für 2 Stunden bei 60 °C zu rühren, danach 2 Stunden bei 80 °C und weitere 5 Stunden bei 110 °C. Das Lösungsmittel wird bei 70 °C im Vakuum entfernt, der ausfallende Feststoff wird mit wenig Methanol und Tetrahydrofuran gewaschen und danach getrocknet. Es entsteht ein weißer Feststoff **22**.

30

Summenformel: C₁₃H₂₀N₄PtBr₂

M = 587,216 g/mol

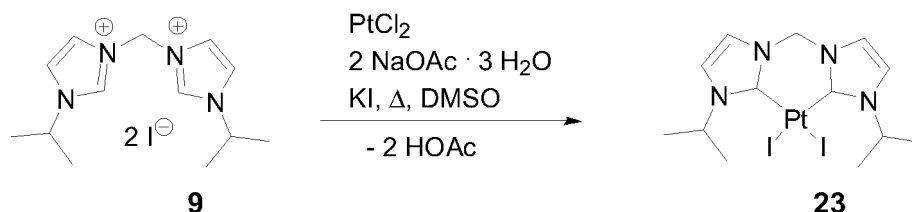
Ausbeute: 0,368 g (83,6 % d. Th.)**Schmelzpunkt:** Zersetzung bei > 270 °C

5

¹H (ppm, d₆-DMSO, 300,13 MHz):

δ = 7,55 (d, 2H, J = 2,1 Hz, NCHCHN); 7,51 (d, 2H, J = 2,1 Hz, NCHCHN); 6,05 (AB, 1H, J = 13,1 Hz, NCH₂N); 5,96 (AB, 1H, J = 13,1 Hz, NCH₂N); 5,53 (sept, 2H, J = 6,7 Hz, (CH₃)₂CHN); 1,44 (d, 6H, J = 6,7 Hz, CH₃-Gruppe); 1,19 (d, 6H, J = 6,7 Hz, CH₃-

10 Gruppe)

D) (1,1'-Diisopropyl-3,3'-methylen-diimidazolin-2,2'-diyliden)platin(II)diiodid **23**

15

0,25 mmol Platin(II)chlorid (0,066 g) und 0,25 mmol 1,1'-Diisopropyl-3,3'-methylen-diimidazoliumdiiodid **9** (0,122 g), sowie 0,5 mmol Natriumacetat-Trihydrat (0,068 g) und 0,5 mmol Kaliumiodid (0,083 g) werden mit 5 mL Dimethylsulfoxid in einem Schlenkrohr 3 Stunden bei 60 °C, 3 Stunden bei 80 °C und weitere 3 Stunden bei

20 110 °C gerührt. Dann wird das Lösungsmittel bei 70 °C im Vakuum entfernt und der entstandene Feststoff wird mit Methanol und Tetrahydrofuran gewaschen und getrocknet. Es entsteht ein weißer Feststoff **23**.

Summenformel: C₁₃H₂₀N₄PtI₂

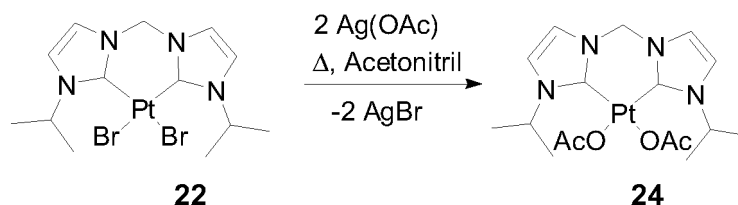
M = 681,207 g/mol

25 **Ausbeute:** 0,116 g (68,1 % d. Th.)**Schmelzpunkt:** Zersetzung bei > 340 °C¹H (ppm, d₆-DMSO, 300,13 MHz):

δ = 7,56 (d, 2H, J = 2,1 Hz, NCHCHN); 7,51 (d, 2H, J = 2,2 Hz, NCHCHN); 6,07 (AB, 1H, J = 13,1 Hz, NCH₂N); 5,98 (AB, 1H, J = 13,1 Hz, NCH₂N); 5,47 (sept, 2H, J = 6,8 Hz, (CH₃)₂CHN); 1,46 (d, 6H, J = 6,7 Hz, CH₃-Gruppe); 1,17 (d, 6H, J = 6,8 Hz, CH₃-

30 Gruppe)

E) (1,1'-Diisopropyl-3,3'-methylen-diimidazolin-2,2'-diyliden)platin(II)diacetat **24**



5

Zu 0,43 mmol (1,1'-Diisopropyl-3,3'-methylen-diimidazolin-2,2'-diyliden)platin(II)dibromid **22** (0,250 g) werden 0,86 mmol Silberacetat (0,143 g) in 6 mL Acetonitril gegeben. Das Gemisch wird unter Lichtausschluss 8 Stunden bei 60 °C gerührt. Das ausfallende Silberbromid wird abfiltriert und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Es entsteht ein weißer Feststoff **24**.

10

Summenformel: C₁₇H₂₆N₄O₄Pt

M = 545,496 g/mol

Ausbeute: 0,225 g (95,9 % d. Th.)

Schmelzpunkt: Zersetzung bei > 130 °C

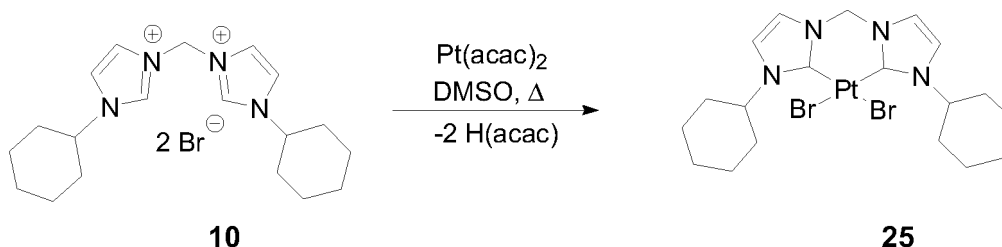
15

¹H (ppm, d₆-DMSO, 300,13 MHz):

δ = 7,52 (d, 2H, J = 1,8 Hz, NCHCHN); 7,47 (d, 2H, J = 2,0 Hz, NCHCHN); 6,08 (AB, 1H, J = 12,8 Hz, NCH₂N); 5,90 (AB, 1H, J = 12,8 Hz, NCH₂N); 5,10 (sept, 2H, J = 6,6 Hz, (CH₃)₂CHN); 1,75 (s, 6H, CH₃COO); 1,34 (d, 6H, J = 6,5 Hz, CH₃-Gruppe); 1,25 (d, 6H, J = 6,6 Hz, CH₃-Gruppe)

20

F) (1,1'-Dicyclohexyl-3,3'-methylen-diimidazolin-2,2'-diyliden)platin(II)dibromid **25**



25

0,75 mmol Platin(II)acetylacetonat (0,295 g) werden mit 0,75 mmol 1,1'-Dicyclohexyl-3,3'-methylen-diimidazoliumdibromid **10** (0,356 g) in einem Schlenkrohr vereinigt. Es werden 6 mL Dimethylsulfoxid zugesetzt und das Reaktionsgemisch ist für 2 Stunden bei 60 °C zu rühren, danach 2 Stunden bei 80 °C und weitere 5 Stunden bei 110 °C. Das Lösungsmittel wird bei 70 °C im Vakuum entfernt, der ausfallende Feststoff wird

30

mit wenig Methanol und Tetrahydrofuran gewaschen und danach getrocknet. Es entsteht ein weißer Feststoff **25**.

Summenformel: $C_{19}H_{28}N_4PtBr_2$

$M = 667,34 \text{ g/mol}$

5 **Ausbeute:** 0,294 g (58,7 % d. Th.)

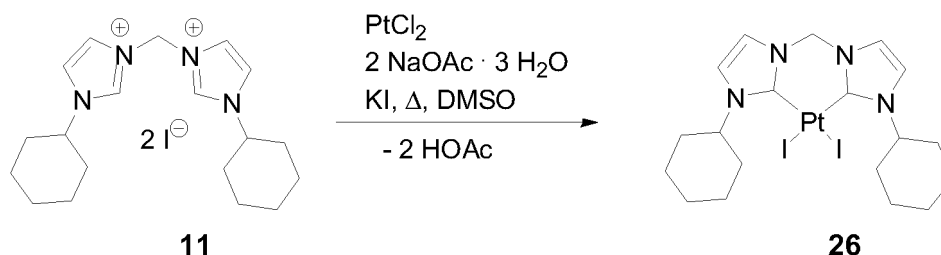
Schmelzpunkt: Zersetzung bei $> 340^\circ\text{C}$

^1H (ppm, d_6 -DMSO, 300,13 MHz):

$\delta = 7,53$ (s, 2H, NCHCHN); $7,51$ (s, 2H, NCHCHN); $6,05$ (AB, 1H, $J = 13,1 \text{ Hz}$, NCH_2N); $5,96$ (AB, 1H, $J = 13,0 \text{ Hz}$, NCH_2N); $5,13$ (t, 2H, $J = 11,6 \text{ Hz}$, CH von Cyclohexyl-Ring); $2,12$ (d, 4H, $J = 10,5 \text{ Hz}$, CH_2 von Cyclohexyl-Ring); $1,80$ (d, 4H, $J = 13,1 \text{ Hz}$, CH_2 von Cyclohexyl-Ring); $1,50$ (d, 4H, $J = 11,9 \text{ Hz}$, CH_2 von Cyclohexyl-Ring); $1,34$ (t, 4H, $J = 12,2 \text{ Hz}$, CH_2 von Cyclohexyl-Ring); $1,21$ (t, 4H, $J = 13,1 \text{ Hz}$, CH_2 von Cyclohexyl-Ring)

15

G) (1,1'-Dicyclohexyl-3,3'-methylen-diimidazolin-2,2'-diyliden)platin(II)diiodid **26**



20 0,4 mmol Platin(II)chlorid (0,106 g) und 0,4 mmol 1,1'-Dicyclohexyl-3,3'-methylen-diimidazoliumdiiodid **11** (0,227 g), sowie 0,8 mmol Natriumacetat-Trihydrat (0,109 g) und 0,8 mmol Kaliumiodid (0,133 g) werden mit 5 mL Dimethylsulfoxid in einem Schlenkrohr 2 Stunden bei 60°C , 2 Stunden bei 80°C und weitere 5 Stunden bei 110°C gerührt. Dann wird das Lösungsmittel bei 70°C im Vakuum entfernt und der

25 entstandene Feststoff wird mit Methanol und Tetrahydrofuran gewaschen und getrocknet. Es entsteht ein weißer Feststoff **26**.

Summenformel: $C_{19}H_{28}N_4PtI_2$

$M = 761,332 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 0,221 g (72,6 % d. Th.)

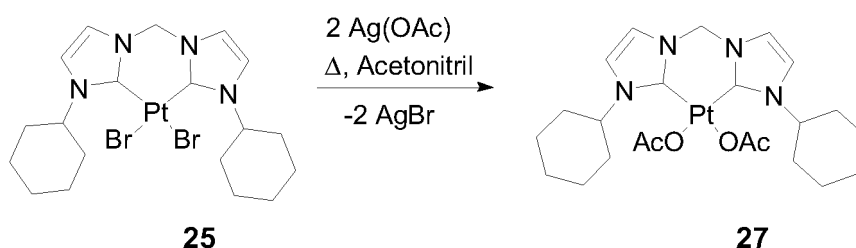
30 **Schmelzpunkt:** Zersetzung bei $> 382^\circ\text{C}$

^1H (ppm, d_6 -DMSO, 300,13 MHz):

δ = 7,59 (s, 2H, NCH₂CHN); 7,57 (s, 2H, NCHCHN); 6,11 (AB, 1H, J = 13,2 Hz, NCH₂N); 5,99 (AB, 1H, J = 13,2 Hz, NCH₂N); 5,21 (t, 2H, J = 11,6 Hz, CH von Cyclohexyl-Ring); 2,13 (d, 4H, J = 10,9 Hz, CH₂ von Cyclohexyl-Ring); 1,84 (d, 4H, J = 13,0 Hz, CH₂ von Cyclohexyl-Ring); 1,59 (d, 4H, J = 11,9 Hz, CH₂ von Cyclohexyl-Ring); 1,39 (t, 4H, J = 11,8 Hz, CH₂ von Cyclohexyl-Ring); 1,28 (t, 4H, J = 12,6 Hz, CH₂ von Cyclohexyl-Ring)

H) (1,1'-Dicyclohexyl-3,3'-methylen-diimidazolin-2,2'-diyliden)platin(II)diacetat **27**

10



15 Zu 0,30 mmol (1,1'-Dicyclohexyl-3,3'-methylen-diimidazolin-2,2'-diyliden)platin(II)-dibromid **25** (0,200 g) werden 0,60 mmol Silberacetat (0,100 g) in 7 mL Acetonitril gegeben. Das Gemisch wird unter Lichtausschluss 8 Stunden bei 60 °C gerührt. Das ausfallende Silberbromid wird abfiltriert und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Es entsteht ein weißer Feststoff **27**.

20

Summenformel: C₂₃H₃₄N₄O₄Pt

M = 625,62 g/mol

Ausbeute: 0,186 g (99,1 % d. Th.)

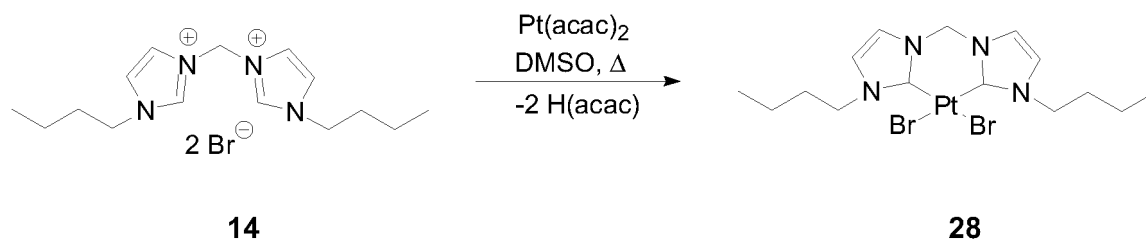
Schmelzpunkt: Zersetzung bei > 320 °C

25 ¹H (ppm, d₆-DMSO, 300,13 MHz):

δ = 7,51 (s, 2H, NCH₂CHN); 7,48 (s, 2H, NCHCHN); 6,07 (AB, 1H, J = 12,9 Hz, NCH₂N); 5,91 (AB, 1H, J = 12,8 Hz, NCH₂N); 4,73 (t, 2H, J = 11,7 Hz, CH von Cyclohexyl-Ring); 1,75 (s, 6H, CH₃COO); 1,67 (d, 4H, J = 11,8 Hz, CH₂ von Cyclohexyl-Ring); 1,62 (d, 4H, J = 11,2 Hz, CH₂ von Cyclohexyl-Ring); 1,56 (d, 4H, J = 11,0 Hz, CH₂ von Cyclohexyl-Ring); 1,38 (t, 4H, J = 12,3 Hz, CH₂ von Cyclohexyl-Ring); 1,20 (t, 4H, J = 11,9 Hz, CH₂ von Cyclohexyl-Ring)

30

I) (1,1'-Di-n-butyl-3,3'-methylen-diimidazolin-2,2'-diyliden)platin(II)dibromid **28**



0,75 mmol Platin(II)acetylacetonat (0,295 g) werden mit 0,75 mmol 1,1'-Di-n-butyl-3,3'-methylen-diimidazoliumdibromid **14** (0,317 g) in einem Schlenkrohr vereinigt. Es werden 6 mL Dimethylsulfoxid zugesetzt und das Reaktionsgemisch ist für 2 Stunden bei 60 °C zu rühren, danach 2 Stunden bei 80 °C und weitere 5 Stunden bei 110 °C. Das Lösungsmittel wird bei 70 °C im Vakuum entfernt, der ausfallende Feststoff wird mit wenig Methanol und Tetrahydrofuran gewaschen und danach getrocknet. Es entsteht ein weißer Feststoff **28**.

15 **Summenformel:** C₁₅H₂₄N₄PtBr₂ M = 615,268 g/mol

Ausbeute: 0,316 g (68,5 % d. Th.)

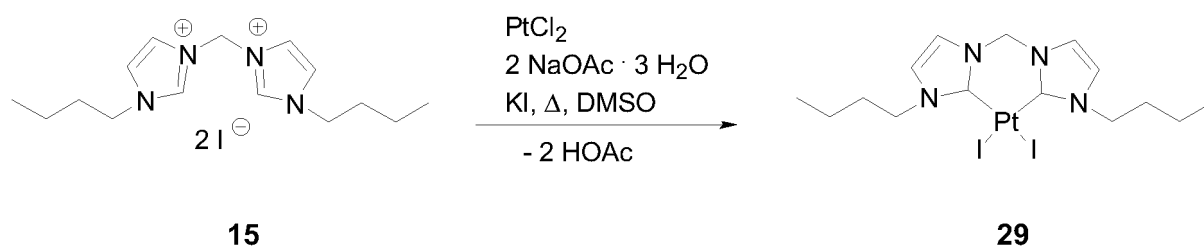
Schmelzpunkt: 221,0 °C

¹H (ppm, d₆-DMSO, 300,13 MHz):

20 δ = 7,52 (d, 2H, J = 1,9 Hz, NCHCHN); 7,38 (d, 2H, J = 1,9 Hz, NCHCHN); 6,08 (AB, 1H, J = 13,1 Hz, NCH₂N); 5,97 (AB, 1H, J = 13,1 Hz, NCH₂N); 4,80 (m, 2H, J = 7,3 Hz, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃); 3,97 (m, 2H, J = 7,1 Hz, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃); 1,73 (quint, 4H, J = 7,1 Hz, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃); 1,17 (sext, 4H, J = 7,2 Hz, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃); 0,86 (t, 6H, J = 7,3 Hz, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃)

25

J) (1,1'-Di-n-butyl-3,3'-methylen-diimidazolin-2,2'-diyliden)platin(II)diiodid **29**



0,5 mmol Platin(II)chlorid (0,133 g) und 0,5 mmol 1,1'-Di-n-butyl-3,3'-methylen-diimidazoliumdiiodid **15** (0,258 g), sowie 1 mmol Natriumacetat-Trihydrat (0,136 g) und

1 mmol Kaliumiodid (0,166 g) werden mit 5 mL Dimethylsulfoxid in einem Schlenkrohr 2 Stunden bei 60 °C, 2 Stunden bei 80 °C und weitere 5 Stunden bei 110 °C gerührt. Dann wird das Lösungsmittel bei 70 °C im Vakuum entfernt und der entstandene Feststoff wird mit Methanol und Tetrahydrofuran gewaschen und getrocknet. Es entsteht ein weißer Feststoff **29**.

