

und jedes Näpfchen wurde mit 100 µL 3,3',5,5'-Tetramethylbenzidin-Substrat (KPL, Gaithersburg, MD, USA) versetzt. Nach drei Minuten wurde die colorimetrische Reaktion durch Zugabe von 100 µL 1 M H₃PO₄ pro Näpfchen beendet, und die optische Dichte wurde bei 450 nm bestimmt.

Alle NMR-Experimente wurden bei 25 °C mit einem Varian-UnityPlus-600-MHz-Spektrometer ausgeführt; es wurden suszeptibilitätsangepaßte NMR-Röhrchen (Shigemi) mit einem Probenvolumen von 220 µL verwendet. Die Probe enthielt 35 µM E-Selectin-Konstrukt und 1750 µM des Sialyl-Lewis^x-Mimetikums **2** in 100 mM deuteriertem Imidazol (pH 7.4) und 1 mM CaCl₂ in D₂O. Da jedes E-Selectin/IgG-Molekül zwei Bindungsstellen für Sialyl-Lewis^x enthält, betrug das tatsächliche Verhältnis Protein:Ligand 1:25. NOESY-Spektren wurden mit einem Spinlock-Filter[6] vor *t*₁ von 20 ms Dauer und 9 kHz Feldstärke aufgenommen. Die Repetitionszeit betrug 1.85 s. Die Spektren wurden mit 384 komplexen Punkten in *t*₁ und 32 Scans pro *t*₁-Inkrement aufgenommen.

Die Strukturrechnungen wurden mit dem Distanzgeometrie-Programm DGII (INSIGHTII, MSI) auf einer SGI-Workstation durchgeführt. 22 nichttriviale, von NOE-Daten abgeleitete Abstandsgrenzen wurden verwendet. Die Konformation der vier Kohlenhydratringe wurde für das ungebundene Mimétikum **2** aus homonucleären und heteronucleären Kopplungskonstanten abgeleitet und durch Analyse von Transfer-NOE-Intensitäten für gebundenes **2** plausibilisiert. Die Zuckerkonformationen wurden durch 36 Abstandsgrenzen zwischen Kohlenstoffatomen, die weniger als 3 Å im selben Ring auseinander liegen, fixiert. 50 Strukturen wurden mit der Dreiecksbedingung geglättet und im vierdimensionalen Raum eingebettet. Die Strukturen wurden mit 10000 Simulated-Annealing-Schritten verfeinert. Dabei wurde die Moleküllmasse mit dem Faktor 1000 multipliziert. Die Strukturen wurden dann in 250 Schritten energieminiert (conjugate gradient). Die Summe der van-der-Waals-Radien wurde zur Einschränkung verwendet. Alle anderen nichtbindenden Wechselwirkungen wurden von den Rechnungen ausgeschlossen, um mögliche von Kraftfeldparametern hervorgerufene Artefakte zu eliminieren. Dadurch spiegelt die Strukturvielfalt im Ensemble der Strukturen tatsächlich die gemessenen Daten wider und ist nicht bloß eine Folge der Energienminimierung. 19 berechnete Strukturen konvergierten zu Konformationen, die alle Abstandseinschränkungen innerhalb von 0.05 Å erfüllten. Der rmsd-Wert der Strukturen betrug 0.25 Å für die Schweratome von Fucose, Galactose, (1R,2R)-1,2-Cyclohexandiol (cyc-2) und die Ca-C(O)-Atome des (*S*)-Cyclohexylmilchsäure (cyc-1). Der rmsd-Wert für alle Schweratome des Moleküls betrug 1.16 Å.

