

für die Molybdänverbindung ( $\tau = 750 \mu\text{s}$ ) ist einer der größten jemals für Übergangsmetallhaltige Komplexe registrierten Werte, was darauf hindeutet, daß die Emission spinverboten ist. Aus der Schwingungsstruktur der Emission läßt sich die Verzerrung der  $M \equiv N - M$ -Einheit im angeregten Zustand auf ca.  $0.2 \text{ \AA}$  abschätzen. Dieser Wert ist in Einklang mit den Ergebnissen einer früher am hypothetischen, unendlichen, linearen Polymer  $[W(OH)_3N]_x$ , durchgeföhrten Berechnung, bei der Valenz- und Leitungsband von  $W \equiv N - \sigma/\pi$ -Orbitalen (besetzt) bzw.  $W-N-\pi^*$ -Orbitalen (leer) vom monomeren  $[W(OH)_3N]^{[16]}$  abgeleitet worden waren.

Die hier knapp zusammengefaßten neuesten Ergebnisse unterstreichen das Interesse an einer in raschem Wachstum begriffenen Klasse von Verbindungen – Metalla-ene und Metalla-ine –, die für die moderne Materialchemie Bedeutung haben.

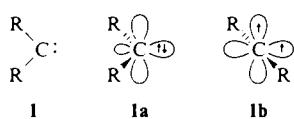
- [1] Siehe beispielsweise: D. J. Williams, *Angew. Chem.* 96 (1984) 637; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 690; D. S. Chemla, J. Zys (Hrsg.): *Non-Linear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Vol. 1 und 2, Academic, Orlando, FL, USA 1987; *Organic Materials for Non-Linear Optics (Spec. Publ. 69)*, The Royal Society of Chemistry, London 1989; P. N. Prasad, D. R. Ulrich (Hrsg.): *Non-Linear Optical and Electroactive Polymers*, Plenum, New York 1988; J. R. Ferraro, J. M. Williams, *Introduction to Synthetic Electrical Conductors*, Academic, Orlando, FL, USA 1987, Kap. 3; T. A. Skotheim (Hrsg.): *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, New York 1986.

- [2] F. A. Cotton, R. A. Walton: *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, Wiley, New York 1982.
- [3] W. A. Nugent, J. M. Meyer: *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley, New York 1988.
- [4] J. Heidrich, M. Steimann, M. Appel, W. Beck, J. R. Phillips, W. C. Troglar, *Organometallics* 9 (1990) 1296.
- [5] D. R. Neithamer, R. E. LaPointe, R. A. Wheeler, D. S. Richeson, D. G. Van Dwyne, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 9054.
- [6] K. G. Caulton, M. H. Chisholm, J. C. Huffman, E. M. Lobkovsky, Z. Xue, *Organometallics*, im Druck.
- [7] T. B. Marder, G. Lesley, Z. Yuan, H. B. Fyfe, P. Chow, G. Stringer, I. R. Jobe, N. J. Taylor, I. D. Williams, S. K. Kurtz, *ACS Symp. Ser.* 455 (1991) in press.
- [8] S. Takahashi, H. Morimoto, E. Murato, S. Kataoka, K. Sonogashira, N. Hagihara, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 20 (1982) 565.
- [9] C. C. Frazier, S. Guha, W. P. Chem., M. P. Cockerham, P. L. Porter, E. A. Chanchard, C. H. Lee, *Polymers* 24 (1987) 553.
- [10] S. Takahashi, Y. Takai, H. Morimoto, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Mol. Cryst. Lig. Cryst.* 82 (1982) 139.
- [11] S. J. Davies, B. F. G. Johnson, M. S. Khan, J. Lewis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1991, 187.
- [12] H. B. Fyfe, M. Mlekuz, D. Zargarian, N. J. Taylor, T. B. Marder, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1991, 188.
- [13] M. Ballauff, *Angew. Chem.* 101 (1989) 261; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 253.
- [14] M. H. Chisholm, D. M. Hoffman, J. C. Huffman, *Inorg. Chem.* 22 (1982) 2903; D. M. T. Chan, M. H. Chisholm, K. Folting, J. C. Huffman, N. S. Marchant, *ibid.* 25 (1986) 4170.
- [15] T. P. Pollagi, T. C. Stoner, R. F. Dallinger, T. M. Gilbert, M. D. Hopkins, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 703.
- [16] R. A. Wheeler, M. H. Whangbo, T. Hughbanks, R. Hoffmann, J. K. Burdett, T. A. Albright, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2222; R. A. Wheeler, R. Hoffmann, J. Strähle, *ibid.* 108 (1986) 5381.

