

(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
9. August 2007 (09.08.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/088093 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01J 31/22 (2006.01) **H01J 1/62** (2006.01)
C07F 15/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/050193

(22) Internationales Anmeldedatum:

9. Januar 2007 (09.01.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

06101109.4 31. Januar 2006 (31.01.2006) EP

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MOLT, Oliver**
[DE/DE]; 69493 Hirschberg (DE). **FUCHS, Evelyn**
[DE/DE]; 68199 Mannheim (DE). **EGEN, Martina**
[DE/DE]; 69221 Dossenheim (DE). **KAHLE, Klaus**
[DE/DE]; 67069 Ludwigshafen (DE). **LENNARTZ,**
Christian [DE/DE]; 67105 Schifferstadt (DE).

(74) Anwalt: **ISENBRUCK, Günter**; **ISENBRUCK BÖSL**
HÖRSCHLER WICHMANN HUHN, 68165 Mannheim
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):

AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, 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, LV, LY, MA, MD, 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,
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

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

(54) Title: PROCESS FOR PREPARING TRANSITION METAL-CARBENE COMPLEXES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ÜBERGANGSMETALL-CARBENKOMPLEXEN

(57) Abstract: A process for preparing cyclometalated transition metal-carbene complexes containing at least one carbene ligand, comprising the reaction of a ligand precursor with a base, an auxiliary reagent and a metal complex comprising at least one metal M^1 (route A) or the reaction of the ligand precursor with a basic auxiliary reagent and a metal complex containing at least one metal M^1 (route B). The present invention further relates to the use of an auxiliary reagent selected from salts containing at least one metal selected from the group consisting of Ag, Hg, Sb, Mg, B and Al together with a base in a process for preparing cyclometalated metal complexes.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von cyclometallierten Übergangsmetall-Carbenkomplexen enthaltend mindestens einen Carbenliganden umfassend die Umsetzung eines Ligandvorläufers mit einer Base, einem Hilfsreagenz und einem Metallkomplex enthaltend mindestens ein Metall M^1 (Weg A) oder die Umsetzung des Ligandvorläufers mit einem basischen Hilfsreagenz und einem Metallkomplex enthaltend mindestens ein Metall M^1 (Weg B). Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung eines Hilfsreagenzes ausgewählt aus Salzen enthaltend mindestens ein Metall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ag, Hg, Sb, Mg, B und Al gemeinsam mit einer Base in einem Verfahren zur Herstellung von cyclometallierten Metallkomplexen.

WO 2007/088093 A1

Verfahren zur Herstellung von Übergangsmetall-Carbenkomplexen

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von cyclometallierten Übergangsmetall-Carbenkomplexen enthaltend mindestens einen Carbenliganden umfassend die Umsetzung eines Ligandvorläufers mit einer Base, einem Hilfsreagenz und einem Metallkomplex enthaltend mindestens ein Metall M^1 (Weg A) oder die Umsetzung des Ligandvorläufers mit einem basischen Hilfsreagenz und einem Metallkomplex
- 10 enthaltend mindestens ein Metall M^1 (Weg B). Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung eines Hilfsreagenzes ausgewählt aus Salzen enthaltend mindestens ein Metall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ag, Hg, Sb, Mg, B und Al gemeinsam mit einer Base in einem Verfahren zur Herstellung von cyclometallierten Metallkomplexen.
- 15
- In organischen Licht-emittierenden Dioden (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
- 20 kompakten Bauweise und des intrinsisch niedrigeren Stromverbrauchs eignen sich Vorrichtungen, enthaltend OLEDs insbesondere für mobile Anwendungen, zum Beispiel für Anwendungen in Handys, Laptops usw.
- Es wurden zahlreiche Materialien vorgeschlagen, die bei der Anregung durch elektrischen Strom Licht emittieren.
- 25
- In WO2005/019373 wird die Verwendung von Übergangsmetallkomplexen enthaltend mindestens einen Carbenliganden in organischen Licht-emittierenden Dioden (OLEDs) offenbart. Diese werden durch Deprotonierung von den entsprechenden Ligandvorläufern und anschließende Umsetzung mit geeigneten, das gewünschte Metall enthaltenden, Metallkomplexen ohne Zugabe weiterer Hilfsreagenzien hergestellt, wobei die Ausbeuten der erhaltenen Übergangsmetallkomplexe zum Teil verbesserungswürdig sind.
- 30
- Im Stand der Technik sind Verfahren bekannt, worin Übergangsmetallcarbenkomplexe in Anwesenheit von Silber enthaltenden Hilfsreagenzien hergestellt werden. Bekannte Verfahren betreffen insbesondere den Einsatz von Ag_2O zur Herstellung von Silber-Carbenkomplexen und anschließenden Carben-Transfer auf andere Metalle sowie den Einsatz von Silbersalzen wie $AgBF_4$, $AgCO_2CF_3$, $AgPF_6$, $AgOTf$ zur Halogenidabstraktion bzw. zum Anionenaustausch in Metallcarbenkomplexen.
- 40

Mark E. Thompson et al., Inorganic Chemistry, 2005, 44, 7992-8003 betrifft Iridium-Komplexe mit cyclometallierten N-heterocyclischen Carbenliganden (NHC). Die Herstellung von Iridium-Komplexen, die drei cyclometallierte Carbenliganden ($C\wedge C:$) tragen, erfolgt durch Umsetzung der entsprechenden Imidazolium- ($pmiH^+$) oder Benzimidazoliumiodidsalze ($pmbH^+$) mit Silber(I)oxid (Ag_2O) und Iridium(III)chlorid-Hydrat unter Rückfluss in 2-Ethoxyethanol in einem Schritt, wobei eine Mischung der gewünschten *fac*- und *mer*- $Ir(C\wedge C:)_3$ -Komplexe in geringen Ausbeuten (gemäß der Beschreibung <10%) gemeinsam mit einem Produkt der folgenden Formel erhalten wird:

10 $[(C\wedge C:)_2IrCl]_2$. Das Produkt der Formel $[(C\wedge C:)_2IrCl]_2$ kann wiederum mit den entsprechenden Imidazolium- oder Benzimidazoliumiodidsalzen und Ag_2O in 1,2-Dichlorethan zu *fac*- und *mer*- $Ir(C\wedge C:)_3$ -Komplexen umgesetzt werden, um die Ausbeute zu erhöhen.

WO2005/113704 betrifft lumineszierende Verbindungen, die Carbenliganden tragen.

15 Bei den Verbindungen kann es sich unter anderem um Iridium-(Benz-)Imidazolyriden-Carbenkomplexe handeln. Diese werden gemäß den Beispielen durch Umsetzung der entsprechenden (Benz-)Imidazoliumiodidsalze mit Ag_2O und Iridium(III)chlorid-Hydrat in einer Stufe hergestellt, wobei die Ausbeuten der gewünschten Iridiumkomplexe gering sind.

20 Steven P. Nolan et al. J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 5054-5055 betrifft cyclometallierte N-heterocyclische Carbenkomplexe (NHC) des Rhodiums. Gemäß der Beschreibung wird der doppelt cyclometallierte Komplex $RhCl(N,N\text{-Di(tert-butyl)imidazol-2-yliden})_2$ durch Umsetzung von $[Rh(COE)_2Cl]_2$ mit N,N-Di(tert-butyl)imidazol-2-yliden in Benzol

25 hergestellt. Dieser kann in einer weiteren Stufe zu einem 14-Elektronen-Rh(III)-Komplex durch Umsetzung mit $AgPF_6$ in CH_2Cl_2 umgesetzt werden. Das Silbersalz wird in Steven P. Nolan et al. zur Abstraktion von Cl^- eingesetzt. Eine CH-Aktivierung liegt bereits vor der Zugabe des Silbersalzes vor.

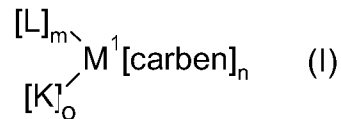
30 Alfred F. Noels et al., Can. J. Chem. 79: 529-535 (2001) betrifft unter anderem die Herstellung des cyclometallierten Ru-Komplexes $RuCl(p\text{-cymen})(\text{triazolinyriden})$ durch stöchiometrische Reaktion von Triazolinyriden-Carben (1,3,4-Triphenyl-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-yliden) mit dem dimeren Ru-Komplex $[RuCl_2(p\text{-cymene})]_2$ unter Zugabe eines Überschusses einer Base ($EtN\text{-i-Pr}_2$). Aus diesem Komplex wird durch Abstraktion

35 von Cl^- mit $AgBF_4$ in Acetonitril der entsprechende kationische Komplex erhalten. In Alfred F. Noels et al. wird das Silbersalz somit – wie in Steven P. Nolan et al. – zur Abstraktion von Cl^- eingesetzt. Eine CH-Aktivierung liegt bereits vor der Zugabe des Silbersalzes vor.

40 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von cyclometallierten Carbenkomplexen, insbesondere Ir(III)-Carbenkomplexen,

wobei die Komplexe in guten Ausbeuten bei einfacher Reaktionsführung erhalten werden.

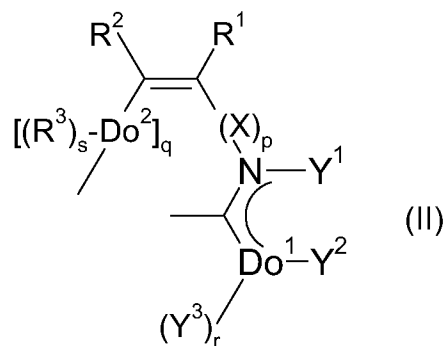
5 Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von cyclometallierten Carbenkomplexen der allgemeinen Formel (I) enthaltend mindestens einen Carbenliganden



10 worin die Symbole die folgenden Bedeutungen aufweisen:

15	M ¹	Metallatom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ir, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Fe, Ru, Os, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Cu und Au, bevorzugt Ir, Os, Ru, Rh, Pd, Co und Pt, besonders bevorzugt Ir, Pt, Rh und Os, ganz besonders bevorzugt Ir, in jeder für das entsprechende Metallatom möglichen Oxidationsstufe, weiter bevorzugt Ir(I) und Ir(III), und insbesondere Ir(III);
----	----------------	--

carben Carbenligand der allgemeinen Formel (II)



	L	mono- oder dianionischer Ligand, der mono- oder bidentat sein kann;
25	K	neutraler mono- oder bidentater Ligand;
	n	Zahl der Carbenliganden, wobei n mindestens 1, bevorzugt mindestens 2, ist und die Carbenliganden in dem Komplex der Formel I bei $n > 1$ gleich oder verschieden sein können;
30	m	Zahl der Liganden L, wobei $m = 0$ oder ≥ 1 sein kann und die Liganden L bei $m > 1$ gleich oder verschieden sein können;

- o Zahl der Liganden K, wobei o 0 oder ≥ 1 sein kann und die Liganden K bei $o > 1$ gleich oder verschieden sein können;
- 5 wobei die Summe $n + m + o$ von der Oxidationsstufe und Koordinationszahl des eingesetzten Metallatoms und von der Zähigkeit der Liganden carben, L und K sowie von der Ladung der Liganden carben und L abhängig ist, mit der Bedingung, dass n mindestens 1 ist;
- 10 wobei die Symbole in dem Carbenliganden der allgemeinen Formel II die folgenden Bedeutungen aufweisen:
- Do¹ Donoratom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C, P, N, O, S und Si, bevorzugt P, N, O und S, besonders bevorzugt N;
- 15 Do² Donoratom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C, N, P, O und S;
- r 2, wenn Do¹ C oder Si ist, 1, wenn Do¹ N oder P ist und 0, wenn Do¹ O oder S ist;
- 20 s 2, wenn Do² C ist, 1, wenn Do² N oder P ist und 0, wenn Do² O oder S ist;
- 25 X Spacer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silylen, Alkylen, Arylen, Heteroarylen, Alkinylen, Alkenylen, NR¹³, PR¹⁴, BR¹⁵, O, S, SO, SO₂, CO, CO-O, O-CO und (CR¹⁶R¹⁷)_w, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen (CR¹⁶R¹⁷) durch NR¹³, PR¹⁴, BR¹⁵, O, S, SO, SO₂, CO, CO-O, O-CO ersetzt sein können, bevorzugt Alkylen, Arylen, Alkenylen, Silylen, SO oder SO₂, besonders bevorzugt C₁- bis C₃-Alkylen, C₆-1,2-Arylen oder C₂-Alkenylen,, wobei gegebenenfalls mindestens eines der Kohlenstoffatome der als Spacer genannten Gruppen z.B. mit Methyl-, Ethyl-, n-Propyl- oder i-Propylgruppen oder mit Gruppen mit Donor- oder Akzeptorwirkung ausgewählt aus Halogenresten, bevorzugt
- 30 F, Cl, Br, besonders bevorzugt F, Alkoxyresten, Aryloxyresten, Carbonyl-, Ester-, Aminogruppen, Amidresten, CHF₂, CH₂F, CF₃, CN, Thio- gruppen und SCN substituiert sein kann, ganz besonders bevorzugt Methyl-, Ethenylen oder 1,2-Phenylen;
- 35
- 40 w 2 bis 10;

$R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}$

H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl, Alkynyl;

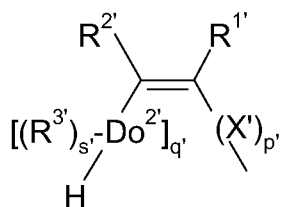
p 0 oder 1, bevorzugt 0;

q 0 oder 1, bevorzugt 0;

 Y^1, Y^2 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine kohlenstoffhaltige Gruppe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkynyl- und Alkenylgruppen;

oder

 Y^1 und Y^2 bilden gemeinsam eine Brücke zwischen dem Donoratom Do^1 und dem Stickstoffatom N die mindestens zwei Atome aufweist, bevorzugt zwei bis drei Atome, besonders bevorzugt zwei Atome, wovon mindestens eines ein Kohlenstoffatom ist und die weiteren Atome bevorzugt Stickstoff- oder Kohlenstoffatome sind, wobei die Brücke gesättigt oder ungesättigt, bevorzugt ungesättigt, sein kann und die mindestens zwei Atome der Brücke substituiert oder unsubstituiert sein können;

 Y^3 Wasserstoff, ein Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkynyl- oder Alkenylrest, bevorzugt ein Alkyl-, Heteroaryl- oder ein Arylrest, besonders bevorzugt ein Alkylrest;
 oder

 wobei $Do^{2'}$, q' , s' , $R^{3'}$, $R^{1'}$, $R^{2'}$, X' und p' unabhängig die gleichen Bedeutungen wie Do^2 , q , s , R^3 , R^1 , R^2 , X und p aufweisen;

 weiterhin können Y^3 und Y^2 über eine Brücke miteinander verknüpft sein, wobei die Brücke die folgenden Bedeutungen aufweisen kann:

 Alkylen, Arylen, Heteroarylen, Alkynilen, Alkenylen, NR^{25} , PR^{26} , BR^{27} , O, S, SO, SO_2 , $SiR^{32}R^{33}$, CO, CO-O, O-CO und $(CR^{28}R^{29})_y$, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen $(CR^{28}R^{29})$ durch NR^{25} , PR^{26} , BR^{27} , O, S, SO, SO_2 , $SiR^{32}R^{33}$, CO, CO-O, O-CO ersetzt sein können, wobei

y 2 bis 10;

und

$R^{25}, R^{26}, R^{27}, R^{28}, R^{29}, R^{32}, R^{33}$

H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl, Alkynyl

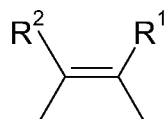
5 bedeuten;

R^1, R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkynyl- oder Alkenylreste, bevorzugt Wasserstoff, Alkylreste, Heteroarylreste oder Arylreste,

10 oder

R^1 und R^2 bilden gemeinsam eine Brücke mit insgesamt drei bis fünf Atomen, bevorzugt vier Atomen, wovon ein oder zwei Atome Heteroatome, bevorzugt N, sein können und die restlichen Atome Kohlenstoffatome sind, so dass die Gruppe

15



einen fünf- bis siebengliedrigen, bevorzugt sechsgliedrigen Ring bildet, der gegebenenfalls - neben der bereits vorhandenen Doppelbindung - eine - oder im Falle eines sechs- oder siebengliedrigen Rings - zwei weitere Doppelbindungen aufweisen kann und gegebenenfalls mit Alkyl- oder Arylgruppen und/oder Gruppen mit Donor- oder Akzeptorwirkung substituiert sein kann und gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom, bevorzugt N, enthalten kann, wobei ein sechsgliedriger aromatischer Ring, der mit Alkyl- oder Arylgruppen substituiert oder unsubstituiert ist, bevorzugt ist, oder der bevorzugte sechsgliedrige aromatische Ring ist mit weiteren Ringen, die gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom, bevorzugt N, enthalten können, bevorzugt sechsgliedrigen aromatischen Ringen anelliert;

30

weiterhin können Y^1 und R^1 über eine Brücke miteinander verknüpft sein, wobei die Brücke die folgenden Bedeutungen aufweisen kann:

35

Alkylen, Arylen, Heteroarylen, Alkynilen, Alkenylen, NR^{18} , PR^{19} , BR^{20} , O, S, SO, SO_2 , $SiR^{30}R^{31}$, CO, CO-O, O-CO und $(CR^{21}R^{22})_x$, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen $(CR^{21}R^{22})$ durch NR^{18} , PR^{19} , BR^{20} , O, S, SO, SO_2 , $SiR^{30}R^{31}$, CO, CO-O, O-CO ersetzt sein können, wobei

x 2 bis 10;

und

$R^{18}, R^{19}, R^{20}, R^{21}, R^{22}, R^{30}, R^{31}$

H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl, Alkynyl

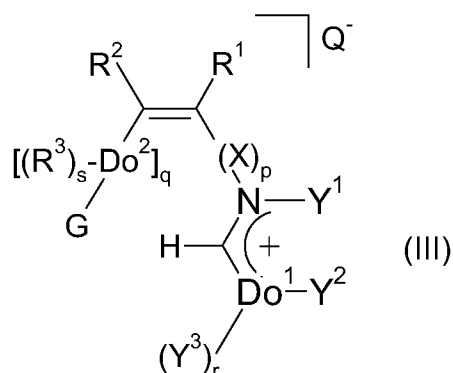
bedeuten;

5

R^3 Wasserstoff, ein Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkynyl- oder Alkenylrest, bevorzugt Wasserstoff, ein Alkyl-, Heteroaryl- oder ein Arylrest;

umfassend die Umsetzung eines Ligandvorläufers der allgemeinen Formel (III)

10



worin

Q^- ein monoanionisches Gegenion, bevorzugt Halogenid, Pseudohalogenid, BF_4^- , BPh_4^- , PF_6^- , AsF_6^- oder SbF_6^- ;

15

und

G wenn $Do^2 = C$ ist, H bedeutet, und
wenn $Do^2 = N, S, O$ oder P ist, H oder ein freies Elektronenpaar bedeutet;

20

bedeuten, und

die weiteren Symbole in dem Ligandvorläufer der Formel III die bezüglich dem Liganden der Formel II genannten Bedeutungen aufweisen,

wobei

die Umsetzung den Einsatz einer Base und eines Hilfsreagenzes ausgewählt aus Salzen des Ag, Hg, Sb, Mg, B und Al, bevorzugt Salzen des Ag, (Weg A) oder den Einsatz eines basischen Hilfsreagenzes enthaltend mindestens ein Metall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ag, Hg, Sb, Mg, B und Al, bevorzugt Ag, (Weg B) umfasst, wobei der Ligandvorläufer der allgemeinen Formel III

25

(A) mit der Base, einem Metallkomplex enthaltend mindestens ein Metall M^1 und dem Hilfsreagenz umgesetzt wird (Weg A),

30

oder

(B) mit dem basischen Hilfsreagenz umgesetzt wird, wobei ein geschütztes Carben erhalten wird, und anschließend das geschützte Carben mit ei-

nem Metallkomplex enthaltend mindestens ein Metall M^1 umgesetzt wird (Weg B);

wobei ein cyclometallierter Metallkomplex der Formel I erhalten wird.