Eingegangen am 20. Mai 1997 [Z10449]

Stichwörter: Kohlenhydrate • NMR-Spektroskopie • Sialyl-Lewis^x

- [1] a) S. R. Sharar, R. K. Winn, J. M. Harlan, *Springer Semin. Immunopathol.* **1995**, *16*, 359–378; b) F. Dasgupta, B. N. N. Rao, *Exp. Opin. Invest. Drugs* **1994**, *3*, 709–724; c) J. K. Welpy, J. L. Keene, J. J. Schmuicke, S. C. Howard, *Biochim. Biophys. Acta* **1994**, *1197*, 215–226; d) R. P. McEver, *Curr. Opin. Immunol.* **1994**, *6*, 75–84; e) S. D. Rosen, C. R. Bertozzi, *Curr. Opin. Cell Biol.* **1994**, *6*, 663–673.
- [2] a) H. Ohmoto, K. Nakamura, T. Inoue, N. Kondo, Y. Inoue, K. Yoshino, H. Kondo, H. Ishida, M. Kiso, A. Hasegawa, *J. Med. Chem.* **1996**, *39*, 1339–1343; b) M. Yoshida, A. Uchimura, M. Kiso, A. Hasegawa, *Glycoconjugate J.* **1993**, *10*, 3–15; c) B. K. Brandley, M. Kiso, S. Abbas, P. Nikrad, O. Srivastava, C. Foxall, Y. Oda, A. Hasegawa, *Glycobiology* **1993**, *3*, 633–639; d) M. W. Cappi, W. J. Moree, L. Qiao, T. G. Marron, G. Weitz-Schmidt, C.-H. Wong, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2501–2503; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2346–2348; e) G. Dekany, K. Wright, P. Ward, I. Toth, *J. Carbohydr. Chem.* **1996**, *15*, 383–398; f) C.-C. Lin, M. Shimazaki, M.-P. Heck, S. Aoki, R. Wang, T. Kimura, H. Ritzén, S. Takayama, S.-H. Wu, G. Weitz-Schmidt, C.-H. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6826–6840; g) J. C. Prodrer, M. J. Bamford, M. I. Bird, P. M. Gore, D. S. Holmes, R. Priest, V. Saez, *Bioorg. Med. Chem.* **1996**, *4*, 793–801; h) S. Hanessian, H. Prabhanjan, *Syndet* **1994**, 868–870; i) B. Dupré, H. Bui, I. L. Scott, R. V. Market, K. M. Keller, P. J. Beck, T. P. Kogan, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1996**, *6*, 569–572; k) J. Y. Ramphal, M. Hiroshige, B. Lou, J. J. Gaudino, M. Hayashi, S. M. Chen, L. C. Chiang, F. C. A. Gaeta, S. A. DeFrees, *J. Med. Chem.* **1996**, *39*, 1357–1360.
- [3] a) G. M. Clore, A. M. Gronenborn, *J. Magn. Reson.* **1982**, *48*, 402–417; b) A. P. Campbell, B. D. Sykes, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **1993**, *22*, 99–122; c) F. Ni, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1994**, *26*, 517–606.
- [4] a) R. M. Cooke, R. S. Hale, S. G. Lister, G. Shah, M. P. Weir, *Biochemistry* **1994**, *33*, 10591–10596; b) P. Hensley, P. J. McDevitt, I. Brooks, J. J. Trill, J. A. Feild, D. E. McNulty, J. R. Connor, D. E. Griswold, N. V. Kumar, K. D. Kopple, S. A. Carr, B. J. Dalton, K. Johanson, *J. Biol. Chem.* **1994**, *269*, 23949–23958; c) K. Scheffler, B. Ernst, A. Katopodis, J. L. Magnani, W. T. Wang, R. Weisemann, T. Peters, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2034–2037; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1841–1844.

