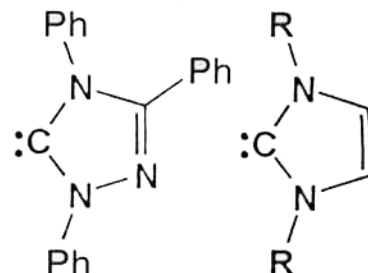
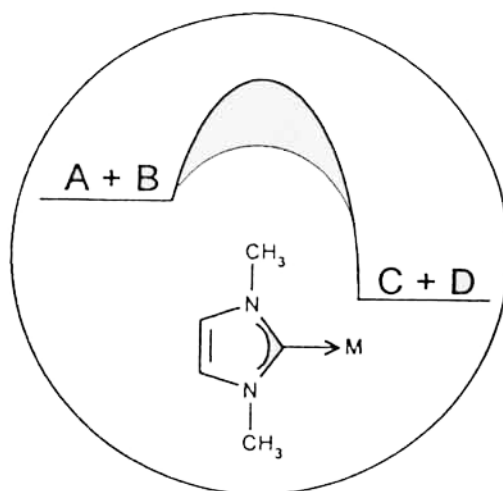


Die Energieleiter hinab führt der Weg vom Methylen zu isomerisierbaren heterocyclischen Carbenen wie dem 1,3,4-Triphenyl-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-yliden und den 1,3-Di-R-dihydroimidazolyidenen.

Diese bilden mit den im Periodensystem markierten Elementen Komplexe oder kovalente Verbindungen.



Einige ihrer Metallkomplexe werden erfolgreich als Homogenkatalysatoren eingesetzt, wie die schematische Darstellung der Energieprofile andeuten soll.



H																	He				
Li	Be															B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg															Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
Fr	Ra	Ac	Rf	Ha	Sg	Ns	Hs	Mt	Unn	Unu											

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

N-Heterocyclische Carbene**

Wolfgang A. Herrmann* und Christian Köcher

Professor Heribert Offermanns zum 60. Geburtstag gewidmet

Lange Zeit war die Chemie der N-heterocyclischen Carbene auf Koordinationsverbindungen beschränkt, die aus Azoliumsalz-Vorstufen synthetisiert werden können, wie es Wanzlick und Öfele 1968 zum ersten Mal beschrieben hatten. Seit aber durch die Arbeiten von Arduengo (1991) freie Carbene zur Verfügung stehen, erlebt dieses bisher wenig beachtete Gebiet eine anhaltende Renaissance. Ein Leitmotiv sind dabei die vorteilhaften Eigenschaften der N-heterocyclischen Carbene als Liganden

in der metallorganischen Katalyse, wo sie die breite Anwendungspalette der Phosphane ergänzen und erweitern. Hier wird der gegenwärtige Wissensstand auf dem Gebiet der Synthese- und Strukturchemie, der Bindungstheorie, Koordinationschemie und Katalyse zusammengefaßt. Chelatisierende, funktionalisierte, chirale und immobilisierte Liganden können in einfachen Verfahren unter milden Bedingungen hergestellt und an Metallzentren fixiert werden, wodurch sich ein neues, weites Feld

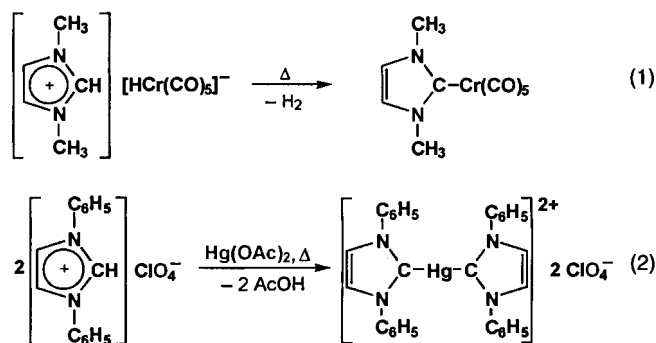
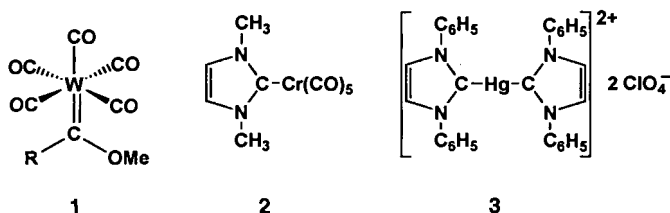
der Chemie eröffnet. Auch die Rolle der von Imidazol und Triazol abgeleiteten Carbene als Liganden in der Katalyse wird in dieser Übersicht beleuchtet. Es wäre denkbar, daß N-heterocyclische Carbene die allgegenwärtigen Phosphane in manchen metallorganisch katalysierten Reaktionen als Liganden ersetzen.

Stichworte: Carbene · Heterocyclen · Homogene Katalyse · Metallkomplexe

1. Einleitung

Seit den ersten sicheren Hinweisen auf die Existenz von Carbenen spielen diese eine besondere Rolle in der Organischen Chemie. In den fünfziger Jahren war ein Großteil der Arbeiten über diese Laborkuriositäten von Skell^[1] geleistet worden; danach führte 1964 Fischer mit seinen Mitarbeitern die Carbene in die Anorganische und Metallorganische Chemie ein.^[2] Man muß nicht extra betonen, daß Carbenkomplexe besonders in der organischen Synthese, der Katalyse und der makromolekularen Chemie beträchtliche Bedeutung erlangt haben.^[3–6] Wenige Jahre nach der Entdeckung des ersten echten Carbenkomplexes vom Typ 1 ($R = Me^{[2]}$) erschienen zwei kaum beachtete Veröf-

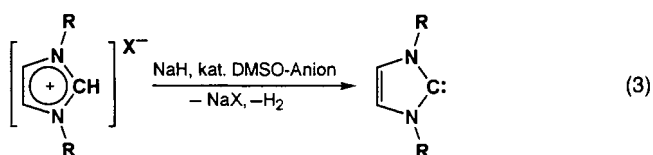
fentlichungen von Öfele (Technische Universität München)^[7] und Wanzlick et al. (Technische Universität Berlin),^[8] in denen die Metallkomplexe 2 bzw. 3 mit N-heterocyclischen Carbenen als Liganden beschrieben wurden. Diese zur damaligen Zeit recht ungewöhnlichen Verbindungen wurden aus Imidazoliumsalzen und solchen metallhaltigen Vorstufen erhalten, deren Basizität zur Deprotonierung der organischen Substrate ausreicht. Im ersten Fall wurde dafür ein Carbonylmetallat verwendet, im zweiten einfach das Metallacetat [Gl. (1), (2)].



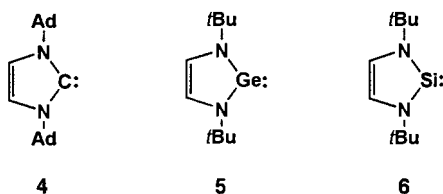
[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, Dr. C. Köcher
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-85748 Garching
Telefax: Int. + 89/2891-3473
E-mail: herrmann@zaphod.anorg.chemie.tu-muenchen.de

[**] Essays on Organometallic Chemistry, 9. Mitteilung. – 8. Mitteilung: W. A. Herrmann, B. Cornils, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1074; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1047.

In den Jahren, bevor Arduengo 1991 den Zugang zu freien, isolierbaren N-heterocyclischen Carbenen fand,^[33] waren von Öfele und seinen Mitarbeitern einige wichtige Grundlagen dieser Chemie erarbeitet worden. Die Deprotonierung der Imidazolium-Ionen gelingt gemäß Gleichung (3) mit Natriumhydrid



und katalytischen Mengen KOtBu oder des DMSO-Anions. Obwohl dieser Methode in bezug auf die Substituenten R Grenzen gesetzt sind, bewiesen die Ergebnisse von Arduengo,^[33] daß der spezielle Carbentyp **4** (Ad = Adamantyl) thermodynamisch stabil ist. Ungefähr zur selben Zeit stellte unsere Gruppe das kristalline, divalente Germanium(II)-Analogon **5** aus Lithium, Germanium(II)-chlorid und dem Diimin tBuN=CH–CH=NtBu her.^[10] In logischer Weiterentwicklung des Verfahrens konnten Denk et al. und Lappert et al. stabile Silylene wie **6** durch Reduktion (Kalium) der entsprechenden Silicium(IV)-cyclodiamide synthetisieren.^[11] **5** erwies sich als geeignet für die Bildung von amorphem Germanium durch CVD.^[134–137]



Auf der Grundlage früherer Münchner Arbeiten^[12a–e] wurden für N-heterocyclische Carbene wie **4** ähnliche Ligandeneigenschaften ermittelt, wie sie von elektronenreichen Phosphanen bekannt sind,^[12e,f] und es wurde gefolgert, daß sich aus diesen ausgesprochen C-nucleophilen Verbindungen ebenfalls eine breitgefächerte Koordinations- und Katalysechemie ableiten ließe.^[13] In zunehmendem Maße bestätigen die experimentellen Befunde diese Vorhersagen.

1.1. Der Weg zu isolierbaren Carbenen

Seit Gomberts Zeiten besteht Interesse an beständigen Zwischenstufen.^[14,15] Dennoch wurden kaum Versuche unternommen, Carbene zu isolieren, und erst kürzlich konnten stabile „Yliden-Carbene“ erhalten werden.^[33] Carben-Intermediate wie Dihalogencarbene sind schon länger in der Synthesechemie wohlbekannt.^[1,16,17] Als Carbene bezeichnet man ungeladene Verbindungen mit einem divalenten Kohlenstoffatom und zwei freien Elektronen, die die beiden nichtbindenden Orbitale auf unterschiedliche Arten besetzen können. Aus diesem Grund ähnelt sich die Chemie der Carbene, Nitrene und Arine in vielerlei Hinsicht.

1.1.1. Hybridisierung und Struktur

In Abhängigkeit von der Spinmultiplizität und dem Grundzustand gilt für die (elektronische) Carbengeometrie folgendes: Wenn das Carben eine nichtlineare Struktur mit einem sp²-hybridisierten C-Atom aufweist, ähneln die elektronischen Verhältnisse im Singulett-Grundzustand denen von Carbeniumionen (CR₃)⁺ und im Triplettzustand denen von freien Radikalen ·CR₃. Für den Triplettzustand und für angeregte Singulettzustände müssen zusätzlich lineare Strukturen mit sp-hybridisiertem C-Atom berücksichtigt werden.^[18] Für die meisten Carbene ist experimentell eine nichtlineare Struktur mit Triplett-Grundzustand nachgewiesen. Dihalogencarbene und Carbene mit Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoff-Substituenten bilden mit ihrem Singulett-Grundzustand eine Ausnahme.

1.1.2. Triplettcarbene

Ursprünglich dachte man, daß elektrophile Carbene :CR¹R² (R¹ und R² sind keine Elektronendonoren) zu reaktiv sind, als daß sie isoliert werden könnten. Da solche Triplettcarbene nicht durch thermodynamische Effekte stabilisiert werden können, müssen sie durch sterische Abschirmung in ihrer Reaktivität abgeschwächt werden.

Wolfgang A. Herrmann, geboren 1948, erhielt seine akademische Ausbildung zum Metallorganiker bei E. O. Fischer in München, H. Brunner in Regensburg und P. S. Skell in Pennsylvania. Er wurde 1979 Professor in Regensburg und 1982 in Frankfurt. 1985 übernahm er den Lehrstuhl für Anorganische Chemie an der Technischen Universität München als Nachfolger von E. O. Fischer. Seine Forschung konzentriert sich auf die Homogenkatalyse mit Betonung auf Synthese- und Strukturchemie sowie Spektroskopie. Er verfaßte ca. 450 Originalpublikationen, mehrere Übersichtsartikel und 38 Patente. Ehrendoktorwürden und zahlreiche wissenschaftliche Auszeichnungen wurden ihm verliehen. Seit 1996 ist er Präsident der Technischen Universität München.



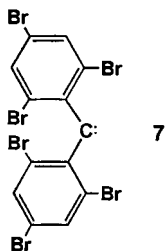
W. A. Herrmann



C. Köcher

Christian Köcher, geboren 1968 in München, studierte Chemie an der Technischen Universität München. In seiner Diplomarbeit in der Gruppe von W. A. Herrmann beschäftigte er sich mit funktionalisierten Derivaten von C₆₀. Dieses Jahr schloß er seine Dissertation über „Neue Wege zu N-heterocyclischen Carbenen und deren Metallkomplexen – Anwendungen in der Homogenkatalyse“ ab. Er ist Coautor von acht Publikationen und fünf internationalen Patenten.

Beträchtliche Fortschritte wurden auf diesem Gebiet von Tomioka et al. erzielt. Er stabilisierte Diphenylcarbene durch Alkyl- oder Halogensubstituenten in den *ortho*-Positionen: Während durch Laser-Blitzlichtphotolyse (LFP) von Phenyl(2,4,6-tris-*tert*-butylphenyl)diazomethan ein naszierendes Singulettcarben erzeugt wird, das intermolekular in eine *tert*-Butyl-C-H-Bindung inseriert, bevor ein Intersystem-Crossing stattfindet, entsteht durch LFP in Gegenwart des Triplett-Sensibilisators Benzophenon vorübergehend ein Triplettcarben.^[19] 1995 konnten sie ebenfalls durch Photolyse der Diazoverbindung ein stabiles Triplettcarben (durch ESR-Spektroskopie nachgewiesen) – 2,2',4,4',6,6'-Hexabromdiphenylcarben **7** – synthetisieren.^[20] Es ist in glasartigem (77 K) und flüssigem (120 K) 2-Methyltetrahydrofuran ohne deutliche Zersetzung stabil. Kristallin kann die Verbindung sogar bei Raumtemperatur unzersetzt gelagert werden.



1.1.3. Singulettcarbene: Heteroatomsubstituenten am divalentem Kohlenstoff

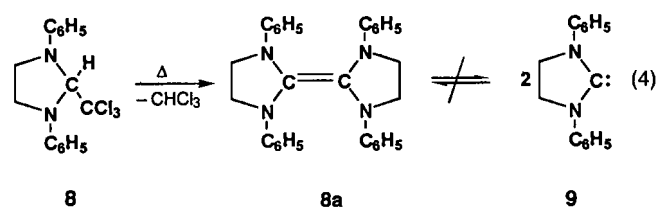
Heteroatom-Donorgruppen bewirken eine energetische Aufspaltung der ursprünglich entarteten Orbitale am Carbenzentrum, wodurch die Nucleophilie des Kohlenstoffatoms und die thermodynamische Stabilität erhöht werden. In Carbenen des Typs :CXY korreliert die Singulett-Triplett-Aufspaltung mit der Elektronegativität der π -Donorsubstituenten X und Y. Unter den denkbaren Heteroatomkombinationen (Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff) war bisher nur die Kombination zweier Stickstoffatome (Aminogruppen) geeignet, um zu kristallin isolierbaren Singulettcarbenen („Kohlenstoffdiamiden“) zu gelangen. Diese Singulettcarbene sind durch ein ausgesprochen niederenergetisches HOMO und ein hochenergetisches LUMO gekennzeichnet.^[21] Wegen der geringeren Elektronegativität des Kohlenstoffatoms sind sie außerdem stärkere Elektronenpaardonoren als Amine. Zugleich ist das Elektronenacceptorvermögen deutlicher ausgeprägt als das von Boranen (Elektronegativität!). Die Aminogruppen sind (mesomer) π -elektronendonierend und (induktiv) σ -elektronenziehend, so daß die 2,3-Dihydro-1*H*-imidazol-2-ylidene von einem „Push-pull“-Effekt profitieren.^[22, 23] Obwohl auch Methoxy- und Trifluormethylgruppen „Push-pull“-Substituenten sind, ist das Methoxy(trifluormethyl)carben $\text{CH}_3\text{O}(\text{CF}_3)\text{C:}$ bei Raumtemperatur nicht stabil und bei der Reaktion mit Alkanen elektronisch unselektiv.^[24] Bis(alkoxy)carbene und Aminochlorcarbene können in situ durch Thermolyse von z. B. 2,2-Bisalkoxy- Δ^3 -dihydro-1,3,4-oxadiazolen^[25] bzw. durch Deprotonierung von Vilsmeier-Reagentien wie Chlormethyleniminiumsalzen^[26] erzeugt werden. Alle Versuche der Isolierung ergaben aber nur dimere oder oligomere Produkte.

Die Beurteilung der „Stabilität“ und „Aromatizität“ (bei 6π -Elektronensystemen) von freien Carbenen sowie ihren Homologen ist daher Ansichtssache. Für die präparative Chemie ist natürlich die kinetische Stabilität entscheidend. Stabile N-heterocyclische Carbene werden aus mehreren Gründen untersucht: Zum einen interessieren Struktur, Reaktivität und theoretisches Verständnis dieser stark Lewis-basischen (sie gehören zu den stärksten bekannten neutralen Basen) und nucleophilen

Moleküle an sich. Zum anderen werden aus stabilen „Yliden-Carbenen“ Komplexe mit Hauptgruppen- und Übergangsmetallen hergestellt, obwohl auch Methoden für die Präparation von Metall-Ylidenkomplexen existieren, ohne daß die freien Carbene isoliert werden müßten.

1.1.4. N-heterocyclische Singulettcarbene

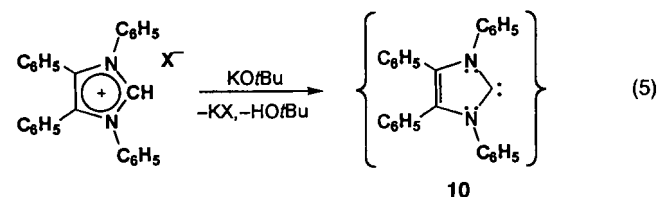
Schon Ende der fünfziger Jahre wurden von Wanzlick et al. die Eigenschaften von gesättigten und ungesättigten heterocyclischen Carbenen vergleichend untersucht.^[27a] Zunächst lag der Schwerpunkt auf Molekülen mit gesättigten Ringen vom Typ **9**. Das Dihydroimidazol **8**, eine mögliche Vorstufe zu **9**, wird aus der Reaktion von 1,2-Dianilinoethan mit Chloral erhalten; beim Erhitzen von **8** entweicht Chloroform (α -Eliminierung), allerdings dimerisiert das Produkt zum elektronenreichen Alken **8a**, das als farblose, kristalline Verbindung anfällt [Gl. (4)]. Die



Reaktivität gegenüber Sauerstoff, Wasser, Nitromethan und Cyclopentanon bestätigte den nucleophilen Charakter der fälschlich monomer formulierten Verbindung. Kreuzkuppelungsexperimente mit unterschiedlich substituierten „Dimeren“ zeigten aber, daß *kein* Gleichgewicht mit dem entsprechenden Monomer existiert. Nach der von Lappert et al. entwickelten allgemeinen Synthese von Carbenkomplexen werden elektronenreiche (Wanzlick-)Alkene mit bestimmten Übergangsmetallkomplexen wie Chlorotris(triphenylphosphan)rhodium(I) erhalten.^[27b, c] Interessanterweise katalysiert genau dieser Rhodiumkomplex die metathetische Spaltung elektronenreicher Alkene.

Zahlreiche fünf- und sechsgliedrige heterocyclische Kationen sind CH-acid, so daß ein basenkatalysierter H,D-Austausch möglich ist. Das N-Methylbenzthiazolium-Ion wird am einfachsten durch Triethylamin in Dimethylformamid oder Aceton deprotoniert, wie es von Wanzlick, Vorsanger und Hünig gezeigt wurde. Auch hier kann wieder nur das elektronenreiche Alken anstelle des freien Carbens isoliert werden,^[28] dennoch ist mittlerweile eine große Zahl von Übergangsmetallkomplexen mit diesem Carben bekannt.

Wanzlick et al. erkannten, daß die 6π -Elektronen-Delokalisierung in ungesättigten N-heterocyclischen Fünfringen zur Stabilität der Carbene beiträgt. Die freien Carbene, z. B. 1,3,4,5-Tetraphenyl-2,3-dihydro-1*H*-imidazol-2-yliden **10**, wurden durch Deprotonierung von Imidazolium-Ionen mit KOtBu erzeugt [Gl. (5)] und anschließend mit Isothiocyanaten oder metallhalti-



gen Vorstufen zur Reaktion gebracht.^[29, 30] Obwohl Wanzlick et al. schon so nahe daran waren, freie Carbene zu erzeugen, war ihnen das Glück hier nicht hold. Gleiter und Hoffmann betonten, daß der Grundzustand eines Carbens ein Singulettzustand sei, sobald die Energiedifferenz zwischen σ - und π -Orbital 2 eV übersteige, und daß diese Aufspaltung wahrscheinlich durch eine Wechselwirkung zwischen dem unbesetzten p-Orbital des Carbens und dem aromatischen $(4n + 2)\pi$ -Elektronensystem zustandekomme.^[31]

1.1.4.1. Synthese und NMR-Spektroskopie

Schon 1895 kündigte Nef an, daß die Isolierung von Methylen sein nächstes Ziel sein würde.^[32] Nachdem allerdings er und viele andere daran gescheitert waren, glaubte niemand mehr daran, daß Carbene jemals isoliert werden könnten. Schließlich überraschten Arduengo et al. nach fast 100 Jahren die Fachwelt mit einem stabilen, kristallinen (ylidischen) Carben.^[33] Sie erhielten beispielsweise 1,3-Diadamantyl-2,3-dihydro-1*H*-imidazol-2-yliden **11** (Abb. 1) als farblosen, kristallinen Feststoff durch Deprotonierung von 1,3-Diadamantylimidazoliumiodid mit Natriumhydrid in Gegenwart katalytischer Mengen des DMSO-Anions [vgl. Gl. (3)].

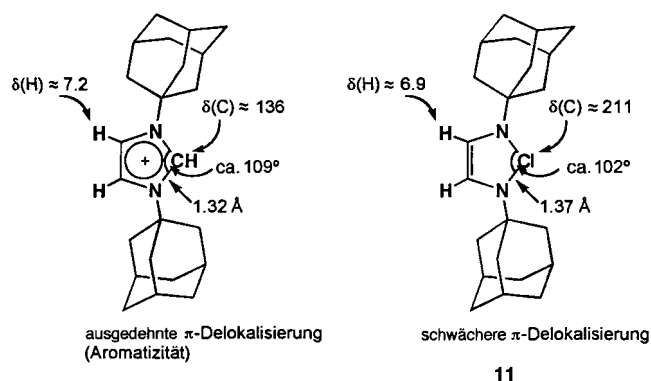
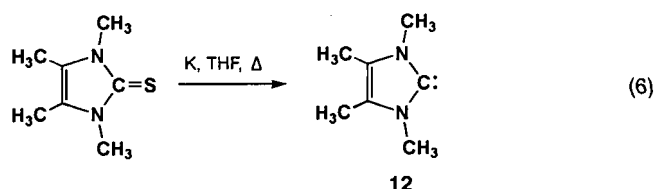


Abb. 1. Geometrische und spektroskopische Parameter des ersten isolierten freien Carbens **11** und des entsprechenden Imidazolium-Ions.

Die thermische Stabilität dieser Verbindung in Substanz (Schmelzpunkt 240–241 °C, ohne Zersetzung) ist beeindruckend, in Lösung hingegen tritt bei Raumtemperatur recht schnell Zersetzung ein. Um bei der Deprotonierung akzeptable Geschwindigkeiten zu erreichen, müssen katalytische Mengen von entweder KOrBu oder dem DMSO-Anion zugesetzt werden, da sich Natrium- und Kaliumhydrid sowie meist auch das Imidazoliumsalz in THF nicht lösen. Als Alternative kann KOrBu in stöchiometrischen Mengen eingesetzt werden, aber dann entsteht anstelle von Wasserstoff der wenig flüchtige *tert*-Butylalkohol. Einen Durchbruch in der Synthese der freien Carbene brachte der Einsatz von flüssigem Ammoniak: Die Deprotonierung mit Natriumhydrid oder Kaliumamid verläuft in homogener Phase schnell und quantitativ. Auf diese Weise sind weitere Carbene wie Sauerstoff-, Stickstoff- und Diarylphosphanyl-funktionalisierte sowie chirale Derivate zugänglich.^[34]

Kuhn et al. berichteten über eine vielseitige zweistufige Synthese für thermisch stabile, alkylsubstituierte N-heterocyclische Carbene.^[35] Als Beispiel sei hier die Reduktion von 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2(3*H*)-thion mit Kalium in siedendem THF genannt, bei der nach Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum analytisch reines 1,3,4,5-Tetramethyl-2,3-dihydro-1*H*-imidazol-2-yliden **12** anfällt [Gl. (6)]. Die Thione



ihrerseits sind durch Kondensation von *N,N'*-Dialkylthioharnstoff mit 3-Hydroxy-2-butanon zugänglich. 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2(3*H*)-thion wird als stöchiometrische Mischung mit dem Pentamethylimidazolium-Ion erhalten, wenn man 1,3,4,5-Tetramethyl-2-(methylthio)imidazoliumiodid mit Kalium reduziert. Der einzige Nachteil dieser Synthesemethode ist die thermische Labilität der 2,3-Dihydro-1*H*-imidazol-2-ylidene in Lösung, die stark von der Natur des Substituenten R am Stickstoff abhängt. Dieselben Probleme treten bei der Generierung der freien Carbene unter „Arduengo-Bedingungen“ auf.