Summenformel: C₁₅H₂₄N₄PtI₂

M = 709,260 g/mol

Ausbeute: 0,232 g (65,4 % d. Th.)

Schmelzpunkt: 249,8 °C

10

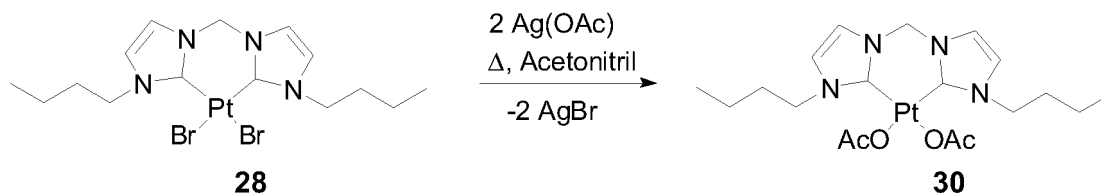
¹H (ppm, d₆-DMSO, 300,13 MHz):

δ = 7,51 (d, 2H, J = 1,8 Hz, NCHCHN); 7,37 (d, 2H, J = 1,9 Hz, NCHCHN); 6,10 (AB, 1H, J = 13,0 Hz, NCH₂N); 5,94 (AB, 1H, J = 13,0 Hz, NCH₂N); 4,83 (m, 2H, J = 7,5 Hz, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃); 3,96 (m, 2H, J = 6,6 Hz, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃); 1,74 (quint, 4H, J = 7,2 Hz, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃); 1,18 (sext, 4H, J = 7,2 Hz, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃); 0,86 (t, 6H, J = 7,4 Hz, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃)

15

K) (1,1'-Di-n-butyl-3,3'-methylendiimidazolin-2,2'-diyliden)platin(II)diacetat **30**

20



25

Zu 0,16 mmol (1,1'-Di-n-butyl-3,3'-methylendiimidazolin-2,2'-diyliden)platin(II)dibromid **28** (0,100 g) werden 0,32 mmol Silberacetat (0,054 g) in 5 mL Acetonitril gegeben. Das Gemisch wird unter Lichtausschluss 8 Stunden bei 60 °C gerührt. Das ausfallende Silberbromid wird abfiltriert und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Es entsteht ein weißer Feststoff **30**.

Summenformel: C₁₉H₃₀N₄O₄Pt

M = 573,548 g/mol

Ausbeute: 0,093 g (99,9 % d. Th.)

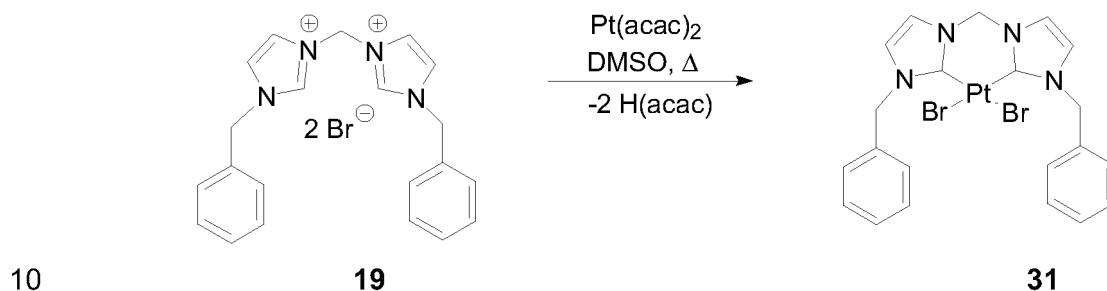
30

¹H (ppm, d₆-DMSO, 300,13 MHz):

δ = 7,32 (s, 2H, NCHCHN); 7,14 (s, 2H, NCHCHN); 5,92 (AB, 1H, J = 13,2 Hz,

NCH₂N); 5,67 (AB, 1H, J = 13,2 Hz, NCH₂N); 4,07 (m, 2H, J = 7,1 Hz, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃); 3,77 (m, 2H, J = 7,0 Hz, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃); 1,58 (s, 6H, CH₃COO); 1,52 (quint, 4H, J = 5,6 Hz, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃); 1,03 (sext, 4H, J = 6,8 Hz, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃); 0,68 (t, 6H, J = 7,3 Hz, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃)

L) (1,1'-Dibenzyl-3,3'-methylen-diimidazolin-2,2'-diyliden)platin(II)dibromid **31**



0,408 mmol Platin(II)acetylacetonat (0,160 g) werden mit 0,408 mmol 1,1'-Dibenzyl-3,3'-methylen-diimidazoliumdibromid **19** (0,200 g) in einem Schlenkrohr vereinigt. Es werden 5 mL Dimethylsulfoxid zugesetzt und das Reaktionsgemisch ist für 2 Stunden bei 60 °C zu rühren, danach 2 Stunden bei 80 °C und weitere 5 Stunden bei 110 °C. Das Lösungsmittel wird bei 70 °C im Vakuum entfernt, der ausfallende Feststoff wird mit wenig Methanol und Tetrahydrofuran gewaschen und danach getrocknet. Es entsteht ein weißer Feststoff **31**.

20 **Summenformel:** C₂₁H₂₀N₄PtBr₂ M = 683,296 g/mol

Ausbeute: 0,205 g (73,5 % d. Th.)

Schmelzpunkt: Zersetzung bei > 260 °C

¹H (ppm, d₆-DMSO, 300,13 MHz):

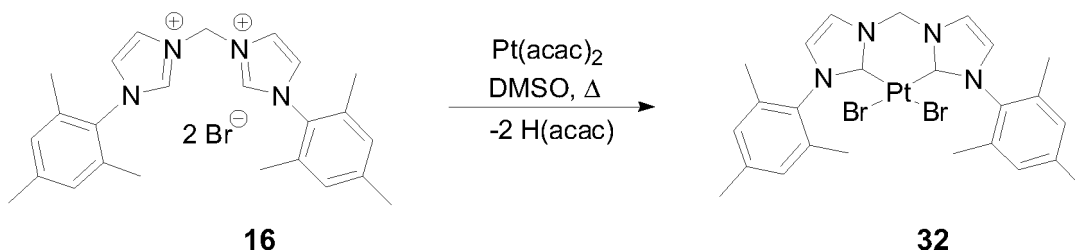
25 δ = 7,54 (d, 2H, J = 2,0 Hz, NCHCHN); 7,30 (s, 10H, arom. CH); 7,23 (d, 2H, J = 1,9 Hz, NCHCHN); 6,15 (AB, 1H, J = 13,1 Hz, NCH₂N); 6,06 (AB, 1H, J = 13,0 Hz, NCH₂N); 6,08 (AB, 2H, J = 14,7 Hz, NCH₂Ph); 5,28 (AB, 2H, J = 14,7 Hz, NCH₂Ph)

M) (1,1'-Di-(2,4,6-trimethylphenyl)-3,3'-methylen-diimidazolin-2,2'-diyliden)platin(II)dibromid **32**

30

Literaturstelle: Strassner, Th. et al.; Synthesis, Structure and Stability of New Pt^{II}-Bis(N-Heterocyclic Carbene) Complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1268-1274

5



0,5 mmol Platin(II)acetylacetonat (0,197 g) werden mit 0,5 mmol 1,1'-Di-(2,4,6-trimethylphenyl)-3,3'-methylen-diimidazoliumdibromid **16** (0,273 g) in einem Schlenkrohr vereinigt. Es werden 5 mL Dimethylsulfoxid zugesetzt und das Reaktionsgemisch ist für 2 Stunden bei 80 °C zu rühren, danach 2 Stunden bei 100 °C und weitere 2 Stunden bei 130 °C. Das Lösungsmittel wird bei 70 °C im Vakuum entfernt, der ausfallende Feststoff wird mit wenig Methanol und Tetrahydrofuran gewaschen und danach getrocknet. Es entsteht ein weißer Feststoff **32**.

20

Summenformel: C₂₅H₂₈N₄PtBr₂

M = 739,400 g/mol

Ausbeute: 0,158 g (42,7 % d. Th.)

Schmelzpunkt: Zersetzung bei > 400 °C

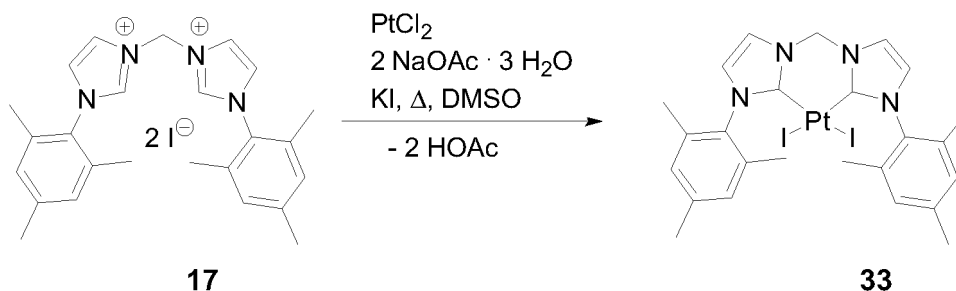
¹H (ppm, d₆-DMSO, 300,13 MHz):

δ = 7,78 (s, 2H, NCHCHN); 7,29 (s, 2H, NCHCHN); 6,89 (d, 4H, J = 12,6 Hz, arom. CH); 6,32 (AB, 1H, J = 13,1 Hz, NCH₂N); 6,15 (AB, 1H, J = 13,1 Hz, NCH₂N); 2,26 (s, 6H, para-CH₃); 2,08 (s, 6H, ortho-CH₃); 2,00 (s, 6H, ortho-CH₃)

25

N) (1,1'-Di-(2,4,6-trimethylphenyl)-3,3'-methylen-diimidazolin-2,2'-diyliden)platin(II)diiodid **33**

30



- 5 0,31 mmol Platin(II)chlorid (0,083 g) und 0,31 mmol 1,1'-Di-(2,4,6-trimethylphenyl)-3,3'-methylendiimidazoliumdiiodid **17** (0,200 g), sowie 0,62 mmol Natriumacetat-Trihydrat (0,084 g) und 0,62 mmol Kaliumiodid (0,103 g) werden mit 4 mL Dimethylsulfoxid in einem Schlenkrohr 2 Stunden bei 80 °C, 2 Stunden bei 100 °C und weitere 2 Stunden bei 130 °C gerührt. Dann wird das Lösungsmittel bei 70 °C im Vakuum entfernt und der
- 10 entstandene Feststoff wird mit Methanol und Tetrahydrofuran gewaschen und getrocknet. Es entsteht ein weißer Feststoff **33**.

Summenformel: C₂₅H₂₈N₄PtI₂

M = 833,392 g/mol

Ausbeute: 0,215 g (83,2 % d. Th.)

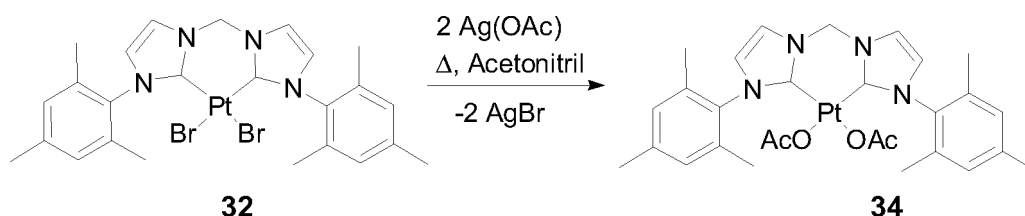
- 15 **Schmelzpunkt:** Zersetzung bei > 370 °C

¹H (ppm, d₆-DMSO, 300,13 MHz):

- δ = 7,80 (d, 2H, J = 1,9 Hz, NCHCHN); 7,32 (d, 2H, J = 1,9 Hz, NCHCHN); 6,94 (s, 4H, arom. CH); 6,33 (AB, 1H, J = 13,1 Hz, NCH₂N); 6,15 (AB, 1H, J = 13,0 Hz, NCH₂N);
- 20 2,27 (s, 6H, para-CH₃); 2,08 (s, 6H, ortho-CH₃); 2,04 (s, 6H, ortho-CH₃)

O) (1,1'-Di-(2,4,6-trimethylphenyl)-3,3'-methylendiimidazolin-2,2'-diyliden)platin(II)diacetat **34**

25



Zu 0,135 mmol (1,1'-Di-(2,4,6-trimethylphenyl)-3,3'-methylendiimidazolin-2,2'-diyliden)platin(II)dibromid **32** (0,100 g) werden 0,27 mmol Silberacetat (0,045 g) in

5 mL Acetonitril gegeben. Das Gemisch wird unter Lichtausschluss 8 Stunden bei 60 °C gerührt. Das ausfallende Silberbromid und nicht umgesetzte Edukte werden abfiltriert, und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Es entsteht ein weißer Feststoff **34**.

5

Summenformel: $C_{29}H_{34}N_4O_4Pt$

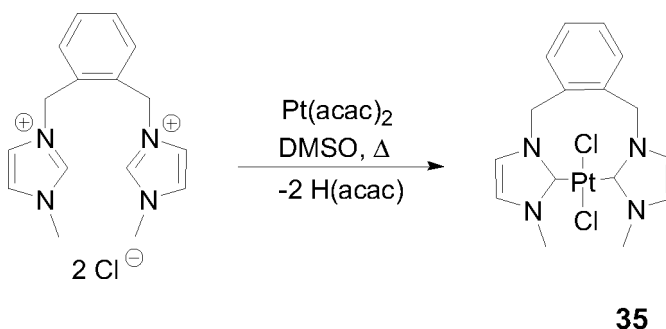
M = 697,680 g/mol

Ausbeute: 0,027 g (28,7 % d. Th.)

10 ^1H (ppm, d_6 -DMSO, 300,13 MHz):

δ = 7,81 (s, 2H, NCHCHN); 7,34 (s, 2H, NCHCHN); 6,96 (s, 4H, arom. CH); 6,37 (AB, 2H, J = 13,1 Hz, NCH_2N); 2,27 (s, 6H, para- CH_3); 2,02 (s, 12H, ortho- CH_3); 1,20 (s, 6H, CH_3COO)

15 P) (1,1'-Dimethyl-3,3'-o-phenylendimethylen-diimidazolin-2,2'-diyliden)platin(II)-dichlorid **35**



20

0,737 mmol 1,1'-Dimethyl-3,3'-o-phenylendimethylen-diimidazoliumdichlorid (0,250 g) werden mit 0,737 mmol Platin(II)acetylacetonat (0,290 g) und 7 mL Dimethylsulfoxid vereinigt. Das Reaktionsgemisch wird 3 Stunden bei 80 °C, 3 Stunden bei 100 °C und weitere 4 Stunden bei 120 °C gerührt. Das Dimethylsulfoxid wird im Vakuum bei 70 °C entfernt und der zurückgebliebene Feststoff wird zweimal mit jeweils 3 mL Methanol gewaschen. Es wird ein weißer Feststoff **35** erhalten.

25

Summenformel: $C_{16}H_{18}N_4PtCl_2$

M = 532,322 g/mol

Ausbeute: 0,272 g (69,3 % d. Th.)