5

Bevorzugt sind solche Liganden der Formel II und Ligandvorläufer der Formel III, worin p und/oder q 0 sind, d. h. dass in den Liganden der Formel II und Ligandvorläufern der Formel III keine Spacer X und/oder keine Donoratome Do^2 vorhanden sind.

- 10 Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Herstellung von cyclometallierten Übergangsmetall-Carbenkomplexen in guten Ausbeuten bei einfacher Reaktionsführung möglich.

- 15 Unter einem bidentaten Liganden ist ein Ligand zu verstehen, der an zwei Stellen an das Übergangsmetallatom M^1 koordiniert ist. Im Sinne der vorliegenden Anmeldung wird der Begriff „zweizählig“ synonym mit dem Begriff „bidentat“ verwendet.
Unter einem monodentaten Liganden ist ein Ligand zu verstehen, der an einer Stelle des Liganden mit dem Übergangsmetallatom M^1 koordiniert.

- 20 In Abhängigkeit von der Koordinationszahl des eingesetzten Metalls M^1 und der Natur und Zahl der eingesetzten Liganden L, K und carben können verschiedene Isomere der entsprechenden Metallkomplexe bei gleichem Metall M^1 und gleicher Natur und Zahl der eingesetzten Liganden K, L und carben vorliegen. Zum Beispiel sind bei Komplexen mit einem Metall M^1 mit der Koordinationszahl 6 (also oktaedrischen Komplexen), zum Beispiel Ir(III)-Komplexen, sowohl cis/trans-Isomere möglich, wenn es sich um Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung MA_2B_4 handelt, als auch fac-mer-Isomere (facial/meridional-Isomere), wenn es sich um Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung MA_3B_3 handelt. Bei quadratisch planaren Komplexen mit einem Metall M^1 mit der Koordinationszahl 4, zum Beispiel Pt(II)-Komplexen, sind cis/trans-Isomere
25 möglich, wenn es sich um Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung MA_2B_2 handelt. Bei den Symbolen A und B handelt es sich jeweils um eine Bindungsstelle eines Liganden, wobei nicht nur monodentate, sondern auch bidentate Liganden vorliegen können. Ein unsymmetrischer bidentater Ligand weist gemäß der vorstehend erwähnten allgemeinen Zusammensetzung eine Gruppe A und eine Gruppe B auf.

35

- Dem Fachmann ist bekannt, was unter cis/trans- bzw. fac-mer-Isomeren zu verstehen ist. Bei oktaedrischen Komplexen bedeutet cis-Isomerie, dass bei Komplexen der Zusammensetzung MA_2B_4 die beiden Gruppen A benachbarte Ecken eines Oktaeders belegen, während die beiden Gruppen A bei der trans-Isomerie einander gegenüber liegende Ecken eines Oktaeders belegen. Bei Komplexen der Zusammensetzung MA_3B_3 können drei Gruppen der gleichen Art entweder die Ecken einer Oktaederfläche
40

besetzen (faciales Isomer) oder einen Meridian, das heißt zwei der drei Ligandenbindungsstellen sind zueinander trans-ständig (meridionales Isomer). Bezüglich der Definition von cis/trans-Isomeren bzw. fac-mer-Isomeren in oktaedrischen Metallkomplexen siehe zum Beispiel J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität, 2., neu bearbeitete Auflage, übersetzt und erweitert von Ralf Steudel, Berlin; New York: de Gruyter, 1995, Seiten 575, 576.

Bei quadratisch planaren Komplexen bedeutet cis-Isomerie, dass bei Komplexen der Zusammensetzung MA_2B_2 sowohl die beiden Gruppen A als auch die beiden Gruppen B benachbarte Ecken eines Quadrats belegen, während sowohl die beiden Gruppen A als auch die beiden Gruppen B bei der trans-Isomerie jeweils die beiden einander diagonal gegenüber liegenden Ecken eines Quadrats belegen. Bezüglich der Definition von cis/trans-Isomeren in quadratisch planaren Metallkomplexen siehe zum Beispiel J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität, 2., neu bearbeitete Auflage, übersetzt und erweitert von Ralf Stendel, Berlin; New York: de Gruyter, 1995, Seiten 557 bis 559.

Im Allgemeinen können die verschiedenen Isomere der Metallkomplexe der Formel I nach dem Fachmann bekannten Verfahren, zum Beispiel durch Chromatographie, Sublimation oder Kristallisation, getrennt werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit sowohl die Herstellung jeweils einzelner Isomere der Übergangsmetallkomplexe der Formel I als auch die Herstellung von Gemischen verschiedener Isomere in jedem beliebigen Mischungsverhältnis.

Besonders bevorzugt weisen die erfindungsgemäß hergestellten Übergangsmetallkomplexe der allgemeinen Formel I ein Metallatom M^1 ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ir, Os, Rh und Pt auf, wobei Os(II), Rh(III), Ir(I), Ir(III) und Pt(II) bevorzugt sind. Besonders bevorzugt wird Ir eingesetzt, bevorzugt Ir(I) und Ir(III), ganz besonders bevorzugt Ir(III).

Geeignete mono- oder dianionische Liganden L, bevorzugt monoanionische Liganden L, die mono- oder bidentat sein können, sind die üblicherweise als mono- oder bidentate mono- oder dianionische Liganden eingesetzten Liganden.

Geeignete monoanionische monodentate Liganden sind zum Beispiel Halogenide, insbesondere Cl^- und Br^- , Pseudohalogenide, insbesondere CN^- , Cyclopentadienyl (Cp^-), Hydrid, Alkylreste, die mit dem Übergangsmetall M^1 über eine Sigmabindung verknüpft sind, zum Beispiel CH_3 , Alkylarylreste, die mit dem Übergangsmetall M^1 über eine Sigmabindung verknüpft sind, zum Beispiel Benzyl.

Geeignete monoanionische bidentate Liganden sind zum Beispiel Acetylacetonat und dessen Derivate, Picolinat, Schiffsche Basen, Aminosäuren, Arylazole, z.B. Phenylpyridin sowie die weiteren in WO 02/15645 genannten bidentaten monoanionischen Liganden, wobei Acetylacetonat, und Picolinat bevorzugt sind.

5

Geeignete dianionische bidentate Liganden sind zum Beispiel Dialkoholate, Dicarbonate, Dicarboxylate, Diamide, Diimide, Dithiolate, Biscyclopentadienyle, Bisphosphonate, Bissulfonate und 3-Phenylpyrazol.

- 10 Geeignete neutrale mono- oder bidentate Liganden K sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phosphinen, sowohl Mono- als auch Bisphosphinen; Phosphonaten, sowohl Mono- als auch Bisphosphonaten, und Derivaten davon; Arsenaten, sowohl Mono- als auch Bisarsenaten, und Derivaten davon; Phosphiten, sowohl Mono- als auch Bisphosphiten; CO; Pyridinen, sowohl Mono- als auch Bispyridinen;
- 15 Nitrilen, Dinitrilen, Allyl, Diiminen, nicht konjugierten Dienen und konjugierten Dienen, die einen π -Komplex mit M^1 bilden. Besonders bevorzugte neutrale mono- oder bidentate Liganden K sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phosphinen, sowohl Mono- als auch Bisphosphinen, bevorzugt Trialkyl-, Triaryl- oder Alkylarylphosphinen, besonders bevorzugt PAR_3 , wobei Ar ein substituierter oder unsubstituierter Arylrest ist
- 20 und die drei Arylreste in PAR_3 gleich oder verschieden sein können, besonders bevorzugt PPh_3 , PEt_3 , $PnBu_3$, PEt_2Ph , PMe_2Ph , $PnBu_2Ph$; Phosphonaten und Derivaten davon, Arsenaten und Derivaten davon, Phosphiten, CO; Pyridinen, sowohl Mono- als auch Bispyridinen, wobei die Pyridine mit Alkyl- oder Arylgruppen substituiert sein können; Nitrilen und Dienen, die einen π -Komplex mit M^1 bilden, bevorzugt η^4 -Diphenyl-
- 25 1,3-butadien, η^4 -1,3-Pentadien, η^4 -1-Phenyl-1,3-pentadien, η^4 -1,4-Dibenzyl-1,3-butadien, η^4 -2,4-Hexadien, η^4 -3-Methyl-1,3-pentadien, η^4 -1,4-Ditolyl-1,3-butadien, η^4 -1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,3-butadien und η^2 - oder η^4 -Cyclooctadien (je 1,3 und je 1,5), besonders bevorzugt 1,4-Diphenyl-1,3-butadien, 1-Phenyl-1,3-pentadien, 2,4-Hexadien, Butadien, η^2 -Cycloocten, η^4 -1,3-Cyclooctadien und η^4 -1,5-Cyclooctadien.
- 30 Ganz besonders bevorzugte neutrale monodentate Liganden sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus PPh_3 , $P(OPh)_3$, $AsPh_3$, CO, Pyridin, Nitrilen und deren Derivaten. Geeignete neutrale mono- bzw. bidentate Liganden sind bevorzugt 1,4-Diphenyl-1,3-butadien, 1-Phenyl-1,3-pentadien, 2,4-Hexadien, η^4 -Cyclooctadien und η^2 -Cyclooctadien (je 1,3 und je 1,5).

35

Die Zahl n der Carbenliganden beträgt in neutralen Übergangsmetallkomplexen, worin das Übergangsmetallatom Ir(III) eine Koordinationszahl von 6 aufweist, 1 bis 3, bevorzugt 2 oder 3, besonders bevorzugt 3. Ist $n > 1$ können die Carbenliganden gleich oder verschieden sein.

40

Die Zahl n der Carbenliganden beträgt in Übergangsmetallkomplexen, worin das Übergangsmetallatom Pt(II) eine Koordinationszahl von 4 aufweist, 1 oder 2, bevorzugt 2. Ist $n > 1$ können die Carbenliganden gleich oder verschieden sein.

- 5 Die Zahl m der monoanionischen Liganden L beträgt in dem vorstehend genannten Fall 0 bis 2, bevorzugt 0 bis 1, besonders bevorzugt 0. Ist $m > 1$ können die Liganden L gleich oder verschieden sein, bevorzugt sind sie gleich.

- 10 Die Zahl o der neutralen Liganden K ist abhängig davon, ob die Koordinationszahl 6 des Ir(III) oder 4 des Pt(II) mit Hilfe der Carbenliganden und der Liganden L bereits erreicht wurde. Ist - in dem Fall, dass Ir(III) eingesetzt wird - n drei und werden drei monoanionische bidentate Carbenliganden eingesetzt, so ist o in dem vorstehend genannten Fall 0. Ist - in dem Fall, dass Pt(II) eingesetzt wird - n zwei und werden zwei monoanionische bidentate Carbenliganden eingesetzt, so ist o in diesem Fall ebenfalls
15 0.

Für die Gruppen Y^1 und Y^2 gilt im Sinne der vorliegenden Anmeldung:

- 20 die Substituenten der Gruppen Y^1 und Y^2 können gemeinsam eine Brücke mit insgesamt zwei bis vier, bevorzugt zwei bis drei Atomen, bilden, wovon ein oder zwei Atome Heteroatome, bevorzugt N, sein können und die restlichen Atome Kohlenstoffatome sind, so dass Y^1 und Y^2 gemeinsam mit dieser Brücke einen fünf- bis siebengliedrigen, bevorzugt fünf- bis sechsgliedrigen Ring bilden, der gegebenenfalls zwei - oder im Falle eines sechs- oder siebengliedrigen Rings - drei Doppelbindungen aufweisen kann
25 und gegebenenfalls mit Alkyl- oder Arylgruppen und/oder Gruppen mit Donor- oder Akzeptorwirkung substituiert sein kann und gegebenenfalls Heteroatome, bevorzugt N, enthalten kann, wobei ein fünfgliedriger oder sechsgliedriger aromatischer Ring, der mit Alkyl- oder Arylgruppen und/oder Gruppen mit Donor- oder Akzeptorwirkung substituiert oder unsubstituiert ist, bevorzugt ist, oder der bevorzugte fünfgliedrige oder
30 sechsgliedrige aromatische Ring ist mit weiteren Ringen, die gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom, bevorzugt N, enthalten können, bevorzugt sechsgliedrigen aromatischen Ringen, anelliert.

- 35 Die Gruppe Y^1 kann mit dem Rest R^1 über eine Brücke verknüpft sein, wobei die Brücke die folgenden Bedeutungen aufweisen kann:

Alkylen, Arylen, Heteroarylen, Alkinylen, Alkenylen, NR^{18} , PR^{19} , BR^{20} , O, S, SO, SO_2 , $SiR^{30}R^{31}$, CO, CO-O, O-CO und $(CR^{21}R^{22})_x$, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen $(CR^{21}R^{22})$ durch NR^{18} , PR^{19} , BR^{20} , O, S, SO, SO_2 , $SiR^{30}R^{31}$, CO, CO-O, O-CO ersetzt sein können, wobei

40

x 2 bis 10;

und

R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{30} , R^{31}

H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl, Alkynyl

bedeuten.

5

In dem Fall, dass Y^1 und Y^2 gemeinsam eine Brücke bilden, wobei ein fünf- bis siebengliedriger Ring gebildet wird, kann die verknüpfende Brücke zu dem Rest R^1 direkt mit dem fünf- bis siebengliedrigen Ring verknüpft sein oder an einen Substituenten dieses Rings geknüpft sein, wobei eine direkte Verknüpfung mit dem fünf- bis siebengliedrigen Ring bevorzugt ist. Besonders bevorzugt ist das dem N-Atom (in der allgemeinen Formel II) des fünf- bis siebengliedrigen Rings direkt benachbarte Atom über eine Brücke mit R^1 verknüpft, wenn eine solche Verknüpfung vorliegt (siehe z.B. die nachstehend genannten Strukturen III, IIIm, IIIn, IIo). In dem Fall, dass der durch eine gemeinsame Brücke von Y^1 und Y^2 gebildete fünf- bis siebengliedrige Ring mit einem weiteren fünf- bis siebengliedrigen Ring anelliert ist, kann die verknüpfende Brücke mit einem Atom des anellierten Rings verknüpft sein (siehe z.B. die nachstehend genannte Struktur IIk).

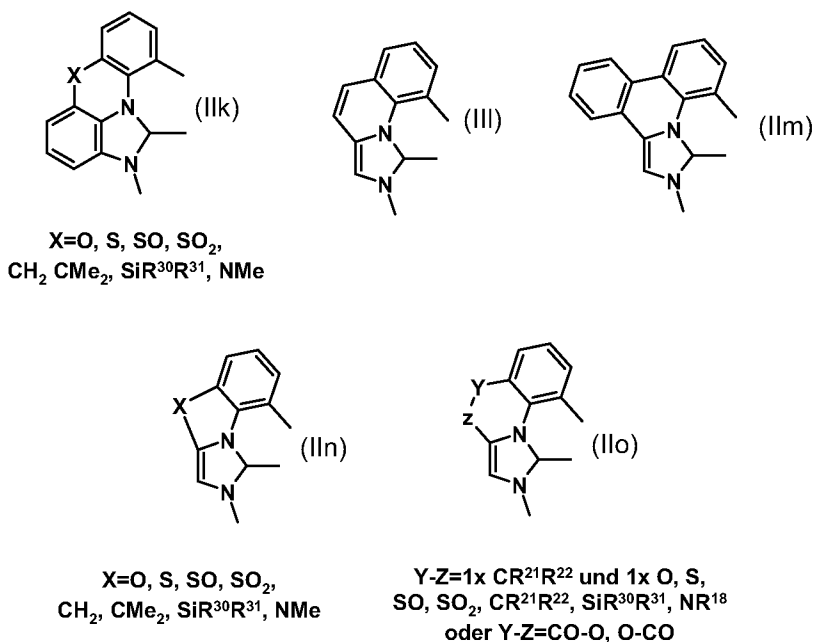
10

15

Im Folgenden sind bevorzugte verbrückte Strukturen beispielhaft genannt. Die dargestellten Brücken können auch in anderen erfindungsgemäß eingesetzten Ligandsystemen, z.B. in den nachstehend erwähnten Ligandsystemen der Formeln IIa bis j, vor-

20

kommen.



25 Die Reste R^{18} , R^{20} , R^{21} , R^{30} und R^{31} wurden bereits vorstehend definiert.

Im Sinne der vorliegenden Anmeldung haben die Begriffe Arylrest oder -gruppe, Heteroarylrest oder -gruppe, Alkylrest oder -gruppe und Alkenylrest oder -gruppe und Alkylrest oder -gruppe die folgenden Bedeutungen:

- 5 Unter einem Arylrest (oder -gruppe) ist ein Rest mit einem Grundgerüst von 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 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, Arylreste, bevorzugt C₆-Arylreste, die wiederum substituiert oder unsubstituiert sein können, Heteroarylreste, 15 bevorzugt Heteroarylreste, die mindestens ein Stickstoffatom enthalten, besonders bevorzugt Pyridylreste, Alkenylreste, bevorzugt Alkenylreste, die eine Doppelbindung tragen, besonders bevorzugt Alkenylreste mit einer Doppelbindung und 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, oder Gruppen mit Donor- oder Akzeptorwirkung. Geeignete Gruppen, mit Donor- oder Akzeptorwirkung sind nachstehend genannt. Ganz besonders bevorzugt 20 tragen die Arylreste Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, F, Cl, CN, Aryloxy und Alkoxy. Bevorzugt ist der Arylrest oder die Arylgruppe ein C₆-C₁₈-Arylrest, besonders bevorzugt ein C₆-Arylrest, der gegebenenfalls mit mindestens einem der vorstehend genannten Substituenten substituiert ist. Besonders bevorzugt weist der C₆-C₁₈-Arylrest, bevorzugt C₆-Arylrest, einen oder zwei der vorstehend genannten Substituenten auf, wobei im Falle eines C₆-Arylrests 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 25 oder ein Rest ist in ortho- oder meta-Position angeordnet und der weitere Rest ist in para-Position angeordnet. 30

- Unter einem Heteroarylrest oder einer Heteroarylgruppe sind Reste zu verstehen, die sich von den vorstehend genannten Arylresten dadurch unterscheiden, dass in dem Grundgerüst der Arylreste mindestens ein Kohlenstoffatom durch ein Heteroatom ersetzt ist. Bevorzugte Heteroatome sind N, O und S. Ganz besonders bevorzugt sind ein oder zwei Kohlenstoffatome des Grundgerüsts der Arylreste durch Heteroatome ersetzt. Insbesondere bevorzugt ist das Grundgerüst ausgewählt aus elektronenreichen Systemen wie Pyridin und fünfgliedrigen Heteroaromaten wie Pyrrol, Furan, Pyrazol, Imidazol, Thiophen. Das Grundgerüst kann an einer, mehreren oder allen substi- 35 40

tuierbaren Positionen des Grundgerüsts substituiert sein. Geeignete Substituenten sind dieselben, die bereits bezüglich der Arylgruppen genannt wurden.