1,3-Diarylierte Ylidene (*p*-Tolyl, *p*-Chlorphenyl, 2,4,6-Trime-thylphenyl, Schmp.: 157 (Zers.), 154 (Zers.) bzw. 153 °C (Zers.)) oder höheren Alkylgruppen (*tert*-Butyl, Cyclohexyl, Adamantyl) sind wie **12** (Schmp.: 109 °C) farblose, kristalline Feststoffe; 1,3-Dimethyl-2,3-dihydro-1*H*-imidazol-2-yliden fällt dagegen als ölige Flüssigkeit an.^[36] Unter Inertgas können diese Substanzen alle über Monate bei –30 °C gelagert werden. 1,3-Dicyclohexyl-2,3-dihydro-1*H*-imidazol-2-yliden zersetzt sich selbst bei 24 h Erhitzen auf 160 °C nicht vollständig. In Lösung sind diese Carbene bis ca. 50 °C mehrere Stunden stabil – sogar 1,1'-(1,2-Ethylen)-3,3'-dimethylbis(2,3-dihydro-1*H*-imidazol-2-yliden).^[37] Solange die Carbene oder deren Lösungen farblos sind, kann man davon ausgehen, daß sich kaum Zersetzungsprodukte gebildet haben (leicht orangefarbene Lösungen sind in den meisten Fällen ebenfalls NMR-spektroskopisch rein).

Die Konstitution der genannten freien, sterisch wenig anspruchsvollen Ylidene zeigt, daß nicht die kinetische (sterische Hinderung), sondern vielmehr die thermodynamische Stabilisierung (elektronische Struktur) für die Isolierbarkeit entscheidend ist. Zwei elektronische Effekte verdienen dabei Beachtung: Zunächst sorgt die Elektronegativitätsdifferenz zwischen Stickstoff und Kohlenstoff für einen induktiven σ -Effekt (–I), der die beiden ungepaarten Elektronen im in der Carben-Ebene liegenden Orbital stabilisiert. Des weiteren kann über das unbesetzte p-Orbital eine π -Resonanzwechselwirkung erfolgen, bei der die Stickstoffatome ihre freien Elektronenpaare an das Kohlenstoffatom donieren (+M-Effekt). Die sterische Hinderung trägt zwar zusätzlich zur Stabilisierung bei, aber die elektronischen Verhältnisse in der N-C-N-Einheit scheinen entscheidend zu sein.

Imidazoliumsalze, die als vielversprechende Lösungsmittel in der Zweiphasenkatalyse eingesetzt werden,^[38–40] sind elektro-

nenreiche heteroaromatische Verbindungen mit einer ^{13}C -NMR-Verschiebung von $\delta \approx 137$ für den N-C-N- sp^2 -Kohlenstoffkern (das spätere Carben-Kohlenstoffatom). Die ^1H -NMR-Signale der Ringprotonen $\text{H}^4(\text{H}^5)$ und des aciden CH-Protons liegen bei $\delta = 7.9\text{--}7.3$ bzw. $8\text{--}10$.

Freie 2,3-Dihydro-1*H*-imidazol-2-ylidene sind diamagnetisch, und das Signal des divalenten Kohlenstoffkerns ist stark tieffeldverschoben ($\delta = 210\text{--}220$ in $[\text{D}]_8\text{THF}$). Die Substituenten an den Stickstoffatomen haben dabei wenig Einfluß(!) auf diese chemische Verschiebung. Im freien Carben weisen die Ringprotonen $\text{H}^4(\text{H}^5)$ eine typische Verschiebung von $\delta = 6.9\text{--}7.0$ auf; in arylsubstituierten Derivaten mit ungefähr coplanarer Anordnung (keine *ortho*-Substituenten!) jedoch resultieren durch Anisotropieeffekte Verschiebungen von $\delta = 7.6\text{--}7.8$.^[36] Bei N-alkylsubstituierten Derivaten ist mit der Deprotonierung eine deutliche Hochfeldverschiebung der $\text{H}^4(\text{H}^5)$ -Signale verbunden, was eine veränderte magnetische Anisotropie des Ringsystems anzeigt, die mit verminderter 6π -Elektronen-Delokalisierung einhergeht.^[41]

1.1.4.2. Isolelektronische Analoga

Auch bei den isoelektronischen Nitrenium- (LN^+) und Phosphoniumsalzen (LP^+) trägt die π -Rückbindung zur Stabilität bei ($\text{L} = \text{N}, \text{N}$ -Di-*tert*-butyl-1,4-diaza-2-buten oder -butan).^[42, 43] Die isoelektronischen Analoga der dritten Hauptgruppe, wie N-heterocyclische Gallium- und Aluminiumkomplexe mit den Fragmenten $\text{NR}_2\text{Ga}(\text{R})\text{NR}_2$ und $\text{NR}_2\text{Al}(\text{R})\text{NR}_2$, konnten experimentell mit Hilfe der 1,4-Diazabutadien(DAB)-Liganden verwirklicht werden.^[44, 45] Sie werden entweder durch eine intramolekular hemilabil koordinierte Dimethylamino-Seitengruppe oder durch Dimerisierung stabilisiert. Die in Lösung monomeren alkyl- und arylsubstituierten Diyle $\text{:E}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ und $\text{:E}(2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2$ ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$) wurden schon früher untersucht,^[46, 47] und inzwischen ist eine Vielzahl solcher Verbindungen bekannt.^[141] Die Stabilität ist in allen Fällen am höchsten und die Dimerisierungstendenz am kleinsten, wenn N-heterocyclische Ringsysteme mit einem 1,4-Diazabutadienfragment und einem Element der Gruppen 13–15 vorliegen.^[10, 11]

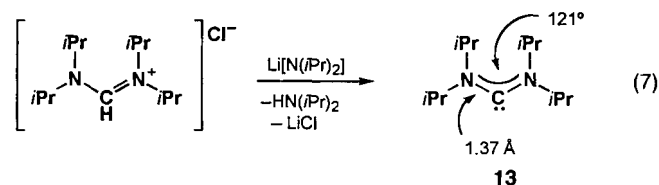
1.1.4.3. Festkörperstrukturen

Die Festkörperstrukturen von 2,3-Dihydro-1*H*-imidazol-2-ylidenen sowie von einem C-C-gesättigten und einem acyclischen Carben wurden mit Röntgen- und Neutronenbeugung intensiv untersucht. Im Falle der 2,3-Dihydro-1*H*-imidazol-2-ylidene bewegen sich die N-C-N-Winkel alle in einem engen Bereich ($\pm 1^\circ$). Die Carbenwinkel in 2,3-Dihydro-1*H*-imidazol-2-ylidenen mit Methyl-, *p*-Tolyl oder Adamantyl als Substituenten $\text{R}^1(\text{R}^3)$ am Stickstoff betragen $101.5(1)$, $101.2(1)$ bzw. $102.2(2)^\circ$.^[33, 35, 142] und stimmen damit exzellent mit den Vorhersagen für typische Singulett-(1*A'*)-Carbene mit π -Donorsubstituenten überein (CF_2 : F-C-F 102°).^[48] Diese Winkel sind deutlich kleiner als die bei Imidazoliumsalzen bestimmten ($108.5\text{--}109.7^\circ$).^[49] In 1,3-Diadamantyl-2,3-dihydro-1*H*-imidazol-2-yliden ist die $\text{C}^2\text{--N}^1(\text{N}^3)$ -Bindung länger (1.37 \AA) als in Imidazoliumkationen (1.33 \AA). Diese Tatsache sowie die geringfügige Verlängerung der $\text{N}^1(\text{N}^3)\text{--C}^4(\text{C}^5)$ -Bindung lassen darauf

schließen, daß in 2,3-Dihydro-1*H*-imidazol-2-ylidenen die π -Delokalisierung weniger stark ausgeprägt ist als im Imidazolium-Ion.

1.1.5. Acyclische Carbene

Die Erfolgsgeschichte der isolierbaren Carbene erreichte 1996 einen weiteren Höhepunkt, als Alder et al. das erste stabile acyclische Carben, das Bis(diisopropylamino)carben **13**, synthetisierten, indem sie *N,N,N',N'*-Tetraisopropylformamidiniumchlorid mit LDA in THF deprotonierten [Gl. (7)].^[50]

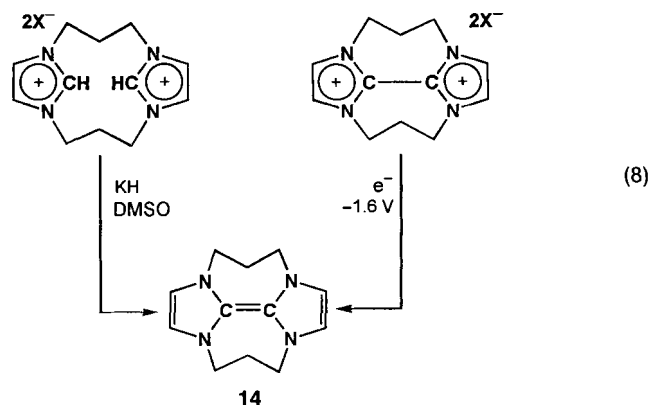


Dieses acyclische Carben ist empfindlicher gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit als seine cyclischen Analoga, und der N-C-N-Winkel ist mit 121.0° deutlich größer als bei 1,3-Dimesityl-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-imidazol-2-yliden (104.7°) und dem 2,3-Dihydro-1*H*-imidazol-2-yliden **11** (102.2°). Die N-C-Rotationsbarriere beweist einen beträchtlichen Doppelbindungscharakter.^[50] Die ^{13}C -NMR-Verschiebung des Carben-Kohlenstoffatoms in **13** ist um ca. 40 ppm tieffeldverschoben gegenüber denen der 2,3-Dihydro-1*H*-imidazol-2-ylidene und um ca. 10 ppm gegenüber der von **15** (siehe Abschnitt 1.2.2).

1.2. Monomer oder Dimer? Die Singulett-Triplett-Aufspaltung

1.2.1. C-C-ungesättigte Carbene

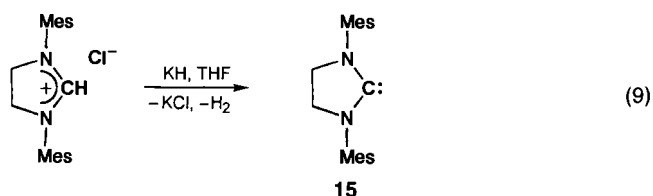
Abgesehen von Kohlenmonoxid und Isocyaniden haben unter allen divalenten Kohlenstoffverbindungen ungesättigte N-heterocyclische Carbene die höchste Energiedifferenz zwischen Singulett- und Triplettzustand (ca. 85 kcal mol^{-1} , ab-initio-Rechnung).^[51] Im Gegensatz zu den C-C-gesättigten Analoga zeigen sie keinerlei Tendenz zur Dimerisierung. Trotz der vorausgesagten (thermodynamischen) Instabilität von Tetraazafulvalen konnte das formal aus 2,3-Dihydro-1*H*-imidazol-2-ylidenen zusammengesetzte Dimer **14** [Gl. (8)] mit einer echten Doppelbindung von Chen et al. nach Deprotonierung eines doppelt trimethylenverbrückten Bis(imidazolium)-Ions isoliert und strukturell charakterisiert werden.^[52] Die Bindungsenergie



wurde zu $(4 \pm 3) \text{ kcal mol}^{-1}$ angegeben. Das bis(tetramethylen)verbrückte Analogon dagegen reagiert sofort zum entsprechenden Dicarben. Einfach und nicht verbrückte Imidazolium-Ionen dimerisieren nicht nach der Deprotonierung, sondern liegen als monomere Yliden-Verbindungen vor. Unabhängig von Chen et al. stellten Thummel et al. **14** durch Elektrolyse des entsprechenden doppelt verbrückten Bisimidazoliumsalzes bei -1.6 V in Acetonitril her [Gl. (8)].^[55] Ebenso konnten doppelt verbrückte Benzo- und Naphtho-2,3-dihydro-1*H*-imidazol-2-yliden-Dimere, die keinem C-C-Bindungsbruch unterliegen, durch Elektrolyse hergestellt werden.^[53] Schon länger ist bekannt, daß Entetraamine stark reduzierend wirken. So ist das erste Ionisierungspotential von 2,2'-Dibenzo-2,3-dihydro-1*H*-imidazolyliden ca. 6 eV , und entsprechend kann diese Verbindung leicht zum Dikation oxidiert werden.^[54]

1.2.2. C-C-gesättigte Carbene

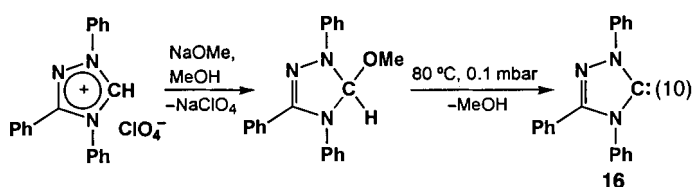
Bei C-C-gesättigten Carbenen ist die Energiedifferenz zwischen Singulett- und Triplettzustand geringer, da keine $(5z-6e)-\pi$ -Delokalisierung als stabilisierender Faktor wirken kann. Von Lappert et al. wurden elektronenreiche Alkene **8a** als Dimere gesättigter Carbene verwendet, um Imidazolidincarbon-Komplexe herzustellen. Und wieder waren es Arduengo et al., die 1995 als erste das Imidazolidin-2-yliden **15**, ein stabiles und kristallines Monomer der elektronenreichen Alkene, isolierten [Gl. (9)].^[55]



Sowohl die 2,3-Dihydro-1*H*-imidazol-2-ylidene als auch das Imidazolidin-2-yliden **15** und das acyclische Diaminocarben **13** wurden durch Deprotonierung von Amidiniumsalzen erhalten. Hier hat das Ausmaß an π -Delokalisierung in den jeweiligen Vorstufen keinen erstrangigen Einfluß auf die Deprotonierung. Dies ist verständlich, denn sowohl Imidazolium-Ionen als auch 2,3-Dihydro-1*H*-imidazol-2-ylidene verfügen über sechs π -Elektronen, wenn auch in letzteren die π -Delokalisierung vermindert ist. Nach semiempirischen Rechnungen (AM1-Methode) stimmen die Protonenaffinitäten von identisch substituierten Vertretern aller drei Verbindungsklassen bis auf 1 % überein.^[50]

1.2.3. Von Triazol abgeleitete Carbene

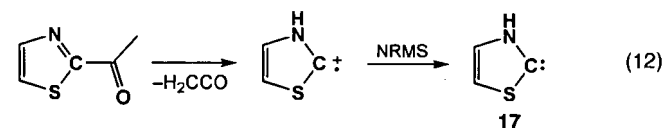
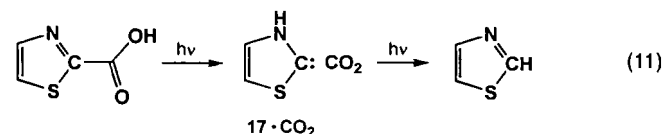
Das erste kristalline von Triazol abgeleitete Carben, 1,3,4-Triphenyl-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-yliden, wurde nicht durch Deprotonierung des hochprotischen Triazolium-Ions hergestellt, da letzteres im Gegensatz zu Imidazolium-Ionen mit Natriummethanolat (isolierbare) 5-Methoxytriazole bildet.^[56] Das 4,5-Dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-yliden **16** wird bei 80°C und 0.1 mbar durch eine endotherme Methanol-Eliminierung aus dem entsprechenden 5-Methoxytriazol in Substanz erhalten [Gl. (10)]. Die $\text{N}-\text{C}_{\text{Carben}}$ -Bindungslängen sind viel kürzer ($1.351(3)$ und $1.373(9) \text{ \AA}$), als man für eine Einfachbindung erwarten würde. Dieser Befund sowie die Ergebnisse von ab-



initio-Rechnungen deuten auf eine starke Wechselwirkung zwischen den gefüllten 2p-Orbitalen des Stickstoffs und dem unbesetzten 2p-Orbital des Kohlenstoffs hin. Wie im Falle der von Imidazol abgeleiteten Carbene bilden sich auch hier in Lösung keine Dimere. Das Yliden **16** zersetzt sich unspezifisch beim Erhitzen über 150°C (DSC/TG-Studie). Es ist im übrigen das erste kommerziell erhältliche Carben (ACROS). Mit Hilfe von cyclovoltammetrischen und ESR-Messungen konnte gezeigt werden, daß **16** reversibel zum entsprechenden Radikal-anion reduziert werden kann.^[57] Dichtefunktional(DF)-Rechnungen zur Spindichte in der stabilsten Struktur des Radikal-anions deuten an, daß das freie Elektron zwischen der N^2-C^3 -Doppelbindung und dem benachbarten Phenylsubstituenten delokalisiert ist.

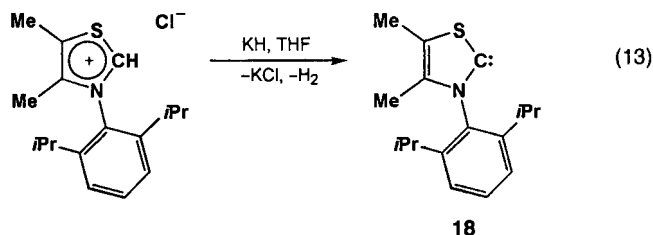
1.2.4. Von Thiazol abgeleitete Carbene

Sowohl substituierte 3-R-2,3-Dihydrothiazol-2-ylidene (Singulett-Grundzustand) wie auch die unsubstituierte Stammverbindung (das Thiazol-Tautomer) wurden vor kurzem experimentell und theoretisch untersucht. Diese Verbindungen sind den Intermediaten, die bei Thiamin(Vitamin-B₁)-katalysierten enzymatischen C-C-Bindungsbildungen auftreten, sehr ähnlich. Die Stammverbindung **17** wurde sowohl durch Matrixisolationstechniken als auch in der Gasphase charakterisiert: Sie entstand bei längerer Bestrahlung (254 nm) von Thiazol-2-carbonsäure in einer Argonmatrix (12 K) unter Abspaltung von CO_2 (Maier et al.) [Gl. (11)].^[58] Die Analysen der berechneten und gemessenen IR-Spektren sowie ^{13}C -NMR-Markierungsexperimente bestätigen die Bildung des Komplexes **17**· CO_2 . Bei weiterer Bestrahlung oder bei 60 K isomerisiert **17** zu Thiazol, vermutlich über einen intermolekularen Mechanismus. Dissoziative Elektronenionisation (EI) von Acetyl-2-thiazol ergibt das 2,3-Dihydrothiazol-2-yliden-Radikalkation; das zugehörige neutrale Yliden **17** wurde durch Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie nachgewiesen [Gl. (12)] (Schwarz, Terlouw et al.^[59]).



Mit der Hybridfunktional-DFT-Methode wurden die geometrischen Parameter und Energien von neutralem Thiazol, **17** und dem entsprechenden Radikalkation berechnet. **17** ist um $31.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ weniger stabil als Thiazol, wobei die Energiebarriere $72.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ beträgt. Die berechnete Geometrie von

planarem **17** ($1A'$)^[59] stimmt genau mit den Röntgenbeugungsdaten des 3-(2,6-Diisopropylphenyl)-2,3-dihydrothiazol-2-ylidens **18**, des ersten stabilen kristallinen 2,3-Dihydrothiazol-2-ylidens [Gl. (13)], überein. **18** wurde von Arduengo et al. durch



Deprotonieren des entsprechenden Thiazoliumchlorids mit Kaliumhydrid in THF gewonnen.^[60] Mit 104.2° ist der Winkel am S,N-substituierten Kohlenstoffatom wiederum kleiner als im Azolium-Ion (112.0°). Außerdem sind, wie auch für andere Singulettcarbene gezeigt worden ist, die Bindungslängen zwischen dem C-Atom und den Heteroatomen länger als im Azoliumsalz. Bei niedrigen Temperaturen können monomere 2,3-Dihydrothiazol-2-ylidene mit sterisch weniger anspruchsvollen Stickstoffsubstituenten in Lösung beobachtet werden, es tritt aber recht schnell Dimerisierung ein. **18** ist das erste stabile Carben, bei dem in Gegenwart eines protischen Katalysators ein Gleichgewicht mit dem Dimer beobachtet wurde.

1.2.5. Funktionalisierte, chirale und mehrzählige Carbene

N-heterocyclische Carbene bilden eine Vielzahl von Metallkomplexen, entweder über isolierte Carbene, die bei der Deprotonierung von CH-aciden Imidazolium-Ionen gebildet werden, oder über eine In-situ-Deprotonierung durch basische Liganden, z. B. Amide, Alkoxide oder Acetat (vgl. Abschnitt 5). Unter Nutzung der besonders vorteilhaften Ammoniak-Route konnten in unserer Arbeitsgruppe freie Carbene mit Sauerstoff-, Stickstoff- und Alkyldiarylphosphan-Donorsubstituenten in den Seitenketten synthetisiert werden (Abb. 2).^[34, 61, 62] Führt man die Deprotonierung der Imidazolium-Ionen in einer Mischung aus flüssigem Ammoniak und aprotischen, polaren Lösungsmitteln wie THF durch, erhält man die gewünschten Carbene in ausgezeichneter Ausbeute und Reinheit; meist ist die Reaktion innerhalb von 30 min bei -40°C abgeschlossen. Nach dieser Methode konnten viele auf anderem Wege nicht zugängliche Carbene hergestellt werden.