- [5] a) H. C. Kolb, B. Ernst, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1571–1578; b) *Pure Appl. Chem.* **1997**, *69*, 1879–1884.
- [6] T. Scherf, J. Anglister, *Biophys. J.* **1993**, *64*, 754–761.
- [7] A. M. Gronenborn, G. M. Clore, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1985**, *17*, 1–32.
- [8] a) C.-T. Yuen, A. M. Lawson, W. Chai, M. Larkin, M. S. Stoll, A. C. Stuart, F. X. Sullivan, T. J. Ahern, T. Feizi, *Biochemistry* **1992**, *31*, 9126–9131; b) G. Thoma, F. Schwarzenbach, R. O. Duthaler, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 514–524.
- [9] a) G. Lipari, A. Szabo, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4546–4559; b) R. Brüschweiler, D. Case, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1994**, *26*, 27–58.
- [10] B. J. Graves, R. L. Crowther, C. Chandran, J. M. Rumberger, S. Li, K.-S. Huang, D. H. Presky, P. C. Familietti, B. A. Wolitzky, D. K. Burns, *Nature* **1994**, *367*, 532–538.
- [11] a) J. Y. Ramphal, Z.-L. Zheng, C. Perez, L. E. Walker, S. A. DeFrees, F. C. A. Gaeta, *J. Med. Chem.* **1994**, *37*, 3459–3463; b) W. Stahl, U. Sprengard, G. Kretschmar, H. Kunz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2186–2188; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2096–2098; c) A. Hasegawa, M. Kato, T. Ando, H. Ishida, M. Kiso, *Carbohydr. Res.* **1995**, *274*, 165–181.
- [12] a) D. V. Erbe, B. A. Wolitzky, L. G. Presta, C. R. Norton, R. J. Ramos, D. K. Burns, J. M. Rumberger, B. N. N. Rao, C. Foxall, B. K. Brandley, L. A. Lasky, *J. Cell Biol.* **1992**, *119*, 215–227; b) B. M. Revelle, D. Scott, T. P. Kogan, J. Zheng, P. J. Beck, *J. Biol. Chem.* **1996**, *271*, 4289–4297; c) B. M. Revelle, D. Scott, P. J. Beck, *ibid.* **1996**, *271*, 16160–16170.

Sterisch gehinderte stabile nucleophile Carbene**

Michael K. Denk,* Avinash Thadani, Ken Hatano und Alan J. Lough

Nach frühen Untersuchungen von Wanzlick et al.^[1] wurde die Chemie stabiler Carbene^[1–7] 1991 durch die strukturelle Charakterisierung eines isolierbaren Carbens des Typs **1** (R = 1-Adamantyl) wiederbelebt.^[2] Solche Carbene sind nun leicht zugänglich,^[2,3] und ihre Chemie ist sehr vielfältig.^[2–4] Theoretische Untersuchungen haben bestätigt, daß Carbene des Typs **1** aromatisch stabilisiert sind.^[5] Der Vielzahl bekannter isolierbarer Carbene^[2–4] stehen mit **2**^[6] und **3** (R = Mesityl)^[7] bislang nur zwei nichtaromatische Verbindungen gegenüber. Die Isolierung des stabilen Bis(diisopropylamino)carbens **2** durch Alder et al.^[6] zeigt erstmals, daß weder aromatische Delokalisierung noch stabilisierende Beiträge der Ringgeometrie notwendig sind, um stabile Diaminocarbene zu erhalten. Die Isolierbarkeit von Carbenen ist begrenzt, da sie zu Olefinen dimerisieren können,^[8–11] doch ist die Dimerisierung bei Carbenen **1** nach Chen et al.^[11] thermodynamisch nicht begünstigt.

Nach der Untersuchung der zu den Carbenen **1** und **3** isostrukturellen, isolierbaren Silylene,^[12] Germylene^[13] und Phosphoniumkationen^[14] zeigen wir nun, daß die Isolierbarkeit der Carbene **3** anders als bei **1** lediglich kinetisch bedingt ist und in kritischer Weise von der Größe des Substituenten R abhängt. Die neuen Carbene **3a**–**3d** wurden durch reduktive Entschwefelung der entsprechenden Thioharnstoffe^[15] mit Kalium in siedendem THF erhalten, wie von Kuhn et al.^[16] für Carbene **2** bereits beschrieben wurde. Die analogen Harn-

[*] Prof. Dr. M. K. Denk, A. Thadani, Dr. K. Hatano, Dr. A. J. Lough
University of Toronto, Department of Chemistry, Erindale College
3359 Mississauga Rd. North, Mississauga, Ontario L5L 1C6 (Kanada)
Telefax: Int. + 905/828-5335
E-mail: mdenk@credit.erin.utoronto.ca

[**] Die Autoren danken Prof. Roger Alder (Bristol) für wichtige Diskussionsbeiträge und die Mitteilung unveröffentlichter Ergebnisse[6b,19] sowie dem Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) und dem Connaught Fund der University of Toronto für die Förderung dieser Arbeit.