## Stabile Carbene – Illusion oder Realität?

Von Manfred Regitz\*

Als Carbene **1** bezeichnet man zweibindige Kohlenstoffverbindungen mit zwei nichtbindenden Elektronen (an einem C-Atom), die antiparallelen (Singulett, **1a**) oder parallelen Spin (Triplet, **1b**) haben. Sie gelten als kurzlebig und hochreaktiv und spielen eine herausragende Rolle auf dem weiten Feld der reaktiven Zwischenstufen. Ihre besondere Faszination beziehen sie aus der Tatsache, daß der an die Vierbindigkeit des Kohlenstoffs gewöhnte Chemiker radikal umdenken muß und mit einer unglaublichen Reaktionsvielfalt konfrontiert wird.

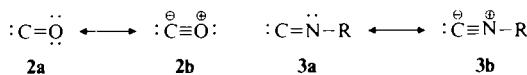


**Rückblick:** Versuche, die vermeintlich stabile Stammverbindung, das Methylen, durch Dehydratisierung von Methanol zu erhalten, datieren aus der ersten Hälfte des vergangenen Jahrhunderts<sup>[1]</sup>; heute mag dies abenteuerlich erscheinen, seinerzeit gehörte jedoch die Kenntnis der Vierbindigkeit des Kohlenstoffs noch nicht zum chemischen Basiswissen. Auch in der Folgezeit hat es nicht an – vergeblichen – Anstrengungen gefehlt, Carbene „in Flaschen zu füllen“.

[\*] Prof. Dr. M. Regitz  
Fachbereich Chemie der Universität  
Erwin-Schrödinger-Straße, W-6750 Kaiserslautern

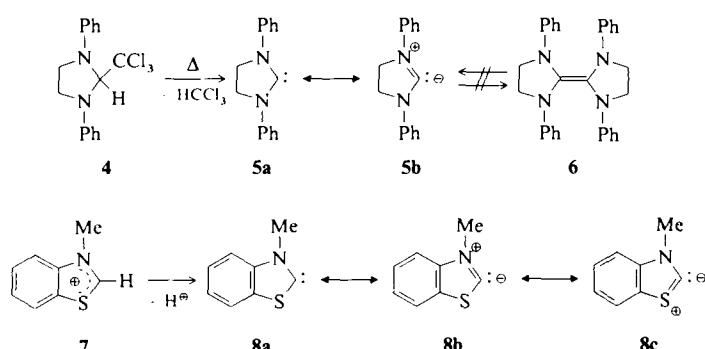
Meilensteine auf dem Weg, ihren wahren Charakter als reaktive Zwischenstufen zu erkennen, haben H. Staudinger (Zersetzung von Diazoverbindungen und Ketenen, 1911–1916), H. Meerwein (C–H-Insertion von Carbenen, 1942), J. Hine ( $\alpha$ -Eliminierung an Haloformen, 1950) und W. von E. Doering (Addition von Dihalogencarbenen an Olefine, 1956) gesetzt, wobei der letztergenannte auch den Namen geprägt hat. Die Folge dieser Entwicklung war eine explosionsartige Vermehrung unseres Wissens über Carbene, das in mehreren Monographien wegweisend aufbereitet wurde<sup>[2]</sup>. Selbst ein Standardwerk der organischen *Synthese* kam nicht umhin, einen Band über Carbene in seine Palette aufzunehmen<sup>[3]</sup>.