Als Zweielektronenliganden ähneln Carbene in ihrer Koordinationschemie Ethern, Aminen, Isocyaniden und Phosphanen. Chelatierende Derivate interessieren dabei besonders. Asym-

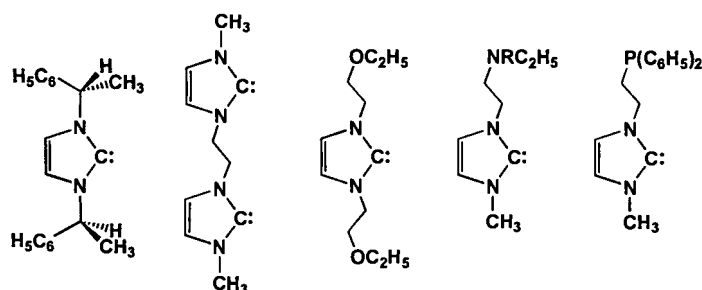


Abb. 2. Seitenkettenfunktionalisierte, chirale und mehrzählige 2,3-Dihydro-1H-imidazol-2-ylidene.

metrische Vorstufen erhält man in bis zu 90 % Ausbeute durch vierstufige Synthesen aus käuflichen Edukten.^[63] Wegen der starren Geometrie der planaren Fünfringe ist die optimale Ringgröße eines Chelat-Ylidenes nicht identisch mit der Ringgröße, die bei Diphosphanen und Diaminen als optimal gilt. So entstehen bei der Komplexbildung mit methylenverbrückten 2,3-Dihydro-1H-imidazol-2-ylidenen und 1,2,4-1H-Triazol-5-ylidenen Sechsringe. Dennoch ist der in Übergangsmetallkomplexen (W, Pd) mit diesen Liganden gefundene Koordinationswinkel von $78-79^\circ$ dem von 1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)methan-Komplexen (Vierringchelate) sehr ähnlich.^[63, 64] An Rhodiumzentren koordiniert Bis(3-methyl-2,3-dihydro-1H-imidazol-2-yliden)-methan verbrückend.^[65] Bei ethylenverbrückten 2,3-Dihydro-1H-imidazol-2-ylidenen werden wegen einer ungünstigen ekliptischen Konformation der Wasserstoffatome in der Ethylenbrücke ebenfalls zweikernige Strukturen bevorzugt.^[37] Allerdings konnten mit einem *o*-Xylylen-Rückgrat (C_4) zweizählige Liganden erhalten werden, die für eine chelatierende Koordination an Rhodiumzentren gut geeignet sind.^[66] Neben phenyl- und naphthylethylsubstituierten Carbenen wurden in unserer Gruppe weitere chirale Carbene und davon abgeleitete Komplexe hergestellt: So läßt sich enantiomerenreines, acetyliertes 1,1'-Bis(1-hydroxyethyl)ferrocen an den pseudobenzylischen Positionen unter Retention der Konfiguration mit Imidazol substituieren. Nach abschließender Alkylierung resultieren chirale Diimidazolium-Salze. Diferrocenylsubstituierte Imidazoliumsalze wurden aus enantiomerenreinem 1-Ferrocenylethylamin über eine Ringschlußsynthese erhalten.^[67] Komplexe chelatierender Dihydrooxazol/Carben-Liganden sind nach einer variablen Methode über chirale 2-Aminoalkohole zugänglich.^[129]

Durch Deprotonierung der entsprechenden Salzvorstufe mit *n*-Butyllithium/*n*-Hexan in THF konnte ein dreizähliger Carbenligand vom Trofimenko-Typ, Tris(2,3-dihydro-1H-imidazol-2-yliden)borat, erhalten werden. Die nachfolgende Umsetzung mit FeCl_2 brachte den homoleptischen Hexacarbeneisenkomplex **19** hervor (Abb. 3).^[68] Ein anderer dreizähliger Car-

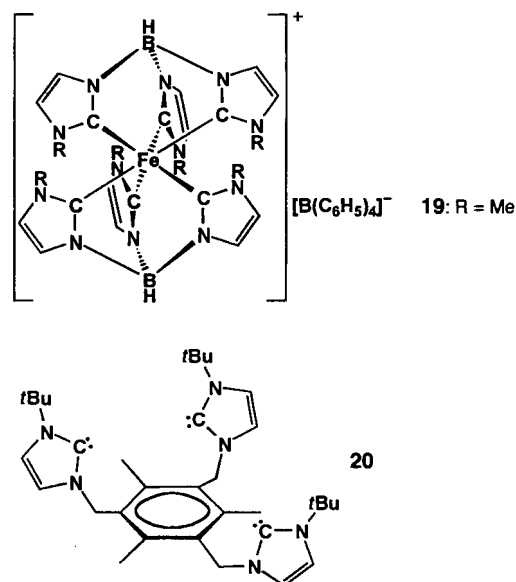


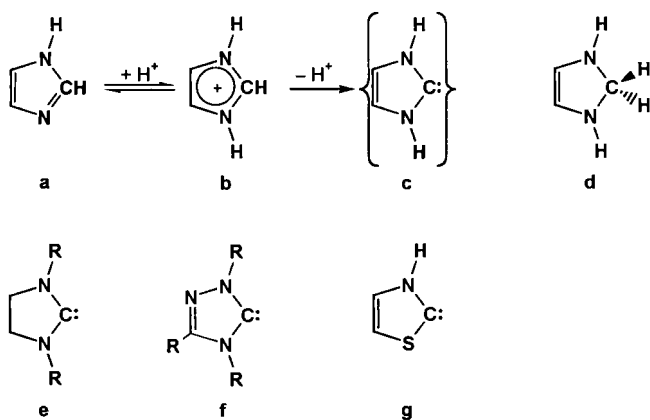
Abb. 3. Dreizählige Carbene: als Ligand im Hexacarbeneisenkomplex **19** und als freies Carben **20**.

benligand, 1,3,5-[Tris(3-*tert*-butyl-2,3-dihydro-1*H*-imidazol-2-yliden)methyl]-2,4,6-trimethylbenzol **20**, wurde in Substanz isoliert (Abb. 3). Weder inter- noch intramolekulare Wechselwirkungen der Carbengruppen wurden festgestellt.^[69]

1.3. Zur Nomenklatur der Ylidene

Die Suffixe der systematischen Namen von heterocyclischen Verbindungen werden durch die Art der Heteroatome im Ring festgelegt. Man unterscheidet zunächst zwischen einem Ringsystem, das mindestens ein Stickstoffatom enthält, und allen anderen heterocyclischen Ringsystemen. Fünfringe mit mindestens einem Stickstoffatom erhalten die Suffixe -olidin (gesättigtes Ringsystem), -olin (von der IUPAC seit 1983 nicht mehr empfohlene Bezeichnung für Ringsysteme mit einer Doppelbindung (siehe *Pure Appl. Chem.* **1983**, 55, 409)) oder -ol (maximale Anzahl an Doppelbindungen).

Die zuerst von Arduengo isolierten N-heterocyclischen Ylidene sind formal Tautomere von 1*H*-Imidazol **a**. Protonierung von **a** an der basischen N³-Position und anschließende Deprotonierung des erhaltenen 1,3-Dihydroimidazolium-Ions **b** am C²-Zentrum ergibt das 1,3-dihydrosubstituierte Carben **c**. Die Zahl der π -Elektronen (sechs) ändert sich dabei nicht. Der Zusatz -yliden beschreibt Verbindungen, in denen zwei Wasserstoffsubstituenten durch zwei Elektronen oder durch ein Elektronenpaar ersetzt wurden. Die Stammverbindung von **c** (d. h. **d**) wird



also unmißverständlich als 2,3-Dihydro-1*H*-imidazol bezeichnet. Daher nennt man **c** 2,3-Dihydro-1*H*-imidazol-2-yliden. Da **d** ein Ringsystem mit nur einer Doppelbindung ist, kann es auch als Imidazolin (siehe oben) bezeichnet werden. Während der Name Imidazolin allein andere Tautomere einschließt, ist die Bezeichnung 1,3-Di-R-imidazolin-2-yliden für N-disubstituierte Verbindungen vom Typ **c** eindeutig. Wegen des Substitutionsmusters der von Imidazol abgeleiteten Carbene mit (organischen) Substituenten in den Positionen 1 und 3 und dem C²-Atom als Carbenzentrum sind hier die Namen 1,3-Di-R-2,3-dihydro-1*H*-imidazol-2-yliden und 1,3-Di-R-imidazolin-2-yliden synonym. Die Bezeichnung 1,3-Di-R-imidazol-2-yliden dagegen ist eindeutig falsch. C-C-gesättigte N-heterocyclische Ylidene vom Typ **e** werden korrekt 1,3-Di-R-2,3,4,5-Tetrahydro-1*H*-imidazol-2-ylidene oder 1,3-Di-R-imidazolidin-2-ylidene genannt. Von Triazol abgeleitete Carbene vom Typ **f**

heißen 1,3,4-Tri-R-4,5-dihydro-1*H*-triazol-5-ylidene und von Thiazol abgeleitete Verbindungen **g** 2,3-Dihydro-thiazol-2-ylidene.

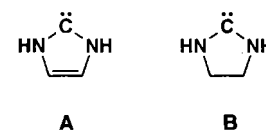
2. Die elektronische Struktur von N-heterocyclischen Carbenen, Silylenen und Germynen

2.1. Die Singulett-Triplett-Aufspaltung in Methylen

Aufgrund einer geringen HOMO-LUMO-Aufspaltung kann die Energiedifferenz zwischen Singulett- und Triplettzustand sehr klein oder sogar negativ werden, da aus einer besseren Austauschwechselwirkung im Triplettzustand ein Energiegewinn resultiert. Experimentell wurde bewiesen, daß das Stammcarben :CH₂ einen Triplett-Grundzustand hat. Diese Tatsache diente als Grundlage für den Test von ab-initio-Methoden, da sich der Beitrag der Korrelationsenergie im Singulett- von dem im Triplettzustand deutlich unterscheidet und ein genauer Wert für die Singulett-Triplett-Aufspaltung unter Verwendung großer Basissätze und umfangreicher Konfigurationswechselwirkung (CI) berechnet werden kann.^[70]

2.2. π -Delokalisierung in N-heterocyclischen Carbenen

Dixon und Arduengo berechneten in ihrer ersten theoretischen Arbeit die Singulett-Triplett-Aufspaltung und die Protonenaffinität von unsubstituiertem 2,3-Dihydro-1*H*-imidazol-2-yliden mit ab-initio-Methoden (Singulett: TCSCF, Triplett: ROHF).^[71] Mit 79.4 kcal mol⁻¹ ist die Energiedifferenz hier fast doppelt so groß wie in :CF₂ (berechnet: 45 kcal mol⁻¹, experimentell: ca. 57 kcal mol⁻¹). Die Protonenaffinität wird zu ca. 250 kcal mol⁻¹ angegeben, was 2,3-Dihydro-1*H*-imidazol-2-yliden zu einer der stärksten bekannten organischen Brønstedt-Basen macht. Interessanterweise ist dieser Wert größer als der von :CH₂ (205 kcal mol⁻¹), während :CF₂ eine niedrigere Protonenaffinität aufweist (172 kcal mol⁻¹). Daraus kann geschlossen werden, daß a) A :CF₂ ähnelt und b) ylidische Resonanzstrukturen nicht dominieren. Eine Analyse der MP2-Wellenfunktionen unter Verwendung lokalisierter Orbitale führte zur selben Schlußfolgerung.^[72] Die Stabilität von **A** beruht auf einer σ -Ladungsdonierung an die Stickstoffatome, während die π -Rückbindung nur eine untergeordnete Rolle spielt.



Diese Interpretation wurde später bestätigt.^[73] Die Elektronenverteilung in perdeuteriertem Tetramethyl-2,3-dihydro-1*H*-imidazol-2-yliden wurde experimentell durch Röntgen- und Neutronenbeugung bestimmt. Zusätzlich wurde die Elektronendichte mit DFT-Methoden unter Verwendung gradientenkorreierter Funktionale berechnet. Zwischen den experimentell und theoretisch gefundenen Elektronendichteverteilungen besteht gute Übereinstimmung. Zur Stützung ihrer These von der Ähnlichkeit zwischen :CF₂ und **A** führen die Autoren Konturlinien-diagramme der Elektronendichte an. Die „eiförmige“ Dichte am Carben-Kohlenstoffatom ähnelt der bei :CF₂ und wird als

deutlicher Elektronenmangel über und unter der Molekülebene interpretiert. In Übereinstimmung damit zeigen Konturliniendiagramme 70 pm über der Molekülebene getrennte Maxima an den beiden Stickstoffatomen und eines für die C-C-Doppelbindung, was als Mangel an π -Delokalisierung im N-C-N-Fragment und eine separierte Doppelbindung gedeutet wird. Daraus schließen die Autoren, daß der Ursprung der Stabilität der 2,3-Dihydro-1*H*-imidazol-2-ylidene in einer kinetischen Hinderung als Folge einer elektrostatischen Abstoßung zwischen den lokalisierten π -Elektronen und einem angreifenden Nucleophil begründet liegt. Die erwähnten theoretischen Studien schätzen die N-C-N- π -Delokalisierung als untergeordnet ein. Allerdings ist sie eine notwendige Voraussetzung für eine Delokalisierung im 6π -Elektronensystem von **A**. Eine solche Stabilisierung erklärt den offensichtlichen Stabilitätsunterschied zwischen isoliertem **A** und **B**.

Um eine Diskussion über die Aromatizität zu umgehen, schrieben Thiel et al. die Unterschiede zwischen **A** und **B** der größeren Singulett-Triplett-Aufspaltung in **A** zu, die eine höhere Barriere für die Dimerisierung mit sich bringt.^[74] Nichtsdestotrotz ist die Ursache für die größere Singulett-Triplett-Aufspaltung im ungesättigten **A** weiterhin unklar.

2.3. Aromatizität

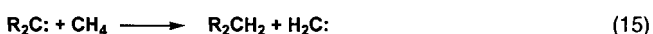
Anhand (hypothetischer) isostruktureller und isodesmischer Reaktionen kann die relative thermodynamische Stabilität einer bestimmten Substanzklasse abgeschätzt werden. Sauers hat daher den Heteroatomeinfluß in heterocyclischen 6π -Elektronen-Carbenen untersucht.^[75] Die aromatische Stabilisierungsenergie (ASE) ist die negative isodesmische Reaktionsenergie nach Gleichung (14) (nach Korrektur der Nullpunktsenergie).



Mit zwei Stickstoffatomen kann eine bedeutende Stabilisierung des 6π -Elektronensystems erreicht werden, während zwei Sauerstoffatome mit ihren höheren Elektronegativitäten als Stickstoff- und Schwefelatome die geringste Stabilisierung bewirken. Dies schließt offensichtlich eine rein auf σ -Effekten beruhende Stabilisierung, wie sie von Cioslowski vorgeschlagen wurde,^[72] aus. Folglich muß, solange die 6π -Elektronen-Delokalisierung eine Rolle spielt, auch eine N-C-N- π -Delokalisierung existieren.

Zwei grundlegende theoretische Studien von Heinemann et al.^[76] sowie Frenking und Böhme^[77] kommen im wesentlichen zur selben Schlußfolgerung. Es konnte gezeigt werden, daß die Analyse der Elektronendichte mit Konturliniendiagrammen 70 pm oberhalb der Molekülebene sogar bei Systemen wie Pyridin und Pyrrol dasselbe Charakteristikum einer „separierten“ π -Elektronendichte über den einzelnen Kernen zeigt.^[77] Die von Arduengo et al. verwendete Methode ist also offensichtlich nicht geeignet, um das Vorhandensein einer Elektronendelokalisierung verläßlich zu analysieren.

Die isodesmischen Reaktionsenergien von Gleichung (15) sind äußerst aufschlußreich:^[76] Für R = NH₂ (Ebene des NH₂-



Fragments senkrecht zur Carbenebene) wird mit der Reaktionsenergie von ca. 20 kcal mol⁻¹ die Stabilisierung relativ zu Singulett-Methylen durch die höhere Elektronegativität der Stickstoffatome deutlich. Diese Stabilisierungsenergie wird aber in einer vollständig planaren Konformation zusätzlich um 70 kcal mol⁻¹ erhöht, weil hier eine π -Delokalisierung aus den freien Elektronenpaaren der Stickstoffatome in das „leere“ p-Orbital des Carben-Kohlenstoffatoms möglich ist. Die Stabilisierung des Carbens wird durch die π -Rückbindung dominiert. Der Ringschluß mit einer CH₂-CH₂-Brücke erhöht die Stabilität nur um 6 kcal mol⁻¹, während eine ungesättigte CH=CH-Brücke eine zusätzliche Stabilisierung um 26 kcal mol⁻¹ relativ zum planaren Aminocarbon bewirkt. Hier macht sich der stabilisierende Effekt der Doppelbindung bemerkbar und weist auf einen gewissen Grad an cyclischer Elektronendelokalisierung hin. Diese Stabilisierung ist allerdings klein gegenüber derjenigen, die von der N-C-N- π -Delokalisierung herrührt.

Die thermodynamischen Rechnungen führen zu folgenden Schlüssen: a) Der Hauptteil der Stabilisierung des Carbens wird von der $p\pi$ - $p\pi$ -Elektronendonierung der beiden Stickstoffatome an das Carben-Kohlenstoffatom getragen; b) das ungesättigte cyclische Carben **A** ist ca. 20 kcal mol⁻¹ stabiler als das gesättigte Analogon **B**.

2.4. Heterocyclische Silylene und Germylene

Sowohl Silylene als auch Germylene wurden wegen ihrer augenscheinlichen Ähnlichkeit mit Carbenen parallel dazu in den obengenannten Studien untersucht.^[11, 21, 73, 76–79] Arduengo et al. behaupten, daß sich die Elektronendichteverteilung von Silylenen und Germylenen wesentlich von der der Carbene unterscheidet und mehr an eine Chelatisierung des Gruppe-14-Elements durch einen Diazabutadienliganden erinnert.^[73] Zahlreiche thermodynamische Rechnungen deuten aber darauf hin, daß auch Silylene und Germylene durch $p\pi$ - $p\pi$ -Delokalisierung stabilisiert werden.^[76, 77] Die 6π -Elektronen-Delokalisierung scheint allerdings nicht in dem Ausmaß vorhanden zu sein wie im Carben **A**. Beispielsweise ergibt sich aus der isodesmischen Reaktionsenergie eine höhere thermodynamische Stabilität (ca. 9 kcal mol⁻¹) für das ungesättigte Silylen als für sein gesättigtes cyclisches Gegenstück (ca. 20 kcal mol⁻¹ beim Carben).^[76]

2.5. Magnetische Eigenschaften

Aus den thermodynamischen Rechnungen wird die höhere Stabilität des 6π -Elektronensystems klar deutlich. Allerdings ist dies lediglich ein Hinweis und nicht ein Beweis für Aromatizität. Als guter Indikator für Ringstrom und daher als gutes Maß für das, was gemeinhin mit „Aromatizität“ gemeint ist, gilt eine große Anisotropie der magnetischen Suszeptibilitäten inner- und außerhalb der Ringebene. Es soll an dieser Stelle angemerkt werden, daß mindestens zwei miteinander nicht kompatible Aromatizitätsskalen existieren.^[80]

Heinemann et al. sowie Frenking und Böhme haben die magnetischen Suszeptibilitäten berechnet. Dabei wurde betont, daß die Absolutwerte der Suszeptibilitäten nicht sehr genau wären, auf die Relativwerte für die parallelen und senkrechten Komponenten aber durchaus Verlaß sei.^[77] Als Referenzwert gilt

$\Delta\chi = 50$ für Pyridin. Wie erwartet ergab sich mit $\Delta\chi = 28$ für das 6π -Elektronen-Carben **A** ein niedrigerer Anisotropiewert. Er liegt aber immer noch deutlich über dem Wert von 9 für das Carben **B**. Das Imidazoliumsalz weist eine geringfügig höhere Anisotropie auf ($\Delta\chi = 31$). Daraus kann geschlossen werden, daß die cyclische Elektronendelokalisierung in **A** weniger stark ausgeprägt ist als z. B. in Benzol oder Pyridin, wie es für fünfgliedrige Heteroarene zu erwarten ist.^[80] Der deutliche Unterschied zwischen **A** und **B** legt allerdings einen Zusammenhang zwischen der Elektronendelokalisierung im Ring und der erhöhten thermodynamischen Stabilität nahe.

2.6. Der chemische Abschirmungstensor

Neben den Studien zur elektronischen Struktur von 2,3-Dihydro-1*H*-imidazol-2-ylidenen wurde eine Reihe von theoretischen Untersuchungen zu experimentellen Eigenschaften dieser Verbindungen angestellt. Der chemische Abschirmungstensor der Carbene wurde mit DFT- und Hartree-Fock-Methoden^[41] berechnet und mit den experimentell ermittelten CP/MAS-Festkörper-NMR-Spektren von 1,3,4,5-Tetramethyl-2,3-dihydro-1*H*-imidazol-2-yliden verglichen. Mit allen theoretischen Methoden konnte die große Verschiebungsanisotropie bestätigt werden. Als Folge einer starken entschirmenden Komponente des Tensors in der Molekülebene senkrecht zum freien Elektronenpaar tritt das Resonanzsignal des Carben-Kohlenstoffatoms bei äußerst niedrigem Feld auf. Dieses Tensorelement wird von einem paramagnetischen (entschirmenden) Beitrag dominiert, der aus einem niedrig liegenden $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang resultiert. Diese große entschirmende paramagnetische Komponente fehlt im Abschirmungstensor der durch eine Doppelbindung verknüpften Kohlenstoffatome C^4 und C^5 in **A** sowie des protonierten Carben-Kohlenstoffatoms C^2 im Imidazolium-Ion AH^+ , was auf das Fehlen von π -Delokalisierung im N-C-N-Fragment hinweist (Carbenstruktur).

Allerdings führt diese Argumentation etwas in die Irre, da das Vorhandensein einer solch ausgeprägten paramagnetischen Komponente nicht ausschließlich auf eine unterschiedliche Lage der π^* -Energieniveaus zurückgeführt werden kann. Der bedeutendste Unterschied zwischen dem Carben-Kohlenstoffatom C^2 in **A** und den Kohlenstoffatomen C^4 und C^5 sowie dem C^2 -Zentrum in AH^+ ist die Tatsache, daß das freie Elektronenpaar durch ein deutlich stabilisiertes CH-Bindungselektronenpaar ersetzt wird. Die Größe des paramagnetischen Beitrags ist bekannterweise proportional zum Kehrwert der Energiedifferenz des entsprechenden Übergangs. Daher wird dieser Beitrag bei Carben-Kohlenstoffatomen viel größer sein, da der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang weniger Energie erfordert als der entsprechende $\sigma \rightarrow \pi^*$ -Übergang aus der C-H-Bindung. Genau dasselbe vereinfachte Bild wurde herangezogen, um die unterschiedlichen ^{13}C -NMR-chemischen Abschirmungstensoren von Benzol und dem *ipso*-Kohlenstoffatom in Phenyllithium zu erklären.^[81]

2.7. Photoelektronenspektroskopie

Da durch Photoelektronenspektroskopie Aussagen zur elektronischen Struktur von Molekülen gewonnen werden können,

wurde die gesamte Reihe der isolierten cyclischen 6π -Elektronen-Carbene, -Silylene und -Germylene untersucht.^[21] Zur Interpretation der experimentellen Daten wurden Dichtefunktionalrechnungen herangezogen. Unter Einsatz zeitabhängiger Störungstheorie erster Ordnung konnten die Spektren auf der Grundlage des Koopmans-Theorems mit Kohn-Sham-Orbitalen ausgezeichnet simuliert werden. Als wichtigstes Ergebnis hieraus gilt, daß im Gegensatz zum Silicium- und Germanium-Homologen im Carben die Entfernung eines Elektrons aus dem in der Ebene liegenden Orbital des freien Elektronenpaares (in der DFT-Rechnung erwies sich dies als das HOMO) der Ionisierungsprozeß mit der niedrigsten Energie ist. Die beiden nächsten Banden gehören zu π -Orbitalen des Fünfrings.

Es wurde angemerkt, daß die HF-Rechnungen für alle Carbene, Silylene und Germylene ein π -artiges HOMO ergeben und daß das am zweithöchsten liegende besetzte Molekülorbital ($HOMO - 1$) das des in der Ebene liegenden freien Elektronenpaares ist.^[76] Man fragt sich nun, warum das klassische Koopmans-Theorem im Falle der 6π -Elektronen-Carbene verletzt wird. In der Tat impliziert dies, daß sich bei den Silylenen und Germylenen anders als bei den Carbenen die bei der Vernachlässigung der Elektronenkorrelation in der HF-Näherung und der Elektronenrelaxation bei der Ionisierung gemachten Fehler kompensieren. Verwendet man gekoppelte ab-initio-Methoden, um auch die Energie des Radikalkations zu berechnen, können diese Unzulänglichkeiten überwunden werden: Auf dem PUMP4/6-31G(d)- oder CCSD(T)/6-31G(d)-Niveau konnten die Ionisierungsenergien von **A** bezüglich Reihenfolge und Absolutwerten sehr gut reproduziert werden. Entfernt man ein Elektron aus dem in der Ebene liegenden freien Elektronenpaar, so ist eine deutliche Relaxation der Wellenfunktion zu beobachten, was in einer verbesserten Elektronendelokalisierung resultiert. Dies ist konsistent mit einer erhöhten „Aromatizität“ des Imidazolium-Ions, da hier die Ladungsdichte des ursprünglichen freien Elektronenpaares durch „Adduktbildung“ mit einem Proton verringert ist. Die Autoren schließen daraus, daß die Elektronendelokalisierung in der Ebene als Barriere fungiert und das Ausmaß der Elektronendelokalisierung im Ring herabsetzt. Wegen des Energiegewinns bei der Ionisierung aus dem freien Elektronenpaar erscheint dieser Ionisierungsprozeß als derjenige mit der niedrigsten Energie. Es ist interessant, daß dieses Ergebnis durch die Kohn-Sham-Orbitalenergien bestätigt wird.