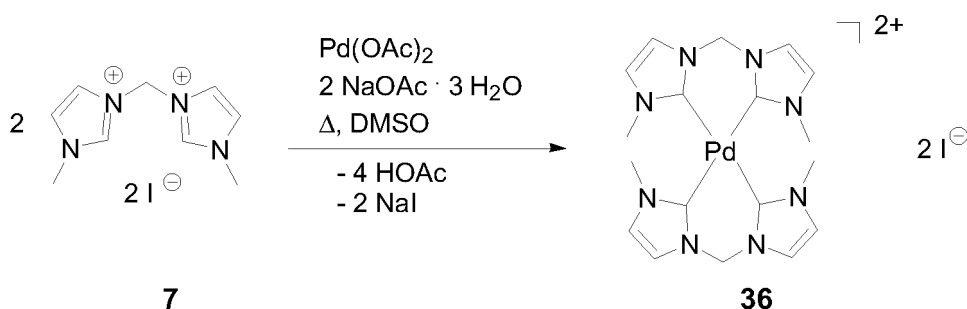
30 **Schmelzpunkt:** Zersetzung bei > 390 °C

^1H (ppm, d_6 -DMSO, 300,13 MHz):

- $\delta = 7,85$ (m, 2H, $J = 3,5$ Hz, arom. CH-Gruppen); 7,59 (d, 2H, $J = 2,0$ Hz, NCHCHN); 7,42 (m, 2H, $J = 3,5$ Hz, arom. CH-Gruppen); 7,24 (d, 2H, $J = 2,0$ Hz, NCHCHN); 6,60 (AB, 2H, $J = 14,2$ Hz, $\text{NCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{N}$); 5,00 (AB, 2H, $J = 14,2$ Hz, $\text{NCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{N}$); 3,88 (s, 6H, CH_3 -Gruppe)

4.2 Homoleptische Tetracarbenkomplexe

- 10 A) Bis-(1,1'-dimethyl-3,3'-methylen-diimidazolin-2,2'-diyliden)palladium(II)diiodid **36**
(Fehlhammer, W. P. et al.; Homoleptic carbene complexes. VI. Bis{1,1'-methylene-3,3'-
dialkyl-diimidazolin-2,2'-diylidene}palladium chelate complexes by the free carbene
route. *Journal of Organometallic Chemistry* **1995**, 490, (1-2), 149-153; Herrmann, W. A.
et al.; N-heterocyclic carbenes. 20. Homoleptic chelating N-heterocyclic carbene com-
15 plexes of palladium and nickel. *Journal of Organometallic Chemistry* **1999**, 575, (1), 80-
86)



- 20 0,25 mmol Palladium(II)acetat (0,056 g) und 0,625 mmol 1,1'-Dimethyl-3,3'-methylen-
diimidazoliumdiiodid **7** (0,270 g), sowie 0,5 mmol Natriumacetat-Trihydrat (0,068 g)
werden mit 6 mL Dimethylsulfoxid in einem Schlenkrohr 2 Stunden bei 60 °C, 2 Stun-
den bei 80 °C und 1 Stunde bei 110 °C gerührt. Es werden bei 110 °C nochmals
0,5 mmol Natriumacetat-Trihydrat (0,068 g) zugegeben und weitere 5 Stunden bei
25 110 °C gerührt. Dann wird das Lösungsmittel bei 70 °C im Vakuum entfernt und der
entstandene Feststoff wird mit wenig Wasser, wenig kaltem Methanol und Tetrahydro-
furan gewaschen und getrocknet. Es entsteht ein weißer Feststoff **36**.

Summenformel: $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{PdI}_2$

M = 712,672 g/mol

- 30 **Ausbeute:** 0,096 g (53,9 % d. Th.)

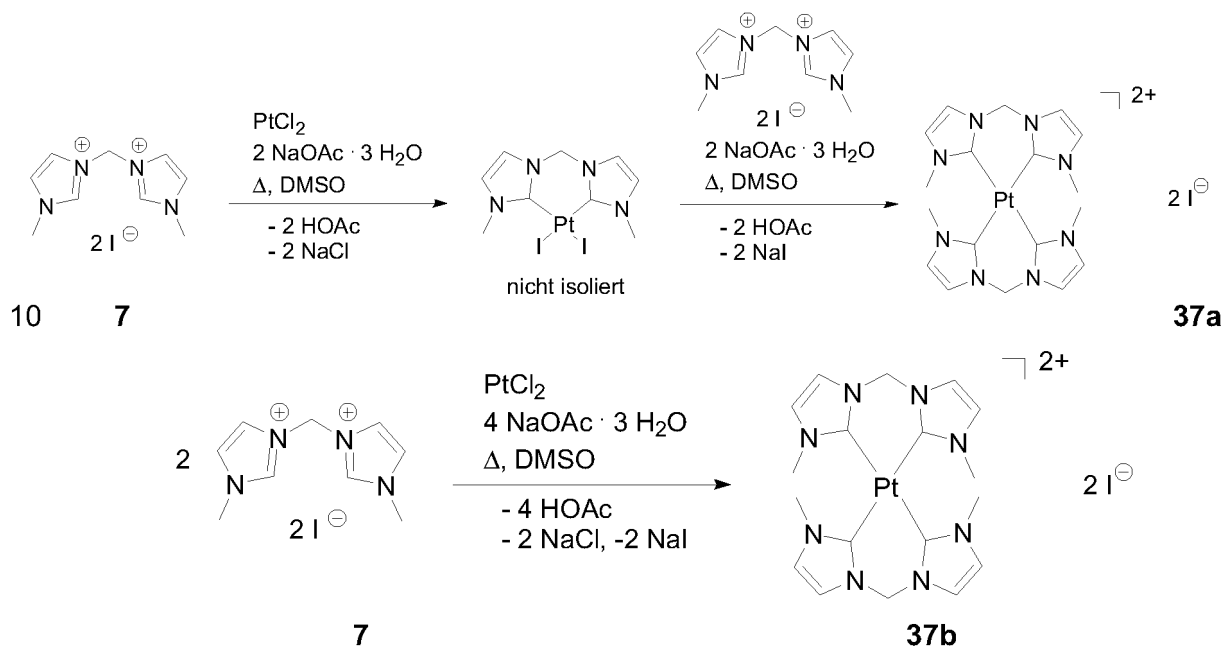
Schmelzpunkt: Zersetzung bei > 347 °C

^1H (ppm, $\text{d}_6\text{-DMSO}$, 300,13 MHz):

δ = 7,75 (d, 4H, J = 1,8 Hz, NCHCHN); 7,44 (d, 4H, J = 1,8 Hz, NCHCHN); 6,75 (AB, 2H, J = 13,1 Hz, NCH_2N); 6,50 (AB, 2H, J = 13,1 Hz, NCH_2N); 3,37 (s, 12H, CH_3 -

5 Gruppe)

B) Bis-(1,1'-dimethyl-3,3'-methylen-diimidazolin-2,2'-diyliden)platin(II)diiodid **37a,b**



Methode A:

15

0,5 mmol Platin(II)chlorid (0,133 g) und 0,5 mmol 1,1'-Dimethyl-3,3'-methylen-diimidazoliumdiiodid **7** (0,216 g), sowie 1 mmol Natriumacetat-Trihydrat (0,136 g) werden mit 5 mL Dimethylsulfoxid in einem Schlenkrohr 3 Stunden bei 60 °C, 3 Stunden bei 80 °C und weitere 3 Stunden bei 110 °C gerührt. Es werden dann bei Raumtemperatur nochmals 0,75 mmol 1,1'-Dimethyl-3,3'-methylen-diimidazoliumdiiodid **7** (0,324 g) und 1 mmol Natriumacetat-Trihydrat (0,136 g) zum Reaktionsgemisch gegeben. Es wird erneut das obige Temperaturprogramm durchgeführt. Dann wird das Lösungsmittel bei 70 °C im Vakuum entfernt und der entstandene Feststoff wird mit 10 mL Wasser und 5 mL Tetrahydrofuran gewaschen und getrocknet. Es entsteht ein weißer Feststoff

25 **37a.**

Methode B:

0,25 mmol Platin(II)chlorid (0,066 g) und 0,625 mmol 1,1'-Dimethyl-3,3'-methylen-
 diimidazoliumdiiodid **7** (0,270 g), sowie 0,5 mmol Natriumacetat-Trihydrat (0,068 g)
 5 werden mit 5 mL Dimethylsulfoxid in einem Schlenkrohr 2 Stunden bei 60 °C, 2 Stunden bei 80 °C und 1 Stunde bei 110 °C gerührt. Es werden bei 110 °C nochmals
 0,5 mmol Natriumacetat-Trihydrat (0,068 g) zugegeben und weitere 5 Stunden bei
 110 °C gerührt. Dann wird das Lösungsmittel bei 70 °C im Vakuum entfernt und der
 entstandene Feststoff wird mit 10 mL Wasser und 5 mL Tetrahydrofuran gewaschen
 10 und getrocknet. Es entsteht ein weißer Feststoff **37b**.

Die Analytik für 37a und 37b ergab gleichermaßen die unten aufgeführten Ergebnisse.

Summenformel: $C_{18}H_{24}N_8PtI_2$ $M = 801,330 \text{ g/mol}$

15 **Ausbeute:** *Methode A:* 0,320 g (79,9 % d. Th.)

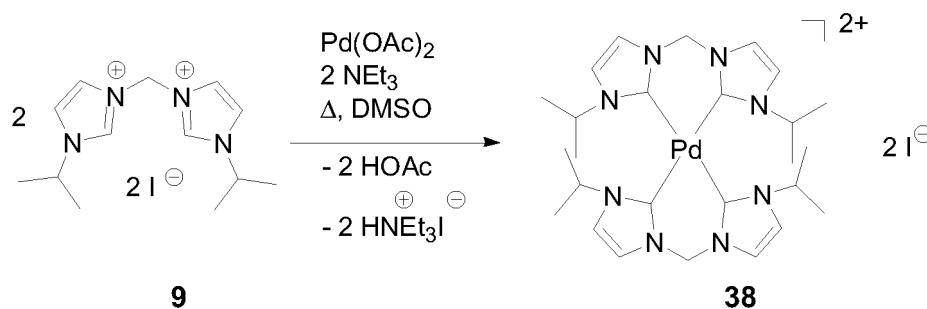
Methode B: 0,137 g (68,4 % d.Th.)

Schmelzpunkt: Zersetzung bei > 360 °C

^1H (ppm, d_6 -DMSO, 300,13 MHz):

20 $\delta = 7,75$ (d, 4H, $J = 1,8 \text{ Hz}$, $NCHCHN$); 7,47 (d, 4H, $J = 1,8 \text{ Hz}$, $NCHCHN$); 6,54 (AB, 2H, $J = 13,2 \text{ Hz}$, NCH_2N); 6,43 (AB, 2H, $J = 13,2 \text{ Hz}$, NCH_2N); 3,32 (s, 12H, CH_3 -Gruppe)

C) Bis-(1,1'-diisopropyl-3,3'-methylen-diimidazolin-2,2'-diyliden)palladium(II)diiodid **38**
 25 (Albrecht, M. et al.; Synthesis and structural analysis of palladium biscarbene complexes derived from bisimidazolium ligand precursors. *Inorg. Chim. Acta* 359 (2006), 1929-1938)



0,61 mmol 1,1'-Diisopropyl-3,3'-methylen-diimidazoliumdiiodid **9** (0,300 g) werden mit 1,54 mmol Triethylamin (0,155 g; 0,21 mL) in 5 mL Dimethylsulfoxid für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Es sind 0,305 mmol Palladium(II)diacetat (0,069 g) zuzugeben und weitere 3 Stunden bei Raumtemperatur zu rühren. Danach wird 18 Stunden bei 50 °C und 1 Stunde bei 150 °C gerührt. Das Dimethylsulfoxid wird im Vakuum bei 70 °C entfernt, der zurückgebliebene Feststoff wird zweimal mit je 2 mL Wasser und zweimal mit je 2 mL Methanol gewaschen und getrocknet. Es wird ein ockerfarbener Feststoff **38** erhalten.

10 Summenformel: $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{N}_8\text{PdI}_2$

$M = 824,88 \text{ g/mol}$

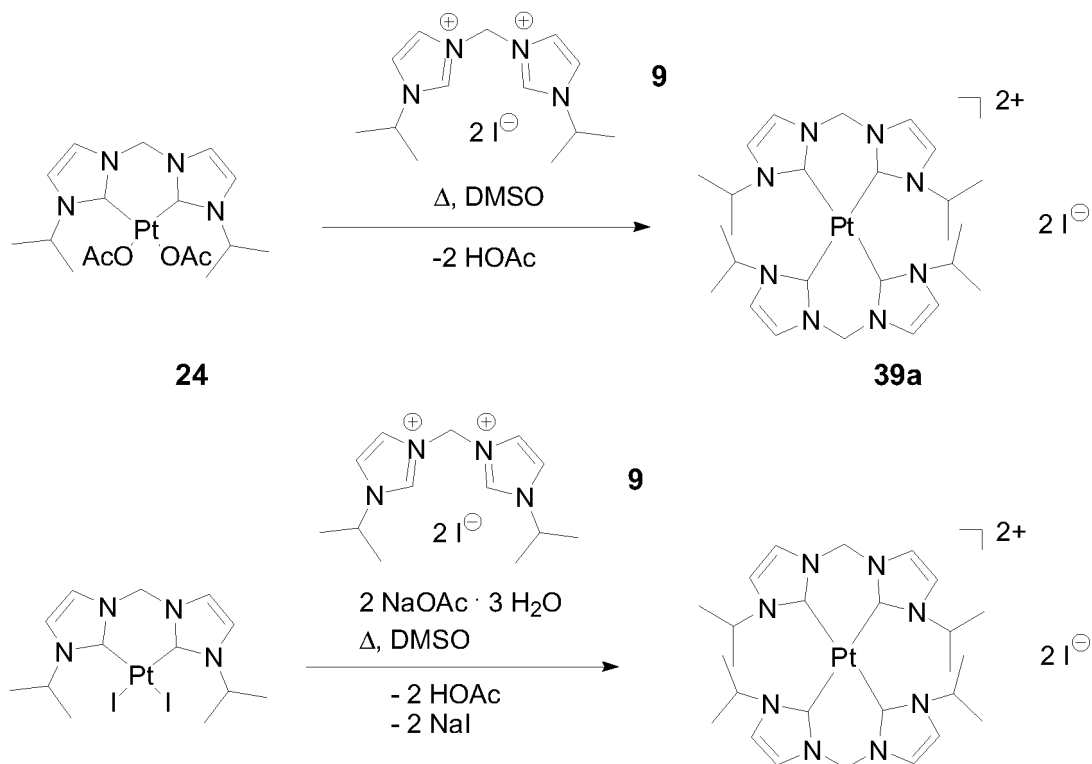
Ausbeute: **0,110 g (43,7 % d. Th.)**

Schmelzpunkt: **Zersetzung bei > 342 °C**

^1H (ppm, $\text{d}_6\text{-DMSO}$, 300,13 MHz):

15 $\delta = 7,80$ (d, 4H, $J = 1,8 \text{ Hz}$, NCHCHN); $7,63$ (d, 4H, $J = 1,8 \text{ Hz}$, NCHCHN); $6,59$ (AB, 2H, $J = 13,6 \text{ Hz}$, NCH_2N); $6,49$ (AB, 2H, $J = 13,4 \text{ Hz}$, NCH_2N); $3,88$ (sept, 4H, $J = 6,6 \text{ Hz}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHN}$); $1,26$ (d, 12H, $J = 6,8 \text{ Hz}$, CH_3 -Gruppe); $1,15$ (d, 12H, $J = 6,6 \text{ Hz}$, CH_3 -Gruppe)

20 D) Bis-(1,1'-diisopropyl-3,3'-methylen-diimidazolin-2,2'-diyliden)platin(II)diiodid **39a,b**



23

39b

Methode A:

- 5 0,22 mmol (1,1'-Diisopropyl-3,3'-methylen-diimidazolin-2,2'-diyliden)platin(II)diacetat 24 (0,120 g) werden mit 0,22 mmol 1,1'-Diisopropyl-3,3'-methylen-diimidazoliumdiiodid 9 (0,107 g) versetzt, in 4 mL Dimethylsulfoxid gelöst und 2 Stunden bei 60 °C, 2 Stunden bei 80 °C und weitere 5 Stunden bei 110 °C gerührt. Das Dimethylsulfoxid wird im Vakuum bei 70 °C entfernt und der zurückgebliebene Feststoff wird zweimal mit jeweils
10 3 mL Wasser gewaschen. Es wird ein weißer Feststoff 39a erhalten.

Methode B:

- 0,10 mmol (1,1'-Diisopropyl-3,3'-methylen-diimidazolin-2,2'-diyliden)platin(II)diiodid 23
15 (0,070 g) und 0,10 mmol 1,1'-Diisopropyl-3,3'-methylen-diimidazoliumdiiodid 9 (0,050 g) werden zusammen mit 0,20 mmol Natriumacetat-Trihydrat (0,027 g) in 3 mL Dimethylsulfoxid gelöst. Das Gemisch ist 2 Stunden bei 60 °C, 2 Stunden bei 80 °C und weitere 5 Stunden bei 110 °C zu rühren. Das Dimethylsulfoxid wird im Vakuum bei 70 °C entfernt und der zurückgebliebene Feststoff wird zweimal in einem Methanol-Tetrahydrofuran-Gemisch gewaschen. Es wird ein weißer Feststoff 39b erhalten. Die
20 Analytik für 39a und 39b ergab gleichermaßen die unten aufgeführten Ergebnisse.