5 Unter einem Alkylrest oder einer Alkylgruppe ist ein Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 1 bis 8 Kohlenstoffatomen zu verstehen. Dieser Alkylrest kann verzweigt oder unverzweigt sein und gegebenenfalls mit einem oder mehreren Heteroatomen, bevorzugt Si, N, O oder S, besonders bevorzugt N, O oder S, unterbrochen sein. Des Weiteren kann dieser Alkylrest mit einem oder mehreren der bezüglich der Arylgruppen genannten Substituenten substituiert sein. Es ist ebenfalls möglich, dass der Alkylrest eine oder mehrere Arylgruppen trägt. Dabei sind alle der vorstehend aufgeführten Arylgruppen geeignet. Besonders bevorzugt sind die Alkylreste ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl und iso-Propyl.

15 Unter einem Alkenylrest oder einer Alkenylgruppe ist ein Rest zu verstehen, der den vorstehend genannten Alkylresten mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen entspricht, mit dem Unterschied, dass mindestens eine C-C-Einfachbindung des Alkylrests durch eine C-C-Doppelbindung ersetzt ist. Bevorzugt weist der Alkenylrest eine oder zwei Doppelbindungen auf.

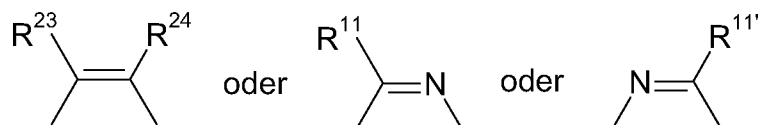
20 Unter einem Alkynylrest oder einer Alkynylgruppe ist ein Rest zu verstehen, der den vorstehend genannten Alkylresten mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen entspricht, mit dem Unterschied, dass mindestens eine C-C-Einfachbindung des Alkylrests durch eine C-C-Dreifachbindung ersetzt ist. Bevorzugt weist der Alkynylrest eine oder zwei Dreifachbindungen auf.

Die Begriffe Alkylen, Arylen, Heteroarylen, Alkinylen und Alkenylen haben im Sinne der vorliegenden Anmeldung die bezüglich der Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkynyl- und Alkenylreste genannten Bedeutungen mit dem Unterschied, dass die Alkylen-, Arylen-, Heteroarylen-, Alkinylen- und Alkenylengruppen zwei Bindungsstellen zu Atomen des Liganden der Formel II aufweisen.

35 Unter einer aus Y^1 und Y^2 gebildeten Brücke, die mindestens zwei Atome aufweist, wovon mindestens eines ein Kohlenstoffatom ist und die weiteren Atome bevorzugt Stickstoff- oder Kohlenstoffatome sind, wobei die Brücke gesättigt oder bevorzugt ungesättigt sein kann und die mindestens zwei Atome der Brücke substituiert oder unsubstituiert sein können, sind bevorzugt die folgenden Gruppen zu verstehen:

40 – Eine Brücke, die zwei Kohlenstoffatome oder ein Kohlenstoffatom und ein Stickstoffatom aufweist, wobei die Kohlenstoffatome bzw. ein Kohlenstoffatom und ein Stickstoffatom durch eine Doppelbindung miteinander verbunden sind, so dass die

Brücke eine der folgenden Formeln aufweist, wobei die Brücke bevorzugt zwei Kohlenstoffatome aufweist:



5

R^{23} , R^{24} , R^{11} und $\text{R}^{11'}$ bedeuten unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Heteroaryl, Alkenyl, Alkynyl, Aryl oder ein Substituent mit Donor- oder Akzeptorwirkung, oder

10

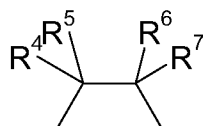
R^{23} und R^{24} bilden gemeinsam eine Brücke mit insgesamt 3 bis 5, bevorzugt 4, Atomen, wovon gegebenenfalls ein oder zwei Atome Heteroatome, bevorzugt N, sein können und die restlichen Atome Kohlenstoffatome sind, so dass diese Gruppe einen 5- bis 7-gliedrigen, bevorzugt sechsgliedrigen Ring bildet, der gegebenenfalls - neben der bereits vorhandenen Doppelbindung - eine - oder im Falle eines sechs- oder siebengliedrigen Rings - zwei weitere Doppelbindungen aufweisen kann und gegebenenfalls mit Alkyl- oder Arylgruppen und/oder Gruppen mit Donor- oder Akzeptorwirkung substituiert sein kann. Bevorzugt ist dabei ein sechsgliedriger aromatischer Ring. Dieser kann mit Alkyl- oder Arylgruppen und/oder Gruppen mit Donor- oder Akzeptorwirkung substituiert oder unsubstituiert sein. Des Weiteren ist es möglich, dass an diesem, bevorzugt sechsgliedrigen, aromatischen Ring ein oder mehrere weitere aromatische Ringe anelliert sind. Dabei ist jede denkbare Anellierung möglich. Diese anellierten Reste können wiederum substituiert sein, bevorzugt mit den in der allgemeinen Definition der Arylreste genannten Resten.

15

20

25

- Eine Brücke, die zwei Kohlenstoffatome aufweist, wobei die Kohlenstoffatome durch eine Einfachbindung miteinander verbunden sind, so dass die Brücke die folgende Formel aufweist:



30

worin R^4 ,
 R^5 , R^6

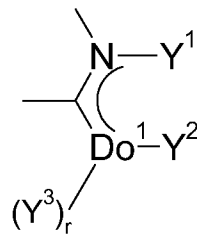
und R^7 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Heteroaryl, Alkenyl, Alkynyl, Aryl oder ein Substituent mit Donor- oder Akzeptorwirkung bedeuten, bevorzugt Wasserstoff, Alkyl oder Aryl.

35

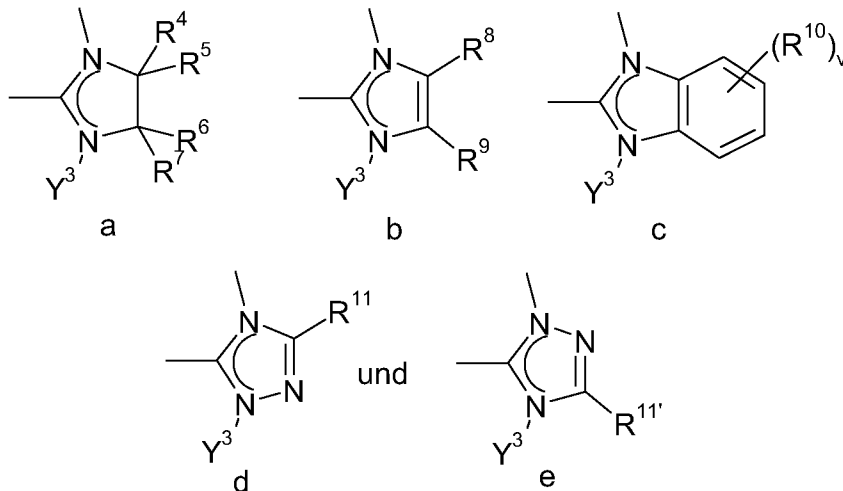
Unter einer Gruppe oder einem Substituenten mit Donor- oder Akzeptorwirkung sind im Sinne der vorliegenden Anmeldung die folgenden Gruppen zu verstehen:

Unter Gruppen mit Donorwirkung sind Gruppen zu verstehen, die einen +I- und/oder +M-Effekt aufweisen, und unter Gruppen mit Akzeptorwirkung sind Gruppen zu verstehen, die einen -I- und/oder -M-Effekt aufweisen. Geeignete Gruppen, mit Donor- oder Akzeptorwirkung sind Halogenreste, bevorzugt F, Cl, Br, besonders bevorzugt F, Alkoxyreste, Aryloxyreste, Carbonylreste, Esterreste, sowohl Oxycarbonyl als auch Carbo-
 5 nyloxy, Aminreste, Amidreste, CH_2F -Gruppen, CHF_2 -Gruppen, CH_2F -Gruppen, CF_3 -Gruppen, CN-Gruppen, Thiogruppen, Sulfonsäuregruppen, Sulfonsäureestergruppen, Boronsäuregruppen, Boronsäureestergruppen, Phosphonsäuregruppen, Phosphonsäureestergruppen, Phosphinreste, Sulfoxidreste, Sulfonylreste, Sulfidreste, Nitrogruppen,
 10 OCN, Boranreste, Silylgruppen, Stannatrete, Iminogruppen, Hydrazinreste, Hydrazone, Oximreste, Nitrosogruppen, Diazogruppen, Phosphinoxidgruppen, Hydroxygruppen oder SCN-Gruppen. Ganz besonders bevorzugt sind F, Cl, CN, Aryloxy und Alkoxy.

15 Die Gruppierung



ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

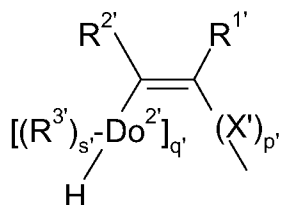


20

worin die Symbole die folgenden Bedeutungen aufweisen:

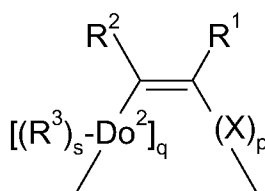
25 $\text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6,$
 $\text{R}^7, \text{R}^8, \text{R}^9, \text{R}^{11}$

- und R¹¹: Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkynyl oder Alkenyl oder ein Substituent mit Donor- oder Akzeptorwirkung, bevorzugt Wasserstoff, Alkyl, Heteroaryl oder Aryl;
- 5 R¹⁰ Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkynyl oder Alkenyl oder jeweils 2 Reste R¹⁰ bilden gemeinsam einen anellierten Ring, der gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom, bevorzugt N, enthalten kann, bevorzugt bilden jeweils 2 Reste R¹⁰ gemeinsam einen anellierten aromatischen C₆-Ring, wobei an diesen, bevorzugt sechsgliedrigen, aromatischen Ring gegebenenfalls
- 10 ein oder mehrere weitere aromatische Ringe anelliert sein können, wobei jede denkbare Anellierung möglich ist, und die anellierten Reste wiederum substituiert sein können; oder R¹⁰ bedeutet einen Rest mit Donor- oder Akzeptorwirkung;
- 15 weiterhin können R⁴ oder R⁵ in der Gruppierung a, R⁸ in der Gruppierung b, einer der Reste R¹⁰ in der Gruppierung c und R¹¹ in der Gruppierung d mit R¹ über eine Brücke verknüpft sein, wobei die Brücke die folgenden Bedeutungen aufweisen kann:
- 20 Alkylen, Arylen, Heteroarylen, Alkynylen, Alkenylen, NR¹⁸, PR¹⁹, BR²⁰, O, S, SO, SO₂, SiR³⁰R³¹, CO, CO-O, O-CO und (CR²¹R²²)_x, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen (CR²¹R²²) durch NR¹⁸, PR¹⁹, BR²⁰, O, S, SO, SO₂, SiR³⁰R³¹, CO, CO-O, O-CO ersetzt sein können, wobei
- 25 x 2 bis 10;
und
R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²², R³⁰, R³¹
H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl, Alkynyl
bedeuten, wobei Beispiele betreffend bevorzugt geeignete Brücken vorstehend
- 30 gezeigt sind (siehe Formeln IIIk bis o);
- v 0 bis 4, bevorzugt 0, 1 oder 2, ganz besonders bevorzugt 0, wobei, wenn v 0 ist, die vier Kohlenstoffatome des Arylrests in Formel c, die gegebenenfalls mit R¹⁰ substituiert sind, Wasserstoffatome tragen;
- 35 Y³ Wasserstoff, ein Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkynyl- oder Alkenylrest, bevorzugt ein Alkyl-, Heteroaryl- oder ein Arylrest, besonders bevorzugt ein Alkylrest;
oder
- 40



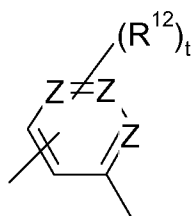
wobei $\text{Do}^{2'}$, q' , s' , $R^{3'}$, $R^{1'}$, $R^{2'}$, X' und p' unabhängig die gleichen Bedeutungen wie Do^2 ,
 5 q , s , R^3 , R^1 , R^2 , X und p aufweisen.

Die Gruppierung



10

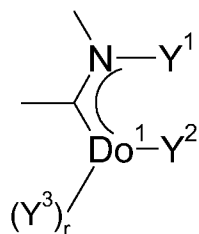
des Carbenliganden der Formel II weist bevorzugt die Struktur



15

auf, worin die Symbole die folgenden Bedeutungen aufweisen:

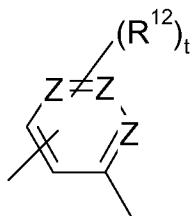
Z CH oder N, wobei 0 bis 3 der Symbole Z N bedeuten können, bevorzugt
 0 bis 2, besonders bevorzugt 0 oder 1, und Z in dem Fall, dass 1 Sym-
 bol Z N bedeutet, in o-, m- oder p-Position, bevorzugt in o- oder p-
 20 Position, zur Verknüpfungsstelle der Gruppierung mit der Gruppierung



angeordnet sein kann;

R^{12} ein Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkynyl-, Alkenylrest, bevorzugt ein Alkyl- oder Arylrest, oder jeweils 2 Reste R^{12} bilden gemeinsam einen anellierten Ring, der gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom, bevorzugt N, enthalten kann, bevorzugt bilden jeweils 2 Reste R^{12} gemeinsam einen anellierten aromatischen C_6 -Ring, wobei an diesen, bevorzugt sechsgliedrigen, aromatischen Ring gegebenenfalls ein oder mehrere weitere aromatische Ringe anelliert sein können, wobei jede denkbare Anellierung möglich ist, und die anellierten Reste wiederum substituiert sein können; oder R^{12} bedeutet einen Rest mit Donor- oder Akzeptorwirkung;

weiterhin kann die Gruppe der Struktur



über den aromatischen Grundkörper oder über einen der Reste R^{12} mit Y^1 über eine Brücke verknüpft sein, wobei die Brücke die folgenden Bedeutungen aufweisen kann:

Alkylen, Arylen, Heteroarylen, Alkinylen, Alkenylen, NR^{18} , PR^{19} , BR^{20} , O, S, SO, SO_2 , $SiR^{30}R^{31}$, CO, CO-O, O-CO und $(CR^{21}R^{22})_x$, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen $(CR^{21}R^{22})$ durch NR^{18} , PR^{19} , BR^{20} , O, S, SO, SO_2 , $SiR^{30}R^{31}$, CO, CO-O, O-CO ersetzt sein können, wobei

x 2 bis 10;

und

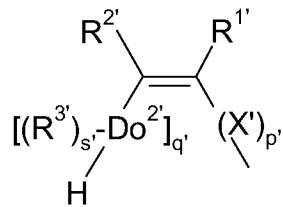
R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{30} , R^{31}

H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl, Alkynyl bedeuten;

t 0 bis 4, wobei, wenn $t > 1$ ist, die Reste R^{12} gleich oder verschieden sein können, bevorzugt ist t 0 oder 1, der Rest R^{12} befindet sich, wenn t 1 ist, in ortho-, meta- oder para-Position zur Verknüpfungsstelle mit dem Spacer X, bzw., wenn p 0 ist, zur Verknüpfungsstelle mit dem dem Carbenkohlenstoffatom benachbarten Stickstoffatom.

In den Carbenliganden der Formel II kann Y^3 gleich oder verschieden von der vorstehend definierten Gruppierung sein und die folgenden, bereits vorstehend erwähnten Bedeutungen aufweisen:

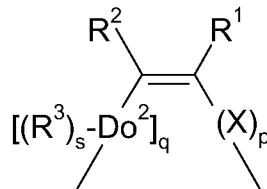
Wasserstoff, ein Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkynyl- oder Alkenylrest, bevorzugt ein Alkyl-, Heteroaryl- oder ein Arylrest
oder



5

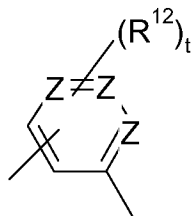
wobei $\text{Do}^{2'}$, q' , s' , $\text{R}^{3'}$, $\text{R}^{1'}$, $\text{R}^{2'}$, X' und p' unabhängig die gleichen Bedeutungen wie Do^2 , q , s , R^3 , R^1 , R^2 , X und p aufweisen.

10 Neben Carbenliganden der Formel II, worin die Gruppe der Formel

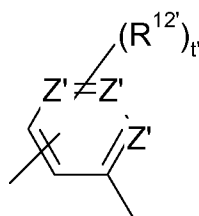


die Struktur

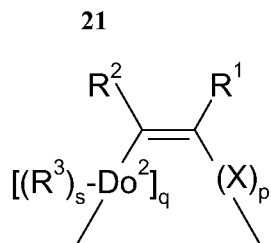
15



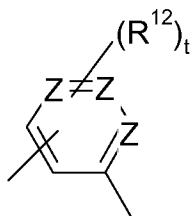
bedeutet
und Y^3



20 bedeutet, wobei Z' die bezüglich Z genannten Bedeutungen aufweisen kann,
sind Carbenliganden geeignet, worin die Gruppe der Formel



die Struktur



5

bedeutet
und Y^3

Wasserstoff, ein Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl- oder Alkenylrest, bevorzugt ein Alkyl-, Heteroaryl- oder ein Arylrest, besonders bevorzugt ein Alkylrest

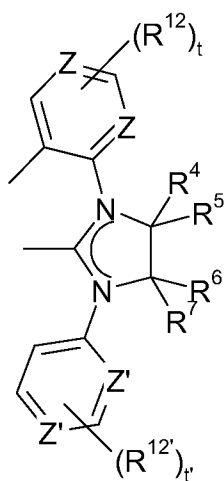
10

bedeutet.

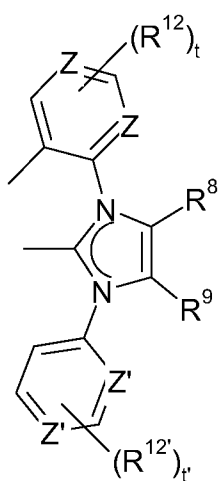
Die Definitionen der Symbole entsprechen den vorstehend genannten Definitionen.