3. Reaktivität

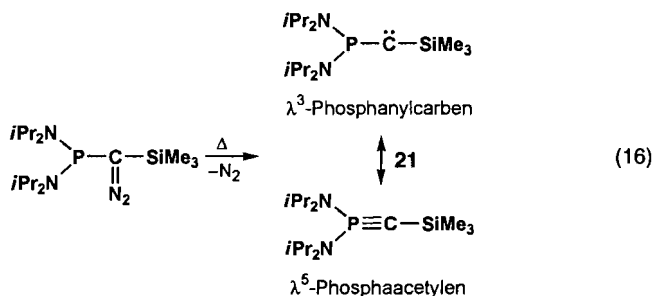
Während Triplettcarbene in ihrer Reaktivität eher Radikalen ähneln, erwartet man von Singulettcarbenen wegen des σ -artigen freien Elektronenpaares und des leeren p-Orbitals eher nucleophile und elektrophile Eigenschaften. Wegen der kleinen HOMO-LUMO-Aufspaltung sind Carbene hochreaktive Verbindungen. Eine der interessantesten und gleichzeitig umstrittensten Fragen bezüglich der Reaktivität und Stabilität von 2,3-Dihydro-1*H*-imidazol-2-ylidenen, Imidazolidin-2-ylidenen und Bis(diisopropylamino)methylen zielt auf deren Elektronenstruktur. Die oben diskutierten theoretischen Untersuchungen zeigen, daß sowohl ungesättigte als auch gesättigte N-heterocycli-

sche Carbene vom Imidazoltyp von der π -Donierung durch die benachbarten Aminogruppen profitieren – was einem Beitrag der beiden mesomeren Ylidstrukturen zur Elektronenstruktur von Diaminocarbonen gleichkommt.

Man darf sich aber nicht dazu verleiten lassen, zu sehr vom Verhalten der stabilen Carbene auf das der instabilen, hochreaktiven Singulettcarbene zu schließen: Carben-Zwischenstufen reagieren im allgemeinen mit ungesättigten Nucleophilen wie Allenen, Acetylenen, Arenen oder Alkenen. Nach der Theorie von Skell korreliert die Spinmultiplizität der Carbene mit der Konfiguration der durch $[1+2]$ -Cycloaddition an Alkene entstandenen Cyclopropane.^[82, 83] Allerdings ist schon lange bekannt, daß nucleophile Carbene, bei denen der Singulettzustand durch eine Wechselwirkung des p-Orbitals mit einem delokalisierten π -System stabilisiert wird, nicht mit nucleophilen (z. B. Hexen), sondern mit elektrophilen Alkenen (wie Fumarsäureestern) reagieren. Dies wird durch 2,3-Dihydro-1*H*-imidazol-2-ylidene bestätigt, die keine elektrophilen Reaktionen wie Insertionen oder Cycloadditionen eingehen, auch können sie in typischen Donorsolventien wie THF, flüssigem Ammoniak oder Acetonitril gehandhabt werden. Sie addieren aber auch nicht an Nucleophile. Daran zeigt sich, daß das π -LUMO energetisch recht hoch liegt, was eine Folge der Konjugation der freien Elektronenpaare am Stickstoff ist und den elektrophilen Charakter des Carben-Kohlenstoffatoms herabsetzt. Auch die Stabilität der 2,3-Dihydro-1*H*-imidazol-2-ylidene gegenüber Dimerisierung (nucleophiler, rechtwinkliger Angriff eines Singulettcarbens an das freie, aus der Ebene herausragende Orbital eines anderen Singulettcarbens) läßt die Bezeichnung „Carbene“ chemisch irreführend erscheinen.^[30]

3.1. Bertrands Carben

Ab-initio-Rechnungen zeigen, daß die von Bertrand vorgestellten Phosphanylsilylcarbene $[(R_2N)_2P](SiMe_3)C:$ mit $R = iPr$ (**21**), $c-C_6H_{11}$ und die temperaturlabileren Phosphanylphosphoniumcarbene $\{[(iPr_2N)_2P]\{P(iPr_2N)_2H\}C\}^+X^-$ am besten als λ^5 -Phosphaacetylene mit polaren P^+-C^- -Mehrfachbindungen beschrieben werden [Gl. (16)]; es resultiert eine für λ^3 -Phospha-



nylcarbene typische Reaktivität.^[51, 84, 85] Der P-C-P-Winkel in $[(iPr_2N)_2PCP\{(iPr_2N)_2H\}]^+$ (165°) ist beträchtlich größer als für Singulett-Triplett-Aufspaltung wurde zu nur 3 kcal mol⁻¹ berechnet. Dennoch kennt man von diesen Verbindungen typische Carben-Reaktivitäten, z. B. intramolekulare Insertion in C-H-Bindungen, stereospezifische

Cyclopropanierung elektronenarmer Alkene (Dimethylfumarat), Addition an Aldehyde unter Bildung von Oxiranen, $[1+1]$ -Addition an Isocyanide, wobei Ketenimine entstehen, und konzertierte oder schrittweise (Cyclo-)Additionen an Nitrile, woraus 2*H*-Azirine bzw. 1,2- λ^5 -Azaphosphetane resultieren.^[86]

3.2. Basizität und Nucleophilie

Alder et al. untersuchten die Basizität der 2,3-Dihydro-1*H*-imidazol-2-ylidene nach Brønstedt und Lowry sowie deren Nucleophilie. 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2,3-dihydro-1*H*-imidazol-2-yliden ist mit einem pK_a von 24 in $[D_6]DMSO$ (Fluoren: 22.9; 2,3-Benzofluoren: 23.5) stärker basisch als DBN, DBU und sogar „Protonenschwämme“, aber immer noch schwächer basisch als Phosphazenenbasen.^[87] Der Protonentransfer zwischen dem freien Carben und seiner konjugierten Säure ist bei Raumtemperatur nahe der Austauschgrenze, aber für einen Einsatz als starke Base erwies sich das Carben als zu nucleophil, da ein sterisch nicht gehindertes Konformer nur geringfügig energiereicher ist als das bevorzugte gehinderte Konformer. Das Verhältnis von Eliminierung zu Substitution bei der Reaktion mit 2-Brompropan beträgt 20:80, was in derselben Größenordnung wie bei DBN und DBU liegt. Aus sterischen Gründen geht der Protonenaustausch zwischen dem acyclischen Bis(diisopropylamino)methylen und seiner konjugierten Säure viel langsamer vonstatten; dies wäre eine Erklärung für die Stabilität der acyclischen Carbene gegen Dimerisierung.

3.3. N-heterocyclische Carbene als nucleophile Katalysatoren

Die Nucleophilie N-heterocyclischer Carbene wird vielfältig für Katalysen in der Synthesechemie genutzt und spielt auch in der Natur eine Rolle: Breslow zeigte im Zusammenhang mit ylidenkatalysierten Benzoinkondensationen,^[88] daß das in der Natur vorkommende Thiazoliumsalz Thiamin **22** (Abb. 4), das Coenzym zu Vitamin B₁,^[89] eine Schlüsselrolle in der Biochemie spielt. Als Thiamindiphosphat (das Coenzym der Pyruvat-decarboxylase) katalysiert es die Decarboxylierung von Pyruvat zum aktivierten Aldehyd sowie die Benzoinkondensation von Benzaldehyd. Die aktive Katalysatorspezies in einer basischen Pufferlösung ist ein 2,3-Dihydrothiazol-2-yliden der

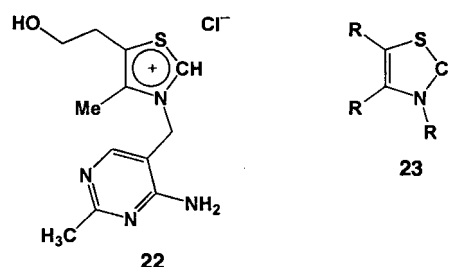
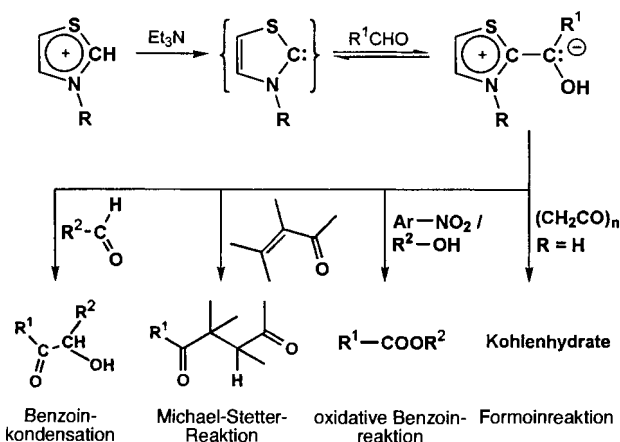


Abb. 4. Die Struktur von Thiamin **22** und das Gerüst des entsprechenden katalytisch aktiven 1,3-Dihydrothiazol-2-ylidens **23**.

Form 23. Stetter entdeckte, daß aliphatische Aldehyde, die in Gegenwart von Cyaniden Aldolkondensationen eingehen, durch einen Ylidenkatalysator für eine Art Benzoinkondensation aktiviert werden.^[90–92]

2,3-Dihydro-1*H*-imidazol-2- und 4,5-Dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-ylidene werden auch als Katalysatoren in der organischen Synthese eingesetzt, z. B. bei der Benzoinkondensation von höheren Aldehyden zu α -Hydroxyketonen, bei der oxidativen Benzoinkondensation von Aldehyden, Alkoholen und aromatischen Nitroverbindungen, wobei Ester entstehen, und bei selektiven Formoinreaktionen von Formaldehyd zu C₂- bis C₆-Bausteinen.^[93] Die katalytische Aktivität und Selektivität eines Systems aus 1,3-Heteroazoliumsals und Base korreliert gut mit der kinetischen Acidität des 1,3-Heteroazoliumsals. Die intermediäre Bildung von Dimeren kann dabei ausgeschlossen werden. Nucleophile Ylidene dienen auch als Katalysatoren in der Michael-Stetter-Reaktion (Schema 1). Bei dieser Umpolungsre-



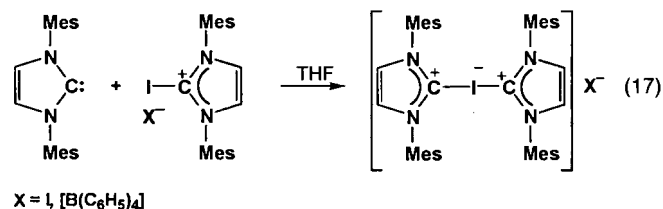
Schema 1. Einsatz von nucleophilen heterocyclischen Ylidenen in der Katalyse.

aktion entstehen 1,4-Dicarbonylverbindungen. Zunächst greift ein nucleophiles heterocyclisches Carben einen Aldehyd an, dann addiert das entstandene Acyl-Carbanionenäquivalent in 1,4-Stellung an α,β -ungesättigte Ketone. Verläuft diese Reaktion intramolekular, so können Furanone, Pyranone und Chromanone hergestellt werden. Mit chiralen Triazoliumsalsen als Katalysatorvorstufen konnten sogar asymmetrische ylidenkatalysierte Benzoinkondensationen und Michael-Stetter-Reaktionen durchgeführt werden.^[94]

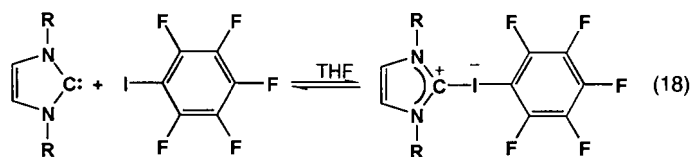
3.4. N-heterocyclische Carbene als Lewis-Basen

Die Koordinationschemie der 2,3-Dihydro-1*H*-imidazol-2-ylidene mit Übergangsmetallen wird detailliert in Abschnitt 5 behandelt. 2,3-Dihydro-1*H*-imidazol-2-ylidene bilden stabile Addukte mit weichen und schwachen Lewis-Säuren wie Iod, wobei die Carbene (wie tertiäre Phosphane) als ausgesprochen basische σ -Donoren fungieren.^[9, 95] Die nahezu lineare Anordnung der Imidazoleinheit sowie andere strukturelle und spektroskopische Daten beschreiben ein hypervalentes (10e-I-2c) zentrales Iodat (I⁺) mit einer gedehnten I \cdots I-Bindung und einer positiv geladenen Imidazoliumeinheit mit leicht erhöhter

π -Delokalisierung. 2-Iod-1,3-bis(mesityl)imidazoliumiodid reagiert weiter mit 1,3-Dimesityl-2,3-dihydro-1*H*-imidazol-2-yliden, woraus ein fast lineares kationisches Biscarben-Addukt mit hypervalentem Iod entsteht, in dem sich die C-I-Bindungslängen nur geringfügig unterscheiden [Gl. (17)].^[96]

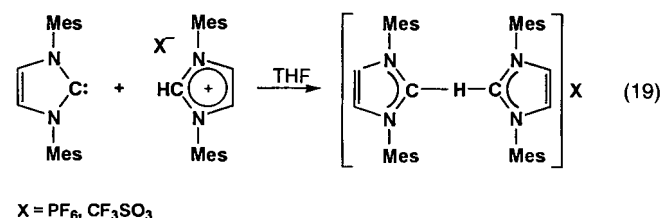


1:1-Addukte von 2,3-Dihydro-1*H*-imidazol-2-ylidenen mit Pentafluoriodbenzol^[9] weisen ebenfalls eine charakteristische lineare Anordnung auf [Gl. (18), R = Adamantyl]: Eine stärker-



re π -Delokalisierung im Imidazolring ist ein Zeichen für eine formal umgekehrte Ladungsverteilung im Vergleich zu der in Halogeniummethylenen. Diese Halogeniummethylenide ($RX^+ \leftarrow CR_2$) mit kleinen C-X-C-Winkeln bilden sich gewöhnlich durch Reaktion von elektrophilen Carbenen mit Halogenzentren.

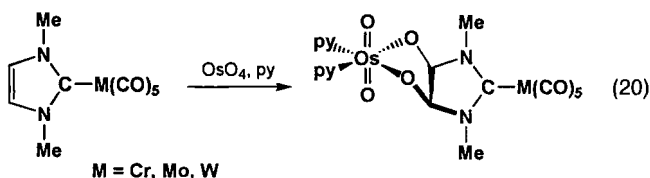
Durch die Komplexbildung an Lewis-Säuren nimmt die Elektronendichte am C²-Atom ab und ylidische Mesomeriestrukturen gewinnen an Bedeutung. In diesem Sinne ist ein (hetero)-aromatisches Imidazolium-Ion ein Addukt aus einem freien Carben und der stärksten Lewis-Säure, dem Proton. Läßt man 1,3-Dimesityl-2,3-dihydro-1*H*-imidazol-2-yliden mit dem entsprechenden Imidazoliumsals reagieren, so bildet sich eine lineare (3z-4e)-C-H-C-Wasserstoffbrücke (172.5°) [Gl. (19)].^[97] In



diesem „Protonenkomplex“ unterscheiden sich die C-H-Bindungslängen deutlich (202.6(45) gegenüber 115.9(45) pm, Röntgenbeugung). Die Mesitylsubstituenten begünstigen wegen eines in der 2,3-Dihydro-1*H*-imidazol-2-yliden-Struktur vorhandenen „Hohlraums“ die Bildung homoleptischer Biscarben-Addukte.

Es existiert bisher nur ein Beispiel für eine Funktionalisierung des Rückgrats der N-heterocyclischen Carbene: Durch *cis*-Os-

mylierung der isolierten Doppelbindung des 1,3-Dimethyl-2,3-dihydro-1*H*-imidazol-2-yliden-Liganden **L** in $[\text{M}(\text{CO})_5\text{L}]$ mit OsO_4 [Gl. (20)] wurde ein neuer Typ von Dimetallkomplexen



erhalten. Durch die Oxidation nimmt die Nucleophilie des Ylidenliganden leicht zu. Zwischen Cr^0 und Os^{IV} kann auf der Grundlage der Cyclovoltammetriedaten aber keine Wechselwirkung festgestellt werden.^[98]

3.5. Elektronische Eigenschaften der N-heterocyclischen Carbenliganden

Seit mehreren Jahrzehnten kann man in Standardlehrbüchern lesen, daß divalente Kohlenstoffspezies $:\text{CR}^1\text{R}^2$ σ -Donor- und π -Acceptor-eigenschaften haben, wenn sie an Übergangsmetalle gebunden sind. Es resultiert dann in Abhängigkeit von der Natur der Substituenten R^1 und R^2 eine Art „Doppelbindung“, wie sie in Formel 1 gezeichnet ist. In allen Fällen sind die M-C-Bindungen kürzer als Einfachbindungen in Alkylmetallkomplexen. Leider existieren nur wenige thermodynamische Daten über Metall-Carben-Bindungen. In der Literatur unterscheidet man nach der Reaktivität des MC-Fragments zwischen elektrophilen (Fischer-) und nucleophilen (Schrock-)Carbenen.^[2] Oft kann der Carbenligand auf andere Substrate übertragen werden, wofür die Cyclopropanierung und die Olefinmetathese als wahrscheinlich bekannteste Beispiele stehen.^[3] Es ist nicht trivial, ein einfaches Reaktionsschema anzugeben, da die Reaktivität des Carbens auch sehr von der Art des Metalls abhängt. Meist reagieren Carbenmetallkomplexe jedoch unter Spaltung der M-C-Bindung. Daher eignen sich gewöhnliche Carbene $:\text{CR}^1\text{R}^2$ ($\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H, Alkyl, Aryl, Alkoxy, Amino}$) nicht als Liganden in der metallorganischen Katalyse, denn sie würden die normalerweise üblichen Reaktionsbedingungen nicht überstehen.

Die besondere Rolle der diaminosubstituierten Carbene (Singulett-Grundzustand) wurde in der Koordinationschemie vorhergesehen, und die Einteilung in „Fischer-“ und „Schrock-Komplexe“ (mit den Prototypen $[\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}\}]$ bzw. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)]$) trifft auf die N-heterocyclischen Carbene der Imidazol- und Imidazolidinreihe nicht zu. Auf den ersten Blick möchte man sie als Verbindungen vom Fischer-Typ klassifizieren, die sich formal von recht „weichen“ nucleophilen Carbenen ableiten und am Kohlenstoffatom nucleophil angegriffen werden können.

Herkömmliche Carbene sind relativ schwache σ -Donoren. Ihre Bindung zum Metall ist auf eine deutliche π -Rückbindung angewiesen, und Metalle in niedrigen formalen Oxidationsstufen herrschen in diesem Gebiet der Koordinationschemie vor. Bei Carbonylmetallkomplexen ist die Frequenz der CO-Streck-

schwingung eine empfindliche Sonde für die elektronischen Eigenschaften der Liganden. In einer Reihe isoelektronischer Verbindungen $[\text{M}(\text{CO})_n\text{L}]$ kann man daher gut die Unterschiede bei einzähnigen Zweielektronenliganden **L** per IR-Spektroskopie beobachten. Das σ -Donor/ π -Acceptor-Verhältnis (d. h. die am Metallzentrum induzierte Elektronendichte) in $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -gebundenen, heteroatomsubstituierten Carbenen nimmt folgendermaßen zu: $:\text{C}(\text{OR})\text{R} < :\text{C}(\text{NR})\text{R} < :\text{C}(\text{NR})_2 \cong \text{Imidazolidin-2-yliden} \cong 2,3\text{-Dihydro-1H-imidazol-2-yliden}$ (siehe Tabelle 2).

Die Streckschwingungsfrequenzen *trans*-ständiger CO-Liganden in $[\text{M}(\text{CO})_n\text{L}]$ -Komplexen sind innerhalb der Fehlergrenzen für analog gebaute Imidazolidin-2-yliden- und 2,3-Dihydro-1*H*-imidazol-2-yliden-Komplexen identisch (Tabellen 1 und 2). Letztere Liganden induzieren bemerkenswerterweise eine höhere Elektronendichte am Zentralmetall als das basische Trimethylphosphan.^[12a, 65]

Tabelle 1. $\nu(\text{CO})$ -Schwingung [cm^{-1}] in den Carbenkomplexen $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}]$ [139].

L	$A_1^{(1)}$	$A_1^{(2)}$	E
$:\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	1963	2062	1952
$:\text{C}(\text{CH}_3)(\text{NHC}_6\text{H}_5)$	1937	2057	1937
$:\text{C}(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_5$	1921	2058	1944
Imidazolidin-2-yliden	überlagert von E	2061	1928
2,3-Dihydro-1 <i>H</i> -imidazol-2-yliden	1897	2056	1925

Tabelle 2. $\nu(\text{CO})$ -Schwingung [cm^{-1}] in den Carbenkomplexen $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}]$ [139].

L	A_1	A_1	E
$:\text{C}(\text{NHCH}_3)_2$	1967	2046	1931, 1925
Imidazolidin-2-yliden	1963	2044	1929
2,3-Dihydro-1 <i>H</i> -imidazol-2-yliden	1959	2040	1938

Das π -Acceptorvermögen von N-heterocyclischen Carbenen kann vernachlässigt werden. Es bewegt sich zwischen denen von Nitrilen und Pyridin, wie die Beispiele in Tabelle 3 belegen. Der

Tabelle 3. $\nu(\text{CO})$ -Schwingung [cm^{-1}] in den Komplexen *fac*- $[\text{MoL}_3(\text{CO})_3]$ [139, 140].

$[\text{Mo}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})_3]$	1835	1934
$[\text{Mo}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{CO})_3]$	1783	1915
$[\text{Mo}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{L-L})(\text{CO})_3][\text{a}]$	1780	1896
$[\text{Mo}(\text{py})(\text{L-L})(\text{CO})_3][\text{a}]$	1772	1891
$[\text{MoL}_3(\text{CO})_3][\text{a}]$	1764	1881
$[\text{Mo}(\text{py})_3(\text{CO})_3]$	1746	1888

[a] L und L-L = heterocyclischer Mono- bzw. Dicarbenligand.

π -Acceptorcharakter nimmt in folgender Reihenfolge ab: $\text{NO} > \text{CO} > \text{RNC} > \text{PF}_3 > \text{P}(\text{OR})_3 > \text{P}(\text{Aryl})_3 > \text{P}(\text{Alkyl})_3 > \text{RCN} > \text{N-heterocyclische Carbene} > \text{py}$. Aus den Tabellen 4 und 5 geht dieser Trend ebenfalls hervor.

„Gewöhnliche“ Carbenliganden wie Alkoxy(alkyl)carbene ähneln in ihren Bindungseigenschaften (gegenüber niedervalenten Metallen) CO, und auch N-heterocyclische Carbene können noch als schwache π -Acceptoren angesehen werden.^[12c-e]

Tabelle 4. $\nu(\text{CO})$ -Schwingung in $\text{trans}[\text{RhL}^1\text{L}^2(\text{CO})\text{X}]$ -Komplexen [65].

$\text{L}^1, \text{L}^2[\text{a}]$	X	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$ (Medium)
$\text{L}^{\text{Me}}, \text{L}^{\text{Me}}$	Cl	1924 (KBr)
$\text{L}^{\text{Cy}}, \text{L}^{\text{Cy}}$	Cl	1929 (KBr)
$\text{PCy}_3, \text{PCy}_3$	Cl	1939 (Benzol)
$\text{PMe}_3, \text{PMe}_3$	Cl, Br, I	1957, 1958, 1960 (Benzol)
$\text{L}^{\text{CHPh}_2}, \text{PPh}_3$	Br	1968 (KBr)
$\text{PPh}_3, \text{PPh}_3$	Cl	1983 (Benzol)
$\text{L}^{\text{CHPh}_2}, \text{P}(\text{OPh})_3$	Br	1994 (KBr)
$\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3, \text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	Cl	2003 (Benzol)
$\text{P}(\text{OPh})_3, \text{P}(\text{OPh})_3$	Cl, Br	2018, 2020 (Benzol)

[a] $\text{L}^{\text{Me}} = 1,3$ -Dimethyl-2,3-dihydro-1*H*-imidazol-2-yliden, $\text{L}^{\text{Cy}} = 1,3$ -Bis(cyclohexyl)-2,3-dihydro-1*H*-imidazol-2-yliden, $\text{L}^{\text{CHPh}_2} = 1,3$ -Bis(diphenylmethyl)-2,3-dihydro-1*H*-imidazol-2-yliden.