Summenformel: $C_{26}H_{40}N_8PtI_2$ **M = 913,538 g/mol**Ausbeute: **Methode A: 0,060 g (29,9 % d. Th.)**25 **Methode B: 0,020 g (21,9 % d. Th.)**Schmelzpunkt: **Zersetzung bei > 350 °C** ^1H (ppm, d_6 -DMSO, 300,13 MHz):

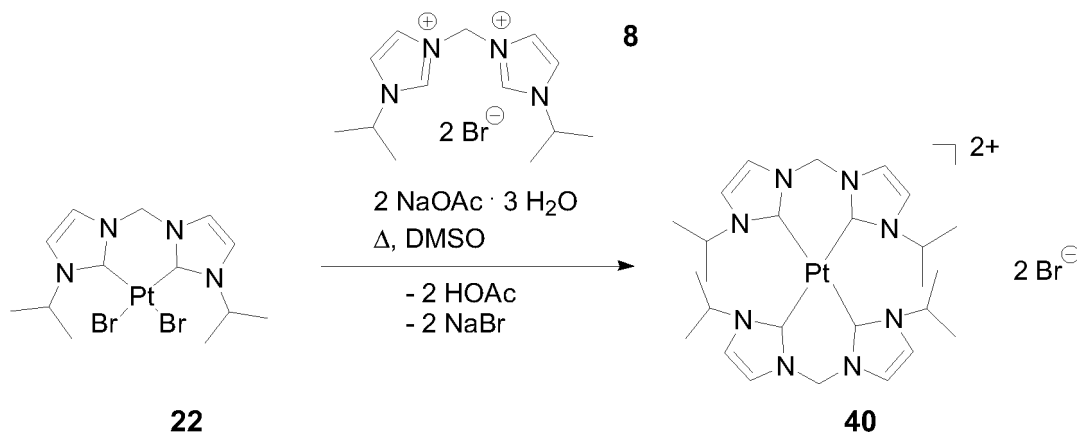
30 δ = 7,80 (d, 4H, J = 1,8 Hz, NCH $\underline{C}$ HN); 7,67 (d, 4H, J = 1,9 Hz, NCHC $\underline{H}$ N); 6,52 (AB,

2H, J = 13,5 Hz, NCH $\underline{2}$ N); 6,33 (AB, 2H, J = 13,4 Hz, NCH $\underline{2}$ N); 3,90 (sept, 4H, J = 6,6 Hz, (CH $_3$) $_2$ CHN); 1,28 (d, 12H, J = 6,8 Hz, CH $\underline{3}$ -Gruppe); 1,12 (d, 12H, J = 6,6 Hz, CH $\underline{3}$ -Gruppe)

35

E) Bis-(1,1'-diisopropyl-3,3'-methylen-diimidazolin-2,2'-diyliden)platin(II)dibromid **40**

51



- 5 0,14 mmol (1,1'-Diisopropyl-3,3'-methylen-diimidazolin-2,2'-diyliden)platin(II)dibromid 22 (0,080 g) und 0,14 mmol 1,1'-Diisopropyl-3,3'-methylen-diimidazoliumdibromid 8 (0,054 g) werden zusammen mit 0,28 mmol Natriumacetat-Trihydrat (0,037 g) in 4 mL Dimethylsulfoxid gelöst. Das Gemisch ist 2 Stunden bei 60 °C, 2 Stunden bei 80 °C und weitere 5 Stunden bei 110 °C zu rühren. Das Dimethylsulfoxid wird im Vakuum bei
- 10 70 °C entfernt und der zurückgebliebene Feststoff wird zweimal in einem Methanol-Tetrahydrofuran-Gemisch gewaschen. Es wird ein weißer Feststoff 40 erhalten.

Summenformel: $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{N}_8\text{PtBr}_2$ $M = 819,546 \text{ g/mol}$ Ausbeute: **0,034 g (28,6 % d. Th.)**

- 15 Schmelzpunkt: **Zersetzung bei > 390 °C**

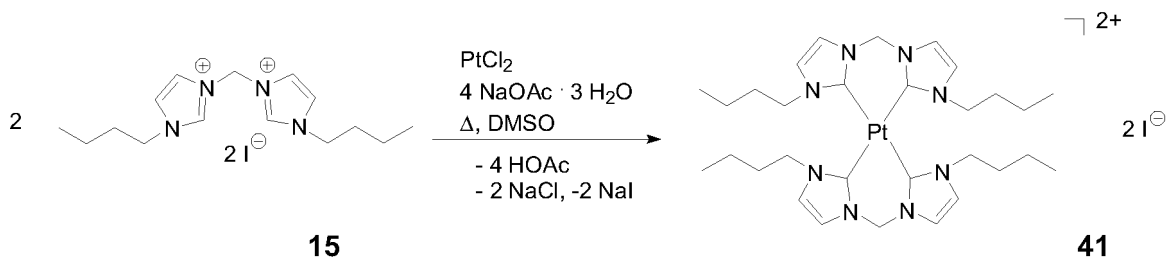
 ^1H (ppm, $\text{d}_6\text{-DMSO}$, 300,13 MHz):

- $\delta = 7,86$ (s, 4H, NCHCHN); $7,70$ (s, 4H, NCHCHN); $6,64$ (AB, 2H, $J = 13,3 \text{ Hz}$, NCH_2N); $6,35$ (AB, 2H, $J = 13,3 \text{ Hz}$, NCH_2N); $3,91$ (sept, 4H, $J = 6,6 \text{ Hz}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHN}$);
- 20 $1,29$ (d, 12H, $J = 6,7 \text{ Hz}$, CH_3 -Gruppe); $1,14$ (d, 12H, $J = 6,5 \text{ Hz}$, CH_3 -Gruppe)

F) Bis-(1,1'-di-n-butyl-3,3'-methylen-diimidazolin-2,2'-diyliden)platin(II)diiodid **41**

25

30



- 5 0,5 mmol Platin(II)chlorid (0,133 g) und 1,25 mmol 1,1'-Di-n-butyl-3,3'-methylen-
 diimidazoliumdiiodid **15** (0,645 g), sowie 1 mmol Natriumacetat-Trihydrat (0,136 g)
 werden mit 8 mL Dimethylsulfoxid in einem Schlenkrohr 2 Stunden bei 60 °C, 2
 Stunden bei 80 °C und 1 Stunde bei 110 °C gerührt. Es werden bei 110 °C nochmals
 1 mmol Natriumacetat-Trihydrat (0,136 g) zugegeben und weitere 5 Stunden bei
 10 110 °C gerührt. Dann wird das Lösungsmittel bei 70 °C im Vakuum entfernt und der
 entstandene Feststoff wird zweimal mit je 3 mL Methanol und 3 mL Tetrahydrofuran
 gewaschen und getrocknet. Es entsteht ein weißer Feststoff **41**.

Summenformel: $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{N}_8\text{PtI}_2$

M = 969,642 g/mol

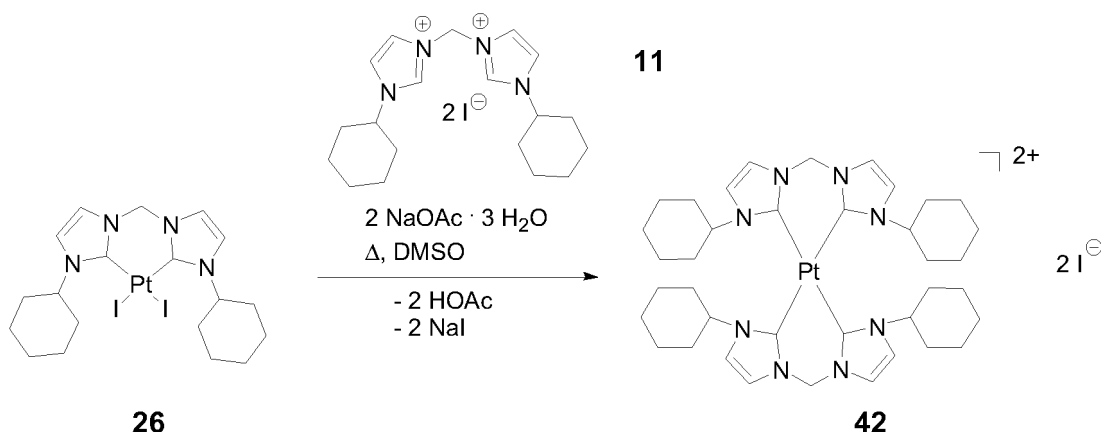
- 15 **Ausbeute:** 0,136 g (28,1 % d. Th.)

Schmelzpunkt: Zersetzung bei > 370 °C

^1H (ppm, $\text{d}_6\text{-DMSO}$, 300,13 MHz):

- δ = 7,87 (s, 4H, NCHCHN); 7,63 (s, 4H, NCHCHN); 6,80 (AB, 2H, J = 13,4 Hz,
 20 NCH_2N); 6,17 (AB, 2H, J = 13,3 Hz, NCH_2N); 3,81 (m, 4H, J = 6,8 Hz, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$
 CH_3); 3,23 (m, 4H, J = 6,9 Hz, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 1,56 (quint, 8H, J = 7,2 Hz, N-
 $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 0,98 (sext, 8H, J = 7,4 Hz, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 0,70 (t, 12H, J =
 7,2 Hz, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$)

- 25 G) Bis-(1,1'-dicyclohexyl-3,3'-methylen-diimidazolin-2,2'-diyliden)platin(II)diiodid **42**



- 5 0,105 mmol (1,1'-Dicyclohexyl-3,3'-methylendiimidazolin-2,2'-diyliden)platin(II)diiodid 26 (0,080 g) und 0,105 mmol 1,1'-Dicyclohexyl-3,3'-methylene-diimidazoliumdiiodid 11 (0,060 g) werden zusammen mit 0,21 mmol Natriumacetat-Trihydrat (0,029 g) in 4 mL Dimethylsulfoxid gelöst. Das Gemisch ist 2 Stunden bei 60 °C, 2 Stunden bei 80 °C und weitere 5 Stunden bei 110 °C zu rühren. Das Dimethylsulfoxid wird im Vakuum bei
- 10 70 °C entfernt und der zurückgebliebene Feststoff wird zweimal in einem Methanol-Tetrahydrofuran-Gemisch gewaschen. Es wird ein weißer Feststoff 42 erhalten.

Summenformel: $\text{C}_{38}\text{H}_{56}\text{N}_8\text{PtI}_2$

$M = 1073,786 \text{ g/mol}$

Ausbeute: **0,028 g (24,8 % d. Th.)**

- 15 Schmelzpunkt: **Zersetzung bei > 393 °C**

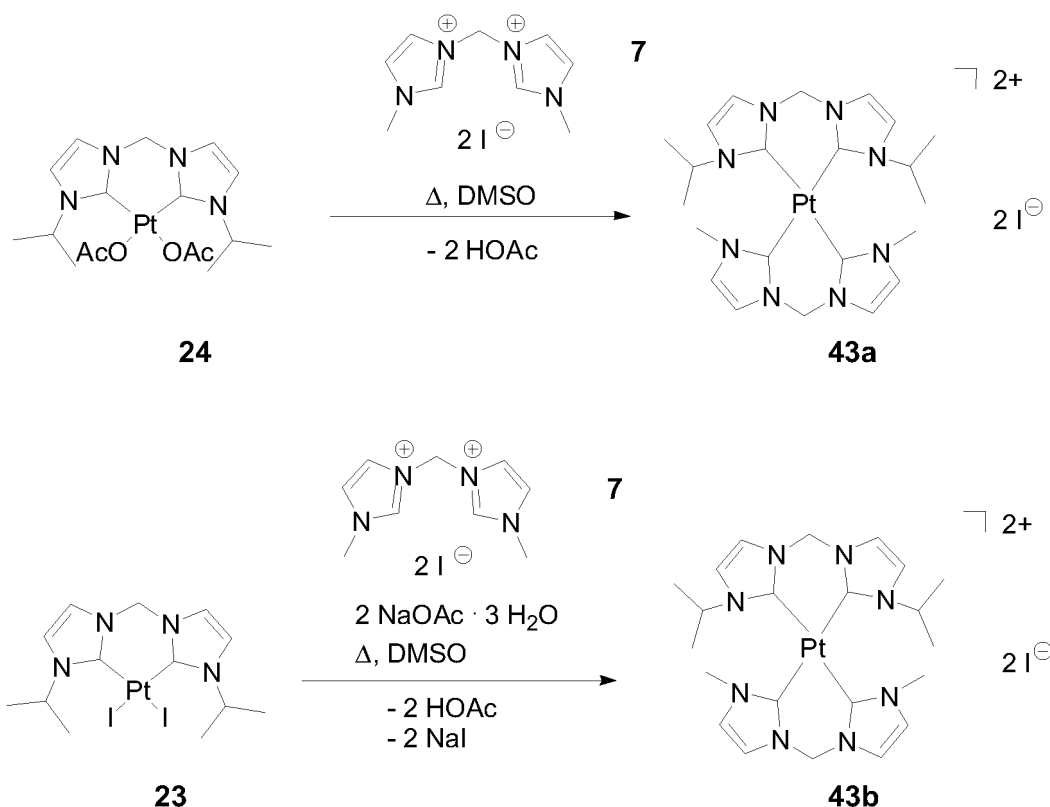
^1H (ppm, $\text{d}_6\text{-DMSO}$, 300,13 MHz):

- $\delta = 7,89$ (s, 4H, NCHCHN); $7,70$ (s, 4H, NCHCHN); $6,68$ (AB, 2H, $J = 13,4 \text{ Hz}$, NCH_2N); $6,11$ (AB, 2H, $J = 13,7 \text{ Hz}$, NCH_2N); $3,34$ (t, 4H, $J = 11,8 \text{ Hz}$, CH von Cyclohexyl-Ring); $1,81$ (d, 8H, $J = 12,1 \text{ Hz}$, CH_2 von Cyclohexyl-Ring); $1,68$ (d, 8H, $J = 11,7 \text{ Hz}$, CH_2 von Cyclohexyl-Ring); $1,35$ (d, 8H, $J = 11,5 \text{ Hz}$, CH_2 von Cyclohexyl-Ring); $1,15$ (t, 8H, $J = 11,9 \text{ Hz}$, CH_2 von Cyclohexyl-Ring); $0,84$ (t, 8H, $J = 12,1 \text{ Hz}$, CH_2 von Cyclohexyl-Ring)
- 20

25 4.3 Heteroleptische Tetracarbenkomplexe

- A) (1,1'-Diisopropyl-3,3'-methylendiimidazolin-2,2'-diyliden)(1'',1'''-dimethyl-3'',3'''-methylendiimidazolin-2'',2'''-diyliden)platin(II)diiodid **43a,b**

54

*Methode A:*

- 10 0,13 mmol (1,1'-Diisopropyl-3,3'-methylendiimidazolin-2,2'-diyliden)platin(II)diacetat **24**
 (0,070 g) werden mit 0,13 mmol 1,1'-Dimethyl-3,3'-methylene-diimidazoliumdiiodid **7**
 (0,055 g) versetzt, in 3 mL Dimethylsulfoxid gelöst und 2 Stunden bei 60 °C, 2 Stunden
 bei 80 °C und weitere 5 Stunden bei 110 °C gerührt. Das Dimethylsulfoxid wird im Va-
 15 kuum bei 70 °C entfernt und der zurückgebliebene Feststoff wird zweimal mit jeweils
 1 mL Methanol gewaschen. Es wird ein weißer Feststoff **43a** erhalten.

Methode B:

- 0,13 mmol (1,1'-Diisopropyl-3,3'-methylendiimidazolin-2,2'-diyliden)platin(II)diiodid **23**
 (0,089 g) werden zusammen mit 0,13 mmol 1,1'-Dimethyl-3,3'-methylene-
 20 diimidazoliumdiiodid **7** (0,055 g) und 0,26 mmol Natriumacetat-Trihydrat in 3 mL Di-
 methylsulfoxid gelöst und 2 Stunden bei 60 °C, 2 Stunden bei 80 °C und weitere
 5 Stunden bei 110 °C gerührt. Das Dimethylsulfoxid wird im Vakuum bei 70 °C entfernt
 und der entstandene Feststoff wird zweimal mit jeweils 1 mL Methanol gewaschen. Es
 25 wird ein weißer Feststoff **43b** erhalten.

Die Analytik für 43a und 43b ergab gleichermaßen die unten aufgeführten Ergebnisse.

Summenformel: $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{PtI}_2$

$M = 857,434 \text{ g/mol}$

5 Ausbeute: **Methode A: 0,039 g (35,0 % d. Th.)**

Methode B: 0,017 g (15,3 % d. Th.)

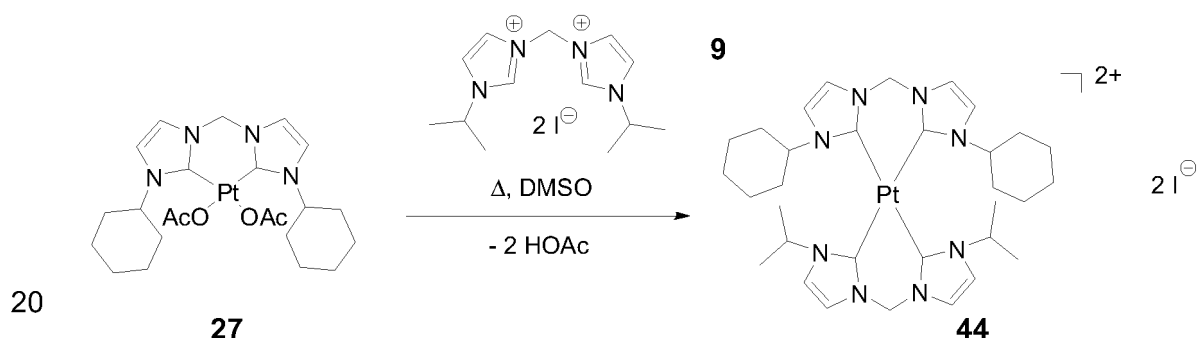
Schmelzpunkt: **Zersetzung bei $> 360^\circ\text{C}$**

^1H (ppm, $\text{d}_6\text{-DMSO}$, 300,13 MHz):

10 $\delta = 7,80$ (d, 2H, $J = 1,8 \text{ Hz}$, NCHCHN); 7,75 (d, 2H, $J = 1,8 \text{ Hz}$, NCHCHN); 7,71 (d, 2H, $J = 1,9 \text{ Hz}$, NCHCHN); 7,47 (d, 2H, $J = 1,7 \text{ Hz}$, NCHCHN); 6,58 (AB, 1H, $J = 13,1 \text{ Hz}$, NCH_2N); 6,47 (AB, 1H, $J = 13,6 \text{ Hz}$, NCH_2N); 6,43 (AB, 1H, $J = 13,3 \text{ Hz}$, NCH_2N); 6,35 (AB, 1H, $J = 13,4 \text{ Hz}$, NCH_2N); 3,97 (sept, 2H, $J = 6,6 \text{ Hz}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHN}$); 3,29 (s, 6H, CH_3 -Gruppe); 1,28 (d, 6H, $J = 6,8 \text{ Hz}$, CH_3 -Gruppe); 1,10 (d, 6H, $J = 6,6 \text{ Hz}$, CH_3 -Gruppe)

15 Gruppe)

B) (1,1'-Dicyclohexyl-3,3'-methylen-diimidazolin-2,2'-diyliden)(1'',1'''-diisopropyl-3'',3'''-methylen-diimidazolin-2'',2'''-diyliden)platin(II)diiodid **44**



0,16 mmol (1,1'-Dicyclohexyl-3,3'-methylen-diimidazolin-2,2'-diyliden)platin(II)diacetat **27** (0,100 g) werden zusammen mit 0,16 mmol 1,1'-Diisopropyl-3,3'-methylen-diimidazoliumdiiodid **9** (0,078 g) in 4 mL Dimethylsulfoxid gelöst und 2 Stunden bei 60 °C, 2 Stunden bei 80 °C und weitere 5 Stunden bei 110 °C gerührt. Das Dimethylsulfoxid wird im Vakuum bei 70 °C entfernt und der entstandene Feststoff wird zweimal in einem Methanol-Tetrahydrofuran-Gemisch gewaschen. Es wird ein weißer Feststoff **44** erhalten.