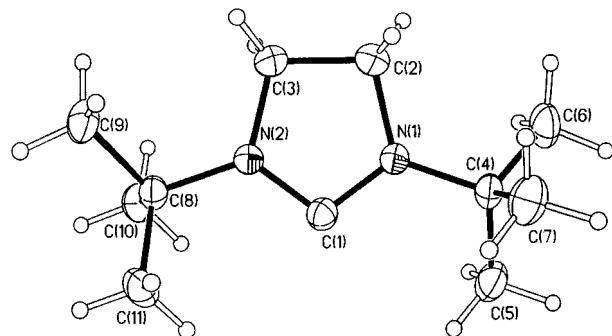
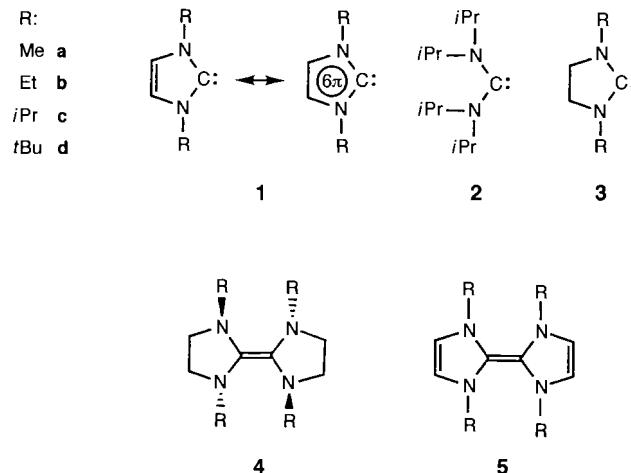


Abb. 1. Struktur von **3d** im Kristall (ORTEP, Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^{\circ}$]: C(1)-N(1) 134.8(1), C(1)-N(2) 134.7(1), N(1)-C(2) 147.6(1), N(1)-C(4) 148.0(1), C(2)-C(3) 151.2(2); N(1)-C(1)-N(2) 106.44(9), C(1)-N(1)-C(2) 112.51(8), N(1)-C(2)-C(3) 101.34(9), C(4)-N(1)-C(2) 120.53(8), C(4)-N(1)-C(1) 123.10(8).

stoffe sind unter diesen Bedingungen völlig inert und werden selbst durch flüssiges Kalium nicht reduziert. Das in der Reihe **3a–3d** sterisch abgeschirmteste Carbene **3d** ist ein farbloser, niedrigschmelzender Feststoff, der ohne Zersetzung destillierbar und bei Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unbegrenzt lagerfähig ist. Für R = Me (**3a**), Et (**3b**) und iPr (**3c**) sind die Carbene zwar in Lösung (ca. 10 % in THF) haltbar, sie dimerisieren aber im Verlaufe einiger Tage zu den Olefinen **4a–4c**. Durch Vakuumdestillation von **3a–3c** (60 °C/0.1 Torr) wurden die Olefine als unzersetzt sublimbare, außerordentlich luft- und feuchtigkeitsempfindliche, farblose Feststoffe erhalten. Das Olefin **4a** war zwar schon bekannt,^[17,18] aber nicht strukturell charakterisiert. Die Dimerisierung von **3a–3c** in Lösung lässt wegen ihrer Langsamkeit auf eine recht große Aktivierungsbarriere schließen. Die Dimerisierungen folgen laut ¹H-NMR-Untersuchungen einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung und sind dementsprechend konzentrationsabhängig.^[19] In Substanz dimerisieren die Carbene innerhalb weniger Minuten, doch gefrorene Benzollösungen sind bei –20 °C unbegrenzt lagerfähig. Olefine des Typs **4** können unter Bildung von Carbene-Übergangsmetall-Komplexen fragmentieren.^[17] Die Dissoziation von **4** in freie Carbene **3**^[20] ist als möglicher Mechanismus dieser Reaktionen von Interesse, doch lieferten Hochtemperatur-¹H-NMR-Spektren keine Anhaltspunkte für diese Dissoziation.