Tabelle 5. Gemittelte CO-Kraftkonstanten f [Ncm^{-1}] in $[\text{M}(\text{CO})_n\text{L}_m]$ -Komplexen [12].

L: CO	PMe_3	[a]
$[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}]$	16.73	15.45
$[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}]$	16.72	15.62
$[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}]$	16.98	15.25
$[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{L}]$	16.65	15.31
$[\text{W}(\text{CO})_5\text{L}]$	16.52	15.38
<i>cis</i> - $[\text{W}(\text{CO})_4\text{L}_2]$	16.52	14.61

[a] 1,3-Dimethyl-2,3-dihydro-1*H*-imidazol-2-yliden.

N-heterocyclische Carbene erinnern dagegen stark an elektronenreiche Alkylphosphane und N-Donoren wie Nitrile und Pyridin. [12a, b]

4. Hauptgruppen- und Seltenerdmetallkomplexe

Vor diesem Hintergrund ist es nicht erstaunlich, daß die N-heterocyclischen Carbene als nucleophile Zweielektronen-Liganden, ähnlich den Aminen und Ethern, auch an solche Metalle koordinieren können, die im allgemeinen keine π -Rückbindung eingehen können. Sowohl die Synthese als auch die strukturellen Daten dieser Komplexe lassen darauf schließen, daß es sich um Donoraddukte handelt, die Amin- und Etherkomplexen ähneln.

4.1. Die Erdalkalimetalle und Zink

Die Chemie des Berylliums weist einige spezielle Charakteristika innerhalb der Reihe der Erdalkalimetalle auf, da Be^{2+} als eine der härtesten Lewis-Säuren bekannt ist. Tetraedrische Addukte der Formel $\text{BeCl}_2 \cdot \text{L}_2$ bilden sich nach Umsetzen des polymeren Feststoffs BeCl_2 mit einer Reihe von Donoren. Bei Verwendung des sterisch anspruchslosen Liganden 1,3-Dimethyl-2,3-dihydro-1*H*-imidazol-2-yliden (L^{Me}) ergeben sich die Komplexe $[\text{BeCl}_2(\text{L}^{\text{Me}})_2]$ und $[\text{BeCl}(\text{L}^{\text{Me}})_3]\text{Cl}$. Röntgenbeugungsexperimente am letztgenannten weisen auf eine verzerrt-tetraedrische Koordination des Berylliumatoms hin (Abb. 5). [99] Mit 1.822(3) (1.807(3) Å) liegen die Be-C_{Carben}-Abstände der beiden Komplexe innerhalb des Bereichs von Be-Alkyl- oder -Aryl-Einfachbindungen (1.708(6)–1.85(3) Å) – man kann sie sogar angesichts der unterschiedlichen Ionenradien mit denen von Be-O- und Be-N-Bindungen vergleichen. Die Be-Cl-Bindung ist

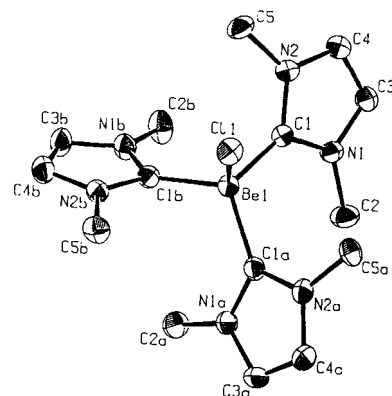
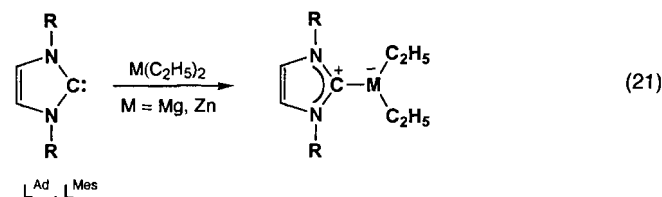


Abb. 5. Struktur des Kations $[\text{BeCl}(\text{L}^{\text{Me}})_3]^+$ im Komplex des Cl^- -Salzes.

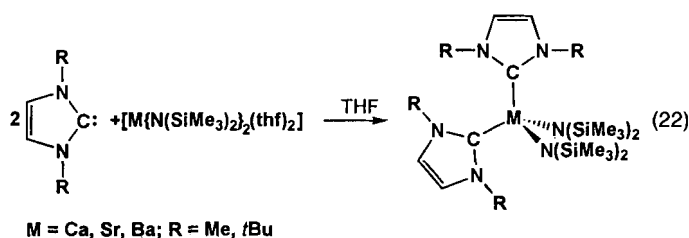
erheblich länger (2.083 Å) als in ähnlichen tetravalenten Komplexen oder in BeCl_2 . Dennoch läßt sich das Chloridion auch mit einem Überschuß an Carben nicht ersetzen. Vollständige Solvation zu dikationischen Komplexen wurde bislang nur in Form von $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ und $[\text{Be}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ beobachtet.

Monomere und dimere 1:1-Addukte von Zn^{2+} und Mg^{2+} erhält man durch Reaktion von MgEt_2 bzw. ZnEt_2 mit 1,3-Diamantyl- bzw. 1,3-Dimesityl-2,3-dihydro-1*H*-imidazol-2-yliden ($\text{L}^{\text{Ad}}, \text{L}^{\text{Mes}}$) [Gl. (21)]. [100] Im Kristall von $\text{Et}_2\text{Zn} \cdot \text{L}^{\text{Ad}}$ ist



Zink trigonal-planar koordiniert. Der Winkel zwischen der Zink-Koordinationssphäre und der Imidazolebene beträgt 81.6°. Wie man an dem dimeren, ethylverbrückten Magnesiumaddukt $\text{Et}_2\text{Mg} \cdot \text{L}^{\text{Mes}}$ erkennen kann, wirken Mesitylgruppen sterisch nicht so stark abschirmend wie Adamantylreste. Die ^{13}C -NMR-Signale des Imidazol-C²-Kerns erfahren eine Hochfeldverschiebung um 25–30 ppm. Es gibt allerdings Anzeichen dafür, daß in THF die trivalenten Addukte koordinativ durch THF abgesättigt werden.

Der Ersatz von Beryllium und Magnesium durch die schwereren Homologen zieht eine Schwächung und deutliche Polarisierung der Metall-Donor-Bindung nach sich. 2,3-Dihydro-1*H*-imidazol-2-yliden-Komplexe von Calcium, Strontium und Barium konnten dennoch aus den Bis(trimethylsilyl)amiden $[\text{M}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})_2]$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) durch Austausch der beiden THF-Moleküle gegen zwei 2,3-Dihydro-1*H*-imidazol-2-yliden-Moleküle erhalten werden [Gl. (22)]. Die Löslichkeit und

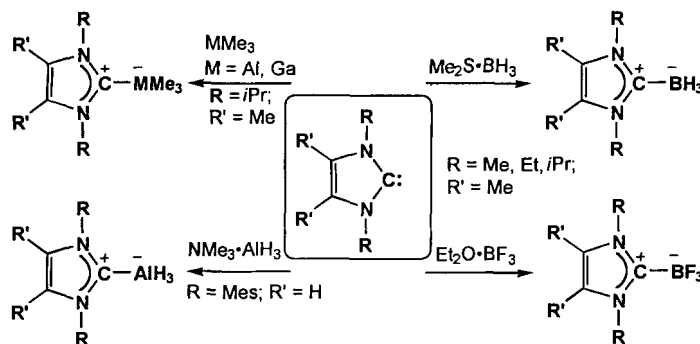


Stabilität dieser Addukte nimmt von Calcium zu Barium ab. Während die Calcium- und Strontiumaddukte bei -36°C in Substanz isoliert werden können, ist das entsprechende Bariumaddukt nur in Lösung stabil. Für letzteres wurde ein Dissoziationsgleichgewicht beobachtet. In den Strontium- oder Bariumkomplexen sind die Signale des Carben-Kohlenstoffkerns leicht hochfeldverschoben ($\delta = 198$ bzw. 203).^[101]

4.2. Bor, Aluminium und Gallium

Boranaddukte mit (formal) neutralen Kohlenstoffdonoren wie Kohlenmonoxid, Isocyaniden oder Phosphor-Yliden sind wohl bekannt. Da konventionelle Carbenkomplexe eine ausgeprägte Metall-Ligand- π -Rückbindung aufweisen, eignen sich elektronenarme (Koordinations-)Fragmente nicht zur Stabilisierung von Carbenliganden. Da N-heterocyclische Carbene wegen der Delokalisierung der freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen keiner Rückbindung zum Metall bedürfen, sind aber 1:1-Addukte mit BH_3 oder BF_3 (Schema 2) thermisch stabil und lassen sich sogar ohne Zersetzung sublimieren. Die ^{11}B -NMR-chemische Verschiebung von [1,2,3,4-Tetramethyl-2,3-dihydro-1H-imidazol-2-yliden] $\rightarrow \text{BH}_3$ ist mit $\delta = -35$ charakteristisch für Boran-Ylid-Addukte und liegt genau zwischen den Werten für Amin- und Phosphan-Boran-Addukte. Die Kopplungskonstante $^1J(^1\text{H}, ^{11}\text{B})$ ähnelt stark der des anionischen Analogons $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{BH}_3]^-$. Sowohl die Daten der Röntgenstrukturanalyse als auch die der ab-initio-Rechnungen deuten auf alternierende Bindungslängen und nur schwache π -Wechselwirkungen zwischen den N-C-N- und C-C- π -Systemen innerhalb des Fünfrings hin.^[102] Bringt man 1,3-Dialkyl-2,3-dihydro-1H-imidazol-2-ylidene mit 2-Brom-2,3-dihydro-1H-1,3,2-diazaborolen zur Reaktion, werden unter Halogenersatz Borolyimidazoliumsalze gebildet.^[143] Auch von N,O-heterocyclischen Carbenen sind Boranaddukte bekannt.^[144] Kürzlich wurde sogar von einem Silylen-Boran-Addukt berichtet.^[145]

Bei der Umsetzung von L^{Mes} mit $\text{NMe}_3 \cdot \text{AlH}_3$ bildet sich ein 1:1-Addukt mit AlH_3 (Schema 2).^[103] Die Hochfeldverschiebung des ^{13}C -NMR-Signals des carbenoiden Kohlenstoffzentrums ist entsprechend der π -Delokalisierung noch deutlicher ausgeprägt ($\delta = 175.3$, ursprüngliches Carben: $\delta = 219.7$, Imidazoliumsalz: $\delta \approx 136$). 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2,3-dihydro-1H-imidazol-2-yliden-Addukte mit AlMe_3 oder GaMe_3 (Schema 2) erwiesen sich ebenfalls als stabil. In monomeren,

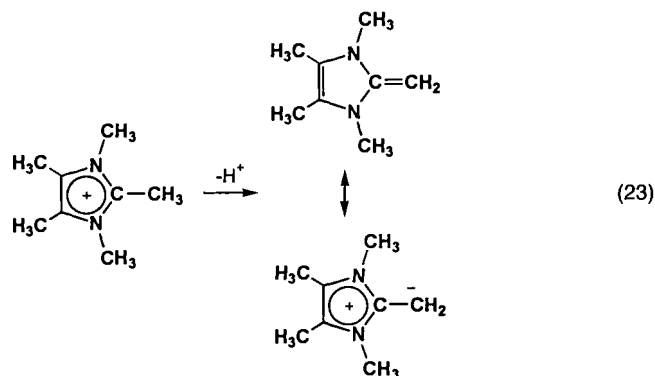


Schema 2. Addukte aus 2,3-Dihydro-1H-imidazol-2-ylidenen und den Lewis-Säuren MR_3 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$; $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$), BH_3 und BF_3 .

tetraedrisch koordinierten Addukten sind die Metall- C_{Carben} -Abstände bedeutend länger als die Metall- C_{Methyl} -Abstände ($\text{Al}-\text{C}_{\text{Carben}} = 2.124(6)$, $\text{Al}-\text{C}_{\text{Methyl}} = 1.940(5)$ und $2.062(7)$ Å). Im Trimethylaluminium-Dimer Al_2Me_6 findet man einen $\text{Al}-\text{C}_{\text{Brücke}}$ -Abstand von $2.14(1)$ (3z-2e-Alkylbrücke) und einen $\text{Al}-\text{C}_{\text{terminal}}$ -Abstand von $1.97(1)$ Å.^[104]

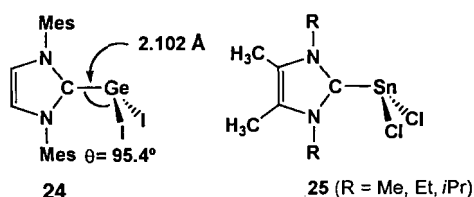
4.3. Kohlenstoff und seine höheren Homologen

Die ausgeprägte Fähigkeit des N-heterocyclischen Fragments, eine formal positive Ladung zu übernehmen, wird besonders bei den ylidischen Alkenen (exocyclische $\text{C}_{\text{Ylid}}-\text{C}$ -Bindung) deutlich, die nach Deprotonierung aus Pentamethylimidazolium-Ionen entstehen [Gl. (23)].



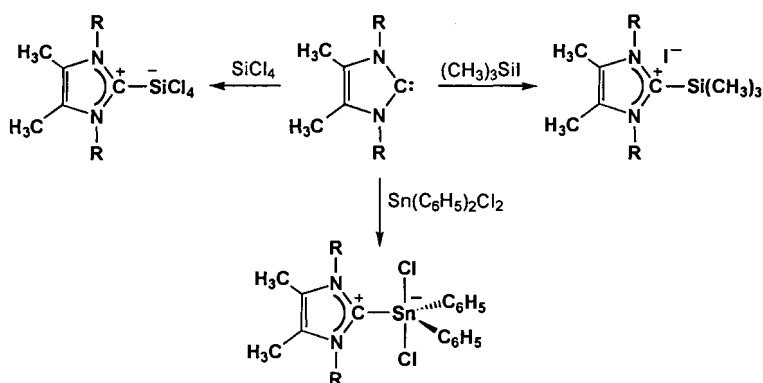
Die chemische Reaktivität des Methylen-Kohlenstoffatoms im Produkt der Reaktion (23), $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2$, und die starke Abschirmung im ^{13}C -NMR-Spektrum ($\delta = 40.2$) lassen auf eine hohe Elektronendichte an diesem Kohlenstoffatom und eine ausgeprägte Ladungstrennung schließen.^[105a] Die exocyclische Doppelbindung ist wegen der Enaminstruktur mit gleichzeitiger π -Delokalisierung extrem polarisiert und verhält sich deshalb gegenüber Boranen und Carbonylkomplexen als starker ylidischer Donor.^[105b,c] Dabei bindet die exocyclische Doppelbindung an das Metall in der sonst eher unüblichen End-on-Anordnung. Mit diesem ylidischen Alken konnten sogar Monoaddukte von 4f-Elementen wie La^{III} , Nd^{III} und Y^{III} durch Umsetzung mit $\text{Ln}[\text{N}(\text{Me}_2\text{Si})_2]_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) bzw. $[(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Y}(\text{C}_5\text{Me}_5)]$ erhalten werden, ohne daß sich die exocyclische Ylidbindung bei der Koordination nennenswert verändert. Dagegen zieht die Koordination an niedervalente Carbonylmetallkomplexe $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2)]$, $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ eine beträchtliche Verschiebung des Methylen-Kohlenstoffsignals zu höherem Feld nach sich ($\Delta\delta \approx 45$).^[105d] Ähnlich diesen ylidischen Alkenen weisen auch die 2-Iminodihydroimidazole^[146] mit exocyclischer $\text{C}_{\text{Ylid}}-\text{NH}$ -Bindung eine interessante Chemie auf.^[146b,c]

Ähnlich wie die Organophosphane bilden N-heterocyclische Carbene auch stabile Addukte mit Schwefelkohlenstoff. Im Kristall eines dieser Addukte steht das CS_2 -Fragment senkrecht auf dem Fünfring (entkoppeltes π -System).^[105e,f] Die Ge- und Sn-Monoaddukte **24** bzw. **25** repräsentieren Strukturen mit deutlich ausgeprägter Ladungstrennung und werden als Modellsysteme für die Dimerisierung von Singulettcarbenen nach einem „Non-least-motion“-Mechanismus verwendet.^[106,107]



Die schwereren Hauptgruppenmetalle zeigen eine ausgeprägte Pyramidalisierung der Koordinationssphäre (Winkelsumme an Ge = 290°, an Sn = 282°, C-Ge-I = 95.4, 100.1°), wobei die beiden Addukthälften stark gegeneinander verdreht sind. Die ^{13}C -NMR-Signale des Carbens in **24** sind um 61 ppm zu höherem Feld verschoben, und der N-C-N-Winkel hat um 5.6° auf 107.0° zugenommen. Die Länge der C-Ge- und C-Sn-Bindung (2.102 bzw. 2.290(5) Å) legt nahe, daß es sich um Lewis-Säure-Base-Addukte handelt. Tetravalente Dicarbenaddukte des schwächer Lewis-sauereren SnCl_2 mit sterisch anspruchslosen Carbenen sind sehr schlecht löslich.

Die Chemie hypervalenter Siliciumverbindungen wird von Komplexanionen mit Sechsfachkoordination beherrscht. Bei den Substituenten handelt es sich in den meisten Fällen um negativ geladene organische Alkyl- oder Arylreste oder um Fluorid-, Alkoxy- oder Hydridliganden. Ein neuer Zugang zu Element-Kohlenstoff-Bindungen wurde mit der Isolierung nucleophiler Carbene eröffnet. Die Reaktion von Carbenen mit Hauptgruppenelementhalogeniden (Schema 3) kann neutrale



Schema 3. Die möglichen Reaktionen von 4,5-Dimethyl-2,3-dihydro-1H-imidazol-2-ylidenen mit Hauptgruppenelementen. R = Me, Et, *i*Pr.

oder ionische Verbindungen als Resultat einfacher Adduktbildung bzw. Ersatz eines Halogensubstituenten liefern. Denkbar ist auch eine Reduktion des Zentralatoms. Die Reaktion Lewis-saurer Silane wie SiCl_4 oder SiR_2Cl_2 (R = Aryl, Alkyl) mit 2,3-Dihydro-1H-imidazol-2-ylidenen führt zu monomeren, neutralen, pentavalenten 1:1-Addukten, wobei die SiCl_4 -Addukte eher labil zu sein scheinen. Die schwächer Lewis-sauren Trimethylsilane $(\text{CH}_3)_3\text{SiX}$ reagieren entweder gar nicht, oder es bilden sich ionische 2-(Trimethylsilyl)imidazoliumsalze.^[107]

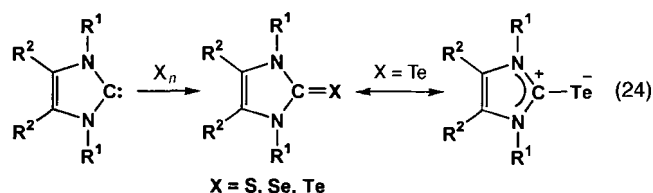
Die Komplexbildungstendenz ist bei vierwertigem Zinn tendenziell stärker ausgeprägt als bei Silicium. Entsprechend werden mit SnPh_2Cl_2 pentavalente Zinnaddukte erhalten (Schema 3). Im Kristall werden bei $\text{SnPh}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{L}$ (L = 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2,3-dihydro-1H-imidazol-2-yliden) die drei organischen Substituenten in die äquatorialen Positionen einer

verzerrten trigonalen Bipyramide gedrängt. Mit 2.179(3) Å sind die Sn-C_{Carben}-Abstände länger als die Sn-C_{Phenyl}-Abstände (2.122(5) und 2.139(3) Å). Das ^{119}Sn -NMR-Signal ist gegenüber dem vergleichbarer Phosphanaddukte 30 ppm hochfeldverschoben.^[107]

Setzt man 1,3-Dimesityl-2,3-dihydro-1H-imidazol-2-yliden mit geeigneten phosphorhaltigen Vorstufen um, entstehen Addukte mit zwei- und sechsfach koordinierten Phosphorzentren ($\text{L}^{\text{Mes}} \cdot \text{PF}_4\text{Ph} / \text{L}^{\text{Mes}} \cdot \text{PPh}$), die auch strukturell charakterisiert wurden.^[147]

4.4. Schwefel, Selen und Tellur

Ylidische Strukturen mit positiv geladenen Imidazoliumeinheiten eröffnen in der Organotellurchemie neue Perspektiven. Im allgemeinen kann die Existenz von Tellurocarbonylverbindungen wie Telluroaldehyden oder Telluroketonen nur durch Stabilisierung an Metallzentren bewiesen werden. Im Gegensatz dazu bilden 2,3-Dihydro-1H-imidazol-2-ylidene auf einfachem Weg stabile Addukte mit elementarem Tellur, Selen und Schwefel [Gl. (24)].^[108] Laut Kristallstrukturanalyse ist



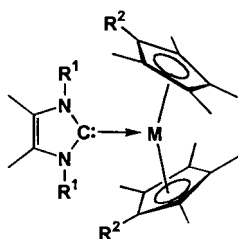
die formale $\text{C}_{\text{Ylid}}\text{-Te}$ -Doppelbindung (R¹ = Me, Et, *i*Pr, R² = Me) fast auf die Länge einer Einfachbindung gedehnt (2.087(4) Å).^[108] Wegen des schwächeren Doppelbindungscharakters ist diese Bindung stabiler als die in der analogen Selenverbindung. In ^{125}Te - und ^{77}Se -NMR-Untersuchungen treten die Telluro- und Seleno-Ylidene wegen stärkerer π -Delokalisierung bei höherem Feld in Resonanz als andere Chalkogen-Carbonylverbindungen. Eine Oxidation des 2-Thioimidazolins mit Iod führt zu einem Charge-Transfer-Komplex; im Falle der 2-Seleno- oder 2-Tellurodihydroimidazole entstehen dagegen Strukturen mit kovalenten Bindungen, wobei letztere Verbindung als Dimer existiert. 2-Chalkogenodihydroimidazole^[148] können ebenfalls in Übergangsmetallkomplexen als Liganden fungieren.^[149]

1,3,4-Triphenyl-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-yliden reagiert ähnlich wie die Dihydroimidazolylidene mit Chalkogenen wie Sauerstoff, Schwefel und Selen zu den entsprechenden Triazolinonen, -thionen und -selenonen. Außerdem inseriert das freie Triazolyliden in O-H-, N-H- und S-H-Bindungen von Alkoholen, Aminen bzw. Thiolen; dagegen wurde bislang noch über keine C-H-Insertion berichtet.^[109] Protonierung oder Alkylierung des Triazolylidens folgt aus der Umsetzung mit Säuren bzw. Trialkyloxoniumsalzen. Die Produkte der Reaktion mit aktivierten Doppel- und Dreifachbindungen wie denen in Ameisen- oder Maleinsäureestern, Amiden und Nitrilen lassen auf eine [2+1]-Cycloaddition mit nachfolgender 1,2-Wasserstoff-Wanderung schließen. Nichtaktivierte Doppel-

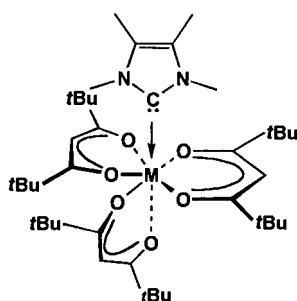
bindungen werden nicht, Heterocumulene (z. B. CS_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{C}=\text{O}$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{C}=\text{S}$) dagegen leicht nucleophil angegriffen.