25

30

Summenformel: $C_{32}H_{48}N_8PtI_2$ $M = 993,662 \text{ g/mol}$ Ausbeute: **0,087 g (54,7 % d. Th.)**Schmelzpunkt: **Zersetzung bei $> 343^\circ\text{C}$**

5

 ^1H (ppm, d_6 -DMSO, 300,13 MHz):

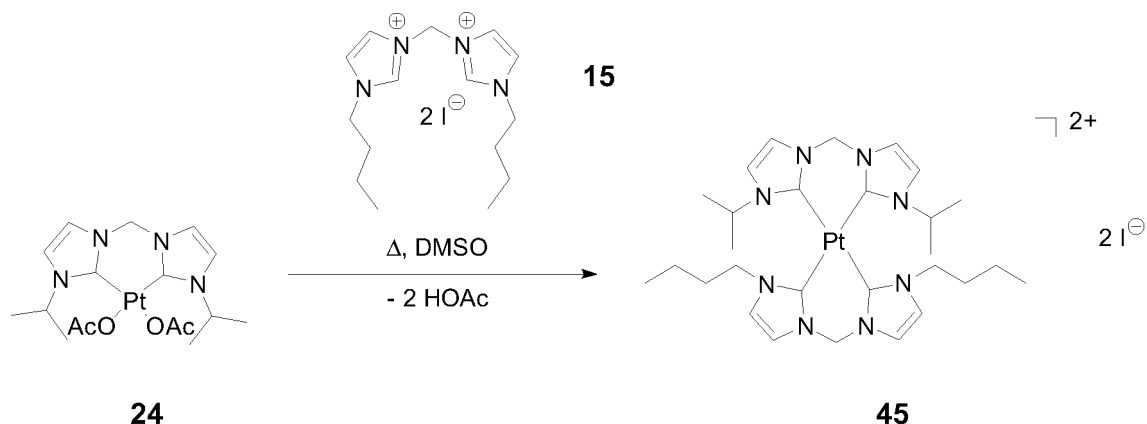
$\delta = 7,88$ (d, 2H, $J = 1,8 \text{ Hz}$, NCHCHN); $7,80$ (d, 2H, $J = 2,0 \text{ Hz}$, NCHCHN); $7,73$ (d, 2H, $J = 2,0 \text{ Hz}$, NCHCHN); $7,63$ (d, 2H, $J = 1,8 \text{ Hz}$, NCHCHN); $6,60$ (AB, 1H, $J = 13,5 \text{ Hz}$, NCH_2N); $6,51$ (AB, 1H, $J = 13,4 \text{ Hz}$, NCH_2N); $6,39$ (AB, 1H, $J = 13,5 \text{ Hz}$, NCH_2N); $6,05$ (AB, 1H, $J = 13,3 \text{ Hz}$, NCH_2N); $3,98$ (sept, 2H, $J = 6,6 \text{ Hz}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHN}$); $3,25$ (t, 2H, $J = 11,9 \text{ Hz}$, CH von Cyclohexyl-Ring); $1,85$ (d, 4H, $J = 12,4 \text{ Hz}$, CH_2 von Cyclohexyl-Ring); $1,75$ (d, 4H, $J = 11,3 \text{ Hz}$, CH_2 von Cyclohexyl-Ring); $1,68$ (d, 4H, $J = 11,4 \text{ Hz}$, CH_2 von Cyclohexyl-Ring); $1,55$ (t, 4H, $J = 11,9 \text{ Hz}$, CH_2 von Cyclohexyl-Ring); $1,28$ (d, 6H, $J = 6,8 \text{ Hz}$, CH_3 von $^i\text{Prop}$); $1,15$ (d, 6H, $J = 6,5 \text{ Hz}$, CH_3 von $^i\text{Prop}$); $1,12$ (t, 4H, $J = 12,0 \text{ Hz}$, CH_2 von Cyclohexyl-Ring)

10

15

C) (1,1'-Diisopropyl-3,3'-methylen-diimidazolin-2,2'-diyliden)(1'',1'''-di-n-butyl-3'',3'''-methylen-diimidazolin-2'',2'''-diyliden)platin(II)diiodid **45**

20



25

30

0,18 mmol (1,1'-Diisopropyl-3,3'-methylen-diimidazolin-2,2'-diyliden)platin(II)diacetat **24** (0,100 g) werden zusammen mit 0,18 mmol 1,1'-Di-n-butyl-3,3'-methylen-diimidazoliumdiiodid **15** (0,094 g) in 4 mL Dimethylsulfoxid gelöst und 2 Stunden bei 60°C , 2 Stunden bei 80°C und weitere 5 Stunden bei 110°C gerührt. Das Dimethylsulfoxid wird im Vakuum bei 70°C entfernt und der entstandene Feststoff wird zweimal in einem Methanol-Tetrahydrofuran-Gemisch gewaschen. Es wird ein weißer Feststoff **45** erhalten.

Summenformel: $C_{28}H_{44}N_8PtI_2$ $M = 941,590 \text{ g/mol}$ Ausbeute: **0,085 g (50,2 % d. Th.)**Schmelzpunkt: **Zersetzung bei $> 347^\circ\text{C}$**

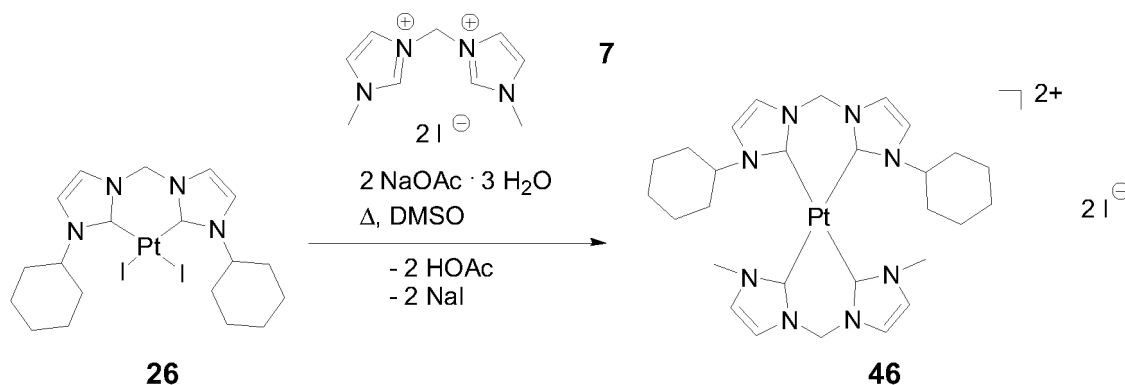
5

 ^1H (ppm, d_6 -DMSO, 300,13 MHz):

$\delta = 7,89$ (s, 2H, NCHCHN); $7,84$ (s, 2H, NCHCHN); $7,81$ (s, 2H, NCHCHN); $7,64$ (s, 2H, NCHCHN); $6,59$ (AB, 1H, $J = 13,5 \text{ Hz}$, NCH_2N); $6,56$ (AB, 1H, $J = 13,2 \text{ Hz}$, NCH_2N); $6,43$ (AB, 1H, $J = 13,4 \text{ Hz}$, NCH_2N); $6,20$ (AB, 1H, $J = 13,3 \text{ Hz}$, NCH_2N); $4,00$ (sept, 2H, $J = 6,6 \text{ Hz}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHN}$); $3,89$ (m, 2H, $J = 6,6 \text{ Hz}$, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); $3,24$ (m, 2H, $J = 6,6 \text{ Hz}$, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); $1,57$ (quint, 4H, $J = 7,2 \text{ Hz}$, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); $1,31$ (d, 6H, $J = 6,7 \text{ Hz}$, CH_3 von $^i\text{Prop}$); $1,17$ (d, 6H, $J = 6,5 \text{ Hz}$, CH_3 von $^i\text{Prop}$); $0,97$ (sext, 4H, $J = 6,9 \text{ Hz}$, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); $0,78$ (t, 6H, $J = 7,2 \text{ Hz}$, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$)

15

D) (1,1'-Dicyclohexyl-3,3'-methylendiimidazolin-2,2'-diyliden)platin(II)diiodid **26** + (1,1'-Dimethyl-3,3'-methylendiimidazolin-2,2'-diyliden)platin(II)diiodid **7** → (1,1'-Dicyclohexyl-3,3'-methylendiimidazolin-2,2'-diyliden)platin(II)diiodid **46**



20

26**46**

25

0,11 mmol (1,1'-Dicyclohexyl-3,3'-methylendiimidazolin-2,2'-diyliden)platin(II)diiodid **26** (0,080 g) werden zusammen mit 0,11 mmol 1,1'-Dimethyl-3,3'-methylendiimidazoliumdiiodid **7** (0,045 g) und 0,21 mmol Natriumacetat-Trihydrat (0,029 g) in 3 mL Dimethylsulfoxid gelöst und 2 Stunden bei 60°C , 2 Stunden bei 80°C und weitere 5 Stunden bei 110°C gerührt. Das Dimethylsulfoxid wird im Vakuum bei 70°C entfernt und der entstandene Feststoff wird zweimal in einem Methanol-Tetrahydrofuran-Gemisch gewaschen. Es wird ein weißer Feststoff **46** erhalten.

30

Summenformel: $C_{28}H_{40}N_8PtI_2$

M = 937,558 g/mol

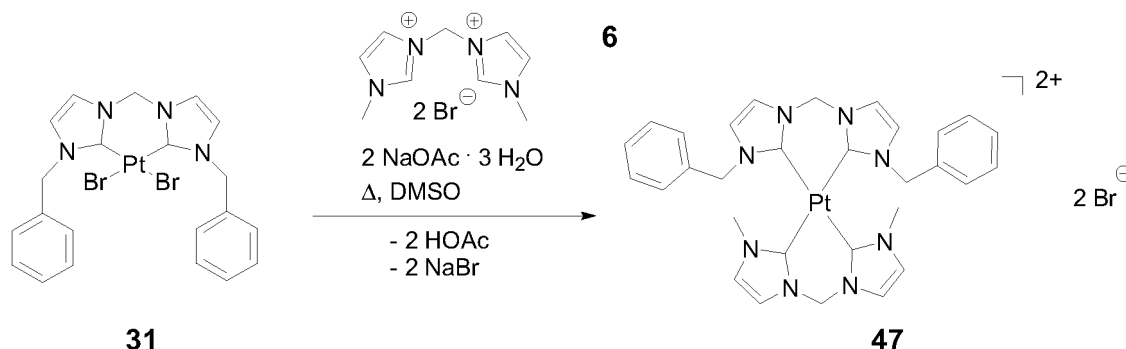
Ausbeute: 0,065 g (63,0 % d. Th.)

Schmelzpunkt: Zersetzung bei > 375 °C

5 ^1H (ppm, d_6 -DMSO, 300,13 MHz):

δ = 7,84 (s, 2H, NCHCHN); 7,81 (s, 2H, NCHCHN); 7,67 (s, 2H, NCHCHN); 7,52 (s, 2H, NCHCHN); 6,66 (AB, 1H, J = 13,1 Hz, NCH₂N); 6,63 (AB, 1H, J = 13,4 Hz, NCH₂N); 6,52 (AB, 1H, J = 13,2 Hz, NCH₂N); 6,15 (AB, 1H, J = 13,4 Hz, NCH₂N); 3,59 (t, 2H, J = 12,5 Hz, CH von Cyclohexyl-Ring); 3,35 (s, 6H, CH₃ von Me); 1,85 (d, 4H, J = 12,5 Hz, CH₂ von Cyclohexyl-Ring); 1,76 (d, 4H, J = 10,1 Hz, CH₂ von Cyclohexyl-Ring); 1,67 (d, 4H, J = 10,9 Hz, CH₂ von Cyclohexyl-Ring); 1,37 (t, 4H, J = 9,5 Hz, CH₂ von Cyclohexyl-Ring); 1,12 (t, 4H, J = 9,6 Hz, CH₂ von Cyclohexyl-Ring)

15 E) (1,1'-Dibenzyl-3,3'-methylen-diimidazolin-2,2'-diyliden)plat(II)dibromid **47**



20 0,12 mmol (1,1'-Dibenzyl-3,3'-methylen-diimidazolin-2,2'-diyliden)plat(II)dibromid **31** (0,080 g) werden mit 0,12 mmol 1,1'-Dimethyl-3,3'-methylen-diimidazoliumdibromid **6** (0,040 g) und 0,24 mmol Natriumacetat-Trihydrat (0,033 g) in einem Schlenkrohr vereinigt. Es werden 4 mL Dimethylsulfoxid zugesetzt und das Reaktionsgemisch ist für 2 Stunden bei 60 °C zu rühren, danach 2 Stunden bei 80 °C und weitere 5 Stunden

25 bei 110 °C. Das Lösungsmittel wird bei 70 °C im Vakuum entfernt, der ausfallende Feststoff wird zweimal in einem Methanol-Tetrahydrofuran-Gemisch gewaschen und getrocknet. Es entsteht ein weißer Feststoff **47**.

Summenformel: $C_{30}H_{32}N_8PtBr_2$

M = 859,522 g/mol

30 Ausbeute: 0,028 g (27,1 % d. Th.)

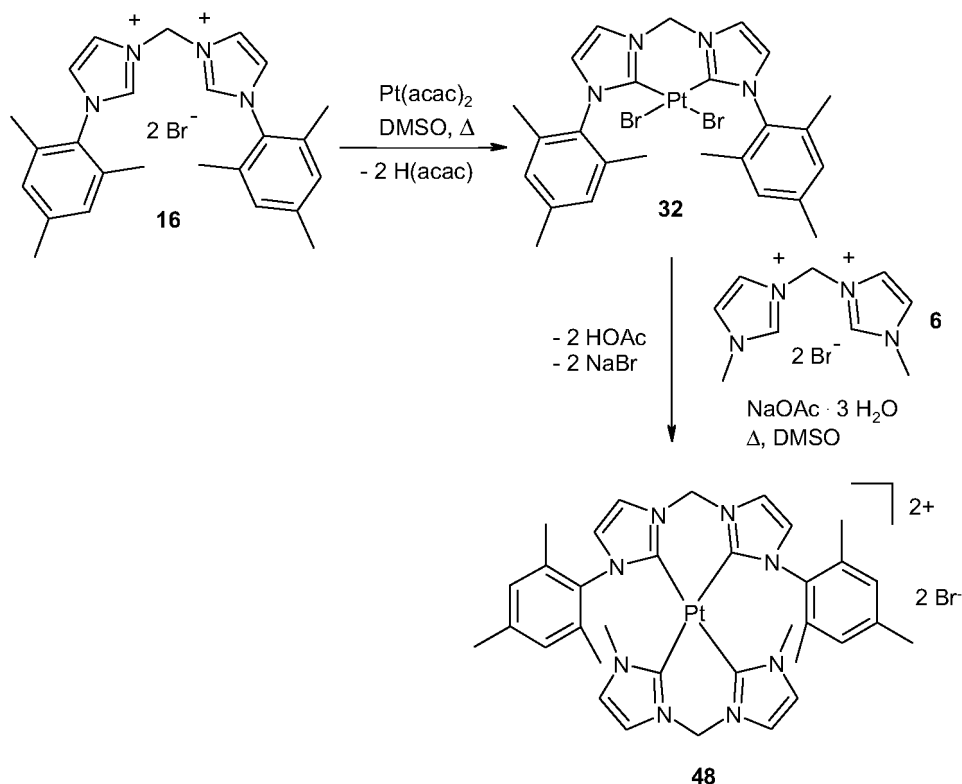
Schmelzpunkt: Zersetzung bei > 341 °C

^1H (ppm, $\text{d}_6\text{-DMSO}$, 300,13 MHz):

$\delta = 7,79$ (d, 2H, $J = 1,8$ Hz, NCHCHN); $7,77$ (d, 2H, $J = 1,8$ Hz, NCHCHN); $7,51$ (d, 2H, $J = 1,9$ Hz, NCHCHN); $7,47$ (d, 2H, $J = 1,8$ Hz, NCHCHN); $7,28$ (d, 6H, $J = 7,4$ Hz, arom. CH); $7,08$ (d, 4H, $J = 6,1$ Hz, arom. CH); $6,68$ (AB, 1H, $J = 13,1$ Hz, NCH_2N); $6,51$ (AB, 1H, $J = 13,1$ Hz, NCH_2N); $6,48$ (AB, 1H, $J = 13,4$ Hz, NCH_2N); $6,23$ (AB, 1H, $J = 13,4$ Hz, NCH_2N); $5,03$ (AB, 2H, $J = 14,3$ Hz, NCH_2Ph); $4,63$ (AB, 2H, $J = 14,3$ Hz, NCH_2Ph); $3,33$ (s, 6H, CH_3)

10

F) (1,1'-Di-(2,4,6-Trimethylphenyl)-3,3'-methylen-diimidazolin-2,2'-diyliden)(1'',1'''-dimethyl-3'',3'''-methylen-diimidazolin-2'',2'''-diyliden)platin(II)dibromid **48**



15

0,55 mmol Platin(II)acetylacetonat (0,216 g) und 0,55 mmol 1,1'-Di-(2,4,6-trimethylphenyl)-3,3'-methylen-diimidazoliumdibromid **16** (0,300 g) werden mit 5 mL Dimethylsulfoxid in einem Schlenkrohr 2 Stunden bei 80 °C, 2 Stunden bei 100 °C und weitere 2 Stunden bei 130 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf 60 °C abgekühlt. Es werden 0,275 mmol 1,1'-Dimethyl-3,3'-methylen-diimidazolium-dibromid **6**

20

(0,093 g) und 0,55 mmol Natriumacetat-Trihydrat (0,075 g) zum Reaktionsgemisch gegeben und mit 2 mL Dimethylsulfoxid nachgespült. Die Mischung wird 2 Stunden bei 60 °C, 14 Stunden bei 80 °C, 4 Stunden bei 110 °C und 2 Stunden bei 130 °C gerührt. Dann wird das Lösungsmittel bei 70 °C im Vakuum entfernt, der entstandene Feststoff mit einem Methanol-Tetrahydrofuran-Gemisch gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es entsteht ein weißer Feststoff **48**.