Die (zusätzliche) elektronische Stabilisierung der Diaminocarbene **1** äußert sich z.B. darin, daß das aromatische 4,5-Dimethyl-Derivat von **1c**^[21] im Gegensatz zu **3c** nicht dimerisiert. Überhaupt ist die Dimerisierung von Carbenen **1** noch nie nachgewiesen worden.^[10,11] Olefine **5** fragmentieren vielmehr spontan in die Carbene **1** und sind nur bei doppelter Verbrückung der vier Substituenten R haltbar.^[11] Die in den Carbenen **3** fehlende aromatische Stabilisierung gibt sich auch in einer Entschirmung des Carbenkohlenstoffkerns von $\Delta\delta(^{13}\text{C}) \approx 30$ relativ zu dem in **1** zu erkennen.^[2–5,21]

Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse von **3d**^[22] ergab, daß sich die Stickstoffatome in nahezu planarer Umgebung befinden (Summe der Bindungswinkel an N(1) 356°, an N(2) 357°; siehe Abb. 1). Der Bindungswinkel am Carbenkohlenstoffatom ist mit 106.44(9)° deutlich größer als die N-E-N-Bindungswinkel der isostrukturellen Silylene und Germylene von 95.4(1)^[12] bzw. 88.0(1).^[13] Die kurzen C^{II}-N-Bindungslängen in **3d** (135 pm) sprechen für Doppelbindungsanteile.

Ein Vergleich der Struktur des Carbens **3d** mit der des Olefins **4a** läßt charakteristische Unterschiede im Fünfringgerüst erkennen (Abb. 1 und 2): Die C-N-Bindungslängen nehmen vom Carben (**3d**: 135 pm) zum Olefin (**4a**: 142–147 pm) zu, und die Stickstoffatome pyramidalisieren (Summe der C-N-C-Bindungswinkel in **4a**: 331–340°). Die N-C-N-Bindungswinkel in **3d** und **4a** sind nahezu identisch. Die Verdrillung der N₂C≡CN₂-Teilstrukturen in **4a** (Torsionswin-

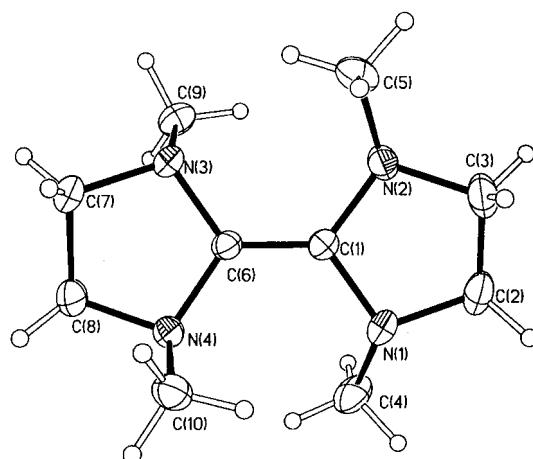


Abb. 2. Struktur von **4a** im Kristall (ORTEP, Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^{\circ}$] sowie Torsionswinkel [$^{\circ}$]: C(1)-C(6) 134.94(11), N(1)-C(1) 142.05(11), N(2)-C(1) 141.77(11), N(3)-C(6) 143.63(11), N(4)-C(6) 144.30(10), N(2)-C(3) 146.34(12), C(3)-C(2) 150.7(2), N(4)-C(8) 147.20(11), C(8)-C(7) 152.54(14), C(7)-N(3) 147.02(12); N(1)-C(1)-N(2) 108.71(7), N(3)-C(6)-N(4) 111.29(7); N(3)-C(6)-C(1)-N(2) 5.94(13), N(3)-C(6)-C(1)-N(1) –173.57(7), N(4)-C(6)-C(1)-N(1) 8.01(13), N(4)-C(6)-C(1)-N(2) –172.47(7).

kel 6 und 8°) ist in Einklang mit den aus Rechnungen (AM1, MP4/6-31G*) sowohl für **4a** als auch für den unsubstituierten Grundkörper (R = H) erhaltenen Torsionswinkeln und hat demnach weniger sterische als vielmehr elektronische Gründe.