4.5. Seltenerdmetalle

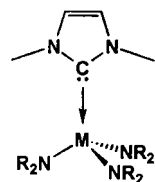
Bis vor ein paar Jahren waren Isocyanide die einzigen neutralen Liganden in der Organolanthanoidchemie, die nur über ein Kohlenstoffatom koordinieren. Nach der Isolierung stabiler Komplexe aus Erdalkalimetallionen und nucleophilen Carbenen war es nicht weiter verwunderlich, daß auch Seltenerdmetalle, die kaum zu π -Rückbindung befähigt sind, durch N-heterocyclische Carbene komplexiert werden (Schema 4). Es



$M = \text{Sm}^{\text{II}}$; $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{Me}$
 $M = \text{Sm}^{\text{II}}$; $R^1 = i\text{Pr}$, $R^2 = \text{Et}$
 $M = \text{Yb}^{\text{II}}$; $R^1 = \text{Me}$, $i\text{Pr}$, $R^2 = \text{Me}$, Et



$M = \text{Eu}^{\text{III}}$, Y^{III}



$M = \text{Y}$, $R = \text{SiHMe}_2$
 $M = \text{La}$, $R = \text{SiMe}_3$

Schema 4. Komplexe aus 2,3-Dihydro-1H-imidazol-2-ylidenen und Seltenerdmetallen.

konnte gezeigt werden, daß 2,3-Dihydro-1H-imidazol-2-ylidene durch Cyclopentadienyllderivate von Yb^{II} oder Sm^{II} nicht reduziert werden; 1,3,4,5-Tetraalkyl-2,3-dihydro-1H-imidazol-2-ylidene ersetzen glatt den thf-Liganden in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2\text{M}^{\text{II}}(\text{thf})]$ ($M = \text{Yb}$, Sm , $R = \text{Me}/\text{Et}$). Die erhaltenen Mono- und Biscarben-Addukte $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2\text{Yb}^{\text{II}}(\text{L})]$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2\text{Sm}^{\text{II}}(\text{L})_n]$

($n = 1, 2$) sind luft- und feuchtigkeitsbeständig als die THF-Addukte.^[110–113]

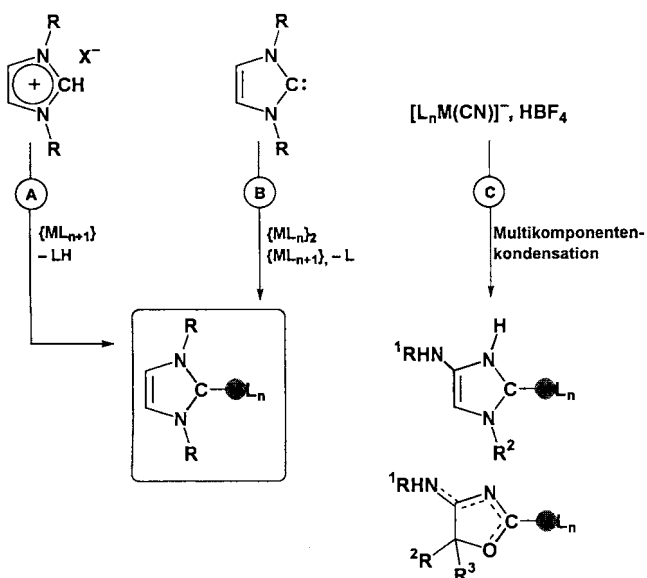
Das ^{13}C -NMR-Signal des metallgebundenen C-Atoms in den diamagnetischen und thermisch sehr stabilen Ytterbiumkomplexen ist gegenüber dem des freien Carbens um 10 ppm hochfeldverschoben. In zwei Fällen wurden die Strukturen im Kristall bestimmt: Mit 2.552(4) und 2.598(3) Å bewegen sich die $\text{Yb-C}_{\text{carben}}$ -Abstände der pseudotrigonalen Komplexe im Bereich von „gedehnten Einfachbindungen“.^[111, 112] Die analogen Monocarben-Samarium(II)-Komplexe sind hochschmelzende, stabile Feststoffe. Mit einem zweiten Äquivalent 1,3,4,5-Tetraalkyl-2,3-dihydro-1H-imidazol-2-yliden wird $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2\text{Sm}^{\text{II}}(\text{L})]$ in das Biscarben-Addukt $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2\text{Sm}^{\text{II}}(\text{L})_2]$ überführt. Die Röntgenstrukturanalyse ergibt eine pseudotetradrische Koordination und relativ große Metall- C_{Carben} -Abstände (2.837(7) und 2.845(7) Å). Mit 101.1(6)° und 101.9(6)° liegen die inneren Valenzwinkel $\text{N-C}_{\text{Carben}}\text{-N}$ nahe bei denen freier Carbene.^[110]

Aus den Diketonatvorstufen $[\text{Eu}(\text{thd})_3]$ und $[\text{Y}(\text{thd})_3]$ ($\text{thd} = 2,2,6,6$ -Tetramethylheptan-3,5-dionat) wurden siebenfach koordinierte Monocarben-Addukte von Europium(III) und Yttrium(III) gewonnen (Schema 4).^[110] Das Carben-Kohlenstoffatom tritt im $[\text{Y}(\text{thd})_3\text{L}]$ -Komplex bei $\delta = 199.4$ mit einer $^1J(\text{Y}, \text{C})$ -Kopplung von 33 Hz in Resonanz. Obwohl die M-C -Abstände bei den Lanthanoidkomplexen größer sind als bei s-, p- und d-Blockelementkomplexen, kann auf der NMR-Zeitskala kein Abdissoziieren der Carbene festgestellt werden. Mit 2.663(4) Å ähnelt der $\text{Eu-C}_{\text{Carben}}$ -Abstand in $[\text{Eu}(\text{thd})_3\text{L}]$ den $\text{Pr}^{\text{III}}\text{-C}$ - und $\text{Sm}^{\text{III}}\text{-C}$ -Abständen in den entsprechenden Isocyanidkomplexen.

Lanthanoidamide (mit oder ohne zusätzliche Donoren wie THF) eignen sich ebenfalls gut als vielseitige Ausgangsverbindungen für Seltenerdmetall-Carbenkomplexe. Nach Zugabe von einem oder zwei Äquivalenten 1,3-Dimethyl-2,3-dihydro-1H-imidazol-2-yliden L^{Me} zu $[\text{Y}\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}_3(\text{thf})_2]$ erhielt man $[\text{Y}\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}_3(\text{L}^{\text{Me}})]$ bzw. $[\text{Y}\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}_3(\text{L}^{\text{Me}})_2]$ (Schema 4), die beide strukturell charakterisiert werden konnten. Die $\text{Y-C}_{\text{Carben}}$ -Abstände liegen mit 2.55(1) bzw. 2.648(8)/2.671(9) Å im Bereich gedehnter Y-C-Einfachbindungen und entsprechen anderen Lanthanoid-Carben-Abständen. Ausgehend von $[\text{La}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ konnte analog das entsprechende Monocarben-Addukt $[\text{La}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3(\text{L}^{\text{Me}})]$ hergestellt werden (Schema 4).^[114, 115]

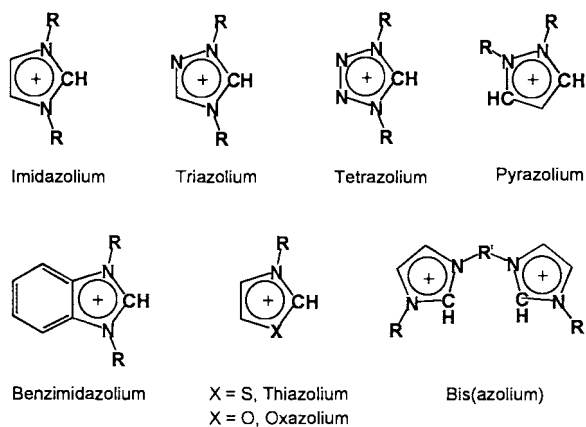
5. Übergangsmetallkomplexe

Übergangsmetallkomplexe heterocyclischer Carbene sind auf drei Arten zugänglich (Schema 5). Am gebräuchlichsten ist die Umsetzung von einfachen Metallsalzen oder Metallkomplexen (neutral, kationisch, anionisch) mit den entsprechenden Azoliumsalsvorstufen (Methode A). Die Koordinationseigenschaften des Anions X^- sind ausschlaggebend dafür, ob dieses an den entstehenden Carbenkomplex koordiniert: Die bevorzugt eingesetzten Azoliumiodide liefern normalerweise Iodokomplexe, wobei andere Liganden (z. B. Chlorid, Bromid, Acetat, Kohlenmonoxid) durch Iodid ersetzt werden. Dies trifft sicherlich nicht auf schwach oder nicht koordinierende Anionen wie Tetraphenylborat oder Hexafluorophosphat zu.



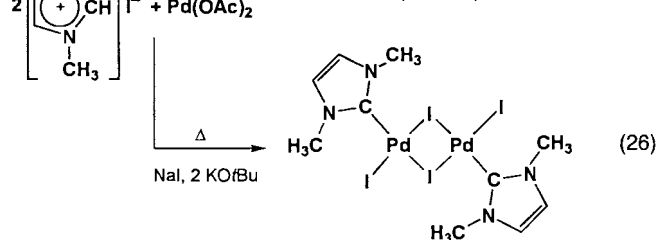
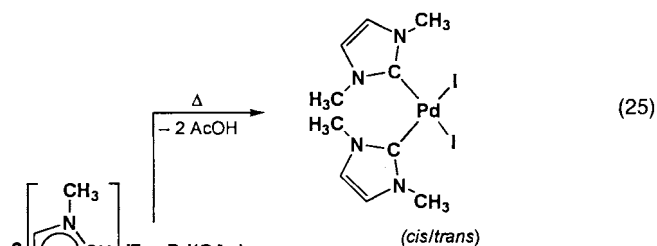
Schema 5. Synthese von Übergangsmetall-Carbenkomplexen durch Deprotonierung von Azolium-Ionen (A), durch Reaktion mit freiem Carben (B) oder durch Umsetzung mit anionischen Cyanometallkomplexen (C).

Aufgrund der großen Vielfalt an CH-aciden, kationischen Heteroarenen (Schema 6) kann man nach Methode A eine große Palette an heterocyclischen Carbenen direkt am Metallzentrum erzeugen.



Schema 6. Als Carbenvorstufen geeignete Azolium-Ionen, die zu koordinierten N-heterocyclischen Carbenen deprotoniert werden können.

Die Gegenwart eines basischen Liganden im Edukt erleichtert die Deprotonierung des Azolium-Ions. Alternativ kann das Kohlenstoffatom des Azolium-Ions auch durch (anionische) Carbonylmetallate deprotoniert werden, die durch die bekannte Hieberische Basenreaktion zugänglich sind. Beide Varianten wurden 1968 zum ersten Mal vorgestellt: der homoleptische Hg^{II} -Carbenkomplex von Wanzlick und Öfeles Cr^0 -Komplex [siehe Gl. (2) bzw. (1)]. Palladium(II)-Komplexe wurden auf ähnlichem Weg ausgehend vom Acetat erhalten [Gl. (25) und (26)].^[13, 116]



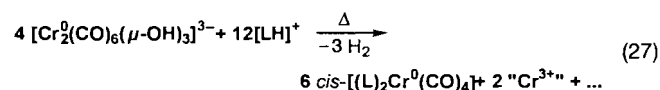
Öfele wies darauf hin, daß dieses Verfahren nicht auf Imidazoliumsalze beschränkt ist, vielmehr liefern auch Triazolium-, Tetrazolium-,^[12a] Benzimidazolium- und sogar die weniger aciden Pyrazoliumsalze die Komplexe der entsprechenden N-heterocyclischen Carbene. Auch andere Metallkomplexe der Chrom-, Mangan- und Eisengruppe eignen sich hervorragend als Vorstufen, wobei einige von ihnen μ -Hydroxo- oder μ -Alkoxobrücken enthalten (Tabelle 6). In den zwei- oder vier-

Tabelle 6. Mehrkernige Metallate der Chromgruppe, die Azolium-Ionen unter Bildung von Carbenliganden zu reduzieren vermögen.

		Metall M	Produkt[a]
zweikernig	$[\text{M}_2(\text{CO})_{2n}]^{2-}$	Cr, Mo, W	$[\text{M}(\text{CO})_n\text{L}]$
	$[\text{M}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OH})_3]^{2-}$	Cr	$[\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2]$
	$[\text{M}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OH})_3]^{3-}$	Mo, W	$[\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2]$
vierkernig	$[\text{M}_4(\text{CO})_{12}(\mu\text{-OMe})_4]^{4-}$	Cr, Mo, W	$[\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2]$

[a] L: von Imidazol, Triazol, Tetrazol, Benzimidazol oder Pyrazol abgeleiteter Carbenligand.

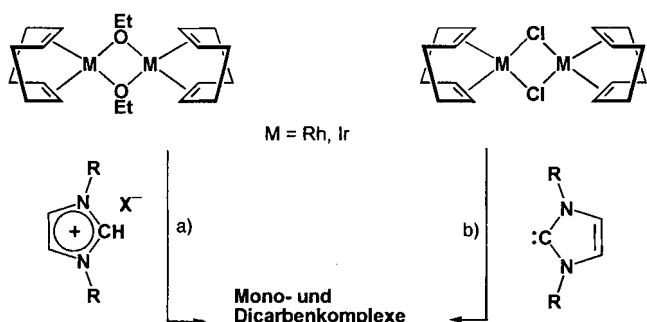
kernigen Komplexen lagern sich die sauren Azoliumprotonen aber nicht an diese Hydroxy- oder Methoxyliganden an, sondern werden zu Wasserstoff reduziert [Gl. (27)].^[63]



$\text{K}[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu^2\text{-OR})_3]$ wurde erfolgreich zur Synthese der Dicarbenkomplexe *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L})_2\text{I}]$ eingesetzt, und auch $\text{Na}_2[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$ eignete sich als Vorstufe für Carbenkomplexe des Typs *trans*- $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}_2]$ und *cis*- $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{L-L})]$. Im Verlauf der Synthese wird hier ebenfalls die Metallvorstufe partiell oxidiert.^[63]

Ausgehend von leicht zugänglichen μ -Alkoxokomplexen und Azoliumsalzen wurde eine Vielzahl von Rhodium- und Iridiumkomplexen synthetisiert. Im ersten Schritt wurden die metallor-

ganischen μ -Halogenokomplexe in situ mit NaOEt/EtOH zu den entsprechenden μ -Alkoxoderivaten umgesetzt, die verschiedenste Azolium-Ionen glatt deprotonieren (Schema 7). Offen-



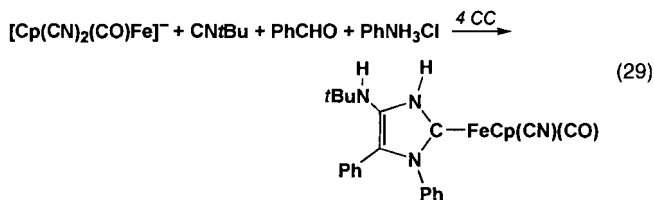
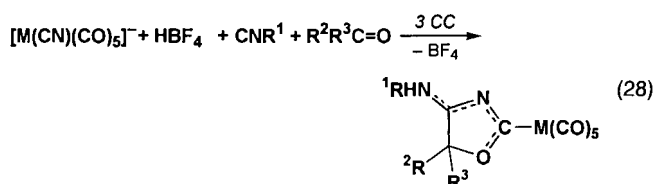
Schema 7. Mono- und Diylidenkomplexe von Rh und Ir sind zugänglich a) direkt aus Metallalkoxiden und Azoliumsalzen oder b) aus freien N-heterocyclischen Ylidenen und zweikernigen μ -Chlorokomplexen.

sichtlich verlaufen die Reaktionen thermodynamisch kontrolliert, da weitere acide Protonen in den Azoliumeinheiten die Carbenkomplexbildung nicht beeinflussen. In Gegenwart eines Basen- und Azoliumsalzüberschusses entstehen selektiv und nahezu quantitativ neutrale Monocarbenkomplexe des Typs $[M(\eta^4\text{-}1,5\text{-cod})\text{LX}]$ ($M = \text{Rh}, \text{Ir}$). Freie Carbene wiederum sind in der Lage, Halogenliganden zu ersetzen, so daß kationische Dicarbenkomplexe des Typs $[\text{Rh}(\eta^4\text{-}1,5\text{-cod})\text{L}_2]^+\text{X}^-$ entstehen (Schema 7). Die Deprotonierung erfolgt ausschließlich durch metallgebundenes Ethoxid. Werden die Imidazoliumhalogenide mit Kaliumethoxid in Ethanol in Imidazoliumethoxide überführt (2-Ethoxyimidazole wurden nicht beobachtet), sind kationische Dicarbenkomplexe zugänglich.^[62]

Gemäß Variante B in Schema 5 können nucleophile N-heterocyclische Carbene auch andere Liganden, im Regelfall Zweielektronen-Donoren (z. B. Halogenide, Kohlenmonoxid oder Acetonitril), im Metallkomplex ersetzen. In den Carbonylkomplexen $[\text{M}(\text{CO})_6]$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ und $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ werden ein oder zwei Moleküle Kohlenmonoxid durch das Carben verdrängt. Weitergehende Substitution erfolgt nur unter Photolysebedingungen.^[12a, b]

In den Addukten $[(\text{Me}_2\text{S})\text{MCl}]$ ($M = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$), $[\text{MCl}_4(\text{thf})_2]$ ($M = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$), $[\text{MCl}_4(\text{py})_2]$ ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$) und $[\text{VCl}_2(\text{tmeda})_2]$ werden die neutralen Zweielektronen-Donoren durch 2,3-Dihydro-1*H*-imidazol-2-ylidene in glatter Reaktion ersetzt.^[150] Damit verhalten sich freie N-heterocyclische Carbene wie konventionelle Zweielektronenliganden, so daß sie mit zahlreichen Komplexvorstufen reagieren. Verbrückende Einheiten zweikerniger Metallkomplexe werden durch das in die Koordinationssphäre eintretende Carben gespalten. Beispielsweise erhält man aus zweikernigen halogeno- oder acetatoverbrückten Komplexen von Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium und Palladium einkernige Carbenkomplexe in ausgezeichneten Ausbeuten.^[13, 34, 37, 61]

Acyclische wie auch cyclische heteroatomsubstituierte Carbene können durch Umwandlung anderer, ebenfalls über einen Kohlenstoff gebundener Liganden wie Isocyaniden direkt am Metallzentrum erzeugt werden [Gl. (28), (29)]. Der nucleophile



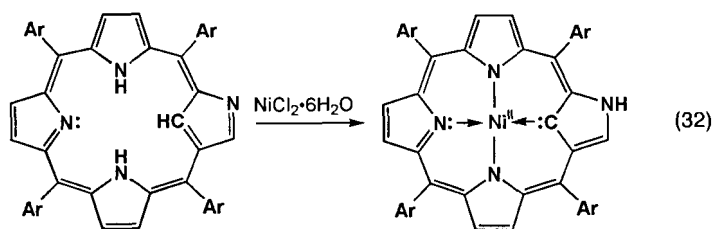
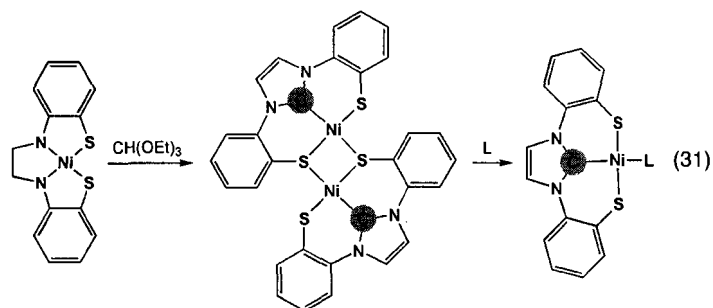
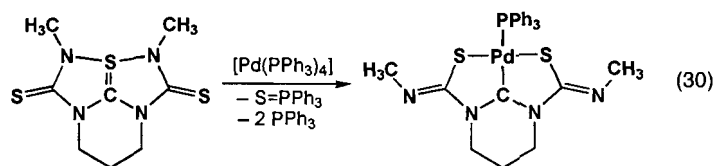
Angriff eines Alkohol- oder Aminmoleküls am elektrophilen, metallgebundenen Kohlenstoffatom setzt die Reaktionsfolge in Gang.^[117] Reaktionsweg C von Schema 5, eine Vier-Komponenten-Kondensation (4 CC), wurde von Fehlhammer et al. vorgestellt und führt zum 2,3-Dihydro-1*H*-imidazol-2-yliden-Gerüst.^[117] Dabei werden Metallkomplexe von Hydroisocyaniden (im allgemeinen aus anionischen Cyanokomplexen zugänglich) nacheinander mit einem Aldehyd, einem Isocyanid und einem Amin versetzt, um daraus N-heterocyclische Carbene zu gewinnen [Gl. (29)]. Wegen der Isolobalbeziehung zwischen einem Sauerstoffatom und dem d^6 -Übergangsmetallkomplexfragment vom Typ ML_5 ist diese Variante das metallorganische Analogon der Ugi-4-CC-Reaktion zur Hydantoinsynthese.^[118] Nach demselben Prinzip können Übergangsmetallkomplexe mit von Oxazolidin abgeleiteten Carbenen erzeugt werden, indem man über eine 3-CC-[2 + 1 + 2]-Cycloaddition die entsprechenden Metallkomplexe mit geeigneten Isocyaniden und Carbonylkomponenten umsetzt [siehe Gl. (28)].^[119, 120]

In den letzten Jahren wurden auch einige weniger gebräuchliche Syntheserouten veröffentlicht. Beispielsweise entwickelte Matsumara eine Synthese, um ausgehend von 10-*S*-3-Tetraazapentalenderivaten auf recht eigenwillige Art sechsgliedrige Carbenkomplexe von Palladium und Rhodium zu erhalten [Gl. (30)].^[121] und Sellmann et al. erhielten Nickel- und Platin-Carbenkomplexe mit dreizähligen, *S,C*-koordinierenden Liganden gemäß Gleichung (31).^[122] Des weiteren diskutierte Ghosh die Analogie zwischen den „N-fehlgeordneten Porphyrinen“ [Gl. (32)], $\text{Ar} = p\text{-Tolyl}$ und Arduengo-Carbenen.^[123]

6. Strukturchemie

Die Aufklärung der Struktur des Bis(1,3-diphenyl-2,3-dihydro-1*H*-imidazol-2-yliden)quecksilber(II)-perchlorat-Komplexes gelang erst 1971,^[151] drei Jahre nach der Synthese.^[8] In den folgenden zwei Jahrzehnten findet man nur wenige kristallographisch bestimmte Strukturen ähnlicher Komplexe in der Literatur. Dagegen wurden zahlreiche Komplexe mit C-C-gesättigten Carbenen strukturell charakterisiert, die jedoch in diesem Beitrag nicht behandelt werden.

Die Ergebnisse legen eine Bindungsordnung von 1 oder sogar darunter nahe. Die Metall-Kohlenstoff-Abstände in den 2,3-Dihydro-1*H*-imidazol-2-yliden-Komplexen sind merk-



lich länger als in den Carbenkomplexen vom Schrock- oder Fischer-Typ. Dies war nicht zuletzt wegen der Anteile ylidischer Resonanzstrukturen im freien 2,3-Dihydro-1*H*-imidazol-2-yliden zu erwarten. Eine deutliche Metall-Kohlenstoff-Rückbindung kann nur in linearen, homoleptischen $[M(L^{Mes})_2]$ -Komplexen von nullwertigem Nickel oder Platin nachgewiesen werden. Die Verkürzung des Ni-C_{Carben}-Abstands um 0.15 Å gegenüber dem in $[Ni(CO)_2(L^{Mes})_2]$ kann nicht allein mit der Abnahme der Koordinationszahl von 4 auf 2 erklärt werden. Bislang weisen die Ergebnisse auch nicht auf eine Rotationsbarriere um die Metall-Carben-Bindung hin, was für den Einfachbindungscharakter dieser Bindung spricht. Die Lage der Carbenliganden bezüglich des restlichen Komplexfragments wird stark von Kristallpackungseffekten beeinflusst: Bei $[W(CO)_5L]$ treten drei verschiedene, strukturell gesicherte Rotamere (ekliptisch, gestaffelt und gauche) für nahezu identische Carbenliganden L auf.^[61]

Die Festkörperstrukturen einer Reihe freier 2,3-Dihydro-1*H*-imidazol-2-ylidene zeigen weitgehend identische geometrische Parameter (Tabelle 7), wie in Röntgen- und Neutronenbeugungsexperimenten festgestellt wurde. Läßt man eine Standardabweichung von 3σ für die Röntgen- und Neutronenbeugungsdaten zu, fällt lediglich die N-C_{Carben}-N-Winkelaufweitung um etwa 2° als Folge einer Metallkoordination auf. Während

sich die geometrischen Parameter der freien und der metallgebundenen Carbene kaum unterscheiden, zeigen die Strukturen der Azolium-Ionen starke Abweichungen. Im Einklang mit einer verstärkten π -Delokalisierung im Fünfring verkürzen sich die N-C-Bindungen bei der Protonierung, während die C=C-Bindung länger wird. Die Winkel im Fünfring nähern sich einander an. Abgesehen von der Länge der C-C-Doppelbindung bewegen sich alle Strukturparameter der Carbenliganden zwischen denen der beiden Extremstrukturen.