Summenformel:	C ₃₄ H ₄₀ N ₈ PtBr ₂
Molare Masse:	915,626 g/mol
Ausbeute:	0,082 g (32,6 % d. Th.)
Schmelzpunkt:	Zersetzung bei > 400 °C

¹H-NMR (ppm, d₆-DMSO, 300,13 MHz):

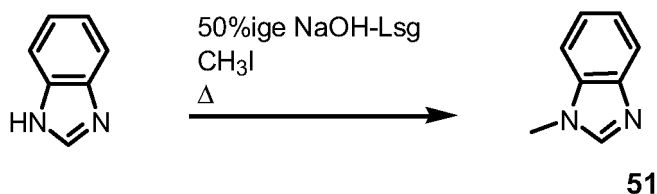
δ = 7,78 (s, 2H, NCHCHN von Mes-Ligand); 7,75 (s, 2H, NCHCHN von Me-Ligand); 7,48 (s, 2H, NCHCHN von Me-Ligand); 7,28 (s, 2H, NCHCHN von Mes-Ligand); 6,92 (s, 2H, arom. CH); 6,87 (s, 2H, arom. CH); 6,55 (AB, 1H, J = 13,1 Hz, NCH₂N von Me-Ligand); 6,44 (AB, 1H, J = 13,1 Hz, NCH₂N von Me-Ligand); 6,33 (AB, 1H, J = 13,0 Hz, NCH₂N von Mes-Ligand); 6,15 (AB, 1H, J = 12,9 Hz, NCH₂N von Mes-Ligand); 3,32 (s, 6H, CH₃ von Me-Ligand); 2,26 (s, 6H, p-CH₃); 2,08 (s, 6H, o-CH₃); 2,00 (s, 6H, o-CH₃).

5. Synthese von höher N-substituierten Imidazolen

Arbeitsvorschriften:

Die folgenden Verbindungen wurden in Anlehnung an die genannten Literaturvorschriften (Pilarski, B., *Liebigs Annalen der Chemie* **1983**, (6), 1078-1080.; Starikova, O. V.; Dolgushin, G. V.; Larina, L. I.; Ushakov, P. E.; Komarova, T. N.; Lopyrev, V. A., *Russian Journal of Organic Chemistry (Translation of Zhurnal Organicheskoi Khimii)* **2003**, 39 (10), 1467-1470.) synthetisiert.

1-Methylbenzimidazol **51**



In einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Rührer werden 0,05 mol Benzimidazol (5,907 g) mit 15 mL 50%iger Natronlauge und 0,055 mol Methyljodid (7,807 g; 3,42 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wird 3 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, bis
 5 die Mischung fest wird. Danach wird auf 30 - 40 °C erwärmt um die Mischung zu verflüssigen. Die Temperatur wird insgesamt 12 Minuten beibehalten. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch dreimal mit jeweils 15 mL Dichlormethan extrahiert, danach mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Es entsteht eine farblose Flüssigkeit **51**.

10

Summenformel: $C_8H_8N_2$ $M = 132,164 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 5,432 g (82,2 % d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (ppm, d_6 -DMSO, 300,13 MHz):

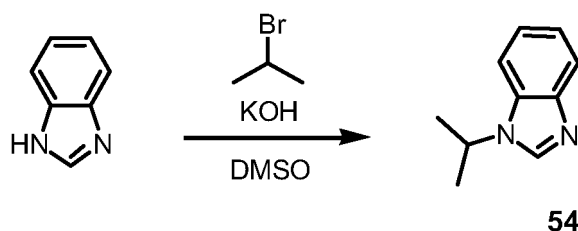
15 $\delta = 8,20$ (s, 1H, NCHN); 7,69 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7,0 \text{ Hz}$, $^5J_{\text{HH}} = 1,2 \text{ Hz}$, arom. CH); 7,55 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7,1 \text{ Hz}$, $^5J_{\text{HH}} = 1,2 \text{ Hz}$, arom. CH); 7,25 (m, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7,2 \text{ Hz}$, $^5J_{\text{HH}} = 1,3 \text{ Hz}$, arom. CH); 3,84 (s, 3H, CH_3 -Gruppe)

Elementaranalyse für $C_8H_8N_2$:

	C	H	N
berechnet	72,70 %	6,10 %	21,20 %
gefunden	70,93 %	6,17 %	21,04 %

1-*iso*-Propylbenzimidazol **54**

25



0,2 mol Benzimidazol (23,628 g) werden in 55 mL Dimethylsulfoxid gelöst. Zu dieser
 30 Mischung werden 0,3 mol gepulvertes Kaliumhydroxid (16,832 g) gegeben und 30 Minuten gerührt. Danach werden 0,2 mol *iso*-Propylbromid (24,598 g; 18,8 mL) zuge-
 tropft, dabei wird das Gemisch mit einem Wasserbad gekühlt. Nach 2 Stunden Rühren wird das Reaktionsgemisch mit Wasser gequench, mit Dichlormethan extrahiert, mit

Wasser gewaschen und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Danach wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Es entsteht eine farblose Flüssigkeit **54**.

5 **Summenformel:** $C_{10}H_{12}N_2$ $M = 160,226 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 26,082 g (81,4 % d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (ppm, d_6 -DMSO, 300,13 MHz):

$\delta = 8,34$ (s, 1H, NCHN); 7,65 (m, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6,0 \text{ Hz}$, $^5J_{\text{HH}} = 1,5 \text{ Hz}$, arom. CH); 7,22 (m, 10 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6,0 \text{ Hz}$, $^5J_{\text{HH}} = 1,4 \text{ Hz}$, arom. CH); 4,75 (sept, 1H, $J = 6,8 \text{ Hz}$, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$); 1,54 (d, 6H, $J = 6,8 \text{ Hz}$, CH_3 -Gruppe)

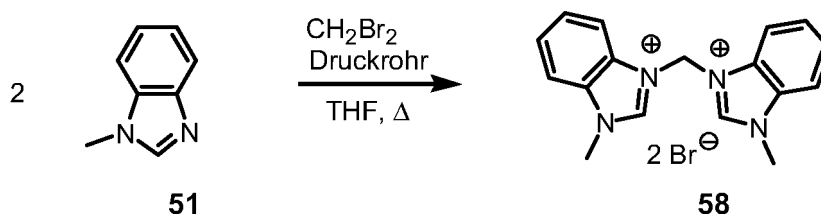
Elementaranalyse für $C_{10}H_{12}N_2$:

		C	H	N
15	berechnet	74,96 %	7,55 %	17,49 %
	gefunden	72,86 %	7,47 %	17,49 %

6. Synthese von Bisbenzimidazolen

20

1,1'-Methylenbis(3-methyl-1H-benzo[d]imidazolium)dibromid **58**



25

0,015 mol 1-Methylbenzimidazol **51** (2,000 g) werden in einem Druckrohr in 5 mL Tetrahydrofuran gelöst und mit 0,0075 mol Dibrommethan (1,304 g; 0,53 mL) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 3 Tage bei 110 °C gerührt. Der ausfallende Feststoff wird abfiltriert und dreimal mit 5 mL Tetrahydrofuran gewaschen. Danach wird das Produkt 30 im Vakuum getrocknet. Es entsteht ein weißer Feststoff **58**.

Summenformel: $C_{17}H_{18}N_4Br_2$ $M = 438,162 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 2,497 g (76,0 % d. Th.)

Schmelzpunkt: Zersetzung bei > 250 °C

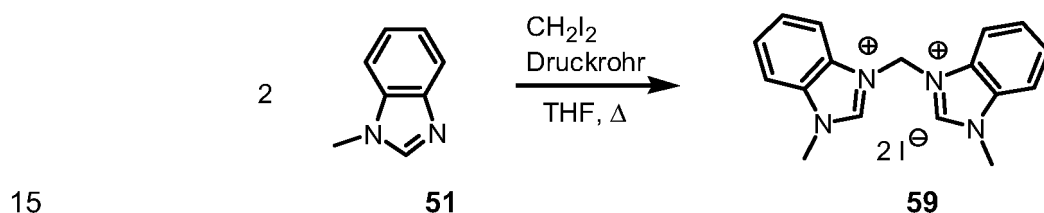
¹H-NMR (ppm, d₆-DMSO, 300,13 MHz):

δ = 10,32 (s, 2H, NCHN); 8,42 (dd, 2H, ³J_{HH} = 7,1 Hz, ⁵J_{HH} = 1,7 Hz, arom. CH); 8,09 (dd, 2H, ³J_{HH} = 7,1 Hz, ⁵J_{HH} = 2,0 Hz, arom. CH); 7,78 (m, 4H, J = 7,0 Hz, arom. CH);
 5 7,50 (s, 2H, NCH₂N); 4,16 (s, 6H, CH₃-Gruppe)

Elementaranalyse für C₁₇H₁₈N₄Br₂:

	C	H	N
berechnet	46,60 %	4,14 %	12,79 %
10 gefunden	45,99 %	4,23 %	12,56 %

1,1'-Methylenbis(3-methyl-1*H*-benzo[*d*]imidazolium)diiodid **59**



0,015 mol 1-Methylbenzimidazol **51** (2,000 g) werden in einem Druckrohr in 5 mL Tetrahydrofuran gelöst und mit 0,0075 mol Diiodmethan (2,027 g; 0,61 mL) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 3 Tage bei 110 °C gerührt. Der ausfallende Feststoff wird
 20 abfiltriert und dreimal mit 5 mL Tetrahydrofuran gewaschen. Danach wird das Produkt im Vakuum getrocknet. Es entsteht ein weißer Feststoff **59**.

Summenformel: C₁₇H₁₈N₄I₂ M = 532,154 g/mol
Ausbeute: 3,408 g (85,4 % d. Th.)
 25 **Schmelzpunkt:** Zersetzung bei > 255 °C

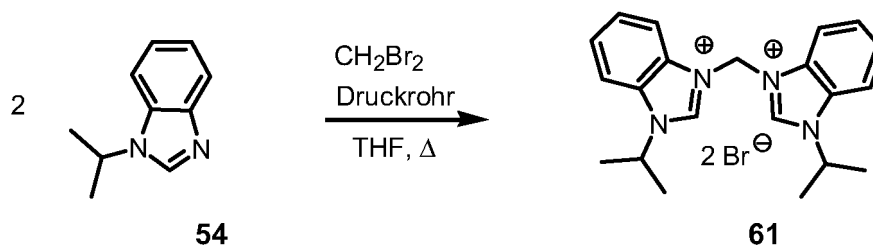
¹H-NMR (ppm, d₆-DMSO, 300,13 MHz):

δ = 10,19 (s, 2H, NCHN); 8,38 (dd, 2H, ³J_{HH} = 7,3 Hz, ⁵J_{HH} = 1,4 Hz, arom. CH); 8,10 (dd, 2H, ³J_{HH} = 7,0 Hz, ⁵J_{HH} = 1,7 Hz, arom. CH); 7,80 (m, 4H, ³J_{HH} = 6,3 Hz, ⁵J_{HH} = 1,2 Hz, arom. CH); 7,44 (s, 2H, NCH₂N); 4,16 (s, 6H, CH₃-Gruppe)
 30

Elementaranalyse für $C_{17}H_{18}N_4I_2$:

	C	H	N
berechnet	38,37 %	3,41 %	10,53 %
gefunden	38,35 %	3,31 %	10,45 %

5

1,1'-Methylenbis(3-*iso*-propyl-1*H*-benzo[*d*]imidazolium)dibromid **61**

10

0,0187 mol 1-*iso*-Propylbenzimidazol **54** (3,000 g) werden in einem Druckrohr in 8 mL Tetrahydrofuran gelöst und mit 0,0094 mol Dibrommethan (1,627 g; 0,66 mL) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 3 Tage bei 110 °C gerührt. Der ausfallende Feststoff wird abfiltriert und dreimal mit 5 mL Tetrahydrofuran gewaschen. Danach wird das Produkt im Vakuum getrocknet. Es entsteht ein weißer Feststoff **61**.

15

Summenformel: $C_{21}H_{26}N_4Br_2$ M = 494,266 g/mol
Ausbeute: 3,021 g (65,3 % d. Th.)
Schmelzpunkt: 283 °C

20

¹H-NMR (ppm, d_6 -DMSO, 300,13 MHz):

δ = 10,67 (s, 2H, NCHN); 8,46 (d, 2H, J = 7,9 Hz, arom. CH); 8,21 (d, 2H, J = 7,8 Hz, arom. CH); 7,77 (m, 4H, $^3J_{HH}$ = 7,2 Hz, $^5J_{HH}$ = 1,2 Hz, arom. CH); 7,39 (s, 2H, NCH₂N); 5,14 (sept, 2H, J = 6,6 Hz, NCH(CH₃)₂); 1,68 (d, 12H, J = 6,6 Hz, CH₃-Gruppe)

25

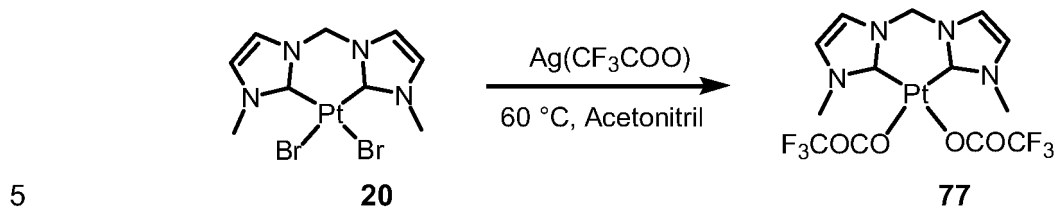
Elementaranalyse für $C_{21}H_{26}N_4Br_2$:

	C	H	N
berechnet	51,03 %	5,30 %	11,34 %
gefunden	51,18 %	5,33 %	11,41 %

30

7. Weitere Biscarbenkomplexe

(1,1'-Dimethyl-3,3'-methylen-diimidazolin-2,2'-diyliden)platin(II)dinitrifluoracetat **77**



Zu 0,56 mmol (1,1'-Dimethyl-3,3'-methylen-diimidazolin-2,2'-diyliden)platin(II)dibromid **20** (0,300 g) werden 1,13 mmol Silbertrifluoracetat (0,250 g) in 12 mL Acetonitril gegeben. Das Gemisch wird unter Lichtausschluss 15 Stunden bei 60 °C gerührt. Das ausfallende Silberbromid wird abfiltriert und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Es entsteht ein gelber Feststoff **77**.

Summenformel: $C_{13}H_{12}N_4O_4F_6Pt$

$M = 597,344 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 0,351 g (100 % d. Th.)

15 **Schmelzpunkt:** Zersetzung bei > 400 °C

$^1\text{H-NMR}$ (ppm, d_6 -DMSO, 300,13 MHz):

$\delta = 7,60$ (d, 2H, $J = 1,8 \text{ Hz}$, NCHCHN); $7,38$ (d, 2H, $J = 1,7 \text{ Hz}$, NCHCHN); $6,12$ (s, 2H, NCH_2N); $3,67$ (s, 6H, CH_3 -Gruppe)

20

$^{19}\text{F-NMR}$ (ppm, d_6 -DMSO, 282,4 MHz):

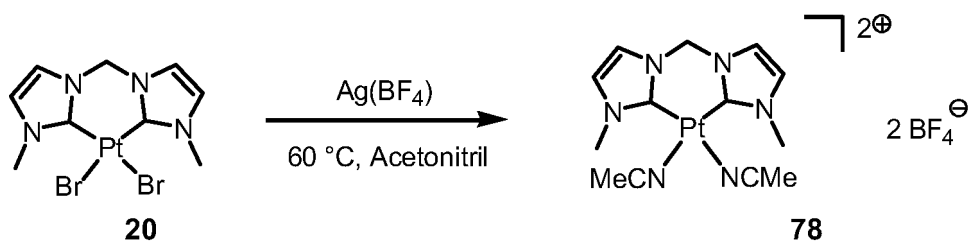
$\delta = -73,55$ (CF_3COO)

Elementaranalyse für $C_{13}H_{12}N_4O_4F_6Pt$:

25	C	H	N
berechnet	26,14 %	2,02 %	9,38 %
gefunden	25,12 %	1,96 %	8,42 %

(1,1'-Dimethyl-3,3'-methylen-diimidazolin-2,2'-diyliden)platin(II)ditetrafluorborat **78**

30



- 5 Zu 0,38 mmol (1,1'-Dimethyl-3,3'-methylendiimidazolin-2,2'-diyliden)platin(II)dibromid **20** (0,200 g) werden 0,75 mmol Silbertetrafluorborat (0,147 g) in 6 mL Acetonitril gegeben. Das Gemisch wird unter Lichtausschluss 8 Stunden bei 60 °C gerührt. Das ausfallende Silberbromid wird abfiltriert und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Es entsteht ein weißer Feststoff **78**. Das Produkt ist unter Argon zu lagern.