Ganz besonders bevorzugt ist der mindestens eine Carbenligand der Formel II ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

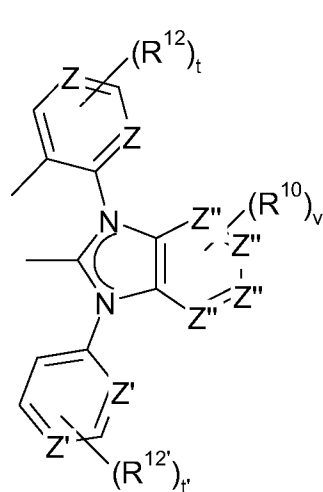
15



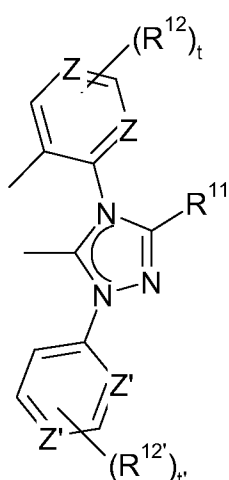
a



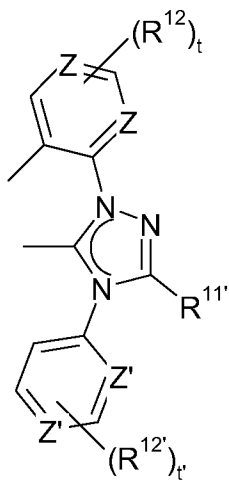
b



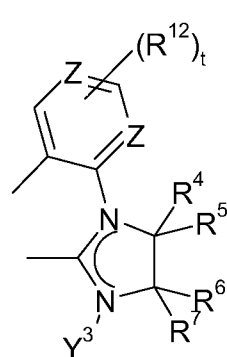
c



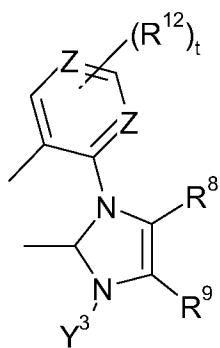
d



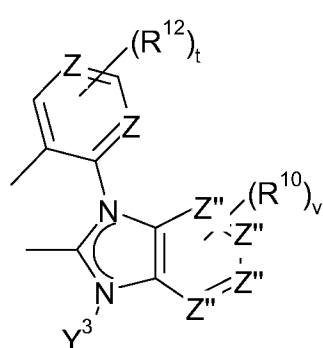
e



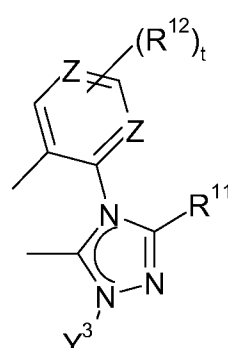
f



g

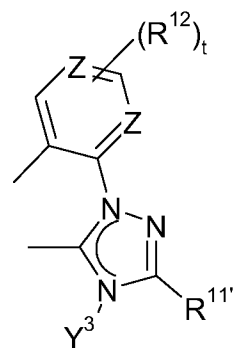


h



i

und

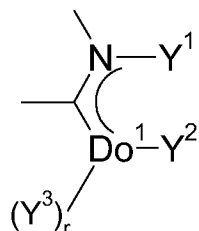


j

worin die Symbole die folgenden Bedeutungen aufweisen:

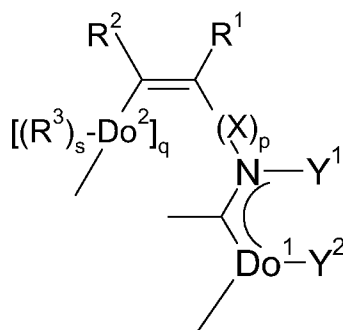
- 5 Z, Z', Z'' gleich oder verschiedenen CH oder N, wobei
 im Falle von Z: 0 bis 2 der Symbole Z N bedeuten können, bevorzugt 0
 oder 1, und Z in dem Fall, dass 1 Symbol Z N bedeutet, in o- oder p-

Position, bevorzugt in p-Position, zur Verknüpfungsstelle der Gruppierung mit der Gruppierung



angeordnet sein kann;

- 5 im Falle von Z': 0 bis 2 der Symbole Z' N bedeuten können, bevorzugt 0 oder 1, und Z' in dem Fall, dass 1 Symbol Z' N bedeutet, in o- oder p-Position, bevorzugt in p-Position, zur Verknüpfungsstelle der Gruppierung mit der Gruppierung



- 10 angeordnet sein kann;

im Falle von Z'': 0 bis 4 der Symbole Z'' N bedeuten können, bevorzugt 0 bis 3, besonders bevorzugt 0 bis 2, ganz besonders bevorzugt 0 oder 1;

- 15 R¹², R^{12'} gleich oder verschieden ein Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkynyl- oder Alkenylrest, bevorzugt ein Alkyl- oder Arylrest, oder jeweils 2 Reste R¹² bzw. R^{12'} bilden gemeinsam einen anellierten Ring, der gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom, bevorzugt N, enthalten kann, bevorzugt bilden jeweils 2 Reste R¹² bzw. R^{12'} gemeinsam einen anellierten aromatischen
- 20 C₆-Ring, wobei an diesen, bevorzugt sechsgliedrigen, aromatischen Ring gegebenenfalls ein oder mehrere weitere aromatische Ringe anelliert sein können, wobei jede denkbare Anellierung möglich ist, und die anellierten Reste wiederum substituiert sein können; oder R¹² bzw. R^{12'} bedeutet einen Rest mit Donor- oder Akzeptorwirkung;

25

- t und t' gleich oder verschieden 0 bis 4, wobei, wenn t bzw. t' > 1 ist, die Reste R¹² bzw. R^{12'} gleich oder verschieden sein können, bevorzugt ist t bzw. t' 0 oder 1, der Rest R¹² bzw. R^{12'} befindet sich, wenn t bzw. t' 1 ist, in or-

tho-, meta- oder para-Position zur Verknüpfungsstelle mit dem dem Carbenkohlenstoffatom benachbarten Stickstoffatom;

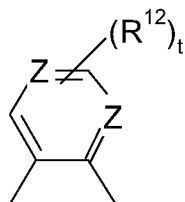
5 $R^4, R^5, R^6,$
 R^7, R^8, R^9, R^{11}

und R^{11} Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkynyl oder Alkenyl oder ein Rest mit Donor- oder Akzeptorwirkung, bevorzugt Wasserstoff, Alkyl, Heteroaryl oder Aryl;

10 R^{10} Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkynyl oder Alkenyl, bevorzugt Alkyl, Heteroaryl oder Aryl, oder jeweils 2 Reste R^{10} bilden gemeinsam einen anellierten Ring, der gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom, bevorzugt N, enthalten kann, bevorzugt bilden jeweils 2 Reste R^{10} gemeinsam einen anellierten aromatischen C_6 -Ring, wobei an diesen, bevorzugt sechsgliedrigen, aromatischen Ring gegebenenfalls ein oder mehrere weitere aromatische Ringe anelliert sein können, wobei jede denkbare Anellierung möglich ist, und die anellierten Reste wiederum substituiert sein können; oder R^{10} bedeutet einen Rest mit Donor- oder Akzeptorwirkung;

15

20 weiterhin kann die Gruppe der Struktur



über den aromatischen Grundkörper oder über einen der Reste R^{12} mit R^4 oder R^5 oder dem Kohlenstoffatom, mit dem R^4 und R^5 verknüpft sind, in den Gruppierungen a und f, R^8 oder dem Kohlenstoffatom, mit dem R^8 verknüpft ist, in den Gruppierungen b und g, einen der Reste R^{10} oder einem der Kohlenstoffatome, mit dem R^{10} verknüpft ist, in der Gruppierungen c und h und R^{11} oder dem Kohlenstoffatom, mit dem R^{11} verknüpft ist, in den Gruppierungen d und i über eine Brücke verknüpft sein, wobei die Brücke die folgenden Bedeutungen aufweisen kann:

25

30

Alkylen, Arylen, Heteroarylen, Alkynylen, Alkenylen, NR^{18} , PR^{19} , BR^{20} , O, S, SO, SO_2 , $SiR^{30}R^{31}$, CO, CO-O, O-CO und $(CR^{21}R^{22})_x$, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen $(CR^{21}R^{22})$ durch NR^{18} , PR^{19} , BR^{20} , O, S, SO, SO_2 , $SiR^{30}R^{31}$, CO, CO-O, O-CO ersetzt sein können, wobei

35

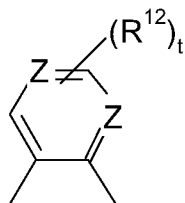
x 2 bis 10;
 und

$R^{18}, R^{19}, R^{20}, R^{21}, R^{22}, R^{30}, R^{31}$

H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl, Alkynyl

bedeuten,

wobei in den Fällen, worin die Gruppe der Struktur



5

über eine Brücke mit dem Kohlenstoffatom, mit dem R^4 und R^5 verknüpft sind (Gruppierungen a und f), dem Kohlenstoffatom, mit dem R^8 verknüpft ist (Gruppierungen b und g), einem der Kohlenstoffatome, mit dem R^{10} verknüpft ist (Gruppierungen c und h) oder dem Kohlenstoffatom, mit dem R^{11} verknüpft ist (Gruppierungen d und i), verknüpft ist, der jeweilige Rest R^4 oder R^5 , R^8 , einer der Reste R^{10} oder R^{11} durch eine Bindung zu der Brücke ersetzt ist;

10

v 0 bis 4, bevorzugt 0, 1 oder 2, ganz besonders bevorzugt 0, wobei, wenn v 0 ist, die vier Kohlenstoffatome des Arylrests in Formel c und h, die gegebenenfalls mit R^{10} substituiert sind, Wasserstoffatome tragen;

15

Y^3 Wasserstoff, ein Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkynyl- oder Alkenylrest, bevorzugt ein Alkyl-, Heteroaryl- oder ein Arylrest, besonders bevorzugt ein Alkylrest.

20

Die mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Übergangsmetall-Komplexe der Formel I können - wenn ein Metallatom M^1 mit der Koordinationszahl 6 eingesetzt wird - als faciales oder meridionales Isomer oder Isomerengemisch aus facialem und meridionalem Isomer in beliebigen Mengenverhältnissen vorliegen, wenn sie eine Zusammensetzung MA_3B_3 - wie vorstehend ausgeführt - aufweisen. Beispielsweise sind faciale und meridionale Isomere des Übergangsmetallkomplexes der Formel I möglich, wenn n 3 bedeutet und m und o 0 bedeuten. Für den Fall, dass die Übergangsmetall-Komplexe der Formel I eine Zusammensetzung MA_2B_4 aufweisen, können die Übergangsmetallkomplexe in Form von cis/trans Isomeren in beliebigen Mengenverhältnissen vorliegen, wie vorstehend ausgeführt. Cis/trans-Isomere von Komplexen der Formel I sind zum Beispiel möglich, wenn M^1 ein Metallatom mit der Koordinationszahl 6 ist und wenn n 2 bedeutet und m 2 bedeutet, wobei die beiden monodentaten Liganden L gleich sind, und o 0 ist, oder wenn o 2 bedeutet und die beiden monodentaten Liganden K gleich sind, und m 0 ist.

25

30

35

Für neutrale Übergangsmetallkomplexe, worin das Übergangsmetallatom Ir(III) eine Koordinationszahl von 6 hat, ist die Zahl der bevorzugten monoanionischen bidentaten

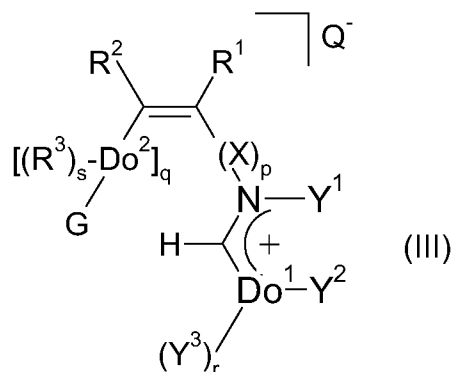
Carbenliganden n mindestens 1 und maximal 3. Bevorzugt ist die Zahl der bevorzugt eingesetzten monoanionischen bidentaten Carbenliganden 2 oder 3, besonders bevorzugt 3. Dabei können die Carbenliganden bei $n > 1$ gleich oder verschieden sein.

- 5 Die Übergangsmetall-Komplexe der Formel I können - wenn ein Metallatom M^1 mit der Koordinationszahl 4 eingesetzt wird, das quadratisch planare Komplexe bildet - als cis- oder trans-Isomere oder als Isomerengemisch aus cis- oder trans-Isomeren in beliebigen Mengenverhältnissen vorliegen, wenn sie eine Zusammensetzung MA_2B_2 - wie vorstehend ausgeführt - aufweisen. Beispielsweise sind cis/trans-Isomere der Übergangsmetall-Komplexe der Formel I möglich, wenn n 2 bedeutet und m und o 0 bedeuten.

- 15 Für neutrale Übergangsmetallkomplexe, worin das Übergangsmetallatom Pt(II) eine Koordinationszahl von 4 hat, ist die Zahl n der bevorzugten monoanionischen bidentaten Carbenliganden n 1 oder 2, bevorzugt 1. Dabei können die Carbenliganden bei $n = 2$ gleich oder verschieden sein.

- 20 Ganz besonders bevorzugt wird mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens ein Übergangsmetallkomplex hergestellt, worin M^1 Ir(III) ist, das eine Koordinationszahl von 6 aufweist. Ganz besonders bevorzugt ist n in diesem Ir(III)-Komplex 3, m 0, o 0, q 0, p 0, Do¹ N und r 1, wobei die übrigen Symbole die bereits vorstehend genannten Bedeutungen aufweisen.

- 25 Die cyclometallierten Carbenkomplexe der Formel I werden erfindungsgemäß durch Umsetzung eines Ligandvorläufers der allgemeinen Formel (III)



- 30 worin
 Q^- ein monoanionisches Gegenion, bevorzugt Halogenid, z.B. F^- , Cl^- , Br^- , I^- , Pseudohalogenid, BF_4^- , BPh_4^- , PF_6^- , AsF_6^- oder SbF_6^- , besonders bevorzugt Halogenid, z.B. F^- , Cl^- , Br^- , I^- , oder BF_4^- , ganz besonders bevorzugt I^- oder BF_4^- ;

- und
G wenn $\text{Do}^2 = \text{C}$ ist, H bedeutet, und
wenn $\text{Do}^2 = \text{N, S, O}$ oder P ist, H oder ein freies Elektronenpaar bedeutet;
5 bedeuten, und
die weiteren Symbole in dem Ligandvorläufer der Formel III die bezüglich dem Liganden der Formel II genannten Bedeutungen aufweisen, erhalten,
wobei
die Umsetzung den Einsatz einer Base und eines Hilfsreagenzes ausgewählt aus
10 Salzen des Ag, Hg, Sb, Mg, B und Al (Weg A) oder den Einsatz eines basischen Hilfsreagenzes enthaltend mindestens ein Metall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ag, Hg, Sb, Mg, B und Al (Weg B) umfasst, wobei der Ligandvorläufer der allgemeinen Formel III
(A) mit der Base, einem Metallkomplex enthaltend mindestens ein Metall M^1
15 und dem Hilfsreagenz umgesetzt wird (Weg A),
oder
(B) mit dem basischen Hilfsreagenz umgesetzt wird, wobei ein geschütztes Carben erhalten wird, und anschließend das geschützte Carben mit einem Metallkomplex enthaltend mindestens ein Metall M^1 umgesetzt wird
20 (Weg B).

Die Herstellung der Ligandvorläufer der Formel III erfolgt nach dem Fachmann bekannten Verfahren. Geeignete Verfahren sind z.B. in WO 2005/019373 und der darin zitierten Literatur, z.B. Organic Letters, 1999, 1, 953-956; Angewandte Chemie, 2000, 112,
25 1672-1674 genannt. Weitere geeignete Verfahren sind z.B. in T. Weskamp et al., J. Organometal. Chem. 2000, 600, 12-22; G. Xu et al., Org. Lett. 2005, 7, 4605-4608 ; V. Lavallo et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2005, 44, 5705-5709 genannt. Einige der geeigneten Ligandvorläufer sind kommerziell erhältlich.

30 Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die Umsetzung des Ligandvorläufers der Formel III in Anwesenheit einer Base und eines Hilfsreagenzes (Weg A) oder in Anwesenheit eines basischen Hilfsreagenzes (Weg B). Es wurde gefunden, dass mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens cyclometallierte Metallkomplexe der Formel I in guten Ausbeuten erhältlich sind.

35 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, werden der Metallkomplex enthaltend mindestens ein Metall M^1 , der Ligandvorläufer der Formel III, die Base und das Hilfsreagenz (Weg A) oder der Metallkomplex enthaltend mindestens ein Metall M^1 , der Ligandvorläufer der Formel III und das basische Hilfsreagenz (Weg B) in bestimmten Verhältnissen zueinander eingesetzt.
40

Bezüglich Weg A des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt das Verhältnis von Metallkomplex enthaltend mindestens ein Metall M^1 , Ligandvorläufer der Formel III, Base und Hilfsreagenz bevorzugt 1 : 1-10 : 1-10 : 0,5-15 pro Metallatom M^1 und Zahl der Carbenliganden n, besonders bevorzugt 1 : 1-5 : 1-5 : 1-7, ganz besonders bevorzugt
 5 1 : 1-2 : 1-2 : 1-1,5.

Bezüglich Weg B des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt das Verhältnis von Metallkomplex enthaltend mindestens ein Metall M^1 , Ligandvorläufer der Formel III und basischem Hilfsreagenz bevorzugt 1 : 1-10 : 0,5-5 pro Metallatom M^1 und Zahl der
 10 Carbenliganden n, besonders bevorzugt 1 : 1-5 : 0,5-2,5, ganz besonders bevorzugt 1 : 1-3 : 0,5-1,5.

Im Allgemeinen wird das erfindungsgemäße Verfahren in einem Lösungsmittel durchgeführt. Dabei sind unter dem Begriff Lösungsmittel sowohl einzelne Lösungsmittel als
 15 auch Lösungsmittelgemische zu verstehen. Bevorzugt werden aprotische Lösungsmittel eingesetzt. Besonders bevorzugt ist das Lösungsmittel ausgewählt aus mindestens einem Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Dioxan, Butanon, THF, Toluol, Xylol, DMF, Acetonitril, DMSO, NMP und Pyridin. Ganz besonders bevorzugt wird ein Lösungsmittel eingesetzt, das Dioxan als einziges Lösungsmittel oder im
 20 Gemisch mit einem der vorstehend genannten Lösungsmittel enthält. Überraschenderweise wurde gefunden, dass bei einer Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem Lösungsmittel enthaltend Dioxan besonders gute Ausbeuten erzielt werden können.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren wird im Allgemeinen bei Temperaturen von 60 bis 200°C, bevorzugt 70 bis 150°C durchgeführt.

Bei dem Metallkomplex enthaltend mindestens ein Metall M^1 handelt es sich um einen Metallkomplex enthaltend mindestens ein Metall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ir, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Fe, Ru, Os, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Cu und Au, bevorzugt Ir, Os, Ru, Rh, Pd, Co und Pt, besonders bevorzugt Ir, Pt, Rh und Os, ganz besonders bevorzugt Ir, in jeder für das entsprechende Metallatom möglichen Oxidationsstufe, bevorzugt Ir(I) oder Ir(III), besonders bevorzugt Ir(I). Geeignete Metallkomplexe sind dem Fachmann bekannt. Beispiele für geeignete Metallkomplexe sind
 30 Pt(cod)Cl₂, Pt(cod)Me₂, Pt(acac)₂, Pt(PPh₃)₂Cl₂, PtCl₂, [Rh(cod)Cl]₂, Rh(acac)CO(PPh₃), Rh(acac)(CO)₂, Rh(cod)₂BF₄, RhCl(PPh₃)₃, RhCl₃ x n H₂O, Rh(acac)₃, [Os(CO)₃I]₂, [Os₃(CO)₁₂], OsH₄(PPh₃)₃, Cp₂Os, Cp*₂Os, H₂OsCl₆ x 6H₂O, OsCl₃ x H₂O, sowie [(μ-Cl)Ir(η⁴-1,5-cod)]₂, [(μ-Cl)Ir(η²-coe)₂]₂, Ir(acac)₃, IrCl₃ x n H₂O, (tht)₃IrCl₃, Ir(η³-Allyl)₃, Ir(η³-Methallyl)₃, worin cod Cyclooctadien, coe Cycloocten, acac
 40 Acetylacetonat und tht Tetrahydrothiophen bedeuten. Die Metallkomplexe können ge-

mäß dem Fachmann bekannten Verfahren hergestellt werden bzw. sind kommerziell erhältlich.

