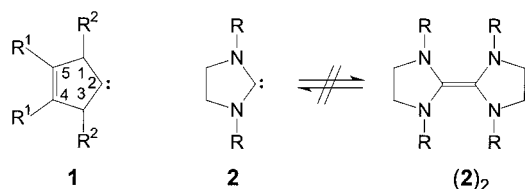


# Nachweis des Gleichgewichts zwischen einem N-heterocyclischen Carben und seinem Dimer in Lösung\*\*

F. Ekkehardt Hahn,\* Lars Wittenbecher, Duc Le Van und Roland Fröhlich

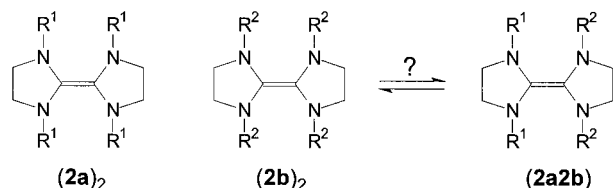
Professor Wolf-Peter Fehlhammer  
zum 60. Geburtstag gewidmet

Schon kurz nach der Isolierung der ersten von Imidazol abgeleiteten stabilen N-heterocyclischen Carbene<sup>[1]</sup> **1** gelang es auch, einige der von Wanzlick bereits vor fast 40 Jahren postulierten<sup>[2]</sup> gesättigten Fünfringcarbene **2**, die sich vom Imidazolin ableiten, zu isolieren und zu charakterisieren.<sup>[3]</sup> Die Carbene des Typs **2** wurden allerdings nicht, wie von Wanzlick vorgeschlagen, durch Spaltung elektronenreicher Entetramine (**2**)<sub>2</sub>, sondern durch Deprotonierung von Imidazoliniumsalzen<sup>[3a]</sup> oder durch Reduktion von Imidazolin-2-thionen<sup>[3b]</sup> erhalten (Schema 1).



Schema 1.

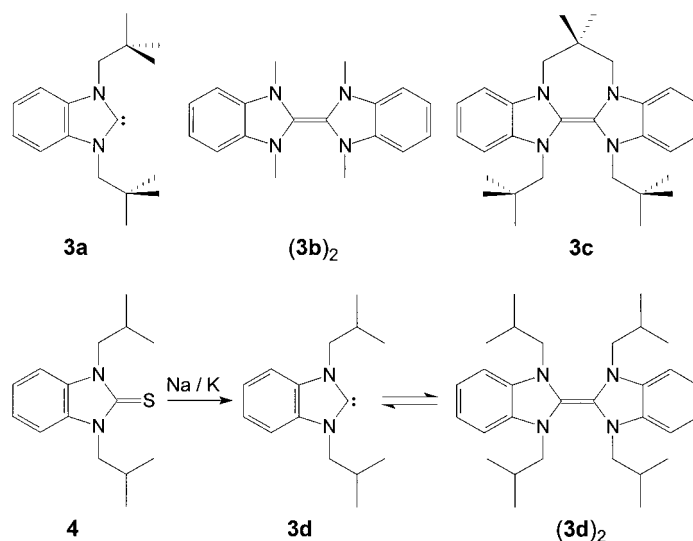
Aus Entetraminen (**2**)<sub>2</sub> und koordinativ ungesättigten Übergangsmetallkomplexen konnten unter Spaltung der C-C-Doppelbindung zahlreiche Carbenkomplexe **2=ML<sub>n</sub>** erhalten werden,<sup>[4]</sup> allerdings fanden sich bisher keine Hinweise für das Auftreten der freien Carbene **2** in diesen Reaktionen. Im Gegenteil: Untersuchungen der Metathesereaktion von cyclischen und acyclischen Entetraminen durch Winberg et al.<sup>[5]</sup> führten nicht zu den entsprechenden Kreuzprodukten. Lemal et al.<sup>[6]</sup> zeigten, dass die Metathesereaktion von (**2a**)<sub>2</sub> und (**2b**)<sub>2</sub> zu den gemischten Olefinen **2a2b** (Schema 2) nur



Schema 2. Metatheseeperiment mit zwei unterschiedlichen Entetraminen.