Bei genauerer Betrachtung der gemittelten Bindungslängen wird die Abhängigkeit der Ringparameter vom verwendeten Metall deutlich (Abb. 6). Einzelne Daten sind isoliert betrachtet nicht aussagekräftig, jedoch ist in Abbildung 6 ein deutlicher Trend zu erkennen: Der N-C_{Carben}-N-Bindungswinkel weitet sich in Gegenwart von 3d- und 5d-Metallen auf, und der C_{Carben}-N-Abstand verkürzt sich. Diese Beobachtung stützt die Regel, daß die Stärke von Metall-Kohlenstoff-Bindungen mit dem Wechsel von 3d- zu 4d- oder 5d-Metallen zunimmt.

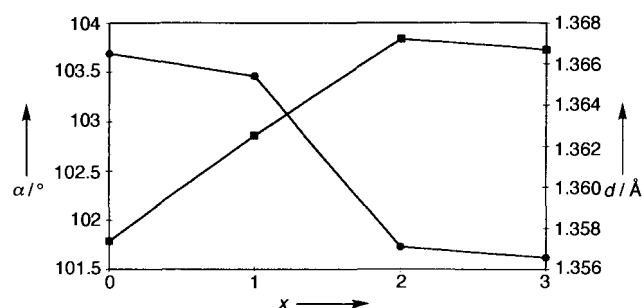


Abb. 6. Gemittelte Werte der C_{Carben}-N-Bindungslängen d (Kreise) und der N-C_{Carben}-N-Bindungswinkel α (Quadrate) in Abhängigkeit vom Metall für die Übergangsmetallreihen x . Die erste Spalte ($x = 0$) enthält die Werte der entsprechenden freien Carbene^[115].

7. Katalyse

In einer Reihe von Patenten (1994) wurden die Möglichkeiten zum Einsatz N-heterocyclischer Carbene als Liganden in metallhaltigen Katalysatoren festgehalten. Davor beschränkten sich vereinzelte Untersuchungen auf die katalytischen Eigenschaften C-C-gesättigter Derivate, die jedoch keine Verbesserung gegenüber den etablierten Metall-Phosphan-Katalysatoren brachten.^[124, 125] Eine Publikation über die Heck-Olefinierung^[13] weckte erneut das Interesse am Einsatz von Carbenen in der Katalyse. Es folgten Untersuchungen zur Hydroformylierung, Hydrierung und Isomerisierung, Furansynthese^[126] und Olefinmetathese. Ein weiteres wichtiges Anwendungsgebiet eröffnete sich mit der Synthese chiraler 2,3-Dihydro-1*H*-imidazol-2-ylidenkomplexe und deren Einsatz in der asymmetrischen Katalyse. Im folgenden Abschnitt werden alle verwendeten N-heterocyclischen Carbenliganden einheitlich mit L abgekürzt.

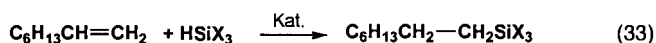
7.1. Hydrosilylierung von Alkenen und Alkinen

Gemäß Gleichung (33) führt die Hydrosilylierung terminaler Alkene in Gegenwart katalytischer Mengen an Rhodium-Car-

Tabelle 7. Gemittelte Bindungsparameter des 2,3-Dihydro-1*H*-imidazol-2-yliden-Systems (siehe Text; Abstände in Å, Winkel in °)^[115].

	C _{Carben} -N	N-C	C-C	N-C _{Carben} -N	C _{Carben} -N-C	N-C-C
freies Carben	1.367	1.390	1.335	101.8	112.8	106.3
Carbenligand [a]	1.360	1.384	1.329	103.5	111.4	106.9
Imidazolium-Ion	1.322	1.374	1.345	109.2	108.2	107.2

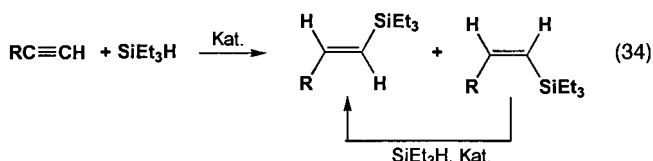
[a] Im Komplex.



$\text{X} = \text{OC}_2\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_5, \dots$

benkomplexen, z. B. $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-cod})\text{L}]$, $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2\text{L}]$ oder $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{L}]$, selektiv zur Anti-Markownikoff-Addition des Silans.^[124, 125] Es wurden in Abhängigkeit vom verwendeten Silan und vom Rhodium-Carbenkatalysator Ausbeuten bis 98% erzielt. Andere Rhodium(I)-Katalysatoren, z. B. $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$, lieferten geringere Ausbeuten. Konjugierte Diene reagierten in Gegenwart von Rh-Carbenkatalysatoren zu Gemischen aus 1,4- und 1,2-Addukten, während mit $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ ausschließlich das 1,4-Isomer gebildet wird.

Bei der Hydrosilylierung von Alkinen^[127] [Gl. (34)] hängt die Produktverteilung sowohl von den Reaktionsbedingungen als

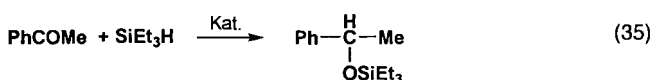


auch vom Katalysator ab. Mit den Rh^{I} -Carbenkomplexen $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-cod})\text{L}]$ und $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2\text{L}]$ ergibt sich bei der Addition von Silanen ein Gemisch aus *cis*- und *trans*-Additionsprodukten. Wird in Gegenwart des Katalysators und des Silans stärker erhitzt, findet eine vollständige Umwandlung des *cis*- ins *trans*-Produkt statt.

In Gegenwart von Luft und/oder UV-Licht steigt der Umsatz der Hydrosilylierung von Alkinen. Beispielsweise erhält man bei Bestrahlung eines Gemischs aus Phenylacetylen, Triethylsilan und dem Katalysator $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-cod})\text{L}]$ innerhalb einer Stunde quantitativen Umsatz, während ohne UV-Licht sowie ohne Katalysator keine Reaktion zu beobachten ist. Für den Komplex $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ konnte dieses Verhalten nicht nachgewiesen werden.

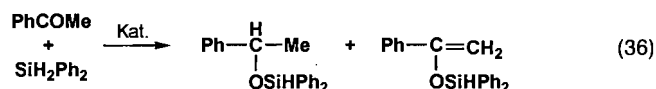
7.2. Hydrosilylierung von Ketonen

Die Hydrosilylierung von Ketonen gemäß Gleichung (35) und die Hydrolyse der resultierenden Silyl ether ermöglichen die Reduktion von Ketonen zu sekundären Alkoholen unter milden Bedingungen und stoßen deshalb auf großes Interesse in der Synthesechemie.



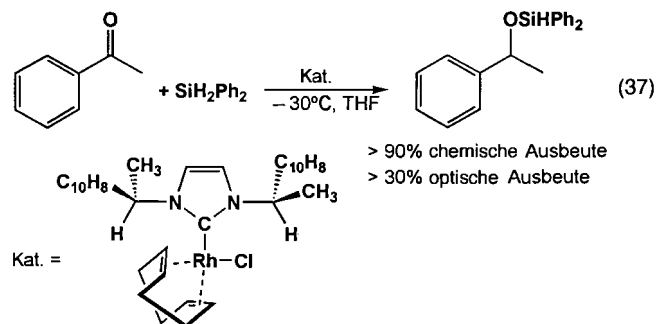
Um Triethylsilan umzusetzen, bedarf es relativ hoher Reaktionstemperaturen. Dabei wurden $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-cod})\text{L}]$, $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2\text{L}]$, $[\text{RhCl}(\text{CO})\text{L}_2]$ und eine Reihe von Ruthenium-Carbenkomplexen als Katalysatoren eingesetzt.^[124, 125] Bis auf den recht unreaktiven Dicarbenkomplex $[\text{RhCl}(\text{CO})\text{L}_2]$ zeigten alle Rhodiumkatalysatoren eine hohe Aktivität, wobei mit dem gemischten Phosphan/Carbenkomplex $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2\text{L}]$ die besten Ergebnisse erzielt wurden (98% Umsatz nach 4 h bei 100 °C). Die Beschaffenheit des N-Substituenten am Carbenliganden beeinflusst ebenfalls die katalytische Aktivität – ein Beweis dafür, daß der Carbenligand tatsächlich an der Katalyse beteiligt ist. Die Ruthenium(II)-Komplexe erwiesen sich als deutlich weniger aktiv als die Rhodiumkatalysatoren.

Der Ersatz von Triethylsilan durch Diphenylsilan als Silylierungsgagens [Gl. (36)] ermöglicht niedrigere Reaktionstempera-



turen. Allerdings entstehen dann mit manchen Katalysatoren Silylenolether als unerwünschte Nebenprodukte.^[125] Hier wurden die besten Ergebnisse mit dem Monocarbenkomplex $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-cod})\text{L}]$ erzielt (*N*-Phenyl derivative, 98% Umsatz, 24 h, 25 °C). Außerdem wurde deutlich, daß mehr als ein Carbenligand pro Komplex die Ausbeute verringert.

Behandelt man Silane in Abwesenheit anderer Substrate mit einem Rhodium(I)-Carbenkomplex, so tritt Kupplung zum Disilan auf. Dies eröffnet einen interessanten Zugang zu Disilanen.^[125] Auch bei der asymmetrischen Variante der katalytischen Hydrosilylierung gibt es interessante Entwicklungen. So können prochirale Ketone in optisch aktive sekundäre Alkohole überführt werden. Die von Lappert et al. in einer mehrstufigen Synthese hergestellten chiralen Carbenkomplexe lieferten keine nennenswerten Enantiomerenüberschüsse bei der katalytischen Hydrosilylierung,^[127] so daß unsere asymmetrische Hydrosilylierung von Acetophenon [Gl. (37)]^[128, 129] die erste asymmetrische Katalyse mit chiralen Carbenkomplexen ist.

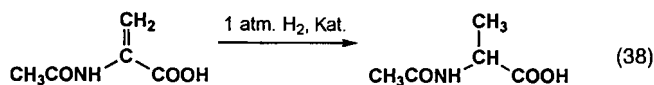


Die Synthese chiraler Carbenkomplexe verläuft denkbar einfach: Zunächst wird in einer Stufe das C_2 -symmetrische Imidazolium-Ion aus enantiomerenreinem α -Naphthylethylamin gewonnen und anschließend zum katalytisch aktiven Rhodium-Carbenkomplex (Alkoxid-Route) umgesetzt. Der chirale Rhodiumkomplex katalysiert die Hydrosilylierung bei niedrigen Temperaturen (-30°C) und führt bereits ohne Optimierung zu asymmetrischen Induktionen von über 30% *ee*.^[128]

Auch wenn die Enantiomerenüberschüsse noch gesteigert werden sollten, sind sie jedenfalls nicht von der Menge an verwendetem Katalysator oder vom Umsatz abhängig. Hier sei erwähnt, daß ein freies Carben in die Si-H-Bindung eines Hydrosilans inserieren würde. Ein in der Reaktionsmischung frei vorliegender Ligand würde irreversibel abgebaut werden, was eine Abnahme des Enantiomerenüberschusses mit der Reaktionsdauer zur Folge hätte. Es gilt als sicher, daß die Metall-Carben-Bindung unter den angegebenen Reaktionsbedingungen inert ist.

7.3. Hydrierung von Alkenen

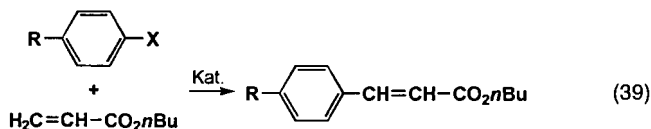
Gemischte Carben/Phosphankomplexe wie $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2\text{L}]$ oder $[\text{Ru}(\text{Cl})\text{L}(\text{PPh}_3)_2]$ erwiesen sich als aktive Katalysatoren bei der Alkenhydrierung: Bereits bei Normaldruck können C-C-Doppelbindungen hydriert werden [Gl. (38)].^[125]



Die Alkenhydrierung in Gegenwart von Rhodium-Carbenkatalysatoren wird in unserer Arbeitsgruppe weiter untersucht.^[130] Vorläufige Ergebnisse zeigen, daß die Carbenliganden mit schwach elektronenschiebenden Liganden kombiniert werden müssen, um katalytisch aktive Komplexe zu erzeugen. Es wurde festgestellt, daß Rhodium-Carbenkomplexe ohne π -elektronenziehende Liganden wie Kohlenmonoxid, Phosphane oder Phosphite nahezu katalytisch inaktiv wären. Man kann dies damit erklären, daß die Aktivierung von Wasserstoff durch starke π -Acceptorphosphane, z. B. Pyrrollylphosphane, erleichtert wird.^[131] Gemischte Phosphan/Carbenkomplexe zeichnen sich unter Katalysebedingungen durch besonders hohe Stabilität aus.

7.4. Heck-Olefinierung

Der Einsatz der Palladiumkomplexe $[\text{PdL}_2\text{I}_2]$ als Katalysatoren in der Heck-Olefinierung von Arylhalogeniden gemäß Gleichung (39) wird seit geraumer Zeit intensiv untersucht.^[13] Diese



neue Katalysatorklasse besticht durch außerordentliche Temperatur-, Feuchtigkeits- und Sauerstoffstabilität. Kinetische Studien ergaben, daß die volle Aktivität schon nach einer kurzen Induktionszeit eintritt. In Gegenwart von Reduktionsmitteln entstehen Pd^0 -Derivate als eigentlich aktive Spezies, die durch

eine bemerkenswert lange Lebensdauer in der Heck-Olefinierung gekennzeichnet sind (Abb. 7)^[13]. Es war keinerlei Palladium-Abscheidung festzustellen. Aufgrund dieser Eigenschaften sollten sich die vorgestellten Komplexe gut für die Aktivierung von Chlorarenen eignen.

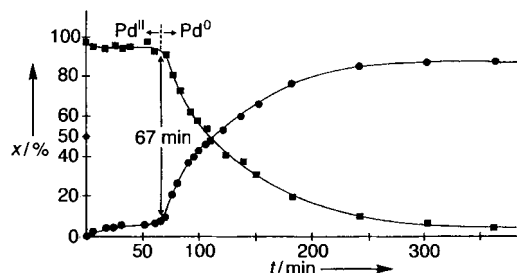


Abb. 7. Palladium(0)-Carbenkomplexe als aktive Spezies in der Heck-Olefinierung am Beispiel der Reaktion von 4-Bromacetophenon (Quadrate) mit *n*-Butylacrylat zu *n*-Butyl-(*E*)-4-acetylcinnamat (Kreise). Nach 67 min wurde Hydrazinhydrat zugegeben. x = Konzentration.

Enders et al. stellten kürzlich eine Synthese von chiralen Palladium-Carbenkomplexen und deren Anwendung in der asymmetrischen Heck-Reaktion vor. Es konnte jedoch bislang noch keine signifikante optische Induktion nachgewiesen werden.^[116]

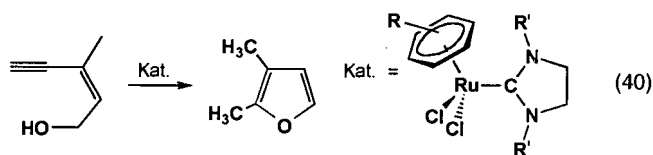
7.5. Hydroformylierung

Im allgemeinen werden Rhodium(I)-Phosphankomplexe als Katalysatoren in der Hydroformylierung von Alkenen eingesetzt. Zur Vermeidung von Metallabscheidung und für ein gutes Verhältnis von *n*- zu *iso*-Produkt werden aber hohe Phosphanüberschüsse benötigt (bis zu 1:1000). Bei stöchiometrischem Einsatz von Triphenylphosphan zersetzt sich der Katalysator unter Hydroformylierungsbedingungen langsam.

Rhodium(I)-Carbenkomplexe wie $[\text{RhCl}(\eta^4-1,5\text{-cod})\text{L}]$, $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2\text{L}]$ oder $[\text{RhCl}(\text{CO})\text{L}_2]$ sind wesentlich stabiler, so daß sie ohne Ligandenüberschuß verwendet werden können – ein wesentlicher Vorteil gegenüber konventionellen Katalysatoren. Allerdings führt die höhere Elektronendichte am Metallzentrum nach unseren Erfahrungen zu einer geringeren Aktivität als bei Triphenylphosphankomplexen wie $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$. Im Fall der gemischten Rhodium-Carben/Phosphankomplexe ergeben sich höhere Aktivitäten bei gleichzeitiger Verlängerung der Standzeit.^[132] Alle experimentellen Befunde lassen darauf schließen, daß die Carbenliganden während des gesamten Katalysezyklus am Metall verbleiben.

7.6. Furansynthese

1997 berichteten Dixneuf et al. über interessante Anwendungsmöglichkeiten von Ru^{II} -Carbenkomplexen der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{Ru}(p\text{-Cymol})\text{Cl}_2\text{L}]$.^[126] In einer katalytischen Reaktion wurde (*Z*)-3-Methylpent-2-en-4-yn-1-ol zu 2,3-Dimethylfuran umgesetzt [Gl. (40)]. Die Reaktivität des



Katalysators hängt dabei von der Natur des Carbenliganden und der Alkylsubstituenten ab. Die besten Ergebnisse wurden mit zweikernigen, über Dicarbenliganden verknüpften Komplexen erzielt (stark exotherme Reaktion bei Raumtemperatur).

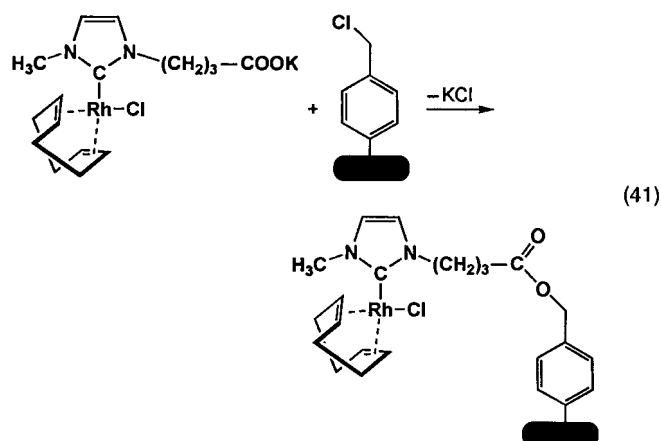
7.7. Olefinmetathese

Ruthenium(II)-Carbenkomplexe wurden erfolgreich als Katalysatoren in der Olefinmetathese eingesetzt. Die Bindung zwischen Ruthenium und dem N-heterocyclischen Carben reagiert mit gespannten cyclischen Alkenen, so daß Norbornen von $[\text{Ru}(p\text{-Cymol})\text{Cl}_2\text{L}]$ nicht polymerisiert wird. Diese Beobachtung legt die Vermutung nahe, daß das Carben lediglich als stabilisierender „Zuschauerligand“ fungiert. Nur nach Bildung einer Alkylideneinheit durch Zugabe von Trimethylsilyldiazomethan entwickelt der Rutheniumkatalysator eine hohe Aktivität in der Metathese von Norbornen (Umsatzzahl (TON) bei Raumtemperatur > 8000). Funktionelle Gruppen wie in *exo/endo*-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-acetat werden toleriert (TON > 100).^[62] Ruthenium(II)-Komplexe mit N-heterocyclischen Carbenen ähneln in ihren katalytischen Eigenschaften den analogen Verbindungen mit basischen Phosphanen, z. B. $[\text{Ru}(p\text{-Cymol})\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)]$. Unsere Gruppe beschäftigt sich derzeit mit weiterführenden Untersuchungen auf diesem Gebiet.^[133]

7.8. Zusammenfassung

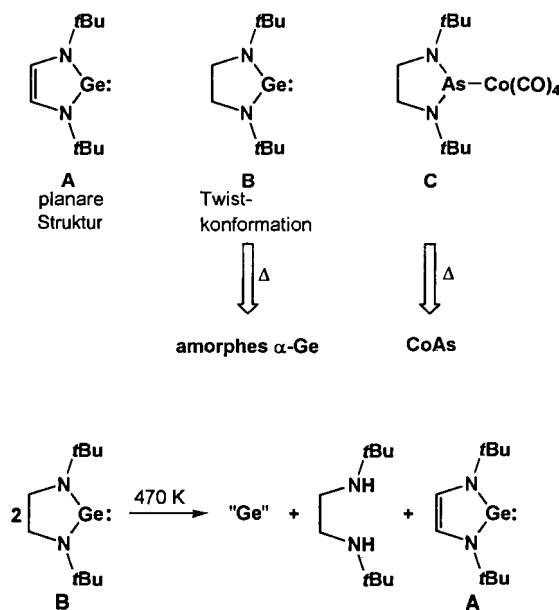
Die Eigenschaften von N-heterocyclischen Carbenkomplexen machen sie zu vielversprechenden Katalysatoren für zahlreiche Reaktionen in der organischen Chemie, und wegen des preiswerten Zugangs zu Imidazoliumsalzen sind sie auch für eine industrielle Anwendung sehr attraktiv. Durch die ausgeprägte σ -Donorfähigkeit der Carbenliganden wird eine hohe Elektrophilie am Metallzentrum induziert, so daß heterocyclische Carbene generell als Alternative und Ergänzung zu basischen Phosphanen eingesetzt werden können.

Da starke M-C-Bindungen ein Charakteristikum dieser neuen Katalysatorklasse sind, erscheint auch die Katalysatorimmobilisierung durchaus vielversprechend, wie erste Ergebnisse belegen. Es wurden schon einige Untersuchungen vorgenommen, in denen entweder das Imidazoliumsalz oder der fertige Katalysator immobilisiert wurde, beispielsweise bei der Kuppelung eines funktionalisierten Rhodium(I)-Carbenkomplexes an ein Merrifield-Harz [Gl. (41)]. Es werden derzeit immer mehr funktionalisierte Carbenkomplexe mit Amino-, Ester-, Ether- und Ketogruppen synthetisiert, um sie anschließend auf organischen und anorganischen Polymerträgern zu verankern.^[135]



8. Chemische Dampfabcheidung (CVD) von Germanium

Die Ergebnisse von PES- und Thermolysestudien eröffneten interessante Möglichkeiten für den Einsatz C-C-gesättigter Cyclogermylene (Schema 8, **B**) in den Materialwissenschaften.^[10, 134] Beim Erhitzen auf 900 K erhält man $[\text{Ge}/\text{GeH}]$ -Schichten, Isobutylen, HCN und (möglicherweise) Isobutan, jedoch keinen Wasserstoff. Temperaturen von 470 K liefern statt dessen $[\text{Ge}/\text{GeH}]$ -Schichten, **A** und *N,N'*-Di-*tert*-butylethylendiamin (Schema 8).



Schema 8. Beim Einsatz von Cyclogermylene in der CVD zu beobachtende Produkte.

Umfassende CVD-Studien von Veprek et al. etablierten die vorgestellten Cyclogermylene für die Erzeugung dünner Filme von amorphem α -Germanium durch MOCVD (Sublimation bei ca. $40^\circ\text{C}/0.25\text{ mbar}$).^[135–137] Je nach Beschaffenheit des Trägermaterials beginnen die Germaniumschichten etwa bei 245°C aufzuwachsen. Bei niedrigeren Temperaturen ist eine selektive Abscheidung möglich. Um die Selektivität der Abscheidung zu demonstrieren, wurden Siliciumwafer verwendet, die mit einer

1.8 μm dicken SiO_2 -Maske beschichtet waren. Die Kontaktlöcher wurden, ohne jegliche Abscheidung auf der SiO_2 -Oberfläche, bei einer Substrattemperatur von 230 °C mit Germanium gefüllt. Die Interpretation der XRD-Analyse ergab, daß es sich um amorphe Filme ohne detektierbare Kristallite handelte (Empfindlichkeit etwa 1 Vol%). Die thermische Leitfähigkeit dieser Germaniumfilme („kugelförmiger Film“) erreichte Werte von $6.6 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$. Ursache für diesen relativ hohen Leitfähigkeitswert und die niedrige Aktivierungsenergie von 0.20 eV ist die dendritische Struktur der Filme. Auch die kompakten Abscheidungen auf sauberen SiO_2 -Oberflächen sind durch eine relativ hohe thermische Leitfähigkeit ($7.2 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$, 25 °C) und Aktivierungsenergie (0.25 eV) gekennzeichnet. Der Wasserstoffgehalt liegt bei 0.2 Atom-%.