Die Struktur von **3d** weicht von der des offenkettigen Carbens **2**^[6] in wichtigen Punkten ab. Der N-C-N-Bindungswinkel in **3d** (106.44(9)°) ist deutlich enger als der in **2** (121.0(5)°), und die C^{II}-N-Bindungslänge ist kürzer (134.8(3) pm in **3d**, 136.3(6) pm in **2**). Die chemischen Verschiebungen (¹³C) korrelieren mit diesen strukturchemi-

schen Differenzen: Das Carbenkohlenstoffatom in **3d** ($\delta = 238$) ist gegenüber dem in **2** ($\delta = 256$) deutlich abgeschirmt. Daraus schließen wir auf einen stabilisierenden Einfluß der Ringgeometrie für Carbene des Typs **3** (Verkürzung der C-N-Bindung, Abschirmung des Carbenkohlenstoffatoms) durch weitere Kompression des N-C-N-Bindungswinkels. In Übereinstimmung mit dieser Schlußfolgerung sind sechsgliedrige cyclische Diaminocarbene und Diaminosilylene thermisch instabiler als fünfgliedrige.^[24]

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Argon (99.995 %) in Schlenk-Apparaturen ausgeführt. 10 mmol des entsprechenden Thioharnstoffs[10] und 30 mmol Kalium in 50 mL THF wurden 30 min unter Rückfluß erhitzt. Die Carbene **3a**–**3c** wurden nach Filtration und Verdampfen des Lösungsmittels als gelbliche, viskose Öle erhalten, **3d** nach Destillation (0.1 Torr/120 °C Ölbad) als farbloser Feststoff (Schmp. 22–23 °C). Ausbeuten an **3a**–**3c** quantitativ, an **3d** 85–95 %. Beim Versuch der Destillation von **3a**–**3c** (0.1 Torr/60 °C Ölbad) sublimierten die Olefine **4a**–**4c** als farblose, kristalline Feststoffe (Ausbeute quantitativ bezogen auf die Carbene). NMR-Daten: C₆D₆, 20 °C, TMS.

3a: ¹H-NMR: $\delta = 2.43$ (s, 2 H; CH₂), 2.81 (s, 3 H; CH₃); ¹³C-NMR: $\delta = 34.78$ (t, $J(C,H) = 145.7$ Hz; CH₂), 47.48 (q, $J(C,H) = 137.6$ Hz; CH₃), 239.8 (s; C).

3b: ¹H-NMR: $\delta = 1.06$ (t, $J(H,H) = 7.3$ Hz; CH₃), 2.93 (s; NCH₃), 3.41 (q, $J(H,H) = 7.3$ Hz; CH₂CH₃); ¹³C-NMR: $\delta = 12.05$ (q, $J(C,H) = 126.1$ Hz; CH₃), 42.17 (tq, $J(C,H) = 138.1$ Hz, $J(C,H) = 4.4$ Hz; CH₂CH₃), 45.00 (tt, $J(C,H) = 144.6$ Hz, $J(C,H) = 4.3$ Hz; NCH₃), 237.7 (s; C).

3c: ¹H-NMR: $\delta = 1.18$ (d, $J(H,H) = 6.6$ Hz; CH₃), 2.91 (s; CH₂), 3.92 (sept, $J(H,H) = 6.6$ Hz; CH); ¹³C-NMR: $\delta = 22.08$ (q, $J(C,H) = 124.9$ Hz; CH₃), 44.61 (t, $J(C,H) = 142.0$ Hz; CH₂), 50.53 (d, $J(C,H) = 136.7$ Hz; CH), 236.8 (s; C).