**Stabilisierung von Carbenen:** Das Elektronensextet am Carbenkohlenstoffatom läßt sich durch Donorsubstituenten auffüllen. So gehorchen etwa Kohlenmonoxid **2** und Isocyanide **3** in ihrer Neutralschreibweise noch der eingangs gegebenen Definition eines Carbens, doch gleichen die Heteroatome das Elektronendefizit am zweibindigen Kohlenstoff



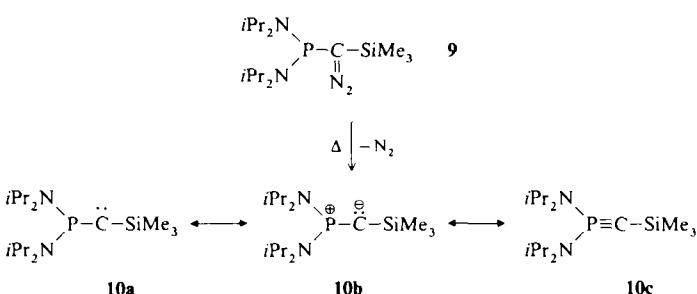
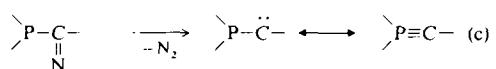
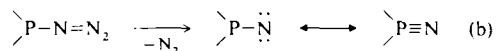
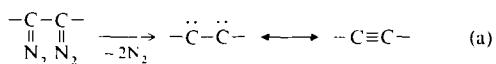
aus. Sicher wäre es verfehlt, hier von stabilen Carbenen zu reden, wenn auch zuweilen noch Carbenverhalten etwa bei  $[2+1]$ - oder  $[4+1]$ -Cycloadditionsreaktionen durchscheint. Näher am Kernproblem liegen die sogenannten nu-

cleophilen Carbene wie etwa 1,3-Diphenylimidazolidin-2-yliden **5** oder 1-Methyl-1,3-benzthiazolin-2-yliden **8**. Das erstgenannte kann z. B. durch thermische  $\alpha$ -Eliminierung aus **4**<sup>[4]</sup>, das letztgenannte durch Deprotonierung des Kations **7** erzeugt werden<sup>[5]</sup>; für beide Spezies gibt es zahlreiche Abfangreaktionen mit Elektrophilen<sup>[3]</sup>.