10

Summenformel: $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_4\text{B}_2\text{F}_8\text{Pt}$ **M** = 544,910 g/mol
Ausbeute: 0,220 g (100 % d. Th.)
Schmelzpunkt: Zersetzung bei > 190 °C

- 15 **$^1\text{H-NMR}$** (ppm, $\text{d}_6\text{-DMSO}$, 300,13 MHz):

δ = 7,72 (s, 2H, NCHCHN); 7,53 (d, 2H, J = 1,6 Hz, NCHCHN); 6,30 (s, 2H, NCH_2N); 3,88 (s, 6H, CH_3 -Gruppe)

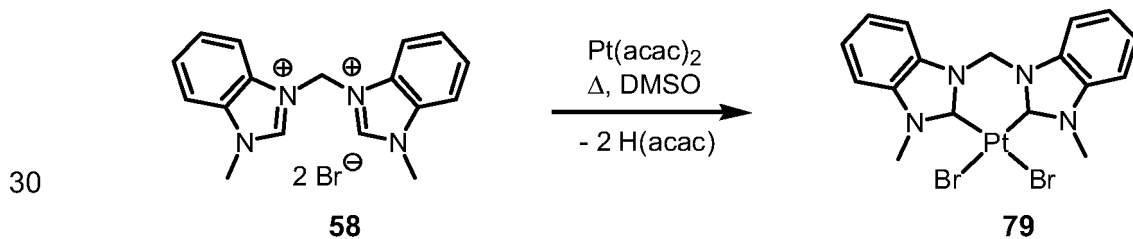
$^{19}\text{F-NMR}$ (ppm, $\text{d}_6\text{-DMSO}$, 282,4 MHz):

- 20 δ = -148,24 (BF_4)

Elementaranalyse für $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_4\text{B}_2\text{F}_8\text{Pt}$:

	C	H	N
berechnet	19,84 %	2,22 %	10,28 %
25 gefunden	24,82 %	2,88 %	12,79 %

1,1'-Methylenbis(3-methylbenzimidazolin-2-yliden)platin(II)dibromid **79**



0,57 mmol Platin(II)acetylacetonat (0,224 g) werden mit 0,57 mmol 1,1'-Methylenbis(3-methyl-1*H*-benzo[*d*]imidazolium)dibromid **58** (0,250 g) in einem Schlenkrohr vereinigt. Es werden 5 mL Dimethylsulfoxid zugesetzt und das Reaktionsgemisch ist für 4 Stunden bei 60 °C, 15 Stunden bei 80 °C, 4 Stunden bei 110 °C und weitere 5 Stunden bei 130 °C zu rühren. Das Lösungsmittel wird bei 70 °C im Vakuum entfernt, der ausfallende Feststoff wird zweimal mit 3 mL Methanol, danach zweimal mit 3 mL Tetrahydrofuran gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es entsteht ein weißer Feststoff **79**.

10

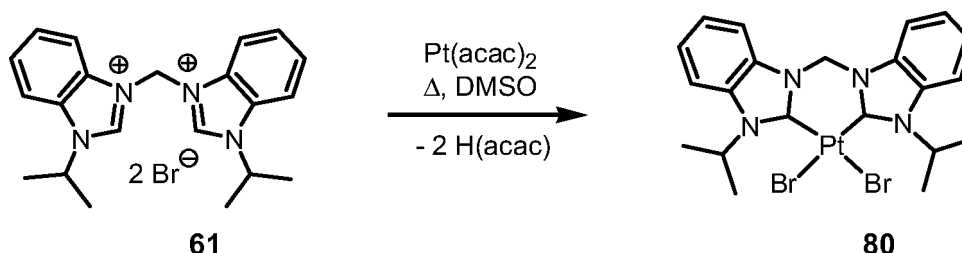
Summenformel: $C_{17}H_{16}N_4PtBr_2$ M = 631,224 g/mol
Ausbeute: 0,230 g (63,9 % d. Th.)
Schmelzpunkt: Zersetzung bei > 400 °C

15 **¹H-NMR** (ppm, d₆-DMSO, 300,13 MHz):

δ = 8,32 (d, 2H, J = 7,8 Hz, arom. CH); 7,80 (d, 2H, J = 7,7 Hz, arom. CH); 7,58 (m, 4H, $^3J_{HH}$ = 7,6 Hz, $^5J_{HH}$ = 1,3 Hz, arom. CH); 7,27 (AB, 1H, J = 14,0 Hz, NCH₂N); 6,57 (AB, 1H, J = 14,0 Hz, NCH₂N); 4,17 (s, 6H, CH₃-Gruppe)

20 **Elementaranalyse** für $C_{17}H_{16}N_4PtBr_2$:

	C	H	N
berechnet	32,35 %	2,56 %	8,88 %
gefunden	31,39 %	2,44 %	8,58 %

25 1,1'-Methylenbis(3-*iso*-propylbenzimidazolin-2-yliden)platin(II)dibromid **80**

30 2,0 mmol Platin(II)acetylacetonat (0,787 g) werden mit 2,0 mmol 1,1'-Methylenbis(3-*iso*-propyl-1*H*-benzo[*d*]imidazolium)dibromid **61** (0,989 g) in einem Schlenkrohr vereinigt. Es werden 15 mL Dimethylsulfoxid zugesetzt und das Reaktionsgemisch ist für 4 Stunden bei 60 °C, 20 Stunden bei 80 °C, 4 Stunden bei 110 °C und weitere

5 Stunden bei 130 °C zu rühren. Das Lösungsmittel wird bei 70 °C im Vakuum entfernt, der ausfallende Feststoff wird einmal mit 6 mL Wasser, einmal mit 6 mL Methanol, danach zweimal mit 6 mL Tetrahydrofuran gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es entsteht ein weißer Feststoff **80**.

5

Summenformel: $C_{21}H_{24}N_4PtBr_2$ **M** = 687,328 g/mol
Ausbeute: 0,873 g (63,5 % d. Th.)
Schmelzpunkt: 377 °C

10 **^1H -NMR** (ppm, d_6 -DMSO, 300,13 MHz):

δ = 8,32 (d, 2H, J = 7,9 Hz, arom. $\underline{CH}$); 8,00 (d, 2H, J = 8,1 Hz, arom. $\underline{CH}$); 7,48 (m, 4H, J = 7,4 Hz, arom. $\underline{CH}$); 7,24 (AB, 1H, J = 14,0 Hz, $N\text{CH}_2N$); 6,55 (AB, 1H, J = 13,9 Hz, $N\text{CH}_2N$); 6,00 (sept, 2H, J = 7,1 Hz, $N\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1,86 (d, 6H, J = 6,9 Hz, $\underline{CH}_3$ -Gruppe); 1,51 (d, 6H, J = 7,1 Hz, $\underline{CH}_3$ -Gruppe)

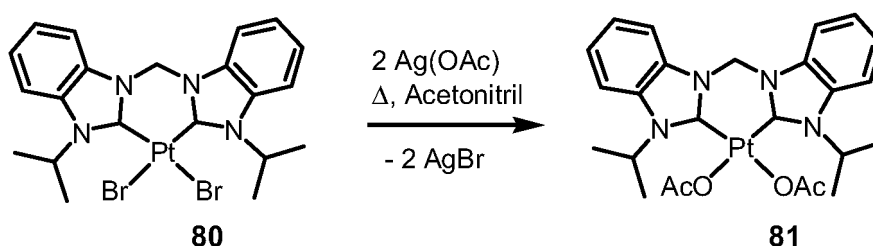
15

Elementaranalyse für $C_{21}H_{24}N_4PtBr_2 \cdot 0,8$ DMSO:

	C	H	N	S
berechnet	36,20 %	3,87 %	7,47 %	3,42 %
gefunden	36,52 %	3,90 %	7,34 %	3,52 %

20

1,1'-Methylenbis(3-*iso*-propylbenzimidazolin-2-yliden)platin(II)diacetat **81**



25

Zu 0,29 mmol 1,1'-Methylenbis(3-*iso*-propylbenzimidazolin-2-yliden)platin(II)dibromid **80** (0,200 g) werden 0,58 mmol Silberacetat (0,097 g) in 7 mL Acetonitril gegeben. Das Gemisch wird unter Lichtausschluss 8 Stunden bei 60 °C gerührt. Das ausfallende Silberbromid, sowie nicht umgesetzte Edukte, werden abfiltriert und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Es entsteht ein weißer Feststoff **81**.

30

Summenformel: $C_{25}H_{30}N_4O_4Pt$

$M = 645,608 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 0,032 g (17,1 % d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (ppm, d_6 -DMSO, 300,13 MHz):

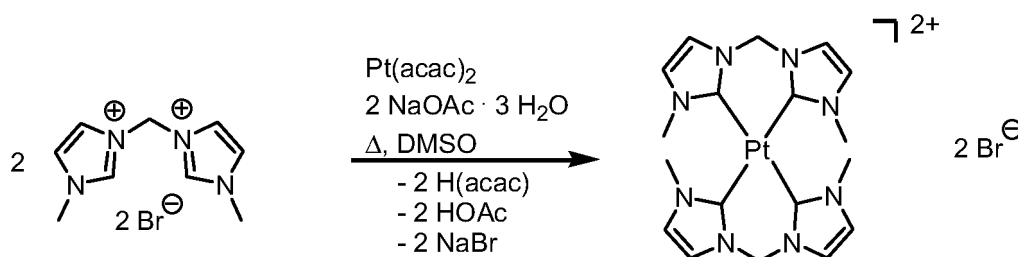
- 5 $\delta = 8,17$ (d, 2H, $J = 8,0 \text{ Hz}$, arom. CH); $7,83$ (d, 2H, $J = 8,0 \text{ Hz}$, arom. CH); $7,39$ (t, 2H, $J = 7,6 \text{ Hz}$, arom. CH); $7,29$ (t, 2H, $J = 7,4 \text{ Hz}$, arom. CH); $7,14$ (AB, 1H, $J = 13,7 \text{ Hz}$, NCH_2N); $6,28$ (AB, 1H, $J = 13,9 \text{ Hz}$, NCH_2N); $5,52$ (sept, 2H, $J = 7,0 \text{ Hz}$, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$); $1,80$ (s, 6H, CH_3 -Gruppe von OAc); $1,61$ (d, 6H, $J = 6,9 \text{ Hz}$, CH_3 -Gruppe); $1,41$ (d, 6H, $J = 7,0 \text{ Hz}$, CH_3 -Gruppe)

10

8. Weitere homoleptische Tetracarbenkomplexe

Bis-(1,1'-dimethyl-3,3'-methylenliimidazolin-2,2'-diyliden)platin(II)dibromid **82**

(Zeller, A., Dissertation, TU München, **2005**.)



15

6

82

- 2,5 mmol Platin(II)acetylacetonat (0,983 g) und 5,92 mmol 1,1'-Dimethyl-3,3'-methylenliimidazoliumdibromid **6** (2,000 g) werden in 20 mL Dimethylsulfoxid gelöst und 4 Stunden bei 60°C sowie 5 Stunden bei 80°C gerührt. Bei einer Temperatur von 80°C werden 5 mmol Natriumacetat-Trihydrat (0,680 g) zugegeben und weitere 19 Stunden bei 80°C , sowie 4 Stunden bei 110°C gerührt. Dann wird das Lösungsmittel bei 70°C im Vakuum entfernt und der entstandene Feststoff wird nacheinander mit 2 mL Methanol, 2 mL Tetrahydrofuran und 2 mL Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es entsteht ein weißer Feststoff **82**.

25

Summenformel: $C_{18}H_{24}N_8PtBr_2$

$M = 707,338 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 1,348 g (76,2 % d. Th.)

Schmelzpunkt: Zersetzung bei $> 400^\circ\text{C}$

¹H-NMR (ppm, d₆-DMSO, 300,13 MHz):

δ = 7,76 (d, 4H, J = 1,8 Hz, NCH₂CHN); 7,48 (d, 4H, J = 1,8 Hz, NCHCHN); 6,55 (AB, 2H, J = 13,1 Hz, NCH₂N); 6,45 (AB, 2H, J = 13,2 Hz, NCH₂N); 3,33 (s, 12H, CH₃-Gruppe)

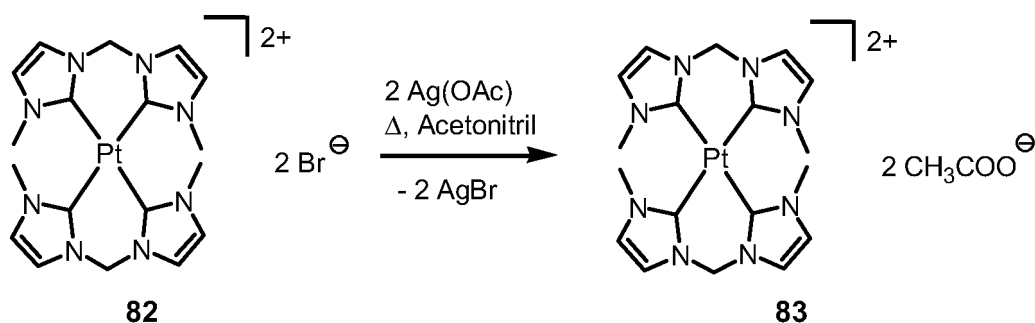
5

Elementaranalyse für C₁₈H₂₄N₈PtBr₂:

	C	H	N
berechnet	30,56 %	3,42 %	15,85 %
gefunden	30,51 %	3,26 %	15,71 %

10

Bis-(1,1'-Dimethyl-3,3'-methylenäimidazolin-2,2'-diyliden)platin(II)diacetat **83**



15

Zu 0,28 mmol Bis-(1,1'-Dimethyl-3,3'-methylenäimidazolin-2,2'-diyliden)platin(II)-dibromid **82** (0,200 g) werden 0,57 mmol Silberacetat (0,094 g) in 6 mL Acetonitril gegeben. Das Gemisch wird unter Lichtausschluss 8 Stunden bei 60 °C gerührt. Das ausfallende Silberbromid, sowie nicht umgesetzte Edukte, werden abfiltriert und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Es entsteht ein weißer Feststoff **83**.

20

Summenformel: C₂₂H₃₀N₈O₄Pt

M = 665,618 g/mol

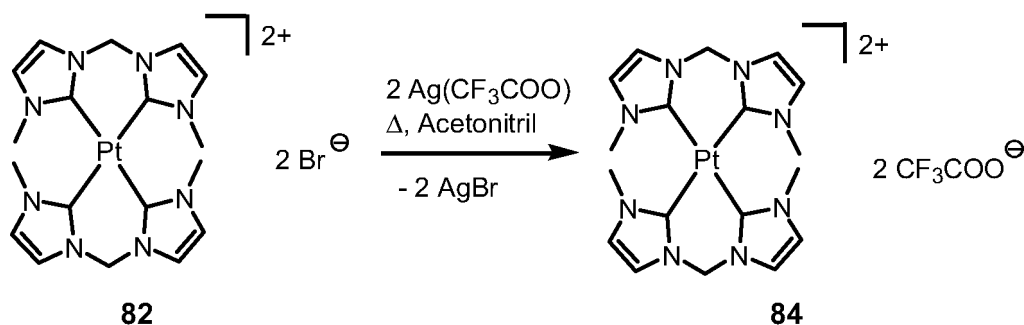
Ausbeute: 0,014 g (7,5 % d. Th.)

25

¹H-NMR (ppm, d₆-DMSO, 300,13 MHz):

δ = 7,83 (s, 4H, NCH₂CHN); 7,48 (s, 4H, NCHCHN); 6,62 (AB, 2H, J = 12,9 Hz, NCH₂N); 6,47 (AB, 2H, J = 12,5 Hz, NCH₂N); 3,33 (s, 12H, CH₃-Gruppe); 1,63 (s, 6H, CH₃COO)

Bis-(1,1'-Dimethyl-3,3'-methylen-diimidazolin-2,2'-diyliden)platin(II)-di-trifluoracetat **84**



5

Zu 0,35 mmol Bis-(1,1'-Dimethyl-3,3'-methylen-diimidazolin-2,2'-diyliden)platin(II)-dibromid **82** (0,250 g) werden 0,71 mmol Silbertrifluoracetat (0,156 g) in 6 mL Acetonitril gegeben. Das Gemisch wird unter Lichtausschluss 9 Stunden bei 60 °C gerührt. Das ausfallende Silberbromid, sowie nicht umgesetzte Edukte, werden abfiltriert und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Es entsteht ein weißer Feststoff **84**.