Bei der Herstellung von Iridium(III)-Komplexen der allgemeinen Formel I (M^1 in Formel I ist Ir), die gemäß der vorliegenden Anmeldung besonders bevorzugt sind, können beispielsweise Iridium(I)- oder (III)-Komplexe eingesetzt werden, insbesondere $[(\mu\text{-Cl})\text{Ir}(\eta^4\text{-1,5-cod})_2]_2$, $[(\mu\text{-Cl})\text{Ir}(\eta^2\text{-coe})_2]_2$, $\text{Ir}(\text{acac})_3$, $\text{IrCl}_3 \times n \text{ H}_2\text{O}$, $(\text{tht})_3\text{IrCl}_3$, $\text{Ir}(\eta^3\text{-Allyl})_3$, $\text{Ir}(\eta^3\text{-Methallyl})_3$, worin cod Cyclooctadien, coe Cycloocten, acac Acetylacetonat und tht Tetrahydrothiophen bedeuten. Besonders bevorzugt werden Ir(I)-Komplexe eingesetzt, ganz besonders bevorzugt $[(\mu\text{-Cl})\text{Ir}(\eta^4\text{-1,5-cod})_2]_2$ oder $[(\mu\text{-Cl})\text{Ir}(\eta^2\text{-coe})_2]_2$.

Das in dem erfindungsgemäßen Verfahren gemäß Weg A eingesetzte Hilfsreagenz sowie das gemäß Weg B eingesetzte basische Hilfsreagenz enthält ein Metall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ag, Hg, Sb, Mg, B und Al, bevorzugt Ag.

15 *Weg A*

Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst gemäß Weg A die Umsetzung der Ligandvorläufer der allgemeinen Formel III mit einer Base, einem Metallkomplex enthaltend mindestens ein Metall M^1 und einem Hilfsreagenz ausgewählt aus Salzen des Ag, Hg, Sb, Mg, B und Al.

Geeignete Verhältnisse von Metallkomplex enthaltend mindestens ein Metall M^1 , Ligandvorläufer der Formel III, Base und Hilfsreagenz, geeignete Lösungsmittel, geeignete Reaktionstemperaturen sowie geeignete Metallkomplexe enthaltend mindestens ein Metall M^1 wurden bereits vorstehend genannt.

Geeignete gemäß Weg A eingesetzte Hilfsreagenzien sind ausgewählt aus Salzen der vorstehend genannten Metalle (Ag, Hg, Sb, Mg, B und Al, bevorzugt Ag). Geeignete Salze sind anorganische Salze wie die Tetrafluoroborate, Hexafluorophosphate, Hexafluoroborate, Hexafluoroantimonate, Hexafluoroarsenate, Thiocyanate, Cyanate, Nitrate, Sulfate oder Perchlorate der vorstehend genannten Metalle oder organische Salze wie die Trifluoroacetate oder Triflate der vorstehend genannten Metalle. Dabei können die genannten Hilfsreagenzien einzeln oder in Form von Mischungen zweier oder mehrerer Hilfsreagenzien eingesetzt werden.

Bevorzugte in Weg A eingesetzte Hilfsreagenzien sind Ag(I)-Salze. Geeignete Ag(I)-Salze sind z.B. ausgewählt aus anorganischen Salzen wie AgBF_4 , AgPF_6 , AgSbF_6 , AgAsF_6 , AgSCN , AgOCN , AgNO_3 , Ag_2SO_4 , AgClO_4 und organischen Salzen wie $\text{Ag}(\text{COOCF}_3)$, $\text{Ag}(\text{OTf})$. Ganz besonders bevorzugt sind AgBF_4 und AgPF_6 .

Als Base wird in Weg A des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt eine Base eingesetzt ausgewählt aus Alkalimetall-Silylamiden, Alkalimetall-Alkoholaten, Alkalimetall-Hydriden, Alkalimetall-Acetaten, Alkalimetall-Hydroxiden, Alkalimetall-Carbonaten, Grignard-Verbindungen, Alkylmetallverbindungen und Stickstoff haltigen Basen. Dabei
5 können die genannten Hilfsreagenzien einzeln oder in Form von Mischungen zweier oder mehrerer Hilfsreagenzien eingesetzt werden. Besonders bevorzugt werden eine oder mehrere Basen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus KHMDS, NaHMDS, LiHMDS, KO^tBu, NaO^tBu, LiO^tBu, NaH, KOAc, NaOAc, LiOAc, NEt₃, BuLi, RMgHal, wobei R Alkyl, Aryl, Alkenyl bedeutet, KOH, NaOH, LiOH, Cs₂CO₃, K₂CO₃, Na₂CO₃,
10 Li₂CO₃, Pyridin und DBU eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt werden KHMDS, NaHMDS und/oder LiHMDS als Base eingesetzt.

Die Reaktionsdauer gemäß Weg A beträgt im Allgemeinen 1 bis 100 h, bevorzugt 1 bis 48 h.

15

Die Umsetzung gemäß Weg A kann einstufig oder mehrstufig erfolgen.

Die einstufige Umsetzung erfolgt im Allgemeinen in der Weise, dass der Ligandvorläufer der allgemeinen Formel III, die Base, der Metallkomplex enthaltend mindestens ein
20 Metall M¹ und das Hilfsreagenz in einem Lösungsmittel zusammen gegeben werden und anschließend auf die vorstehend genannte Reaktionstemperatur erwärmt werden. Nach der vorstehend angegebenen Reaktionsdauer wird das Lösungsmittel im Allgemeinen gemäß den Fachmann bekannten Verfahren, üblicherweise im Vakuum, entfernt und der verbleibende Rückstand wird gemäß dem Fachmann bekannten Verfahren
25 ren aufgearbeitet und/oder gereinigt. Üblicherweise erfolgen die Aufarbeitung und Reinigung durch Extraktion, Säulenchromatographie und/oder Umkristallisation gemäß dem Fachmann bekannten Verfahren.

Bei einer mehrstufigen Umsetzung sind alle dem Fachmann bekannten Zugabereihenfolgen möglich. In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die mehrstufige Umsetzung gemäß den folgenden Schritten:

- 30 (i) Umsetzung des Ligandvorläufers der Formel III mit der Base, wobei ein Reaktionsgemisch erhalten wird,
(ii) Umsetzung des Metallkomplexes enthaltend mindestens ein Metall M¹ mit dem Hilfsreagenz, wobei ein Reaktionsgemisch erhalten wird,
35 (iii) Umsetzung des in Schritt (i) erhaltenen Reaktionsgemisches mit dem in Schritt (ii) erhaltenen Reaktionsgemisch,
wobei ein cyclometallierter Metallkomplex der Formel I erhalten wird.

40 Die Umsetzung erfolgt bevorzugt in einem der vorstehend genannten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische. Geeignete Ligandvorläufer der allgemeinen Formel III,

Basen, Metallkomplexe enthaltend mindestens ein Metall M^1 und Hilfsreagenzien wurden bereits vorstehend genannt.

Schritt (iA)

5

Die Umsetzung in Schritt (iA) erfolgt bevorzugt bei Raumtemperatur in einem der vorstehend genannten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische. Im Allgemeinen wird der Ligandvorläufer der allgemeinen Formel III mit der Base versetzt, und die erhaltene Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur gerührt.

10

Schritt (iiA)

Die Umsetzung in Schritt (iiA) erfolgt im Allgemeinen ebenfalls bei Raumtemperatur. Im Allgemeinen werden der Metallkomplex enthaltend mindestens ein Metall M^1 und das Hilfsreagenz einem in der vorstehend genannten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische gemischt, und die Mischung wird bei Raumtemperatur gerührt.

15

Schritt (iiiA)

In Schritt (iiiA) erfolgt die Zugabe der in Schritt (iA) erhaltenen Reaktionsmischung zu der in Schritt (iiA) erhaltenen Reaktionsmischung. Grundsätzlich ist es ebenfalls möglich, die in Schritt (iiA) erhaltene Reaktionsmischung zu der in Schritt (iA) erhaltenen Reaktionsmischung zu geben. Im Allgemeinen erfolgt die Zugabe bei Raumtemperatur, und anschließend wird auf die vorstehend genannten Reaktionstemperaturen erwärmt.

20

Nach der vorstehend angegebenen Reaktionsdauer wird das Lösungsmittel im Allgemeinen gemäß dem Fachmann bekannten Verfahren, bevorzugt im Vakuum, entfernt. Anschließend wird das Reaktionsprodukt wie vorstehend bezüglich des einstufigen Verfahrens erwähnt aufgearbeitet und/oder gereinigt.

25

Das jeweilige nach den Schritten (iA) bzw. (iiA) erhaltene Reaktionsprodukt kann direkt – ohne Aufarbeitung – eingesetzt werden oder aufgearbeitet werden. Im Allgemeinen erfolgt keine Aufarbeitung und das jeweilige erhaltene Reaktionsprodukt wird direkt in Schritt (iiiA) eingesetzt.

30

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens gemäß Weg A umfassend den Einsatz einer Base und eines Hilfsreagenzes können die gewünschten cyclometallierten Carbenkomplexe der Formel I in guten Ausbeuten und in hoher Reinheit erhalten werden.

35

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung eines Hilfsreagenzes ausgewählt aus Salzen enthaltend mindestens ein Metall ausgewählt aus der

40

Gruppe bestehend aus Ag, Hg, Sb, Mg, B und Al gemeinsam mit einer Base in einem Verfahren zur Herstellung von cyclometallierten Carbenkomplexen.

- 5 Bevorzugte Hilfsreagenzien und Basen sowie ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung der cyclometallierten Carbenkomplexe sind vorstehend genannt.

Weg B

- 10 Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst gemäß Weg B die Umsetzung der Ligandvorläufer der allgemeinen Formel III mit dem basischen Hilfsreagenz enthaltend mindestens ein Metall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ag, Hg, Sb, Mg, B und Al umgesetzt wird, wobei ein geschütztes Carben erhalten wird, und anschließende Umsetzung des geschützten Carbens mit einem Metallkomplex enthaltend mindestens ein Metall M^1 .

- 20 Geeignete Verhältnisse von Metallkomplex enthaltend mindestens ein Metall M^1 , Ligandvorläufer der Formel III, und basischem Hilfsreagenz, geeignete Lösungsmittel, geeignete Reaktionstemperaturen sowie geeignete Metallkomplexe enthaltend mindestens ein Metall M^1 wurden bereits vorstehend genannt.

- 25 Die basischen Hilfsreagenzien enthalten die vorstehend genannten Metalle (Ag, Hg, Sb, Mg, B und/oder Al, bevorzugt Ag). Geeignete basische Hilfsreagenzien sind die Oxide, Carbonate, Acetate und/oder Sulfide der vorstehend genannten Metalle, bevorzugt Ag_2O , Ag_2CO_3 , $AgOAc$ und/oder Ag_2S . In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden die Oxide der vorstehend genannten Metalle eingesetzt, besonders bevorzugt ist Silber(I)oxid, Ag_2O .

- 30 Die Reaktionsdauer gemäß Weg B beträgt im Allgemeinen 1 bis 100 h, bevorzugt 6 bis 56 h.

Die Umsetzung gemäß Weg B des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt mehrstufig gemäß den folgenden Schritten:

- 35 (iB) Umsetzung des Ligandvorläufers der allgemeinen Formel III mit dem basischen Hilfsreagenz enthaltend mindestens ein Metall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ag, Hg, Sb, Mg, B und Al, wobei ein Metall-Carben-Komplex erhalten wird,
- (iiB) anschließende Umsetzung des Metall-Carben-Komplexes mit einem Metallkomplex enthaltend mindestens ein Metall M^1 ,
- 40 wobei ein cyclometallierter Metallkomplex der Formel I erhalten wird.

Die Umsetzung erfolgt bevorzugt in einem der vorstehend genannten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische. Geeignete Ligandvorläufer der allgemeinen Formel III, Metallkomplexe enthaltend mindestens ein Metall M^1 und basische Hilfsreagenzien wurden bereits vorstehend genannt.

5

Schritt (iB)

Die Umsetzung in Schritt (iB) erfolgt bevorzugt bei Raumtemperatur in einem der vorstehend genannten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische. Es wird ein Metall-Carben-Komplex erhalten.

10

Schritt (iiB)

Der in Schritt (iB) erhaltene Metall-Carben-Komplex wird in Schritt (iiB) mit dem Metallkomplex enthaltend mindestens ein Metall M^1 umgesetzt. In einer bevorzugten Ausführungsform wird der Metallkomplex enthaltend mindestens ein Metall M^1 zu dem in Schritt (iB) erhaltenen Metall-Carben-Komplex gegeben. Die Reaktionsmischung wird bei den vorstehend angegebenen Temperaturen gerührt.

15

Nach der vorstehend angegebenen Reaktionsdauer wird der üblicherweise entstandene Niederschlag im Allgemeinen abfiltriert und mit dem bevorzugt eingesetzten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch gewaschen. Das erhaltene Filtrat wird im Allgemeinen gemäß dem Fachmann bekannten Verfahren bis zur Trockne eingeeengt, üblicherweise durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum. Das erhaltene Reaktionsprodukt wird im Allgemeinen weiter aufgearbeitet und/oder gereinigt.

20
25

Üblicherweise erfolgen die Aufarbeitung und Reinigung durch Extraktion, Säulenchromatographie und/oder Umkristallisation gemäß dem Fachmann bekannten Verfahren.

Der in Schritt (iB) erhaltene Metall-Carben-Komplex kann direkt – ohne Aufarbeitung – eingesetzt werden oder aufgearbeitet werden. Im Allgemeinen wird der erhaltene Metall-Carben-Komplex ohne weitere Aufarbeitung und/oder Reinigung in dem nachfolgenden Schritt (iiB) eingesetzt.

30

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen zweistufigen Verfahrens gemäß Weg B umfassend den Einsatz eines basischen Hilfsreagenzes können die gewünschten cyclometallierten Carbenkomplexe der Formel I in guten Ausbeuten und in hoher Reinheit erhalten werden.

35

Wird das erfindungsgemäße Verfahren gemäß Schritt A oder B zur Herstellung von cyclometallierten Carbenkomplexen der Formel I eingesetzt, die cis/trans-Isomere oder

40

fac-mer-Isomere (facial/meridional-Isomere) bilden können, wird gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren im allgemeinen eine Mischung der cis/trans-Isomere oder fac-mer-Isomere (facial/meridional-Isomere) erhalten. Diese Isomermischungen können gemäß dem Fachmann bekannten Verfahren getrennt werden, so dass jeweils die
5 reinen cis- oder trans-Isomere bzw. fac- oder mer-Isomere erhältlich sind.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung zusätzlich.

Beispiele

10

Methode A zur Komplexsynthese:

Eine Suspension von (Benz-)Imidazolium-Salz (5 eq) in Dioxan wird unter Argon innerhalb von 30 min mit Kalium-bis(trimethylsilyl)amid (0.5 M in Toluol; 5 eq) versetzt. Man rührt eine Stunde bei Raumtemperatur bevor man das Gemisch innerhalb von 30 min
15 unter Argon zu einer Suspension von 1,5-Cyclooctadien-iridium(I)chlorid-Dimer (0.5 eq) und AgBF_4 (1 eq) in Dioxan gibt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch eine Stunde bei Raumtemperatur, zwei Stunden bei 70°C und 22 Stunden unter Rückfluss gerührt.

Methode B zur Komplexsynthese:

Eine Suspension von (Benz-)Imidazolium-Salz (5 eq) und Silber(I)oxid (2.5 eq) in Dioxan wird 16 h bei Raumtemperatur unter Argon gerührt. Die Mischung wird mit 1,5-Cyclooctadien-iridium(I)chlorid-Dimer (0.5 eq) versetzt und 16 h unter Rückfluß gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird der Niederschlag abfiltriert und mit Dioxan gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden zur Trockne eingeeengt und das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über basischem Aluminiumoxid gereinigt.
25

Beispiel 1 Synthese von $\text{Ir}(\text{cn-pmic})_3$

Synthese von 1-(4-Cyanophenyl)imidazol

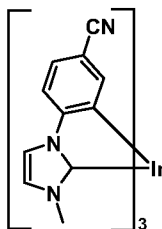
30 Unter Stickstoff-Überleitung werden 1500 mL trockenes Dimethylformamid (DMF) in einem 1000-mL-Vierhalskolben vorgelegt und 72.67 g (0.6 mol) 4-Fluor-cyanobenzol und 61.2 g (0.9 mol) Imidazol sowie zuletzt 21.6 g (0.9 mol) Natriumhydrid zugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf 100°C erhitzt, 4 Stunden bei dieser Temperatur und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird
35 danach auf Wasser gegossen und das resultierende Gemisch mit Dichlormethan mehrfach extrahiert. Die organische Phase wird getrocknet, am Rotationsverdampfer eingeeengt und schließlich im Vakuum bei 60 °C nachgetrocknet. Die Ausbeute beträgt 94g (93% d.Th.).
 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.27 (s, 1 H); 7.35 (s, 1 H); 7.54 (d, J = 8.8 Hz, 2 H);
40 7.81 (d, J = 8.8 Hz, 2 H); 7.95 (s, 1 H).

Synthese von 1-(4-Cyanophenyl)-3-methylimidazoliumiodid

56 g (0.33 mol) 1-(4-Cyanophenyl)imidazol werden in einem 2000-mL-Einhalskolben mit Kühler in 560 mL wassersfreiem Tetrahydrofuran gelöst, mit 234.2 g (1.65 mol) Methyljodid versetzt, kurz durchgerührt und ohne weiteres Rühren 48 Stunden stehengelassen. Der feste Kolbeninhalt wird anschließend mit Ethanol aufgeschlämmt, abgesaugt und mit Ethanol nachgewaschen bis der Ablauf praktisch farblos ist. Der Rückstand wird bei 70°C im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 81.54g (80% d.Th.).

¹H-NMR (400 MHz, DMSO): δ = 3.97 (s, 3 H); 8.00-8.04 (m, 3 H); 8.22 (d, J = 9.0 Hz, 2 H); 8.40 (dd, J = 1.8, 1.8 Hz, 1 H); 9.91 (s, 1 H). Elementaranalyse: berechnet für C₁₁H₁₀IN₃: C 42.4, H 3.3, N 13.5, I 40.0, gefunden: C 42.6, H 2.9, N 13.6, I 40.9.

Synthese von *mer*-Tris-[1-(4'-cyanophenyl)-3-methylimidazol-2-yliden-C²,C^{2'}]-iridium(III)

**Synthesevorschrift 1:**

Das Produkt wird nach Methode A hergestellt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand wird mit Methylenchlorid extrahiert. Aus dem Extrakt erhält man nach säulenchromatographischer Aufreinigung das Produkt als gelbliches Pulver (58% d.Th.).

Synthesevorschrift 2:

Das Produkt wird nach Methode B hergestellt und mit Dichlormethan eluiert. Das erhaltene Isomerengemisch wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit Essigester/Cyclohexan 9:1 oder durch fraktionierte Fällung aus Acetonitril getrennt. Ausbeute: 75% *mer*-Isomer und 4% *fac*-Isomer.

Vergleichsbeispiel 1:**Synthesevorschrift 3 (wie Methode B ohne Ag-Salz):**

In einem 500-ml-Dreihalskolben werden 10 g (32 mmol) des Imidazoliumiodids in 150 mL Dioxan vorgelegt und bei Raumtemperatur innerhalb von 30 Minuten 64.3 mL Kalium-bis(trimethylsilyl)amid (0.5 M in Toluol, 32 mmol) zugesetzt. Man rührt eine Stunde bei Raumtemperatur bevor man das Gemisch innerhalb von 30 min unter Argon zu einer Suspension von 2.16 g (3.2mmol) 1,5-Cyclooctadien-iridium(I)chlorid-

Dimer in 200 mL Dioxan gibt. Die Reaktionsmischung wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, zwei Stunden bei 70 °C und 22 Stunden unter Rückfluss. Der Ansatz wird anschließend bis zur Trockene eingeeengt und der Rückstand mit Methylenchlorid extrahiert. Aus dem Extrakt erhält man nach säulenchromatographischer Aufreinigung
5 das Produkt als gelbliches Pulver (24% d.Th.).