3d: ¹H-NMR: $\delta = 1.36$ (s; CH₃), 3.04 (s; CH₂); ¹³C-NMR: $\delta = 29.83$ (CH₃), 44.36 (CH₂), 55.68 (C(CH₃)₃), 238.25 (s; C).

4a: ¹H-NMR: $\delta = 2.62$ (s; CH₃), 2.76 (s; CH₂); ¹³C-NMR: $\delta = 40.21$ (q, $J(C,H) = 134.5$ Hz; CH₃), 52.70 (t, $J(C,H) = 139.7$ Hz; CH₂), 129.61 (C=).

4b: ¹H-NMR: $\delta = 1.06$ (t, 7.5 Hz; CH₃), 2.80 (s; NCH₃), 3.05 (q, 7.5 Hz; CH₂CH₃); ¹³C-NMR: $\delta = 12.98$ (q, $J(C,H) = 124.8$ Hz; CH₃), 45.62 (t, $J(C,H) = 135.0$ Hz; CH₂), 49.08 (t, $J(C,H) = 139.2$ Hz; CH₂), 125.67 (s; C=).

4c: ¹H-NMR: $\delta = 1.03$ (d, $J(H,H) = 6.6$ Hz; CH₃), 2.75 (s; CH₂), 4.12 (sept, $J(H,H) = 6.6$ Hz; CH); ¹³C-NMR: $\delta = 19.7$ (br.; CH₃), 46.4 (d, $J(C,H) = 139.9$ Hz; CH), 43.1 (t, $J(C,H) = 136.8$ Hz; CH₂), 124.3 (C=).

Eingegangen am 13. Mai,
veränderte Fassung am 30. Juli 1997 [Z10433]

Stichwörter: Carbene · Dimerisierungen · Reduktionen · Sterische Hinderung · Thioharnstoffe

- [1] a) H.-W. Wanzlick, E. Schikora, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2389–2393; b) H.-W. Wanzlick, B. Lachmann, E. Schikora, *ibid.* **1965**, *98*, 3170–3177; c) H.-W. Wanzlick, H. J. Schönherr, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 153–154; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 141–142; d) M. Regitz, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4th ed. 1952-, Vol. E19b.
- [2] a) A. J. Ardengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363; b) A. J. Ardengo, H. V. Rasika-Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *ibid.* **1992**, *114*, 5530–5534; c) A. J. Ardengo, H. V. Rasika-Dias, D. A. Dixon, R. L. Harlow, W. T. Klooster, T. F. Koetzle, *ibid.* **1994**, *116*, 6812–6822.
- [3] W. A. Herrmann, L. J. Goossen, C. Köcher, G. J. Artus, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2980–2982; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2805–2807.
- [4] a) M. Regitz, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 691–693; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 674–676; b) *ibid.* **1996**, *108*, 791–794 bzw. **1996**, *35*, 725–728.
- [5] a) C. Boehme, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2039–2046; b) C. Heinemann, T. Müller, Y. Apeloig, H. Schwartz, *ibid.* **1996**, *118*, 2023–2038.
- [6] a) R. W. Alder, P. R. Allen, M. Murray, A. G. Orpen, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1211–1213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1121–1122; b) das Carben **3d** ist auch durch Deprotonierung des entsprechenden Formamidiniumsalzes zugänglich (R. W. Alder, unveröffentlichte Ergebnisse).
- [7] A. J. Ardengo, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11027–11028.
- [8] a) R. Hoffmann, R. Gleiter, F. B. Mallory, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1460–1466; b) K. Ohta, E. R. Davidson, K. Morokuma, *ibid.* **1985**, *107*, 3466–3471; siehe auch Lit. [20].

[9] M. Driess, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 900–929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 828–856.

[10] a) Z. Shi, V. Gouille, R. G. Thummel, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2357–2360; b) G. V. Tormos, M. G. Bakker, P. Wang, M. V. Lakshminathan, M. P. Cava, R. M. Metzger, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8528–8535.

[11] T. A. Taton, P. Chen, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1098–1100; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1011–1013.