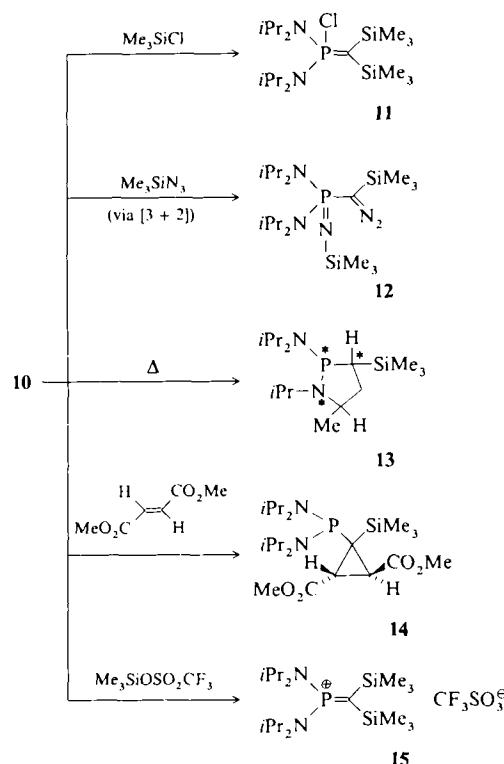


Die Vorstellung, daß das „Wanzlick-Olefin“ **6** bei ca. 150 °C mit dem Carben **5** im Gleichgewicht vorliegt, ließ sich – trotz mancher Hinweise aus seinem reaktiven Verhalten – durch Kreuzungsexperimente nicht erhärten<sup>[6]</sup>. Ebenso hat sich das bei der Deprotonierung von **7** erhaltenes Produkt nicht als Carben **8**, sondern als dessen Dimer erwiesen<sup>[5]</sup>. Trotz Stabilisierung durch Donorsubstituenten (**5a** ↔ **5b** bzw. **8a** ↔ **8b** ↔ **8c**) haben beide Spezies ihren Zwischenstufencharakter bewahrt. Trotzdem spielen die hier aufgezeigten Möglichkeiten der thermodynamischen Stabilisierung von Carbenen in Kombination mit der sterischen Abschirmung des Reaktionszentrums die entscheidende Rolle bei der Beantwortung der Titelfrage. Die Arbeitskreise von *G. Bertrand* in Toulouse und *A. J. Arduengo* in Wilmington, Delaware, haben durch die Veröffentlichung aufsehenerregender Ergebnisse in jüngster Zeit die Diskussion neu belebt.

*Bertrands Carben:* Die nun schon über 100 Jahre alte Beobachtung von *T. Curtius*, daß  $\alpha$ -Bis(diazo)verbindungen unter N<sub>2</sub>-Abspaltung spontan in Acetylen übergehen [Gl. (a)], war Ausgangspunkt der Entwicklung. Kombiniert man hiermit die Tatsache, daß niederkoordinierter Phosphor selbst Doppel- und Dreifachbindungen eingehen kann<sup>[7]</sup>, so war es folgerichtig zu fragen, ob die bei der N<sub>2</sub>-Abspaltung aus Azidophosphanen entstehenden Spezies mehr Nitren- oder Phosphanitrilcharakter [Gl. (b)] aufweisen. Die Experimente – 1,2-Additionen, [3 + 2]-Cycloadditionen, Cyclooligomerisierungen<sup>[8]</sup> – sprechen eindeutig zugunsten eines Intermediates mit Mehrfachbindungscharakter. Die Formulierung einer entsprechenden Carbenzwischenstufe lag auf der Hand [Gl. (c)]. Um zu dieser zu gelangen, war allerdings die Synthese von Phosphinodiazoverbindungen notwendig.



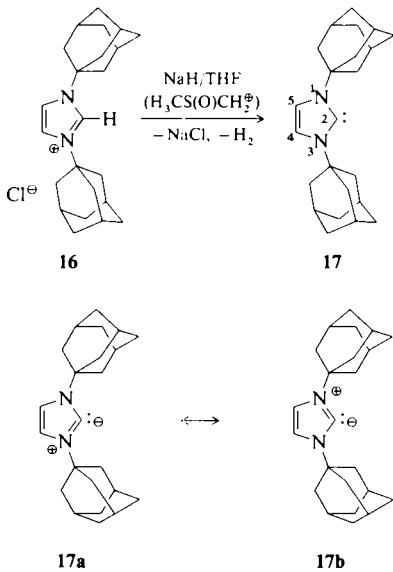
Als Modellsubstanz wurde die Diazoverbindung **9** aus lithiertem Diazotrimethylsilylmethan und Chlor-bis(diisopropylamino)phosphan synthetisiert<sup>[9, 10]</sup>. Deren Thermolyse bei 160 °C lieferte in 80 % Ausbeute ein spektroskopisch und analytisch gut charakterisiertes, rotes, destillierbares Öl<sup>[10]</sup>. Die unter dem Titel „... Synthesis of a Stable  $\lambda^3$ -Phosphinocarbene- $\lambda^5$ -Phosphaacetylene“ publizierten Ergebnisse deuten bereits auf Carben- und Acetylencharakter hin.