Die Ausbeute an dem gewünschten Produkt ist in Vergleichsbeispiel 1 deutlich geringer als in Beispiel 1 (Synthesevorschriften 1 und 2) gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren.

10

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ = 2.97 (s, 3H), 3.05 (s, 6H), 6.77 (d, J 2.0, 1H), 6.85 (d, J 2.0, 1H), 6.88 (d, J 2.5, 1H), 6.89 (d, J 2.0, 1H), 6.98-7.00 (m, 1H), 7.04-7.05 (m, 1H), 7.21-7.30 (m, 6H), 7.46 (d, J 2.0, 1H), 7.52 (d, J 2.0, 1H), 7.53 (d, J 2.0, 1H).

15

Beispiel 2 Synthese von Ir(cn-pmbic)₃

Synthese von 1-(4-Cyanophenyl)benzimidazol (K. Nishiura, Y. Urawa, S. Soda, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 1679)

20 Natriumhydrid (60%ig in Mineralöl; 24.0 g 0.60 mol) wird in einem Kolben vorgelegt und mit N,N-Dimethylformamid (80 ml) versetzt. Zu dieser Suspension wird über 1 h eine Lösung aus Benzimidazol (73.3 g, 0.60 mol) in N,N-Dimethylformamid (250 ml) zugetropft. Nach beendeter H₂-Entwicklung wird 4-Chlorbenzonitril (55.6 g, 0.40 mol) zugegeben und anschließend 10.5 h auf 130 °C erwärmt. Nach Abkühlen auf RT wird
25 das Reaktionsgemisch auf Wasser (4 L) gegeben und der gebildete Rückstand abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es werden 90.6 g 1-(4-cyanophenyl)benzimidazol erhalten, das noch Verunreinigungen an Mineralöl enthält.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.35-7.41 (m, 2 H), 7.59-7.63 (m, 1 H), 7.70 (d, J = 8.5 Hz, 2 H), 7.83-7.86 (m, 1 H), 7.90 (d, J = 8.5 Hz, 2 H), 8.15 (s, 1 H).

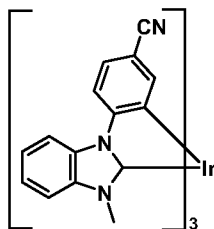
30

Synthese von 1-(4-Cyanophenyl)-3-methyl-benzimidazoliumiodid

35 1-(4-Cyanophenyl)benzimidazol (90 g, leicht verunreinigt durch Mineralöl) wird in THF (250 ml) vorgelegt, mit Methyljodid (116 g, 0.82 mol) versetzt und 25.5 h bei 40 °C belassen. Der gebildete Rückstand wird abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es werden 123 g 1-(4-cyanophenyl)-3-methyl-benzimidazoliumiodid erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO): δ = 4.20 (s, 3 H), 7.74-7.84 (m, 2 H), 7.93 (d, J = 8.4 Hz, 1 H), 8.07 (d, J = 8.8 Hz, 2 H), 8.18 (d, J = 8.4 Hz, 1 H), 8.30 (d, J = 8.8 Hz, 2 H), 10.24 (s, 1 H).

5 **Synthese von *mer*-Tris-[1-(4'-cyanophenyl)-3-methylbenzimidazol-2-yliden- $\text{C}^2, \text{C}^{2'}$]-iridium(III)**



Synthesevorschrift 1:

- Das Produkt wird nach Methode A hergestellt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand wird mit Methylenchlorid extrahiert. Aus dem Extrakt erhält man nach säulenchromatographischer Aufreinigung das Produkt als gelbliches Pulver (60% d.Th.).

Synthesevorschrift 2:

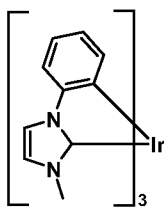
- Das Produkt wird nach Methode B hergestellt und mit Essigester/Methanol 2:1 eluiert. Ausbeute: 65%.

- $^1\text{H-NMR}$ (d_6 -DMSO, 500 MHz): δ = 3.18 (s, 3H), 3.22 (s, 3H), 3.29 (s, 3H), 6.81 (d, J 2.0, 1H), 7.03 (d, J 2.0, 1H), 7.10 (d, J 2.0, 1H), 7.30-7.47 (m, 12H), 7.94 (d, J 8.0, 1H), 7.95 (d, J 3.5, 1H), 7.97 (d, J 3.5, 1H), 8.15 (d, J 8.0, 1H), 8.16 (d, J 3.5, 1H), 8.17 (d, J 3.5, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 125 MHz): δ = 187.0, 185.0, 183.7 (NCN), 153.4, 152.6, 151.8, 150.5, 149.7, 147.5 (Cq bzw. CN), 141.9, 141.7, 139.9 (CH_{Ph}), 137.10, 137.07, 136.7, 132.63 (2), 132.59 (Cq bzw. CN), 127.1, 127.0, 126.7, 124.3, 124.2 (2), 123.71, 123.66, 123.5, (CH_{Ph}), 120.68, 120.66, 120.65 (Cq bzw. CN), 113.1, 112.9, 112.5, 112.2, 112.1, 111.9, 111.1, 110.9 (2) (CH_{Ph}), 108.6, 108.3, 108.2 (Cq bzw. CN), 34.3, 34.2, 33.5 (NCH_3). Thermogravimetrie/Differentialthermoanalyse (Aufheizrate: 5K/min): Verlust von Lösungsmittel ab ca. 30 °C; Beginn der Zersetzung ca. 410°C. HPLC: > 99.8 FI% (Säule: Purospher Star Si 5 μm , Eluent : Heptan//Propanol = 65/35 (Vol%)).

30

Beispiel 3 Synthese von $\text{Ir}(\text{pmic})_3$

Synthese von *mer*-Tris-[1-phenyl-3-methylimidazol-2-yliden- $\text{C}^2, \text{C}^{2'}$]-iridium(III)



Ligandensynthese siehe WO 2005/113704.

Synthesevorschrift 1 (zweistufiges Verfahren, Weg B)

- 5 Das Produkt wird nach Methode B hergestellt und mit Essigester/Cyclohexan 1:1 eluiert. Ausbeute: 64%.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ = 2.96 (s, 3H), 3.04 (s, 3H), 3.05 (s, 3H), 6.55-6.67 (m, 4H), 6.73-6.88 (m, 8H), 7.09-7.14 (m, 3H), 7.36 (d, J 2.0, 1H), 7.42 (d, J 2.0, 1H), 7.46 (d, J 2.0, 1H).

10

Vergleichsbeispiel 3:

Synthesevorschrift 2 (mit Ag_2O im Eintopfverfahren)

(T. Sajoto et al., *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7992-8003)

- Ein 50 ml Rundkolben wird mit Silber(I)oxid (0.076 g, 0.328 mol), 1-Phenyl-3-methylimidazoliumiodid (0.109 g, 0.381 mmol), Iridiumtrichlorid-Hydrat (0.029 g, 0.097 mmol) und 20 mL of 2-Ethoxyethanol befüllt. Die Reaktionsmischung wird gerührt und mit einem Ölbad für 15 h auf 120°C unter Stickstoff erhitzt, wobei die Reaktionsmischung mit Aluminiumfolie vor Licht geschützt wird. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur gekühlt und unter reduziertem Druck eingeengt. Um die Silber(I)-Salze zu entfernen wird mit Dichlorethan als Eluent über Celite filtriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird ein weißer Feststoff erhalten, der mit Methanol gewaschen wird. Es werden 0.016g (24% Ausbeute) des meridionalen tris-Iridiumkomplexes in Form eines weißen Feststoffs erhalten.

- 25 Die Ausbeute an dem gewünschten Produkt ist in Vergleichsbeispiel 3 deutlich geringer als in Beispiel 3 gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Beispiel 4 Synthese von $\text{Ir}(\text{cl-pmic})_3$

30

Synthese von 1-(4-Chlorphenyl)imidazol (S. U. Son, I. K. Park, J. Park, T. Hyeon, *Chem. Commun.* **2004**, 778)

- 1-Chlor-4-fluorbenzol (16.3 g, 124 mmol) und Imidazol (5.0 g, 73.4 mmol) werden in N,N-Dimethylformamid (30 mL) gelöst und unter Rühren mit Natriumhydrid (60%ig in Mineralöl; 3.82 g, 95.4 mmol) versetzt und darauf 5 h auf 130 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch langsam auf Wasser gegeben. Der gebildete

35

Niederschlag wird anschließend abfiltriert, mit Petrolether gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Es werden 10.3 g 1-(4-Chlorphenyl)imidazol erhalten.

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.16 (brs, 1 H), 7.30 (dd, J = 1.2, 1.2 Hz, 1 H), 7.38 (d, J = 7.7 Hz, 2 H), 7.48 (d, J = 7.7 Hz, 2 H), 7.82 (brs, 1 H).

5

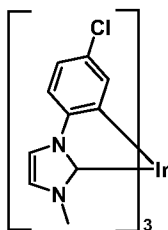
Synthese von 1-(4-Chlorphenyl)-3-methyl-imidazoliumiodid

1-(4-Chlorphenyl)imidazol (0.37 g, 2.07 mmol) wird in THF (5 mL) gelöst und anschließend mit Methyljodid (1.47 g, 10.4 mmol) versetzt und für 20 h stehen gelassen. Der gebildete Niederschlag wird anschließend abfiltriert und mit Ethanol sowie mit Petrolether gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Es werden 0.46 g 1-(4-Chlorphenyl)-3-methyl-imidazoliumiodid erhalten.

10

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO): δ = 3.96 (s, 3 H), 7.76-7.84 (m, 4 H), 7.97 (dd, J = 1.8, 1.8 Hz, 1 H), 8.30 (dd, J = 1.8, 1.8 Hz, 1 H), 9.80 (brs, 1 H).

15 **Synthese von *mer*-Tris-[1-(4'-chlorphenyl)-3-methylimidazol-2-yliden- C^2, C^2']-iridium(III)**



Das Produkt wird nach Methode A hergestellt. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat einer säulenchromatographischen Aufreinigung unterzogen. Man erhält das Produkt als weißes Pulver (79% d.Th.).

20

$^1\text{H-NMR}$: (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 7.43 (m, 2H), 7.38 (m, 1H), 7.08 (m, 3H), 6.90 – 6.75 (m, 6H), 6.67 (m, 2H), 6.42 (m, 1H) (je CH_{Ph} bzw. NCHCHN), 3.06 (s, 3H, NCH_3), 3.02 (s, 3H, NCH_3), 2.99 (s, 3H, NCH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 125 MHz): δ = 173.9, 172.1, 171.3 (NCN), 153.9, 152.7, 151.2, 147.1, 146.4, 145.7 (Cq), 138.5, 138.1, 136.6 (CH_{Ph} bzw. NCHCHN), 130.5, 130.3, 130.2 (Cq), 121.8, 121.6, 121.3, 120.5, 120.3, 120.1, 115.04, 114.99, 114.9, 112.00, 111.97, 111.5 (CH_{Ph} bzw. NCHCHN), 37.4 (doppelte Intensität), 36.2 (NCH_3).

25

30 **Beispiel 5 Synthese von $\text{Ir}(\text{pymic})_3$**

Synthese von 1-(4'-Pyridyl)-3-methylimidazolium-chlorid

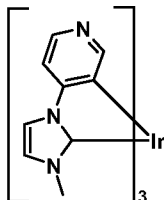
4-Chlorpyridin-hydrochlorid (91.6 g, 0.61 mol) wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung versetzt und viermal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und zur Trockne eingengt. Das erhaltene Öl (52.7 g, 0.46 mol) wird mit Methylimidazol (38.1 g,

35

0.46 mol) versetzt und 6 h bei 130 °C gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird die Mischung in Ethanol gelöst und das Produkt durch Zugabe von *n*-Hexan ausgefällt. Ausbeute: 56.7 g (0.29 mol, 63%).

¹H-NMR (*d*₆-DMSO, 400 MHz): δ = 4.00 (s, 3H), 7.98 (dd, *J* 4.5, 1.5, 2H), 8.07 (m, 1H),
5 8.58 (m, 1H), 8.86 (dd, *J* 4.5, 1.5, 2H), 10.42 (s, 1H).

Synthese von *mer*-Tris-[1-(4'-pyridyl)-3-methylimidazol-2-yliden-C²,C^{2'}]-iridium(III)

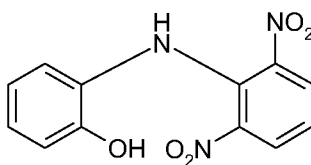


Das Produkt wird nach Methode B in Pyridin als Lösungsmittel hergestellt und mit Isobutanol eluiert. Ausbeute: 46%.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ = 3.03 (s, 3H), 3.07 (s, 3H), 3.10 (s, 3H), 6.82-6.86 (m, 3H), 7.02-7.06 (m, 3H), 7.45 (d, *J* 2.0, 1H), 7.51 (d, *J* 2.0, 1H), 7.54 (d, *J* 2.0, 1H), 7.66 (d, *J* 0.5, 1H), 7.80 (d, *J* 0.5, 1H), 7.89 (d, *J* 0.5, 1H), 8.04 (d, *J* 5.0, 1H), 8.07 (d, *J* 5.0, 1H), 8.08 (d, *J* 5.0, 1H). ESI-MS (MeCN/H₂O 8:2): *m/z* = 666.1844 (M+H⁺, korrektes
15 Isotopenmuster, ber.: 666.1839).

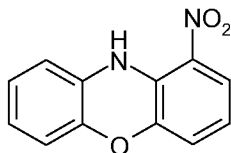
Beispiel 6 Synthese von Ir(pombic)₃

20 Synthese von 2-[(2,6-Dinitrophenyl)amino]-phenol

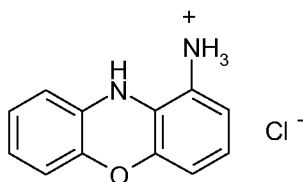


Die Herstellung erfolgt nach der Vorschrift von F. Ullmann, G. Engi, N. Wosnessenky,
25 E. Kuhn und E. Herre, Liebigs Ann. 365 (1909) 79, 110.

Zu einer Lösung von 25.0 g (121 mmol) 98 %igem 2,6-Dinitrochlorbenzol in 185 ml wasserfreiem Ethanol werden unter Rühren und Stickstoff 17.30 g (157 mmol) 99 %iges 2-Aminophenol und 17.15 g (209 mmol) wasserfreies Natriumacetat gegeben. Die Reaktionslösung wird 2 Stunden lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur gekühlt. Die rotvioletten Kristallnadeln werden über ein Schwarzbandfilter abgetrennt, mit Wasser bis zu einem farblosen Ablauf gewaschen und bei 50 °C im Vakuum getrocknet. Es werden 27.90 g (84 % d. Th.) schwarz glänzende Nadeln erhalten, die bei 189 – 192 °C (Lit.: 191 °C) schmelzen.

Synthese von 4-Nitrophenoxazin

- 5 Die Herstellung erfolgt nach der Vorschrift von F. Ullmann, G. Engi, N. Wosnessenky, E. Kuhn und E. Herre, Liebigs Ann. 365 (1909) 79, 110.
 27.70 g (101 mmol) 2-[(2,6-Dinitrophenyl)amino]-phenol werden in 666 ml 1 %iger NaOH 30 min lang unter Rückfluss und Rühren erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Feststoff abgesaugt, mit heißem Wasser neutral gewaschen und
 10 bei 80 °C im Vakuum getrocknet. Es werden 21.2 g (92 % d. Th.) schwarze Kristalle erhalten, die bei 168 – 171 °C (Lit.: 166 °C) schmelzen.

Synthese von 1-Ammoniumphenoxazinchlorid

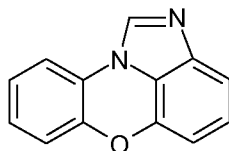
15

- Die Herstellung erfolgt nach der Vorschrift von F. Kehrmann und L. Löwy, Ber. dtsh. chem. Ges. 44 (1911) 3006 – 3011.
 21.20 g (92.9 mmol) 1-Nitrophenoxazin werden in 177 ml wasserfreiem Ethanol suspendiert und mit einer Lösung von 83.84 g (372 mmol) Zinn(II)-chlorid x 2 H₂O in 101 ml konz. HCl versetzt. Die Reaktionsmischung wird 1 Stunde lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wird der Niederschlag abgesaugt, viermal mit insgesamt 430 ml 10 % HCl, dann mit kaltem Wasser gewaschen und bei 70 °C im Vakuum getrocknet. Es werden 18.45 g graue
 20 Nadeln erhalten.
 25

30

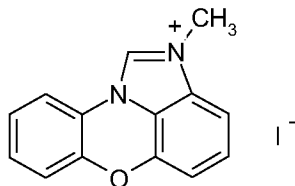
Synthese von 2,10b-Diaza-6-oxa-aceanthrylen (Imidazo[4,5,1-k,l]phenoxazin)

35



Die Herstellung erfolgt in Anlehnung an die Vorschriften von H. Shirai und T. Hayazaki, Yakugaku Zasshi 90 (1970) 588 – 593 und A. N. Gritsenko, Z. I. Ermakova, V. S. Troitskaya und S. V. Zhuravlev., Chem. Heterocycl. Compd. 1971, 715 – 717.

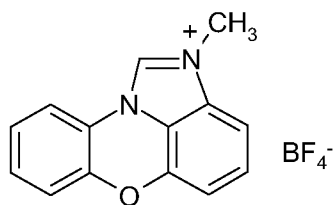
- 5 18.45g (78.6 mmol) 1-Ammoniumphenoxazinchlorid werden in 85 ml 85 %ige Ameisensäure suspendiert. Nach der Zugabe von 5.38 g (78.6 mmol) Natriumformiat wird die Reaktionsmischung 3.5 Stunden lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung in 700 g 10 % NaOH
- 10 gefällt und noch 30 min nachgerührt. Der Feststoff wird über einen Schwarzbandfilter abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 70 °C im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt (16.35 g) wird in 160 ml Methanol 2 Stunden lang gerührt, anschließend abgesaugt, mit Methanol gewaschen und bei 70 °C getrocknet. Es werden 13.09 g (80 % d. Th.) graue Nadeln erhalten, die bei 177 – 181 °C (Lit.: 177 – 178 °C) schmelzen.
- 15 **Synthese von 10b-Aza-2-azonia-2-methyl-6-oxa-aceanthrylen-iodid (2-Methyl-imidazo-[4,5,1-k,l]phenoxazoniumiodid)**



- 20 Die Herstellung erfolgt in Anlehnung an die Vorschrift von H. Shirai und T. Hayazaki, Yakugaku Zasshi 90 (1970) 588 – 593.
- Eine Lösung von 5.48 g (26.3 mmol) 2,10b-Diaza-6-oxa-aceanthrylen und 18.42 g (130 mmol) Methyljodid in 75 ml Methylenchlorid werden 26 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur
- 25 wird der Feststoff abgesaugt, mit Methylenchlorid gewaschen und bei 75 °C im Vakuum getrocknet. Es werden 8.35 g (91 % d. Th.) analysenreine graue Mikrokristalle erhalten, die bei 284 – 291 °C (Lit.: 295 – 297 °C) schmelzen.