10

Summenformel: $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{O}_4\text{F}_6\text{Pt}$ **M** = 773,570 g/mol
Ausbeute: 0,089 g (32,9 % d. Th.)
Schmelzpunkt: Zersetzung bei > 400 °C

15

$^1\text{H-NMR}$ (ppm, $\text{d}_6\text{-DMSO}$, 300,13 MHz):

δ = 7,75 (d, 4H, J = 1,9 Hz, NCHCHN); 7,47 (d, 4H, J = 1,9 Hz, NCHCHN); 6,45 (s, 4H, NCH_2N); 3,32 (s, 12H, CH_3 -Gruppe)

$^{19}\text{F-NMR}$ (ppm, $\text{d}_6\text{-DMSO}$, 282,4 MHz):

δ = -73,39 (CF_3COO)

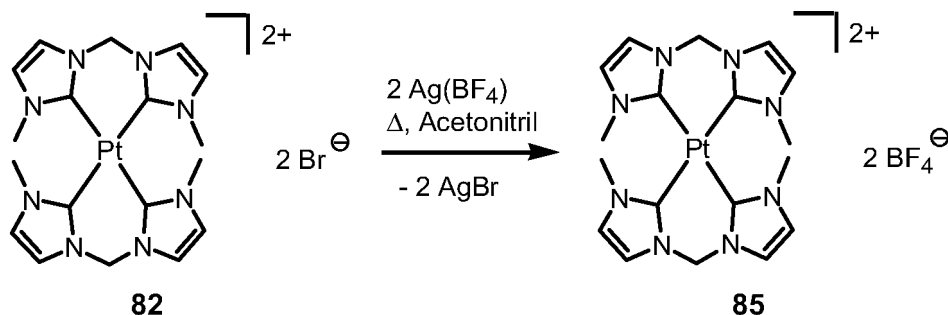
20

Elementaranalyse für $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{O}_4\text{F}_6\text{Pt}$:

		C	H	N
25	berechnet	34,16 %	3,13 %	14,49 %
	gefunden	32,78 %	2,93 %	13,85 %

Bis-(1,1'-Dimethyl-3,3'-methylen-diimidazolin-2,2'-diyliden)platin(II)-ditetrafluorborat **85**

30



- 5 Zu 0,35 mmol Bis-(1,1'-Dimethyl-3,3'-methylenäimidazolin-2,2'-diyliden)platin(II)-dibromid **82** (0,250 g) werden 0,71 mmol Silbertetrafluoroborat (0,138 g) in 6 mL Acetonitril gegeben. Das Gemisch wird unter Lichtausschluss 9 Stunden bei 60 °C gerührt. Das ausfallende Silberbromid, sowie nicht umgesetzte Edukte, werden abfiltriert und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Es entsteht ein weißer Feststoff **85**.

10

Summenformel: $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{B}_2\text{F}_8\text{Pt}$ $M = 721,152 \text{ g/mol}$
Ausbeute: 0,141 g (55,9 % d. Th.)
Schmelzpunkt: Zersetzung bei > 400 °C

- 15 **$^1\text{H-NMR}$** (ppm, $\text{d}_6\text{-DMSO}$, 300,13 MHz):

$\delta = 7,75$ (d, 4H, $J = 1,9 \text{ Hz}$, NCHCHN); $7,48$ (d, 4H, $J = 1,9 \text{ Hz}$, NCHCHN); $6,49$ (AB, 2H, $J = 12,9 \text{ Hz}$, NCH_2N); $6,44$ (AB, 2H, $J = 12,9 \text{ Hz}$, NCH_2N); $3,33$ (s, 12H, CH_3 -Gruppe)

- 20 **$^{19}\text{F-NMR}$** (ppm, $\text{d}_6\text{-DMSO}$, 282,4 MHz):

$\delta = -148,18, -148,24$ (BF_4)

Elementaranalyse für $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{B}_2\text{F}_8\text{Pt}$:

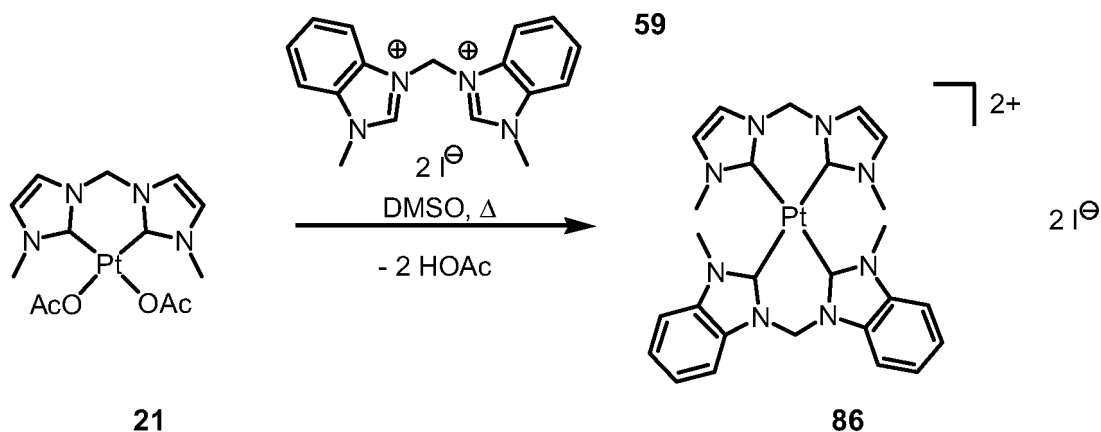
		C	H	N
25	berechnet	29,98 %	3,35 %	15,54 %
	gefunden	28,28 %	3,03 %	14,47 %

30

9. weitere heteroleptische Tetracarbenkomplexe

(1,1'-Dimethyl-3,3'-methylen-diimidazolin-2,2'-diyliden)(1'',1'''-dimethyl-3'',3'''-methylen-dibenzimidazolin-2'',2'''-diyliden)platin(II)diiodid **86**

5



0,43 mmol (1,1'-Dimethyl-3,3'-methylen-diimidazolin-2,2'-diyliden)platin(II)diacetat **21** (0,211 g) werden mit 0,43 mmol 1,1'-Methylenbis(3-methyl-1*H*-benzo[*d*]imidazolium)-diiodid **59** (0,229 g) in einem Schlenkrohr vereinigt. Es werden 5 mL Dimethylsulfoxid zugesetzt und das Reaktionsgemisch ist für 3 Stunden bei 50 °C zu rühren und danach 1 Stunde bei 60 °C. Das Lösungsmittel wird bei 70 °C im Vakuum entfernt, der ausfallende Feststoff wird zweimal mit 3 mL Methanol, danach zweimal mit 3 mL Tetrahydrofuran und einmal mit 3 mL Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es entsteht ein weißer Feststoff **86**.

Summenformel: $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_8\text{PtI}_2$ $M = 901,442 \text{ g/mol}$
Ausbeute: 0,065 g (16,8 % d. Th.)
Schmelzpunkt: Zersetzung bei $> 365 \text{ °C}$

$^1\text{H-NMR}$ (ppm, $\text{d}_6\text{-DMSO}$, 300,13 MHz):
 $\delta = 8,40$ (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8,1 \text{ Hz}$, arom. CH); $7,84$ (d, 2H, $J = 1,7 \text{ Hz}$, NCHCHN); $7,75$ (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7,8 \text{ Hz}$, arom. CH); $7,58$ (m, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7,2 \text{ Hz}$, arom. CH); $7,54$ (d, 2H, $J = 1,8 \text{ Hz}$, NCHCHN); $7,45$ (s, 1H, NCH_2N); $6,97$ (AB, 1H, $J = 14,0 \text{ Hz}$, NCH_2N); $6,68$ (AB, 1H, $J = 13,1 \text{ Hz}$, NCH_2N); $6,54$ (AB, 1H, $J = 13,3 \text{ Hz}$, NCH_2N); $3,59$ (s, 6H, CH_3 -Gruppe); $3,38$ (s, 6H, CH_3 -Gruppe)

Elementaranalyse für $C_{26}H_{28}N_8PtI_2$:

	C	H	N
berechnet	34,64 %	3,13 %	12,43 %
gefunden	30,51 %	2,87 %	10,53 %

5

9. Photolumineszenz-Daten

Um die erfindungsgemäßen Übergangsmetallcarbenkomplexe weiter im verdünnten Festkörper zu charakterisieren, werden entsprechende PVA-Filme enthaltend 2 Gew.-% des jeweiligen Übergangsmetallkomplexes in PVA hergestellt. Für den PVA-Film werden jeweils 2 mg Übergangsmetallcarbenkomplex (37b, 42, 44, 45, 46) pro 1 ml 10%ige (Massenprozent) PVA-Lösung (PVA in voll entsalztem Wasser (VE-Wasser)) gelöst und mit einem 60 μ m Rakel ein Film auf einen Objektträger Quarzglas) ausgestrichen. Der Film wird anschließend getrocknet. Die Photolumineszenz-Daten der entsprechenden Übergangsmetallcarbenkomplexe werden an den erhaltenen Filmen ermittelt.

In Tabelle 1 sind die Photolumineszenz-Quantenausbeuten (QY) und die Farbkoordinaten (X_{RGB} und Y_{RGB}) ausgewählter Übergangsmetallcarbenkomplexe der allgemeinen Formel II (2 Gew.-% des jeweiligen Übergangsmetallkomplexes in PVA (Polyvinylalkohol)-Filmen auf Quarzglas) zusammengefasst:

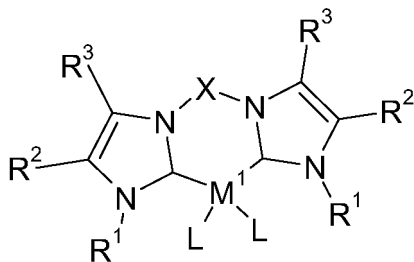
Beispiel	Ex [nm] ¹⁾	X_{RGB} ²⁾	Y_{RGB} ³⁾	EM [nm] ⁴⁾	QY ⁵⁾
37b	307	0,165	0,072	386	45
44	307	0,174	0,114	386	7
45	307	0,171	0,105	386	40
46	307	0,168	0,087	387	39
42	307	0,174	0,121	386	6

- 25
- 1) Anregungswellenlänge
 - 2) CIE-Koordinaten bei Raumtemperatur
 - 3) CIE-Koordinaten bei Raumtemperatur
 - 4) Emissionswellenlänge
 - 5) Quantenausbeute, Bestrahlung unter N_2

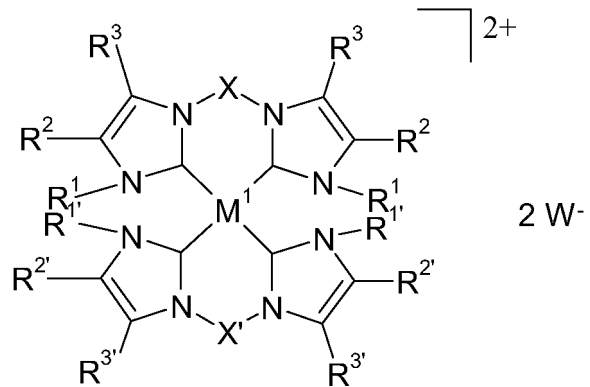
30

Patentansprüche

- 5 1. Verwendung von Übergangsmetallcarbenkomplexen ausgewählt aus Übergangsmetallcarbenkomplexen der allgemeinen Formeln I und II in organischen Leuchtdioden



(I)



(II)

worin die Symbole die folgenden Bedeutungen aufweisen:

M^1 Pt(II), Pd(II);

L monodentater monoanionischer Ligand;

$R^1, R^{1'}$

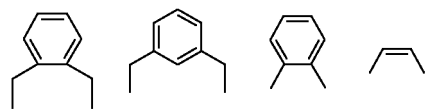
jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, Aralkyl;

$R^2, R^3, R^{2'}, R^{3'}$

jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Aryl;

oder R^2 und R^3 oder $R^{2'}$ und $R^{3'}$ bilden jeweils gemeinsam eine Brücke aus 3, 4 oder 5 Kohlenstoffatomen, die gesättigt oder ein oder zweifach ungesättigt sein kann und gegebenenfalls mit einem oder mehreren C_1 - bis C_6 -Alkylresten substituiert sein kann;

X, X unabhängig voneinander Alkylen,



W^- monoanionisches Gegenion.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Symbole und
5 Reste R^1 , R^2 , R^3 , $R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$, X , X' , M^1 , L und W^- in den Übergangsmetallcarben-
komplexen der Formeln I und II die folgenden Bedeutungen aufweisen:

M^1 Pt(II), Pd(II), bevorzugt Pt(II);

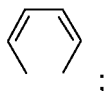
- 10 L unabhängig voneinander ausgewählt aus Halogeniden, Pseudohalogen-
iden⁻, Alkoxy, CF_3COO^- und OAc^- , bevorzugt Br^- , I^- , CF_3COO^- und OAc^-

R^1 , $R^{1'}$

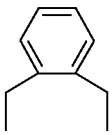
- 15 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, Cyclohexyl, 2,4,6-
Trimethylphenyl oder Benzyl, bevorzugt Methyl, Iso-Propyl, n-Butyl;

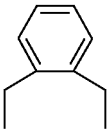
R^2 , R^3 , $R^{2'}$, $R^{3'}$

- 20 Wasserstoff;
oder R^2 und R^3 oder $R^{2'}$ und $R^{3'}$ bilden jeweils gemeinsam eine Brücke aus
4 Kohlenstoffatomen, die gesättigt oder ein oder zweifach ungesättigt sein
kann und gegebenenfalls mit einem oder mehreren C_1 - bis C_6 -Alkylresten
substituiert sein kann, bevorzugt eine unsubstituierte zweifach ungesättigte
Brücke aus 4 Kohlenstoffatomen, die die folgende Struktur aufweist:



25

- X , X' unabhängig voneinander $(CR^4_2)_n$, , wobei R^4 H, Alkyl und n 1 bis 3

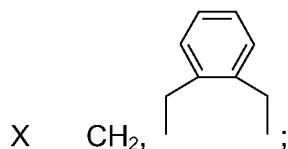
bedeuten, bevorzugt CH_2 , , besonders bevorzugt CH_2 ;

- 30 W^- Halogenid, Pseudohalogenid oder OAc^- , bevorzugt Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , OAc^- ,
besonders bevorzugt Br^- oder I^- .

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein Über-
gangsmetallcarbenkomplex der allgemeinen Formel I verwendet wird, worin be-
deuten:

35

M¹ Pt(II), Pd(II);



5

R¹ CH₃, iso-Propyl, n-Butyl, Cyclohexyl, Benzyl, 2,4,6-Trimethylphenyl;

L Br⁻, I⁻, OAc⁻ oder CF₃COO⁻.

- 10 4. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein homoleptischer Übergangsmetallcarbenkomplex der allgemeinen Formel II eingesetzt wird, worin bedeuten:

M¹ Pt(II), Pd(II);

15

X, X'
jeweils CH₂;

R¹, R^{1'}

20 jeweils CH₃, iso-Propyl, n-Butyl, Cyclohexyl, Benzyl oder 2,4,6-Trimethylphenyl;

W⁻ Br⁻ oder I⁻.

- 25 5. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein heteroleptischer Übergangsmetallcarbenkomplex der allgemeinen Formel II eingesetzt wird, worin bedeuten:

M¹ Pt(II), Pd(II);

30

X, X' jeweils CH₂;

R¹, R^{1'}

35 unabhängig voneinander Methyl, iso-Propyl, n-Butyl, Benzyl, Cyclohexyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, wobei die Bedeutungen von R¹ und R^{1'} unterschiedlich sind;

$R^2, R^3, R^{2'}, R^{3'}$

jeweils H;

oder R^2 und R^3 oder $R^{2'}$ und $R^{3'}$ bilden jeweils gemeinsam eine Brücke aus

4 Kohlenstoffatomen, die die folgende Struktur aufweist:  ;

5

W^- Br^- oder I^- .

6. Organische Leuchtdiode enthaltend mindestens einen Übergangsmetallcarbenkomplex der allgemeinen Formel I und/oder II gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5.
7. Organische Leuchtdiode nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Übergangsmetallcarbenkomplex der allgemeinen Formel I und/oder II in der Licht-emittierenden Schicht, einer Blockschicht für Elektronen, einer Blockschicht für Excitonen und/oder einer Blockschicht für Löcher vorliegt.
8. Licht-emittierende Schicht enthaltend mindestens einen Übergangsmetallcarbenkomplex der allgemeinen Formeln I und/oder II gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5.
9. Organische Leuchtdiode enthaltend mindestens eine Licht-emittierende Schicht gemäß Anspruch 8.
10. Vorrichtung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus stationären Bildschirmen wie Bildschirmen von Computern, Fernsehern, Bildschirmen in Druckern, Küchengeräten sowie Reklametafeln, Beleuchtungen, Hinweistafeln und mobilen Bildschirmen wie Bildschirmen in Handys, Laptops, Digitalkameras, Fahrzeugen sowie Zielanzeigen an Bussen und Bahnen enthaltend mindestens eine organische Leuchtdiode gemäß Anspruch 6, 7 oder 9.

30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/056331

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C09K11/06 H05B33/14 C07F15/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09K H05B C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2005/113704 A (UNIV SOUTHERN CALIFORNIA [US]; UNIV PRINCETON [US]; UNIVERSAL DISPLAY) 1 December 2005 (2005-12-01) cited in the application paragraphs [0020], [0229], [0247], [0248], [0252] -----	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 Oktober 2007

Date of mailing of the international search report

26/10/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lehnert, Andreas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/056331

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005113704 A	01-12-2005	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/056331

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C09K11/06 H05B33/14 C07F15/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C09K H05B C07F

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2005/113704 A (UNIV SOUTHERN CALIFORNIA [US]; UNIV PRINCETON [US]; UNIVERSAL DISPLAY) 1. Dezember 2005 (2005-12-01) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0020], [0229], [0247], [0248], [0252] -----	1-10

☐

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Oktober 2007

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26/10/2007

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lehnert, Andreas

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/056331

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2005113704 A	01-12-2005	KEINE	