in Gegenwart von Elektrophilen, nicht aber unkatalysiert abläuft. Auf der Basis dieser Befunde wurde das Auftreten freier Carbene und die Existenz des von Wanzlick postulierten Gleichgewichts zwischen **2** und (**2**)<sub>2</sub> ausgeschlossen. Auch spätere Untersuchungen von Lappert et al. führten zum gleichen Ergebnis.<sup>[7]</sup> Dagegen zeigten Denk et al. kürzlich durch NMR-Spektroskopie, dass bei erhöhter Temperatur doch Metatheseprodukte des Typs **2a2b** aus zwei unterschiedlichen Entetraminen gebildet werden können.<sup>[8]</sup>

Während der Nachweis der Metathesereaktion einen Hinweis auf das Auftreten des „Wanzlick-Gleichgewichts“ darstellt, ist er doch kein Beweis für seine Existenz. Die Bildung von Metatheseprodukten **2a2b** aus (**2a**)<sub>2</sub> und (**2b**)<sub>2</sub> kann, wie Denk et al. bereits anmerkten,<sup>[8]</sup> auch durch die Reaktionsfolge [2+2]-Cycloaddition/Cycloreversion erklärt werden. Erst der gleichzeitige Nachweis von **2** und (**2**)<sub>2</sub> in Abwesenheit von Elektrophilen kann als eindeutiger Beweis für die Existenz eines Gleichgewichts zwischen Carben und Entetramin gelten. Hier beschreiben wir das Dibenzo-tetraazafulvalen (**3d**)<sub>2</sub>, das bereits bei Raumtemperatur im chemischen Gleichgewicht mit dem benzenellierten N-heterocyclischen Carben **3d** steht, sowie die Öffnung des verbrückten Dibenzo-tetraazafulvalens **3c** zum Molybdändicarbenkomplex (Schema 3).



Schema 3.

Wir beschrieben kürzlich das erste stabile, anellierte N-heterocyclische Carben **3a**.<sup>[9]</sup> Dieses Carben hat, obwohl der heterocyclische Ring „ungesättigt“ ist, strukturelle und spektroskopische Eigenschaften, die typisch für „gesättigte“ Carbene des Typs **2** sind. Auch die schnelle Dimerisierung des sterisch weniger anspruchsvoll N-methylierten Derivats zu (**3b**)<sub>2</sub><sup>[9, 10]</sup> ist typisch für „gesättigte“ Carbene. Die „ungesättigten“ Derivate des Typs **1** bilden entweder gar keine Entetramine<sup>[1b]</sup> oder nur nach sterisch geeigneter, doppelter Verbrückung.<sup>[11]</sup> Da Derivate des Typs **3**, in Abhängigkeit von den N-Substituenten, sowohl als N-heterocyclische Carbene **3a** wie auch als Entetramine (**3b**)<sub>2</sub> stabil sind,<sup>[12]</sup> hofften wir, bei geeigneter N-Substitution auch das lange gesuchte Gleichgewicht zwischen Carben und Entetramin direkt nachweisen zu können.

[\*] Prof. Dr. F. E. Hahn, Dr. L. Wittenbecher, Dr. D. Le Van  
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität  
48149 Münster (Deutschland)  
Fax: (+49) 251-833-3108  
E-mail: fehahn@uni-muenster.de  
Dr. R. Fröhlich  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
48149 Münster (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Erste Hinweise auf diese Möglichkeit lieferte die Reduktion eines C<sub>3</sub>-verbrückten Dithions, die zum Entetramin **3c** (Schema 3) führte. Die Verbrückung führt trotz des erheblichen sterischen Anspruchs der N-Substituenten in **3c** zur sofortigen Bildung des Entetramins. Eine analoge Dimerisierung wurde weder für **3a** noch für eine Reihe von Chen et al.<sup>[11]</sup> beschriebener, einfach verbrückter Imidazolin-2-ylidene beobachtet. Die Bildung des Entetramins **3c** wurde <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch in Lösung ( $\delta(\text{C}2) = 119.5$ ) sowie durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse<sup>[19a]</sup> (Abbildung 1) nachgewiesen.