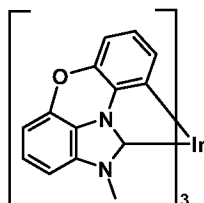
- Synthese von 10b-Aza-2-azonia-2-methyl-6-oxa-aceanthrylen-tetrafluoroborat (2-Methylimidazo[4,5,1-k,l]phenoxazoniumtetrafluoroborat)**
- 30

43



- Zu einer im Eisbad auf 0 - 3 °C gekühlten Lösung aus 10.41 g (50.0 mmol) 2,10b-Diaza-6-oxa-aceanthrylen in 620 ml wasserfreiem Methylenchlorid werden 7.55 g (50.0 mmol) 98 %iges Trimethyloxoniumtetrafluoroborat gegeben. Man lässt die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen und über Nacht nachrühren. Es werden 0.755 g (5.0 mmol) 98 %iges Trimethyloxoniumtetrafluoroborat nachgegeben. Nach 4 stündigem Rühren bei Raumtemperatur wird der Niederschlag abgesaugt, mit Methylenchlorid gewaschen und bei 40 °C im Vakuum getrocknet (Rohausbeute: 11.35 g).
- Der Feststoff wird aus 1000 ml Methanol unter Stickstoff umkristallisiert. Es werden 8.90 g analysenreine dunkelgraue Mikrokristalle mit einem Schmp. von 230 – 238 °C erhalten. Das Filtrat wird zur Trockne eingeeengt. Der Feststoff (3.39 g) wird aus 132 ml Methanol umkristallisiert. Es werden noch 1.42 g dunkelgraue Mikrokristalle erhalten, insgesamt also 10.32 g (67 % d. Th.).
- ¹H-NMR (500 MHz, DMSO): δ = 4.10 (s, 3 H), 7.18 (d, 1H), 7.37-7.61 (m, 5H), 7.93 (d, 1H), 10.25 (s, 1H).

Synthese von *mer*-Ir(pombic)₃



- Das Produkt wird nach Methode A in *o*-Xylol als Lösungsmittel hergestellt. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat einer säulenchromatographischen Aufreinigung unterzogen. Man erhält das Produkt als gelbliches Pulver (21% d.Th.).
- ¹H-NMR: (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 6.99 (m, 3H, CH_{Ph}), 6.78 (m, 3H, CH_{Ph}), 6.63 (m, 8H, CH_{Ph}), 6.52 (m, 3H, CH_{Ph}), 6.41 (m, 1H, CH_{Ph}), 3.47 (s, 3H, CH₃), 3.45 (s, 3H, CH₃), 3.33 (s, 3H, CH₃). ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 125 MHz): δ = 170.18, 168.16, 166.87 (NCN), 145.08, 144.61, 144.42, 144.34, 144.01, 143.49, 143.45, 143.44, 142.31, 136.29 (C_q), 136.25 (CH_{Ph}), 136.18, 135.98 (C_q), 135.79, 133.76 (CH_{Ph}), 131.92, 131.24, 130.51 (C_q), 126.61, 126.48, 126.43, 125.51, 125.34, 125.28 (CH_{Ph}), 124.03, 124.01, 123.92 (C_q), 109.86, 109.79, 109.47, 106.46, 106.32, 106.27, 105.50, 105.49, 105.46 (CH_{Ph}), 33.98, 33.64, 33.55 (CH₃).

Beispiel 7 Synthese von Pt(cn-pmic)(acac)**Synthese von 1-(2-Brom-4-cyanophenyl)-imidazol**

- 5 3-Brom-4-fluorbenzonitril (10.0 g, 50 mmol, 1 eq) und Imidazol (5.1 g, 75 mmol, 1.5 eq) werden in Dimethylformamid (100 mL) gelöst und unter Stickstoff bei Raumtemperatur vorsichtig mit Natriumhydrid (60% in Mineralöl, 3.0 g, 75 mmol, 1.5 eq) versetzt. Die Mischung wird 4 h bei 100 °C gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird Wasser (10 mL) zugegeben und zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand wird mit Wasser und Petrolether gewaschen und säulenchromatographisch (Kieselgel, Methyl-*tert*-butylether-Essigester-Gradient) gereinigt.

Ausbeute: 5.4 g (22 mmol, 44%).

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ = 7.15 (m_c, 1H), 7.52 (m_c, 1H), 7.74 (d, *J* 8.0, 1H), 7.99 (m_c, 1H), 8.06 (dd, *J* 8.0, 2.0, 1H), 8.48 (d, *J* 2.0, 1H).

15

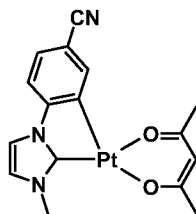
Synthese von 1-(2-Brom-4-cyanophenyl)-3-methylimidazolium-iodid

- 1-(2-Brom-4-cyanophenyl)-imidazol (5.4 g, 22 mmol, 1 eq) und Methyljodid (15.4 g, 109.0 mmol, 5 eq) werden in Tetrahydrofuran (50 ml) gelöst und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert und mit Ethanol gewaschen.

Ausbeute: 6.7 g (17 mmol, 78%).

¹H-NMR (*d*₆-DMSO/CD₂Cl₂ 1:1, 400 MHz): δ = 4.17 (s, 3H), 7.77 (t, *J* 2.0, 1H), 7.90 (t, *J* 2.0, 1H), 7.96 (dd, *J* 8.0, 2.0, 1H), 8.16 (d, *J* 8.0, 1H), 8.20 (d, *J* 2.0, 1H), 9.96 (s, 1H).

25

Synthese von [1-(4'-cyanophenyl)-3-methylimidazol-2-yliden-C²,C^{2'}]-platin(II)-acetylacetonat

30

- Eine Suspension von 1-(2-Brom-4-cyanophenyl)-3-methylimidazolium-iodid (0.62 g, 1.6 mmol, 1 eq) und Silber(I)oxid (0.19 g, 0.8 mmol, 0.5 eq) in Dioxan (80 mL) wird 16 h bei Raumtemperatur unter Argon gerührt. Die Mischung wird mit Butanon (40 mL) und 1,5-Cyclooctadien-platin(II)dichlorid (0.60 g, 1.6 mmol, 1 eq) versetzt und 16 h unter Rückfluß gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird die Mischung zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand wird in Dimethylformamid (80 mL) aufgenommen und mit 2,4-Pentandion (0.65 g, 6.4 mmol, 4 eq) und Kalium-*tert*-butylat (0.73 g,

35

6.4 mmol, 4 eq) versetzt. Die Mischung wird 16 h bei Raumtemperatur und 6 h bei 100 °C gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird zur Trockne eingeeigt und der Rückstand mit Wasser gewaschen.

Ausbeute: 0.53 g (1.1 mmol, 70%).

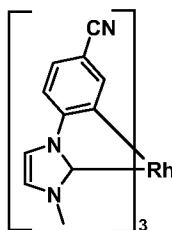
5

$^1\text{H-NMR}$ (d_6 -DMSO, 400 MHz): δ = 1.97 (s, 3H), 2.04 (s, 3H), 4.01 (s, 3H), 5.64 (s, 1H), 7.45 (d, J 2.0, 1H), 7.48 (s, 1H), 7.51 (d, J 1.5, 1H), 7.78 (d, J 1.5, 1H), 8.06 (d, J 2.0, 1H). CI-MS (MeCN/H₂O 8:2): m/z = 476 ($\text{M}+\text{H}^+$, korrektes Isotopenmuster).

10

Beispiel 8 Synthese von $\text{Rh}(\text{cn-pmic})_3$

15 **Synthese von *mer*-Tris-[1-(4'-cyanophenyl)-3-methylimidazol-2-yliden- C^2, C^2]-rhodium(III)]**



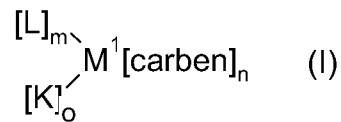
20 Das Produkt wird nach Methode A mit 1,5-Cyclooctadien-rhodium(I)chlorid-Dimer hergestellt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand wird mit Methylenchlorid extrahiert. Aus dem Extrakt erhält man nach säulenchromatographischer Aufreinigung das Produkt als hellgelbes Pulver (21% d.Th.).

25 $^1\text{H-NMR}$: (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 7.56 (d, J = 1.9 Hz, 1H), 7.55 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 7.49 (d, J = 1.9 Hz, 1H), 7.27-7.11 (m, 6H), 6.97, 6.93 (je s, 1H), 6.89 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 6.86 (d, J = 1.7 Hz, 2H), 6.71 (s, 1H), 3.03 (s, 6H, CH₃), 2.96 (s, 3H, CH₃). $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 125 MHz): δ = 190.3 (d, $^1J_{\text{C,Rh}}$ = 38.4 Hz, NCN), 189.5 (d, $^1J_{\text{C,Rh}}$ = 38.1 Hz, NCN), 188.2 (d, $^1J_{\text{C,Rh}}$ = 38.3 Hz, NCN), 166.7 (d, $^1J_{\text{C,Rh}}$ = 27.5 Hz, C_q), 166.0 (d, $^1J_{\text{C,Rh}}$ = 24.5 Hz, C_q), 164.5 (d, $^1J_{\text{C,Rh}}$ = 24.4 Hz, C_q), 150.5, 150.0, 149.3 (C_q), 142.4, 142.2, 30 140.4, 126.5, 126.4, 126.3, 123.0, 122.8, 122.5, 114.72, 114.68, 114.6, 110.9, 110.7, 110.4 (CH_{Ph}, NCHCHN), 120.9 (doppelte Intensität, C_q), 120.8 (C_q), 107.6 (d, J = 1.8 Hz, C_q), 107.2 (d, J = 1.9 Hz, C_q), 107.2 (d, J = 1.6 Hz, C_q), 37.3, 37.2, 36.1 (CH₃).

35

Patentansprüche

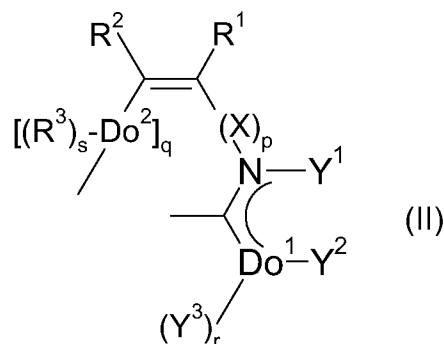
1. Verfahren zur Herstellung von cyclometallierten Carbenkomplexen der allgemei-
5 nen Formel (I) enthaltend mindestens einen Carbenliganden



worin die Symbole die folgenden Bedeutungen aufweisen:

M¹ Metallatom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ir, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Fe, Ru, Os, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Cu und Au, bevorzugt Ir, Os, Ru, Rh, Pd, Co und Pt, besonders bevorzugt Ir, Pt, Rh und Os, in jeder für das entsprechende Metallatom möglichen Oxidationsstufe;

carben Carbenligand der allgemeinen Formel (II)



20 L mono- oder dianionischer Ligand, der mono- oder bidentat sein kann;

K neutraler mono- oder bidentater Ligand;

25	n	Zahl der Carbenliganden, wobei n mindestens 1, bevorzugt mindestens 2, ist und die Carbenliganden in dem Komplex der Formel I bei n >1 gleich oder verschieden sein können;
----	---	---

m Zahl der Liganden L, wobei m 0 oder ≥ 1 sein kann und die Liganden L bei m > 1 gleich oder verschieden sein können;

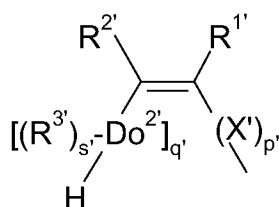
- o Zahl der Liganden K, wobei o 0 oder ≥ 1 sein kann und die Liganden K bei o > 1 gleich oder verschieden sein können;
- 5 wobei die Summe n + m + o von der Oxidationsstufe und Koordinationszahl des eingesetzten Metallatoms und von der Zähigkeit der Liganden carben, L und K sowie von der Ladung der Liganden carben und L abhängig ist, mit der Bedingung, dass n mindestens 1 ist;
- 10 wobei die Symbole in dem Carbenliganden der allgemeinen Formel II die folgenden Bedeutungen aufweisen:
- Do¹ Donoratom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C, P, N, O, S und Si, bevorzugt P, N, O und S;
- 15 Do² Donoratom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C, N, P, O und S;
- r 2, wenn Do¹ C oder Si ist, 1, wenn Do¹ N oder P ist und 0, wenn Do¹ O oder S ist;
- 20 s 2, wenn Do² C ist, 1, wenn Do² N oder P ist und 0, wenn Do² O oder S ist;
- 25 X Spacer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silylen, Alkylen, Arylen, Heteroarylen, Alkinylen, Alkenylen, NR¹³, PR¹⁴, BR¹⁵, O, S, SO, SO₂, CO, CO-O, O-CO und (CR¹⁶R¹⁷)_w, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen (CR¹⁶R¹⁷) durch NR¹³, PR¹⁴, BR¹⁵, O, S, SO, SO₂, CO, CO-O, O-CO ersetzt sein können;
- 30 w 2 bis 10;
- R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷
H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl, Alkynyl;
- 35 p 0 oder 1;
- q 0 oder 1;
- 40 Y¹, Y² jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine kohlenstoffhaltige Gruppe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkynyl- und Alkenylgruppen;

oder

Y^1 und Y^2 bilden gemeinsam eine Brücke zwischen dem Donoratom Do^1 und dem Stickstoffatom N die mindestens zwei Atome aufweist, wovon mindestens eines ein Kohlenstoffatom ist,

5

Y^3 Wasserstoff, ein Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkynyl- oder Alkenylrest;
oder



10

wobei $Do^{2'}$, q' , s' , R^3' , R^1' , R^2' , X' und p' unabhängig die gleichen Bedeutungen wie Do^2 , q , s , R^3 , R^1 , R^2 , X und p aufweisen;

weiterhin können Y^3 und Y^2 über eine Brücke miteinander verknüpft sein, wobei die Brücke die folgenden Bedeutungen aufweisen kann:

15

Alkylen, Arylen, Heteroarylen, Alkinylen, Alkenylen, NR^{25} , PR^{26} , BR^{27} , O, S, SO, SO_2 , $SiR^{32}R^{33}$, CO, CO-O, O-CO und $(CR^{28}R^{29})_y$, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen $(CR^{28}R^{29})$ durch NR^{25} , PR^{26} , BR^{27} , O, S, SO, SO_2 , $SiR^{32}R^{33}$, CO, CO-O, O-CO ersetzt sein können, wobei

20

y 2 bis 10;

und

R^{25} , R^{26} , R^{27} , R^{28} , R^{29} , R^{32} , R^{33}

25

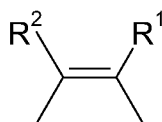
H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl, Alkynyl
bedeuten;

R^1 , R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkynyl- oder Alkenylreste,

30

oder

R^1 und R^2 bilden gemeinsam eine Brücke mit insgesamt drei bis fünf Atomen, wovon ein oder zwei Atome Heteroatome sein können und die restlichen Atome Kohlenstoffatome sind, so dass die Gruppe



35

einen fünf- bis siebengliedrigen Ring bildet, der gegebenenfalls - neben der bereits vorhandenen Doppelbindung - eine - oder im Falle eines sechs- oder siebengliedrigen Rings - zwei weitere Doppelbindungen aufweisen kann und gegebenenfalls mit Alkyl- oder Arylgruppen und/oder Gruppen mit Donor- oder Akzeptorwirkung substituiert sein kann und gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthalten kann;

weiterhin können Y^1 und R^1 über eine Brücke miteinander verknüpft sein, wobei die Brücke die folgenden Bedeutungen aufweisen kann:

Alkylen, Arylen, Heteroarylen, Alkinylen, Alkenylen, NR^{18} , PR^{19} , BR^{20} , O, S, SO, SO_2 , $\text{SiR}^{30}\text{R}^{31}$, CO, CO-O, O-CO und $(\text{CR}^{21}\text{R}^{22})_x$, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen $(\text{CR}^{21}\text{R}^{22})$ durch NR^{18} , PR^{19} , BR^{20} , O, S, SO, SO_2 , $\text{SiR}^{30}\text{R}^{31}$, CO, CO-O, O-CO ersetzt sein können, wobei

x 2 bis 10;

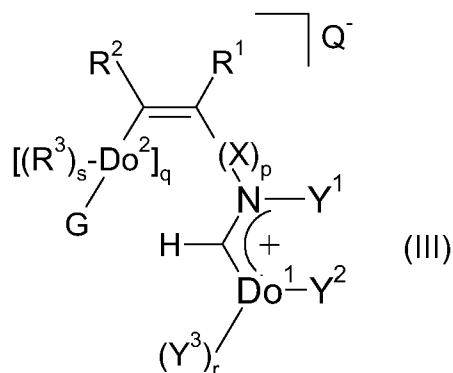
und

 $R^{18}, R^{19}, R^{20}, R^{21}, R^{22}, R^{30}, R^{31}$

H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl, Alkynyl
bedeuten;

R³ Wasserstoff, ein Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkynyl- oder Alkenylrest;

umfassend die Umsetzung eines Ligandvorläufers der allgemeinen Formel (III)



worin

Q⁻ ein monoanionisches Gegenion, bevorzugt Halogenid, Pseudohalogenid, BF₄⁻, BPh₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻ oder SbF₆⁻;

und

G wenn $\text{Do}^2 = C$ ist, H bedeutet, und

wenn $Do^2 = N, S, O$ oder P ist, H oder ein freies Elektronenpaar bedeutet;

bedeuten, und

die weiteren Symbole in dem Ligandvorläufer der Formel III die bezüglich dem Liganden der Formel II genannten Bedeutungen aufweisen,

wobei

die Umsetzung den Einsatz einer Base und eines Hilfsreagenzes ausgewählt aus Salzen des Ag, Hg, Sb, Mg, B und Al (Weg A) oder den Einsatz eines basischen Hilfsreagenzes enthaltend mindestens ein Metall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ag, Hg, Sb, Mg, B und Al (Weg B) umfasst, wobei der Ligandvorläufer der allgemeinen Formel III

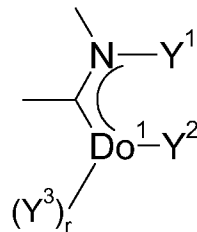
(A) mit der Base, einem Metallkomplex enthaltend mindestens ein Metall M^1 und dem Hilfsreagenz umgesetzt wird (Weg A),

oder

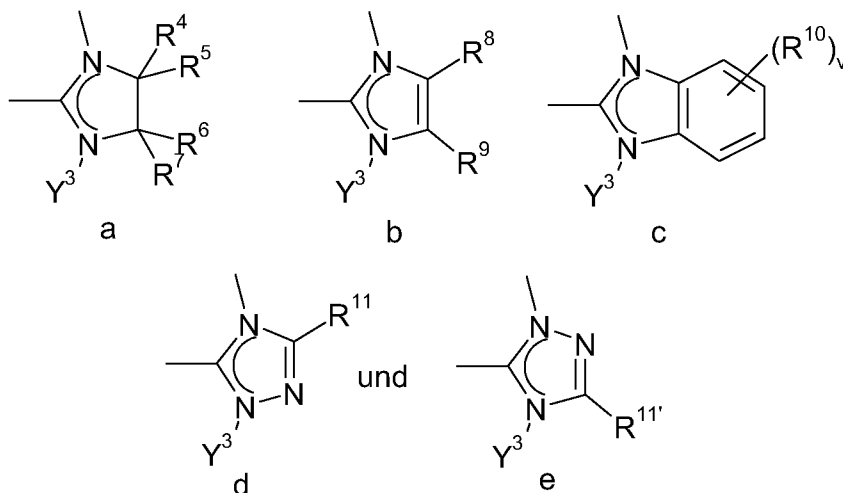
(B) mit dem basischen Hilfsreagenz umgesetzt wird, wobei ein geschütztes Carben erhalten wird, und anschließend das geschützte Carben mit einem Metallkomplex enthaltend mindestens ein Metall M^1 umgesetzt wird (Weg B);

wobei ein cyclometallierter Carbenkomplex der Formel I erhalten wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppierung



ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus



5 worin die Symbole die folgenden Bedeutungen aufweisen:

$R^4, R^5, R^6,$
 R^7, R^8, R^9, R^{11}

10 und $R^{11'}$ Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkynyl oder Alkenyl oder ein Substituent mit Donor- oder Akzeptorwirkung;

15 R^{10} Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkynyl oder Alkenyl oder jeweils 2 Reste R^{10} bilden gemeinsam einen anellierten Ring, der gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthalten kann, oder R^{10} bedeutet einen Rest mit Donor- oder Akzeptorwirkung;

20 weiterhin können R^4 oder R^5 in der Gruppierung a, R^8 in der Gruppierung b, einer der Reste R^{10} in der Gruppierung c und R^{11} in der Gruppierung d mit R^1 über eine Brücke verknüpft sein, wobei die Brücke die folgenden Bedeutungen aufweisen kann:

25 Alkylen, Arylen, Heteroarylen, Alkynylen, Alkenylen, NR^{18} , PR^{19} , BR^{20} , O, S, SO, SO_2 , $SiR^{30}R^{31}$, CO, CO-O, O-CO und $(CR^{21}R^{22})_x$, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen $(CR^{21}R^{22})$ durch NR^{18} , PR^{19} , BR^{20} , O, S, SO, SO_2 , $SiR^{30}R^{31}$, CO, CO-O, O-CO ersetzt sein können, wobei

x 2 bis 10;
 und

30

$R^{18}, R^{19}, R^{20}, R^{21}, R^{22}, R^{30}, R^{31}$

H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl, Alkynyl

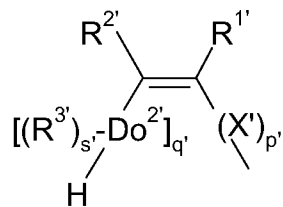
bedeuten;

5

v 0 bis 4, wobei, wenn v 0 ist, die vier Kohlenstoffatome des Arylrests in Formel c, die gegebenenfalls mit R^{10} substituiert sind, Wasserstoffatome tragen;

10

Y^3 Wasserstoff, ein Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkynyl- oder Alkenylrest; oder

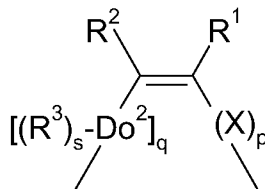


15

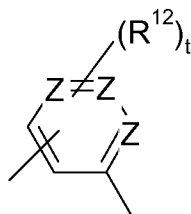
wobei $Do^{2'}$, q' , s' , $R^{3'}$, $R^{1'}$, $R^{2'}$, X' und p' unabhängig die gleichen Bedeutungen wie Do^2 , q , s , R^3 , R^1 , R^2 , X und p aufweisen.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppierung

20



die Struktur



25

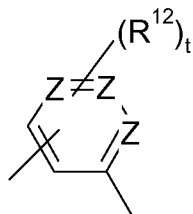
bedeutet,

worin die Symbole die folgenden Bedeutungen aufweisen:

Z CH oder N, wobei 0 bis 3 Symbole Z N bedeuten können;

5 R^{12} ein Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkynyl-, Alkenylrest, oder jeweils 2 Reste R^{12} bilden gemeinsam einen anellierten Ring, der gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthalten kann, oder R^{12} bedeutet einen Rest mit Donor- oder Akzeptorwirkung;

weiterhin kann die Gruppe der Struktur



10 über den aromatischen Grundkörper oder über einen der Reste R^{12} mit Y^1 über eine Brücke verknüpft sein, wobei die Brücke die folgenden Bedeutungen aufweisen kann:

15 Alkylen, Arylen, Heteroarylen, Alkynilen, Alkenylen, NR^{18} , PR^{19} , BR^{20} , O, S, SO, SO_2 , $SiR^{30}R^{31}$, CO, CO-O, O-CO und $(CR^{21}R^{22})_x$, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen $(CR^{21}R^{22})$ durch NR^{18} , PR^{19} , BR^{20} , O, S, SO, SO_2 , $SiR^{30}R^{31}$, CO, CO-O, O-CO ersetzt sein können, wobei

20 x 2 bis 10;

und

R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{30} , R^{31}

H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl, Alkynyl

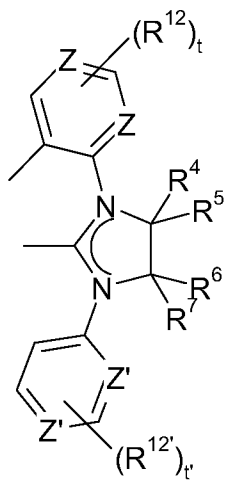
bedeuten;

25

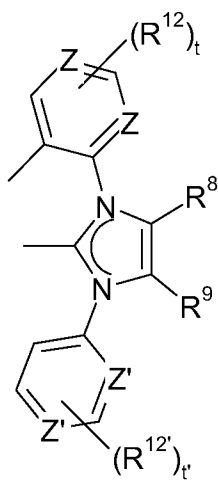
t 0 bis 4, wobei, wenn $t > 1$ ist, die Reste R^{12} gleich oder verschieden sein können.

30 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Carbenligand ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus

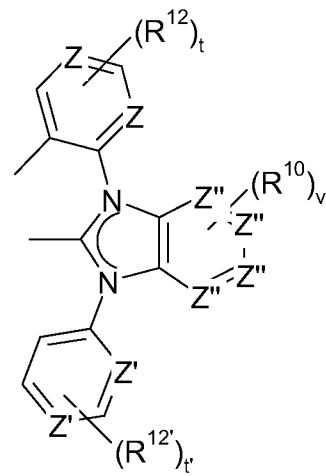
35



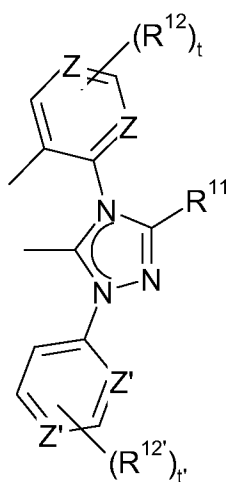
a



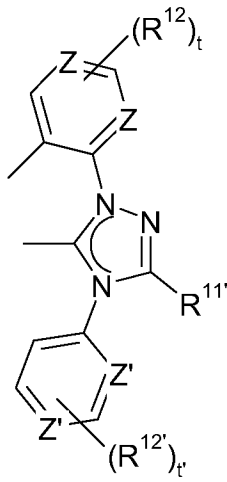
b



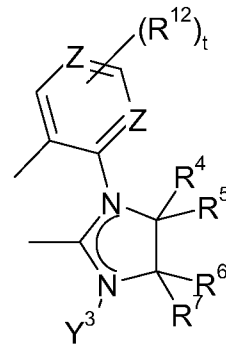
c



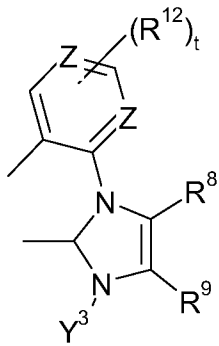
d



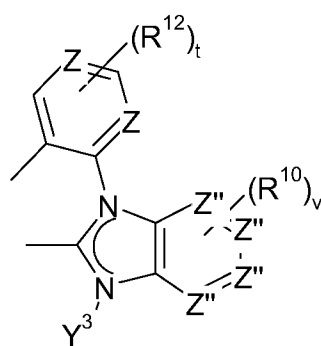
e



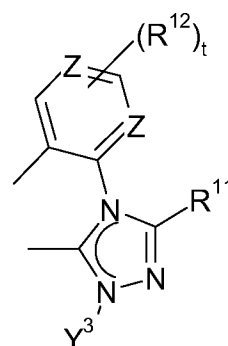
f



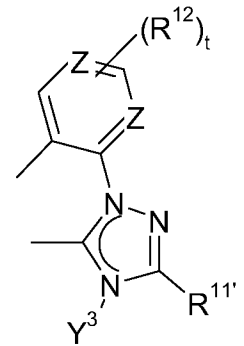
g



h



i



j

worin die Symbole die folgenden Bedeutungen aufweisen:

5

Z, Z', Z'' gleich oder verschieden CH oder N

R^{12} , $R^{12'}$ gleich oder verschieden ein Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkynyl- oder Alkenylrest, oder jeweils 2 Reste R^{12} bzw. $R^{12'}$ bilden gemeinsam einen anellierten Ring, der gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthalten kann, oder R^{12} bzw. $R^{12'}$ bedeutet einen Rest mit Donor- oder Akzeptorwirkung;

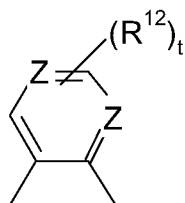
t und t' gleich oder verschieden 0 bis 4, wobei, wenn t bzw. $t' > 1$ ist, die Reste R^{12} bzw. $R^{12'}$ gleich oder verschieden sein können;

R^4 , R^5 , R^6 ,
 R^7 , R^8 , R^9

und R^{11} Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkynyl oder Alkenyl oder ein Rest mit Donor- oder Akzeptorwirkung;

R^{10} Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkynyl oder Alkenyl oder jeweils 2 Reste R^{10} bilden gemeinsam einen anellierten Ring, der gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthalten kann, oder R^{10} bedeutet einen Rest mit Donor- oder Akzeptorwirkung;

weiterhin kann die Gruppe der Struktur



über den aromatischen Grundkörper oder über einen der Reste R^{12} mit R^4 oder R^5 oder dem Kohlenstoffatom, mit dem R^4 und R^5 verknüpft sind, in den Gruppierungen a und f, R^8 oder dem Kohlenstoffatom, mit dem R^8 verknüpft ist, in den Gruppierungen b und g, einen der Reste R^{10} oder einem der Kohlenstoffatome, mit dem R^{10} verknüpft ist, in der Gruppierungen c und h und R^{11} oder dem Kohlenstoffatom, mit dem R^{11} verknüpft ist, in den Gruppierungen d und i über eine Brücke verknüpft sein, wobei die Brücke die folgenden Bedeutungen aufweisen kann:

Alkylen, Arylen, Heteroarylen, Alkynylen, Alkenylen, NR^{18} , PR^{19} , BR^{20} , O, S, SO, SO_2 , $SiR^{30}R^{31}$, CO, CO-O, O-CO und $(CR^{21}R^{22})_x$, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen $(CR^{21}R^{22})$ durch NR^{18} , PR^{19} , BR^{20} , O, S, SO, SO_2 , $SiR^{30}R^{31}$, CO, CO-O, O-CO ersetzt sein können, wobei

x 2 bis 10;

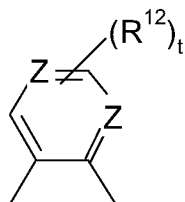
und

$R^{18}, R^{19}, R^{20}, R^{21}, R^{22}, R^{30}, R^{31}$

H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl, Alkynyl

5 bedeuten;

wobei in den Fällen, worin die Gruppe der Struktur



10 über eine Brücke mit dem Kohlenstoffatom, mit dem R^4 und R^5 verknüpft sind (Gruppierungen a und f), dem Kohlenstoffatom, mit dem R^8 verknüpft ist (Gruppierungen b und g), einem der Kohlenstoffatome, mit dem R^{10} verknüpft ist (Gruppierungen c und h) oder dem Kohlenstoffatom, mit dem R^{11} verknüpft ist (Gruppierungen d und i), verknüpft ist, der jeweilige Rest R^4 oder R^5 , R^8 , einer der Reste R^{10} oder R^{11} durch eine Bindung zu der Brücke ersetzt ist;

15 v 0 bis 4, wobei, wenn v 0 ist, die vier Kohlenstoffatome des Arylrests in Formel c und h, die gegebenenfalls mit R^{10} substituiert sind, Wasserstoffatome tragen;

20 Y^3 Wasserstoff, ein Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkynyl- oder Alkenylrest.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass
 (A) das Verhältnis von Metallkomplex enthaltend mindestens ein Metall M^1 , Ligandvorläufer der Formel III, Base und Hilfsreagenz 1 : 1-10 : 1-10 : 0,5-15 pro Metallatom M^1 und Zahl der Carbenliganden n, bevorzugt 1 : 1-5 : 1-5 :
 25 1-7, besonders bevorzugt 1 : 1-2 : 1-2 : 1-1,5, beträgt (Weg A);

oder

(B) das Verhältnis von Metallkomplex enthaltend mindestens ein Metall M^1 , Ligandvorläufer der Formel III und basischem Hilfsreagenz 1 : 1-10 : 0,5-5 pro Metallatom M^1 und Zahl der Carbenliganden n, bevorzugt 1 : 1-5 : 0,5-
 30 2,5, besonders bevorzugt 1 : 1-3 : 0,5-1,5 beträgt (Weg B).

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren in einem Lösungsmittel durchgeführt wird, wobei als Lösungsmittel bevorzugt aprotische Lösungsmittel eingesetzt werden, besonders bevorzugt ausgewählt aus mindestens einem Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Dioxan, Butanon, THF, Toluol, Xylol, DMF, Acetonitril, DMSO, NMP und Pyridin.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren bei einer Temperatur von 60-200°C, bevorzugt bei 70-150°C durchgeführt wird.
- 5
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Metall M¹ Ir, bevorzugt Ir(I) oder Ir(III), besonders bevorzugt Ir(I), eingesetzt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Hilfsreagenz in Weg A und das basische Hilfsreagenz in Weg B Ag enthalten.
- 10
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass in Weg A als Base KHMDS, NaHMDS, LiHMDS, KO^tBu, NaO^tBu, LiO^tBu, NaH, KOAc, NaOAc, LiOAc, NEt₃, BuLi, RMgHal, wobei R Alkyl, Aryl oder Alkenyl bedeutet, KOH, NaOH, LiOH, Cs₂CO₃, K₂CO₃, Na₂CO₃, Li₂CO₃, Pyridin und/oder DBU eingesetzt wird.
- 15
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass in Weg A als Hilfsreagenz AgBF₄, AgNO₃, AgPF₆, AgAsF₆, AgSbF₆, AgSCN, Ag₂SO₄, AgOCN, AgCOOCF₃, AgClO₄ und/oder AgOTf eingesetzt wird.
- 20
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass in Weg B als basisches Hilfsreagenz Ag₂O, Ag₂CO₃, AgOAc und/oder Ag₂S, bevorzugt Ag₂O, eingesetzt wird.
- 25
13. Verwendung eines Hilfsreagenzes ausgewählt aus Salzen enthaltend mindestens ein Metall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ag, Hg, Sb, Mg, B und Al gemeinsam mit einer Base in einem Verfahren zur Herstellung von cyclometallierten Carbenkomplexen.
- 30

35

40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/050193

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B01J31/22 C07F15/00 H01J1/62

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)

B01J C07F H01J

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, 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	COLEMAN, KARL S. ET AL: "Silver(I) complex of a new imino-N-heterocyclic carbene and ligand transfer to palladium(II) and rhodium(I)" DALTON TRANSACTIONS (2003), (14), 2917-2922 CODEN: DTARAF; ISSN: 1477-9226, 2003, XP002309661 Schema 2 page 2950, column 1, paragraph 4 - page 2951, column 1, paragraph 2	1,2,6,7, 9,12,13
X	US 2005/258742 A1 (TSAI YUI-YI [US] ET AL) 24 November 2005 (2005-11-24) page 12, paragraph 118 - page 13, paragraph 137; example 2 ----- -/--	1-9,12

☒ 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.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 March 2007

Date of mailing of the international search report

05/04/2007

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

Klaes, Daphne

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/050193

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	NOELS ET AL: "Evaluation of ruthenium-based complexes for the controlled radical polymerization of vinyl monomers" CAN. J. CHEM., vol. 79, 2001, pages 529-535, XP002425066 cited in the application Schema 2	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2007/050193

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

SEE SUPPLEMENTAL SHEET

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

The International Searching Authority has found that the international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claims 1-9 (in part), 10, 11, 13

Method for producing cyclometallated carbene complexes of general formula (I) comprising the reaction of a ligand precursor of general formula (III) with a base, a metal complex and an auxiliary reagent. The latter is selected from salts of silver, mercury, antimony, magnesium, boron and aluminium (path A). And the use of said auxiliary agent for producing cyclometallated carbene complexes.

2. Claims 1-9 (all in part), 12

Method for producing cyclometallated carbene complexes of general formula (I) comprising the reaction of a ligand precursor of general formula (III) with a basic auxiliary reagent containing silver, mercury, antimony, magnesium, boron or aluminium and reaction of the thus obtained protected carbene with a metal complex (path B).

-

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/050193

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2005258742	A1	24-11-2005	NONE

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/050193

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. B01J31/22 C07F15/00 H01J1/62

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

B01J C07F H01J

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, 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	COLEMAN, KARL S. ET AL: "Silver(I) complex of a new imino-N-heterocyclic carbene and ligand transfer to palladium(II) and rhodium(I)" DALTON TRANSACTIONS (2003), (14), 2917-2922 CODEN: DTARAF; ISSN: 1477-9226, 2003, XP002309661 Schema 2 Seite 2950, Spalte 1, Absatz 4 - Seite 2951, Spalte 1, Absatz 2	1,2,6,7, 9,12,13
X	US 2005/258742 A1 (TSAI YUI-YI [US] ET AL) 24. November 2005 (2005-11-24) Seite 12, Absatz 118 - Seite 13, Absatz 137; Beispiel 2	1-9,12

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

- | | |
|--|---|
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*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)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> | <p>*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</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*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</p> <p>*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> |
|--|---|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
16. März 2007	05/04/2007
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 Klaes, Daphne

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/050193

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	NOELS ET AL: "Evaluation of ruthenium-based complexes for the controlled radical polymerization of vinyl monomers" CAN. J. CHEM., Bd. 79, 2001, Seiten 529-535, XP002425066 in der Anmeldung erwähnt Schema 2 -----	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/050193

Feld II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich

3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.

3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.

4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-9 (teilweise), 10, 11, 13

Verfahren zur Herstellung von cyclometallierten Carbenkomplexen der allgemeinen Formel (I) umfassend die Umsetzung eines Ligandvorläufers der allgemeinen Formel (III) mit einer Base, einem Metallkomplex und einem Hilfsreagenz. Wobei letzteres ausgewählt ist aus Salzen des Silbers, Quecksilbers, Antimons, Magnesiums, Bors und Aluminiums (Weg A). Und die Verwendung dieses Hilfsreagenzes zur Herstellung cyclometallierter Carbenkomplexe.

2. Ansprüche: 1-9 (alle teilweise), 12

Verfahren zur Herstellung von cyclometallierten Carbenkomplexen der allgemeinen Formel (I) umfassend die Umsetzung eines Ligandvorläufers der allgemeinen Formel (III) mit einem basischen Hilfsreagenz enthaltend Silber, Quecksilber, Antimon, Magnesium, Bor oder Aluminium und Umsetzung des so entstandenen geschützten Carbens mit einem Metallkomplex (Weg B).

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/050193

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2005258742 A1	24-11-2005	KEINE	