Der Zerfall des Cyclogermylens **B** (Schema 8) verläuft nach einem bimolekularen Mechanismus: Parallel zur Abscheidung eines Germaniumatoms bilden sich je ein C-C-ungesättigtes Derivat **A** und ein Diaminmolekül. Dieser exakte Zerfall resultiert anscheinend aus einer prädissoziativen Bindungsdehnung, die mit der Besetzung antibindender Orbitale am sich der Oberfläche nähernden Germanium einhergeht. Dadurch wird die Ge-N-Bindung geschwächt und ein definierter Bindungsbruch begünstigt. Dasselbe Verhalten zeigte die Arsen/Cobalt-Heterodimetallverbindung **C** (Schema 8), die unter CVD-Bedingungen schon bei niedrigen Temperaturen (210 °C) dünne Cobaltarsenid-Filme bildet.^[138] Elektronenmikroskopisch wurden gleichmäßige Filme nachgewiesen, energiedispersive Röntgenstrukturanalyse und Elektronenspektroskopie bestätigten die Zusammensetzung, und pulverdiffraktometrische Untersuchungen sowie Leitfähigkeitsmessungen bescheinigten die Kristallinität und die elektrischen Eigenschaften der Filme. Wie bei dem oben erwähnten Germanium liegen die durch Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff verursachten Verunreinigungen unterhalb 1 %.

9. N-heterocyclische Carbene – Quo vadis?

Heterocyclische Carbene aus der Familie der Imidazole, Triazole und Thiazole fristen nicht länger ein Dasein als Labor kuriositäten, da inzwischen ausgehend von den Arbeiten in der Gruppe um Arduengo allgemeine Wege zu stabilen, isolierbaren Carbenen entwickelt wurden. Der herausragende Vorteil dieser Verbindungen liegt in ihrer universellen Fähigkeit zur Metallkomplexierung begründet, die sich von elektronenreichen Übergangsmetallen (z. B. Pd^0 , Rh^I) über elektronenarme Hauptgruppenmetallkationen (z. B. Be^{2+}) bis zu Metallen in hohen Oxidationsstufen (z. B. Ti^{IV} , Nb^V , Rh^{VII}) erstreckt. Mit dieser Vielseitigkeit übertreffen N-heterocyclische Carbene sogar die Phosphane, da schon ihre ausgeprägte σ -Donorfähigkeit ausreicht, stabile „Addukte“ mit bestimmten Metallen und Nichtmetallen zu bilden – sie sind damit mit Aminen und Ethern vergleichbar. Darüber hinaus entstehen unerwartet stabile Bindungen mit katalytisch relevanten Metallen: Palladium(0)-Carbenkomplexe widerstehen problemlos hohen Reaktionstemperaturen wie 140 °C und den energischen Bedingungen, wie sie die katalytische Heck-Kupplung erfordert.

Diese spezifischen Ligandeneigenschaften lassen N-heterocyclische Carbene als Mittel der Wahl für redoxabhängige Kataly-

secyclen erscheinen, nicht zuletzt weil sie sehr unterschiedliche elektronische Gegebenheiten tolerieren. Folglich ist ihre Zukunft in der homogenen Katalyse zu sehen. Die durch Funktionalisierung der Liganden zu erwartenden Effekte sind noch kaum erforscht. Seitenketten mit hemilabilen Phosphor-, Stickstoff- oder Sauerstoff-Funktionalitäten sollten die chemische Reaktivität des Metallzentrums steuern und zugleich stabilisierend wirken.

Chelatisierende Dicarbene wurden ebenfalls bereits in freiem und komplexiertem Zustand untersucht. Wasserlösliche und immobilisierte Komplexe sollen eine Brücke zwischen homogener und heterogener Katalyse schlagen. Schließlich kann die flexibel anwendbare und zugleich einfache Ringschlußsynthese vorteilhaft zur Synthese chiraler Carbenderivate herangezogen werden. Beispielsweise reagieren α -Phenylethylamin, Glyoxal und Formaldehyd zu einem chiralen Carben, das sich als Teil eines Rhodium(I)-Katalysators in der asymmetrischen Hydrosilylierung recht gut bewährte, dessen Leistungen jedoch sicherlich durch Fixierung der Geometrie noch verbessert werden könnten (keine Rotation um die N-C-Bindungsachse). Vermutlich beeinträchtigt die planare Ringstruktur im Vergleich zur konischen der Phosphane nicht grundsätzlich die Effizienz eines Chiralitätstransfers, zumal die Synthese sterisch anspruchsvoller, chelatisierender Derivate möglich ist. Man kann davon ausgehen, daß N-heterocyclische Carbene die bereits etablierten Phosphane als Katalysatorliganden ergänzen werden.

Was haben wir nun aus der vorangegangenen Diskussion gelernt? Es gibt drei Hauptgründe für den Beginn einer neuen Ära in der Chemie der N-heterocyclischen Carbene – 30 Jahre nach den richtungsweisenden Arbeiten von Wanzlick^[8] und Öfele^[7]: a) Sie sind auf einfachem Weg als freie Verbindungen nach einer neuen, effizienten Methode zugänglich (Deprotonierung von Azolium-Ionen in flüssigem Ammoniak), so daß eine ganze Palette substituierter, funktionalisierter, chiraler oder immobilisierter Verbindungen für katalytische Anwendungen zur Verfügung steht. b) Sie lassen sich mit buchstäblich allen Hauptgruppen- und Übergangsmetallen des Periodensystems in hohen und niedrigen Oxidationsstufen kombinieren. Die Synthese katalytisch relevanter Metallkomplexe ist nicht durch die Verfügbarkeit freier Carbene eingeschränkt, sondern kann auf mehrere indirekte Methoden, ein Azolium-Ion in ein metallgebundenes Carben umzuwandeln, zurückgreifen. c) Mit bestimmten Metallen entstehen hochaktive Katalysatoren; z. B. können die Palladium(II)-Komplexe $[\text{PdL}_2\text{X}_2]$ in der C-C-Kupplung nach Heck eingesetzt werden,^[13] und als weiteres Beispiel sei die enantioselektive Hydrosilylierung erwähnt.^[128]

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das Anwendungspotential N-heterocyclischer Carbene lange Zeit nicht erkannt wurde. Obwohl bereits Wanzlick in seiner ersten Veröffentlichung (1968) auf die nahe Verwandtschaft zwischen nucleophilen Carbenen und Isocyaniden hingewiesen hat(!), wurden die Komplexe N-heterocyclischer Carbene immer als Kuriositäten betrachtet. Die Renaissance, die sie in den letzten Jahren erfahren, rechtfertigt die Vermutung, daß sie in Zukunft eine wichtige Rolle in der metallorganischen Chemie spielen werden.

Die Autoren bedanken sich bei Dr. K. Öfele (Technische Universität München) für seine Mitwirkung an der Erforschung der N-heterocyclischen Carbene über viele Jahre und bei der Deut-

schen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die großzügige Unterstützung. Den (ehemaligen) Mitarbeitern Dr. M. Elison, Dr. J. Fischer, Dr. G. R. J. Artus, Dr. D. Mihalios, C.-P. Reisinger, G. Lobmaier, Dr. O. Runte, M. Steinbeck, T. Weskamp, R. Eckl, M. Prinz und G. Gerstberger sei für ihre qualifizierten experimentellen Beiträge zur Chemie der N-heterocyclischen Carbene und deren Anwendung in der Katalyse gedankt. Dr. R. Schmid und Dr. L. J. Gooßen sei für Beiträge zum Manuskript gedankt.

Eingegangen am 12. Mai 1997 [A 230]

Übersetzt von Dipl.-Chem. Gisela Gerstberger, München

- [1] P. S. Skell, S. R. Sandler, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2024.
- [2] a) E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, 580; b) E. O. Fischer, *ibid.* **1974**, *86*, 651 (Nobel-Vortrag).
- [3] *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Complexes* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim, **1996**.
- [4] R. H. Grubbs in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**, S. 499.
- [5] M. Brookhart, W. B. Studabaker, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 411.
- [6] K. H. Dötz in *Organometallics in Organic Synthesis* (Hrsg.: A. de Meijere, H. tom Dieck), Springer, Berlin, **1988**.
- [7] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P42.
- [8] H.-W. Wanzlick, H.-J. Schönherr, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 154; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 141.
- [9] A. J. Arduengo III, M. Kline, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9704.
- [10] W. A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F. R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1489; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 485.
- [11] a) M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2691; b) B. Gehrhus, M. F. Lappert, J. Heinicke, R. Boese, D. Bläser, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1931; c) B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. Heinicke, R. Boese, D. Bläser, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *521*, 211.
- [12] a) K. Öfele, C. G. Kreiter, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 529; b) K. Öfele, M. Herberhold, *Z. Naturforsch.* **1973**, *28b*, 306; c) C. G. Kreiter, K. Öfele, G. W. Wieser, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 1749; d) K. Öfele, M. Herberhold, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 775; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 739; e) K. Öfele, E. Roos, M. Herberhold, *Z. Naturforsch.* **1976**, *31b*, 1070; f) K. Öfele, W. A. Herrmann, D. Mihalios, M. Elison, E. Herdtweck, W. Scherer, J. Mink, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 177; g) N. Kuhn, T. Kratz, R. Boese, D. Bläser, *ibid.* **1994**, *470*, C8; h) *ibid.* **1994**, *479*, C32; i) F. E. Hahn, L. Imhof, *Organometallics* **1997**, *16*, 763; j) F. E. Hahn, M. Tamm, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *456*, C11; k) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 42.
- [13] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2371.
- [14] a) M. Gomberg, *Chem. Ber.* **1900**, *33*, 3150; b) A. R. Forrester, J. M. Hay, R. H. Thomso, *Organic Chemistry of Stable Radicals*, Academic Press, London, **1968**.
- [15] D. Griller, K. U. Ingold, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 13.
- [16] D. Seyferth, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *5*, 65.
- [17] W. E. Parham, E. E. Schweizer, *Organic Reactions*, Vol. 13, Wiley, New York, **1963**.
- [18] W. Kirmse, *Carbene Chemistry*, Academic Press, New York, **1971**.
- [19] K. Hirai, K. Komatsu, H. Tomioka, *Chem. Lett.* **1994**, 503.
- [20] H. Tomioka, T. Watanabe, K. Hirai, K. Furukawa, T. Takui, K. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6376.
- [21] A. J. Arduengo III, H. Bock, H. Chen, M. Denk, D. A. Dixon, J. C. Green, W. A. Herrmann, N. L. Jones, M. Wagner, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6641.
- [22] E. A. Carter, W. A. Goddard, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 998.
- [23] S. S. Krishnamurthy, *Curr. Sci.* **1991**, *60*, 619.
- [24] R. A. Moss, T. Zdrojewski, G. J. Ho, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 946.
- [25] M. Elsaidi, K. Kassam, D. L. Pole, T. Tadey, J. Warkentin, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8751.
- [26] Y. Cheng, S. Goon, O. Methcohn, *Chem. Commun.* **1996**, 1395.
- [27] a) H. W. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 494; b) M. F. Lappert, R. W. McCabe, J. J. MacQuitty, P. L. Pye, P. I. Riley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 90; c) M. F. Lappert, P. L. Pye, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 837 und darin enthaltene Literatur.
- [28] H. Quast, S. Hünig, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 989; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 800.
- [29] H.-W. Wanzlick, H.-J. Schönherr, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1970**, *731*, 176.
- [30] M. Regitz, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 691; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 674.
- [31] R. Gleiter, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5457.
- [32] J. V. Nef, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1895**, *287*, 359.
- [33] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.
- [34] W. A. Herrmann, C. Köcher, L. Gooßen, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1627.
- [35] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561.
- [36] A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530.
- [37] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 772.
- [38] J. Fuller, R. T. Carlin, H. C. DeLong, D. Haworth, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 299.
- [39] Y. Chauvin, L. Mussmann, H. Olivier, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2941; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2698.
- [40] Y. Chauvin, H. Olivier-Bourbigou, *Chemtech* **1995**, 26.
- [41] A. J. Arduengo III, D. A. Dixon, K. K. Kumashiro, C. Lee, W. P. Power, K. W. Zilm, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6361.
- [42] N. Burford, P. Losier, C. Macdonald, V. Kyrimis, P. K. Bakshi, T. S. Cameron, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1434.
- [43] M. K. Denk, S. Gupta, R. Ramachandran, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 9025.
- [44] D. S. Brown, A. Decken, A. H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5421.
- [45] D. S. Brown, A. Decken, C. A. Schnee, A. H. Cowley, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6415.
- [46] D. E. Goldberg, P. B. Hitchcock, M. L. Lappert, K. M. Thomas, A. J. Thorne, T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 2387.
- [47] P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2268.
- [48] C. W. Bauschlicher, Jr., H. F. Schaefer III, P. S. Bagus, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7106.
- [49] V. Langer, K. Huml, G. Reck, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, *38*, 298.
- [50] R. W. Alder, P. R. Allen, M. Murray, A. G. Orpen, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1121.
- [51] D. A. Dixon, K. D. Dobbs, A. J. Arduengo III, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8782.
- [52] T. A. Taton, P. Chen, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1098; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1011.
- [53] Z. Q. Shi, V. Goulle, R. P. Thummel, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2357.
- [54] E. Çetinkaya, P. B. Hitchcock, H. Küçükbay, M. F. Lappert, S. Al-Juaid, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *481*, 89.
- [55] A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11027.
- [56] D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, J. P. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1021.
- [57] D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Simonet, A. Ghanimi, H. B. Stegmann, J. H. Teles, persönliche Mitteilung, **1996**.
- [58] G. Maier, J. Endres, H. P. Reisenauer, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1788; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1709.
- [59] G. A. McGibbon, J. Hrusák, D. J. Lavorato, H. Schwarz, J. K. Terlouw, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 232.
- [60] A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *Liebigs Ann.* **1997**, 365.
- [61] W. A. Herrmann, L. J. Goossen, G. R. J. Artus, C. Köcher, *Organometallics* **1997**, *16*, 2472.
- [62] C. Köcher, Dissertation, Technische Universität München, **1997**.
- [63] D. Mihalios, Dissertation, Technische Universität München, **1992**.
- [64] W. A. Herrmann, C. P. Reisinger, unveröffentlichte Ergebnisse, **1997**.
- [65] C. Köcher, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *532*, 261.
- [66] W. A. Herrmann, T. Weskamp, unveröffentlichte Ergebnisse, **1997**.
- [67] W. A. Herrmann, T. Weskamp, R. Eckl, unveröffentlichte Ergebnisse, **1996**.
- [68] U. Kernbach, M. Ramm, P. Luger, W. Fehlhammer, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 333; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 310.
- [69] H. V. R. Dias, W. Jin, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1365.
- [70] a) K. K. Irikura, W. A. Goddard III, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 48; b) C. W. Bauschlicher, Jr., S. R. Langhoff, P. R. Taylor, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 387; c) S. K. Shin, W. A. Goddard III, J. L. Beauchamp, *ibid.* **1990**, *93*, 4986; d) *ibid.* **1990**, *94*, 6963.
- [71] D. A. Dixon, A. J. Arduengo III, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4180.
- [72] J. Cioslowski, *Int. J. Quantum Chem.* **1993**, *27*, 309.
- [73] A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, D. A. Dixon, R. L. Harlow, W. T. Klooster, T. F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6812.
- [74] C. Heinemann, W. Thiel, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *217*, 11.
- [75] R. R. Sauers, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 149.
- [76] C. Heinemann, T. Müller, Y. Apeloig, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2023.
- [77] C. Boehme, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2039.
- [78] C. Heinemann, W. A. Herrmann, W. Thiel, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 73.
- [79] M. Denk, J. C. Green, N. Metzler, M. Wagner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 2405.
- [80] A. R. Katritzky, M. Karelson, N. Malhotra, *Heterocycles* **1991**, *32*, 127.
- [81] S. Berger, U. Fleischer, C. Geletnek, J. C. W. Lohrenz, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1183.

- [82] R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1475.
- [83] R. Hoffmann, R. B. Woodward, *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 17.
- [84] G. Bertrand, R. Reed, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 323.
- [85] G. Alcaraz, U. Wecker, A. Baceiredo, F. Dahan, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1246.
- [86] P. Dyer, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 46.
- [87] R. W. Alder, P. R. Allen, S. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1267.
- [88] R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3719.
- [89] R. Kluger, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 863.
- [90] W. Kreiser, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1981**, *29*, 172.
- [91] H. Stetter, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 695; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 639.
- [92] H. Stetter, H. Kuhlmann, *Org. React. (NY)* **1991**, *40*, 407.
- [93] J. H. Teles, J.-P. Melder, K. Ebel, R. Schneider, E. Gehrler, W. Harder, S. Brode, D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 61.
- [94] a) D. Enders, K. Breuer, J. H. Teles, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 1217; b) D. Enders, K. Breuer, J. Runsink, J. H. Teles, *ibid.* **1996**, *79*, 1899.
- [95] N. Kuhn, T. Kratz, G. Henkel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1778.
- [96] A. J. Arduengo III, M. Tamm, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3625.
- [97] A. J. Arduengo III, S. F. Gamper, M. Tamm, J. C. Calabrese, F. Davidson, H. A. Craig, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 572.
- [98] W. A. Herrmann, P. W. Roesky, M. Elison, G. R. J. Artus, K. Öfele, *Organometallics* **1995**, *14*, 1085.
- [99] W. A. Herrmann, O. Runte, G. R. J. Artus, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, C1.
- [100] A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, F. Davidson, R. L. Harlow, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 13.
- [101] O. Runte, Dissertation, Technische Universität München, **1997**.
- [102] N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, J. Kreutzberg, R. Boese, A. H. Maulitz, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2041.
- [103] A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9724.
- [104] X.-W. Li, J. Su, G. H. Robinson, *Chem. Commun.* **1996**, 2683.
- [105] a) N. Kuhn, H. Bohnen, J. Kreutzberg, D. Bläser, R. Boese, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1136; b) N. Kuhn, H. Bohnen, D. Bläser, R. Boese, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1405; c) N. Kuhn, H. Bohnen, G. Henkel, J. Kreutzberg, *Z. Naturforsch. B* **1996**, *51*, 1267; d) H. Schumann, M. Glanz, J. Winterfeld, H. Hemling, N. Kuhn, H. Bohnen, D. Bläser, R. Boese, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *493*, C14; e) N. Kuhn, H. Bohnen, G. Henkel, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 1473; f) N. Kuhn, G. Weyers, G. Henkel, *Chem. Commun.* **1997**, 627.
- [106] A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1541.
- [107] a) N. Kuhn, T. Kratz, D. Bläser, R. Boese, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 245; b) A. Schäfer, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1157.
- [108] Se: a) N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, *Z. Naturforsch. B* **1993**, *48*, 973; b) D. J. Williams, M. R. Fawcett-Brown, R. R. Raye, D. VanDerveer, Y. T. Pang, R. L. Jones, K. L. Bergbauer, *Heteroat. Chem.* **1993**, *4*, 409; Te: c) N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2047.
- [109] D. Enders, K. Breuer, J. H. Teles, K. Ebel, *Org. Synth.* **1997**, eingereicht.
- [110] A. J. Arduengo III, M. Tamm, S. J. McLain, C. J. Calabrese, F. Davidson, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7927.
- [111] H. Schumann, M. Glanz, J. Winterfeld, H. Hemling, N. Kuhn, T. Kratz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1829; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1733.
- [112] H. Schumann, M. Glanz, J. Winterfeld, H. Hemling, N. Kuhn, T. Kratz, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2369.
- [113] R. D. Fischer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2253; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2165.
- [114] F. Munck, Dissertation, Technische Universität München, **1996**.
- [115] G. R. J. Artus, Dissertation, Technische Universität München, **1996**.
- [116] D. Enders, H. Gielen, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1483.
- [117] W. P. Fehlhammer, K. Bartel, A. Völkl, D. Achatz, *Z. Naturforsch. B* **1982**, *37*, 1044.
- [118] I. Ugi, K. Offermann, *Isonitrile Chemistry, Vol. 20*, Academic Press, London, **1971**.
- [119] D. Rieger, S. D. Lotz, U. Kernbach, C. André, J. Bertran-Nadal, W. P. Fehlhammer, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *491*, 135.
- [120] W. P. Fehlhammer, M. Fritz, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1243.
- [121] N. Matsumura, J.-I. Kawano, N. Fukunishi, H. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3623.
- [122] D. Sellmann, W. Prechtel, F. Knoch, M. Moll, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 538.
- [123] A. Ghosh, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1117; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1028.
- [124] J. E. Hill, T. A. Nile, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *137*, 293.
- [125] M. F. Lappert in *Transition Metal Chemistry* (Hrsg.: A. Müller, E. Diemann), Verlag Chemie, Weinheim, **1981**.
- [126] B. Çetinkaya, I. Özdemir, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *J. Mol. Catal. A* **1997**, *118*, L1.
- [127] M. F. Lappert, R. K. Maskell, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *264*, 217.
- [128] W. A. Herrmann, L. J. Gooßen, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2805.
- [129] L. Gooßen, Dissertation, Technische Universität München, **1997**.
- [130] W. A. Herrmann, M. Steinbeck, unveröffentlichte Ergebnisse, **1997**.
- [131] A. M. Trzeciak, J. J. Ziolkowski, *Abstr. Pap. XX. Colloquy on Organometallic Chemistry, Germany-Poland* (Halle-Wittenberg), **1996**, S. 11.
- [132] C. Köcher, Dissertation, Technische Universität München, **1997**.
- [133] W. A. Herrmann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [134] F.-R. Klingan, Dissertation, Technische Universität München, **1995**.
- [135] J. Procop, R. Merica, F. Glatz, S. Veprek, F.-R. Klingan, W. A. Herrmann, *J. Non-Cryst. Solids* **1996**, *2638*.
- [136] S. Veprek, J. Procop, R. Merica, F. Glatz, F.-R. Klingan, W. A. Herrmann, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1994**, *336*, 541.
- [137] S. Veprek, J. Procop, R. Merica, F. Glatz, F.-R. Klingan, W. A. Herrmann, *Abstr. Pap. CVD-13 American Chemical Society Spring Meeting*, (Los Angeles, CA) **1996**.
- [138] F.-R. Klingan, A. Miehr, R. A. Fischer, W. A. Herrmann, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67*, 822.
- [139] M. Elison, Dissertation, Technische Universität München, **1995**.
- [140] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, 3. Aufl., Teubner, Stuttgart, **1990**, S. 279.
- [141] M. Driess, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 900; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 828.
- [142] R. Boese, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [143] L. Weber, E. Dobbelt, H.-G. Stammer, B. Neumann, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 705.
- [144] M. Tamm, T. Lügger, F. E. Hahn, *Organometallics* **1996**, *15*, 1251.
- [145] N. Metzler, M. Denk, *Chem. Commun.* **1996**, 2657.
- [146] a) N. Kuhn, R. Fawzi, M. Steimann, J. Wiethoff, D. Bläser, R. Boese, *Z. Naturforsch. B* **1995**, *50*, 1779; b) N. Kuhn, R. Fawzi, M. Steimann, J. Wiethoff, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 769; c) N. Kuhn, R. Fawzi, M. Steimann, J. Wiethoff, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 479.
- [147] A. J. Arduengo III, R. Krafczyk, W. J. Marshall, R. Schmutzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3381.
- [148] a) N. Kuhn, T. Kratz, G. Henkel, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 849; b) N. Kuhn, T. Kratz, G. Henkel, *Z. Naturforsch. B* **1996**, *51*, 295.
- [149] N. Kuhn, R. Fawzi, T. Kratz, M. Steimann, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1996**, *108*, 107.
- [150] a) W. A. Herrmann, K. Öfele, M. Elison, F. E. Kühn, P. W. Roesky, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *480*, C7; b) N. Kuhn, T. Kratz, D. Bläser, R. Boese, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *238*, 179.
- [151] P. Luger, G. Ruban, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1971**, *27*, 2276.