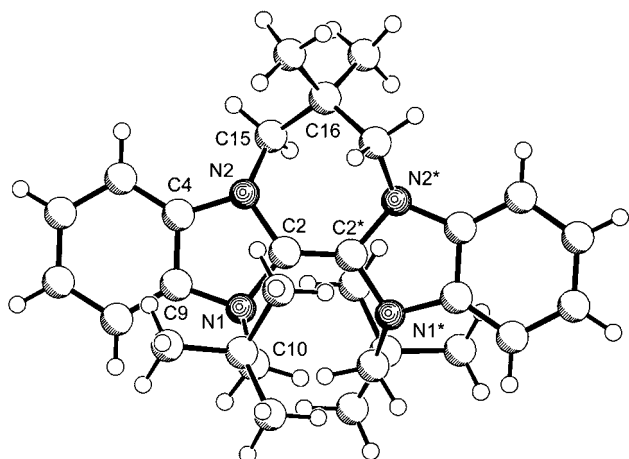


Abbildung 1. Molekülstruktur von **3c** im Kristall (SCHAKAL-Darstellung). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: N1-C2 1.4212(11), N1-C9 1.3992(12), N1-C10 1.4640(12), N2-C2 1.4214(11), N2-C4 1.3981(12), C2-C2\* 1.345(2), C4-C9 1.4001(14), C2-N1-C9 107.13(7), C2-N1-C10 121.40(8), C9-N1-C10 121.43(8), C2-N2-C4 107.17(7), N1-C2-N2 107.64(8), N1-C2-C2\* 125.81(5), N2-C2-C2\* 125.94(5). Symmetriecode (\*): 1 - x, y, 1/2 - z.

Im Kristall liegt das Entetramin **3c** entlang der C2-C2\*-Achse verdreht vor. Allerdings sind die N=C=N-Torsionswinkel, offensichtlich wegen der C<sub>3</sub>-Brücke, unterschiedlich groß (N2-C2-C2\*-N2\* 21.6(1), N1-C2-C2\*-N1\* 1.4(1)°). Eine ähnliche Verdrehung der Doppelbindung, aber mit fast identischen Torsionswinkeln von 16.8(1) und 14.4(1)°, findet man auch im Entetramin (**3b**)<sub>2</sub>,<sup>[10]</sup> wobei in beiden Molekülen eine normale C-C-Doppelbindungslänge (**3c**: 1.345(2); (**3b**)<sub>2</sub> 1.344(4) Å) vorliegt. NMR-spektroskopische Untersuchungen lieferten keinen Hinweis auf den Zerfall von **3c** in zwei verbrückte N-heterocyclische Carbene.

Wird der sterische Anspruch der N-Substituenten weiter verringert, so bilden sich die Entetramine auch ohne Verbrückung nach Reduktion der entsprechenden Thione. Dieses Verhalten wird für unverbrückte Arduengo-Carbene nie beobachtet.<sup>[11]</sup> Das Entetramin (**3d**)<sub>2</sub> wird in 50% Ausbeute durch Reduktion des Diisobutyl-substituierten Thions **4** mit Na/K-Legierung in Toluol erhalten. Es kann nach Aufarbeitung (sorgfältige Abtrennung des gebildeten K<sub>2</sub>S) aus der Reaktionslösung in Form gelber Kristalle gewonnen werden. Die Röntgenstrukturanalyse<sup>[19b]</sup> (Abbildung 2) ergab, dass ein verdrehtes Olefin (Torsionswinkel N1-C2-C12-N2 15.7(2)°) mit normaler C-C-Doppelbindungslänge von 1.332(5) Å vorliegt.