Erste Reaktivitätsstudien zeigten, daß **10** zur 1,2-Addition, etwa von Chlortrimethylsilan, befähigt ist (**10** → **11**), wobei allerdings auch auf eine mechanistische Alternative (Insertion von **10** in die Si-Cl-Bindung mit nachfolgendem C → P-Cl-Shift) aufmerksam gemacht wird<sup>[10]</sup>. Völlig eindeutig ist dagegen das Ergebnis der [3 + 2]-Cycloaddition von Trimethylsilylazid an **10**: Das primär gebildete Cycloaddukt ist NMR-spektroskopisch nachweisbar, ehe es unter Ringöffnung zur Diazoverbindung **12** weiterreagiert<sup>[10]</sup>. Es wurde aber auch Carben-typische Reaktivität für **10** festgestellt. So geht dieses, wenn auch erst bei 300 °C – thermodynamische Stabilisierung (**10a** ↔ **10b** ↔ **10c**) verlangt eben ihren Tribut! – intramolekulare C-H-Insertion zum Tetrahydro-1,2-azaphosphol **13** ein<sup>[10]</sup>. Schließlich hat die stereospezifische [2 + 1]-Cycloaddition von **10** an elektronenarme

Olefine wie Fumarsäuredimethylester (**10** → **14**) dessen Charakter als nucleophiles Carben offenbart<sup>[11, 12]</sup>. Mit diesem ist auch die Silylierung zum Methylenphosphoniumtrifluormethansulfonat **15** gut zu vereinbaren<sup>[13]</sup>. Zieht man eine vorläufige Bilanz, die sich nur auf das reaktive Verhalten von **10** stützen kann, so spricht vieles für die Beteiligung der nicht bindenden Elektronen am Phosphor an dessen Stabilisierung gemäß **10b**. Der Silyrest wirkt gleichfalls stabilisierend auf das negativ geladene Zentrum. Darüber hinaus dürften sterische Abschirmeffekte eine Rolle spielen. Gelingt es, eine kristalline Verbindung dieser Klasse zu synthetisieren, so wird die Kristallstrukturanalyse weiter Aufschlüsse geben.

*Arduengos Carben*: „A Stable Crystalline Carbene“ lautet die Überschrift einer Kurzmitteilung, in der Anfang des Jahres über die Verbindung **17** berichtet wurde, die erst bei 240–241 °C schmilzt. Sie fällt in Form farbloser Kristalle an, wenn man das Bis(adamantyl)imidazoliumchlorid **16** in Tetrahydrofuran mit Natriumhydrid in Gegenwart katalytischer Mengen des Dimethylsulfoxid-Anions deprotoniert<sup>[14, 15]</sup>.



Analytische und spektroskopische Daten lassen keinen Zweifel an der Identität von **17** aufkommen. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum gibt z. B. das Carbenekohlenstoffatom C2 ein Signal bei reichlich tiefem Feld ( $\delta = 211.43$ ); die Molekülmasse wurde massenspektrometrisch durch elektronenstoßinduzierte Fragmentierung ermittelt. Die Kristallstrukturanalyse wies auf einige Besonderheiten hin, die Aufschlüsse über die Natur des Carbens geben. Der Bindungswinkel am Carbenzentrum ist mit 102.2° wesentlich kleiner als der entsprechende Winkel in Imidazoliumsalzen vom Typ **16** (108.5–109.7°), was recht gut mit berechneten Werten für  $\pi$ -Donor-substituierte Singulett-Carbene harmoniert. Mit 1.367 und 1.373 Å sind die Bindungen N1–C2 bzw. N3–C2

merklich länger als die von Imidazoliumsalzen (1.32 Å). Dies gilt auch für die Abstände N1–C5 sowie N3–C4, der Effekt ist aber weniger ausgeprägt. Hieraus wird geschlossen, daß die  $\pi$ -Delokalisierung in **17** kleiner als in **16** ist. In Einklang hiermit erfahren die Signale der olefinischen Wasserstoffatome von **16** ( $\delta = 7.92$ ) eine Hochfeldverschiebung beim Übergang zu **17** ( $\delta = 6.91$ ).