[12] 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*, 2691–2692; b) M. Denk, R. K. Hayashi, R. West, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 33–34; c) M. Denk, J. Green, N. Metzler, M. Wagner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 2405–2410; d) N. Metzler, M. Denk, *Chem. Commun.* **1996**, 2657–2658.

[13] W. A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F.-R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1489–1492; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1485–1488.

[14] M. K. Denk, S. Gupta, R. Ramachandran, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 9025–9028.

[15] a) R. A. Donia, J. A. Shotton, L. O. Bentz, G. E. P. Smith, *J. Org. Chem.* **1949**, *14*, 946–951; b) C. Li, S. L. Mella, A. C. Sartorelli, *J. Med. Chem.* **1981**, *24*, 1089–1092.

[16] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561–562.

[17] a) B. Çetinkaya, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, D. B. Shaw, K. Spyropoulos, N. J. W. Warhurst, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 311–317; b) M. F. Lappert, *ibid.* **1988**, 358, 185–214.

[18] Übersicht zum Thema Entetraamine: N. Wiberg, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 809–833; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 766–779; J. Hocker, R. Merten, *ibid.* **1972**, *11*, 964–973.

[19] Einzelheiten sind Gegenstand einer künftigen Arbeit. Andere Geschwindigkeitsgesetze werden bei Säurekatalyse (protische Verunreinigungen) festgestellt (R. W. Alder, persönliche Mitteilung).

[20] Nach früheren Untersuchungen wurde die Dissoziation von Olefinen **4** in freie Carbene **3** ausgeschlossen: a) D. M. Lemal, R. A. Lovald, K. I. Kawano, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2518–2519; b) H. E. Winberg, J. E. Carnahan, D. D. Coffman, M. Brown, *ibid.* **1965**, *87*, 2055–2056.

[21] a) R. W. Alder, P. R. Allen, S. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1267–1268; b) X.-W. Li, J. Su, G. H. Robinson, *Chem. Commun.* **1996**, 2683–2684.

[22] Röntgenstrukturanalysen. **3d**: $M_r = 182.31$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 6.2116(5)$, $b = 18.510(2)$, $c = 10.1210(9)$ Å, $\beta = 92.732(7)$ °, $V = 1162.3(2)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.042$ g cm⁻³, $\mu(\text{Mo}_K) = 0.62$ cm⁻¹, $T = 173$ K, 3651 Reflexe ($3.0 < \theta < 30.0$ °), keine Absorptionskorrektur. Struktur verfeinert gegen F^2 , Wasserstoffatome mit isotropen Auslenkungsparametern. $R_1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0447$ für 2698 beobachtete Reflexe und wR_2 (sämtliche Daten) = 0.1166 für 3383 unabhängige Reflexe. Max./min. Restelektronendichte 0.31/–0.26 e Å⁻³. **4a**: $M_r = 196.30$, monoklin, Raumgruppe $P1$, $a = 7.731(3)$, $b = 8.100(2)$, $c = 9.912(2)$ Å, $\alpha = 96.74(2)$, $\beta = 99.37(2)$, $\gamma = 113.21(2)$ °, $V = 551.5(2)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.182$ g cm⁻³, $\mu(\text{Mo}_K) = 0.75$ cm⁻¹, $T = 173$ K, 3395 Reflexe ($3.0 < \theta < 30.0$ °), keine Absorptionskorrektur. Verfeinerung gegen F^2 mit Wasserstoffatomen in berechneten Positionen. $R_1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0411$ für 2342 beobachtete Reflexe und wR_2 (sämtliche Daten) = 0.1209 für 3178 unabhängige Reflexe. Max./min. Restelektronendichte 0.48/–0.18 e Å⁻³. Beide Strukturen wurden mit dem SHELXTL/PC-Programmpaket gelöst und verfeinert[23]. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als supplementary publication no. CCDC-100347 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).

[23] G. M. Sheldrick, SHELXTL/PC V5.0, Program for Structure Solution and Refinement, Siemens Analytical X-ray Systems, Madison, WI, USA, **1994**.

[24] M. Denk, vorgetragen auf der 80th Canadian Society for Chemistry Conference, Windsor, Ontario, **1997**.