Der Donorcharakter des N–C=C–N-Strukturinkrementes (**17a** ↔ **17b**) einerseits und der  $\sigma$ -Elektronegativitäts-Effekt der beiden Heteroatome andererseits sind die Faktoren der thermodynamischen Stabilisierung von **17**. Allerdings scheint das Gewicht der Grenzstrukturen **17a** und **17b** doch sehr begrenzt zu sein, da die berechnete Ladung an C2 nur –0.08 e beträgt. Als wichtiger wird die kinetische Stabilisierung durch die beiden Adamantylreste eingeschätzt, die es offenbar ermöglicht haben, ein weitgehend unverfälschtes Carben zu isolieren. Ob die typische Carben-Reaktivität hierunter stark leidet, wird man wohl bald aus *Arduengos* Laboratorium erfahren.

Thermodynamische und kinetische Stabilisierung haben sich erneut als brauchbare Konzepte erwiesen, energiereiche Moleküle doch noch „in die Flasche“ zu bekommen, womit die Titelfrage beantwortet ist. Daß dabei elektronische Verhältnisse und Reaktivität nicht mehr voll erhalten bleiben, liegt in der Natur der Sache.

- [1] Siehe hierzu W. Kirmse, *Carbene, Carbenoide und Carbenanaloge*, Verlag Chemie, Weinheim 1969, S. 6ff.
- [2] W. Kirmse, *Carbene Chemistry*, 2. Aufl., Academic Press, New York 1971; M. Jones, R. A. Moss, *Carbenes I*, Wiley, New York 1973; R. A. Moss, M. Jones, *Carbenes II*, Wiley, New York 1975.
- [3] M. Regitz (Hrsg.): *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie*, E 19b, Thieme, Stuttgart 1989.
- [4] H. W. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chem.* 72 (1960) 494; *Chem. Ber.* 94 (1961) 2389.
- [5] H. Quast, S. Hünig, *Angew. Chem.* 76 (1964) 989; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 800; *Chem. Ber.* 99 (1966) 2017.
- [6] Kurze Zusammenfassung: R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* 80 (1968) 823; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 754.
- [7] M. Regitz, O. J. Scherer (Hrsg.): *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, Thieme, Stuttgart 1990.
- [8] G. Sicard, A. Baceiredo, G. Bertrand, J.-P. Majoral, *Angew. Chem.* 96 (1984) 459; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 459; A. Baceiredo, G. Bertrand, J.-P. Majoral, G. Sicard, J. Jaud, J. Galy, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6088; siehe auch J.-P. Majoral in [7], S. 455ff.
- [9] A. Baceiredo, G. Bertrand, G. Sicard, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4781.
- [10] A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 6463.
- [11] A. Igau, A. Baceiredo, G. Trinquier, G. Bertrand, *Angew. Chem.* 101 (1989) 617; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 621.
- [12] Hierfür spricht auch die Bildung von Ketenenimin aus **10/9** mit anderen Aminogruppen und *tert*-Butylisocyanid: siehe [10] sowie G. R. Gilette, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Angew. Chem.* 102 (1990) 1431; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 1429; G. Bertrand, A. Igau, A. Baceiredo, H. Grützmacher, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* 49/50 (1990) 301. Weitere Reaktionen siehe G. Bertrand in [7], S. 443ff.
- [13] A. Igau, A. Baceiredo, H. Grützmacher, H. Pritzkow, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 6853. Weitere Reaktionen siehe G. Bertrand in [7], S. 443ff.
- [14] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 361.
- [15] Erste Gegenüberstellung von **10** und **17**: R. Dagani, *Chem. Eng. News* 69 (1991) Nr. 4, S. 19.