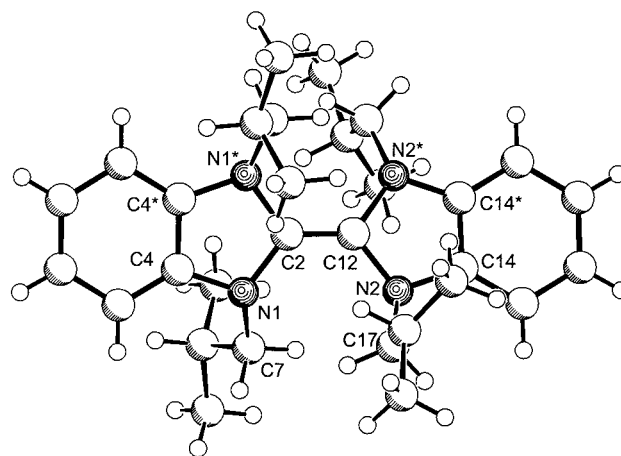


Abbildung 2. Molekülstruktur von (**3d**)<sub>2</sub> im Kristall (SCHAKAL-Darstellung). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: N1-C2 1.439(3), N1-C4 1.405(4), N1-C7 1.476(4), N2-C12 1.432(3), N2-C14 1.384(4), N2-C17 1.480(4), C2-C12 1.332(5), C4-C4\* 1.389(6), C14-C14\* 1.393(6), C2-N1-C4 107.3(2), C2-N1-C7 122.2(2), C4-N1-C7 118.4(2), C12-N2-C14 108.0(2), C12-N2-C17 121.7(2), C14-N2-C17 118.3(2), N1-C2-N1\* 107.0(3), N1-C2-C12 126.51(15), N2-C12-N2\* 106.2(3), N2-C12-C2 126.9(2). Symmetriecode (\*): y, x, -z.

Während bei den Kristallisationsexperimenten mit **3d** stets das Entetramin (**3d**)<sub>2</sub> erhalten wurde, lieferte die <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionsmischung auch Hinweise auf das Vorliegen des Carbens **3d** ( $\delta(\text{C}2) = 227.8$ , zum Vergleich für **3a**:<sup>[9]</sup>  $\delta(\text{C}2) = 231.5$ ) neben dem Entetramin (**3d**)<sub>2</sub> ( $\delta(\text{C}2) = 119.0$ , zum Vergleich für (**3b**)<sub>2</sub>:<sup>[10]</sup>  $\delta(\text{C}2) = 121.0$ ). Dieser überraschende Befund veranlasste uns zu einer detaillierten NMR-spektroskopischen Untersuchung. Dazu wurde kristallines (**3d**)<sub>2</sub> in wasserfreiem [D<sub>8</sub>]Toluol gelöst und stündlich <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch untersucht.

Der Einsatz von kristallinem (**3d**)<sub>2</sub> und sorgfältig gereinigtem Toluol macht die Gegenwart von Elektrophilen (K<sub>2</sub>S) sehr unwahrscheinlich. Bereits im ersten Spektrum (Abbildung 3), das noch von den Signalen des Entetramins (**3d**)<sub>2</sub> dominiert wird (bb:  $\delta(\text{NCH}_2) = 3.23$ , aa:  $\delta(\text{Ar-H}) = 6.66$  und 6.48), beobachtet man die Bildung des Carbens **3d** (b:  $\delta(\text{NCH}_2) = 3.92$ , a:  $\delta(\text{Ar-H}) = 7.08$ ). Das Auftreten von Signalen für **3d** bereits im ersten Spektrum ist auf die zwischen Präparation und Messung der Probe vergangene Zeit (0.2 h) zurückzuführen. In der Folgezeit verstärkt sich die Intensität der Signale für **3d**, während die der Signale für (**3d**)<sub>2</sub> abnimmt. Nach 24 h wird keine Veränderung mehr detektiert, und ein Mengenverhältnis von 90% **3d** und 10% (**3d**)<sub>2</sub> hat sich eingestellt. Bei einer höheren Ausgangskonzentration von (**3d**)<sub>2</sub> liegt das Mengenverhältnis nach der Gleichgewichtseinstellung bei 85:15. Ein identischer Befund ergibt sich auch <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch anhand des Verschwindens des Entetramin-C2-Signals bei  $\delta = 119.0$  und der Verstärkung des Carben-C2-Signals bei  $\delta = 227.8$ . Die Signale im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum erlauben allerdings keine quantitative Aussagen über die Lage des Gleichgewichts.

Mit dem simultanen NMR-spektroskopischen Nachweis von **3d** und (**3d**)<sub>2</sub> in einer Lösung aus ursprünglich reinem (**3d**)<sub>2</sub> ist es gelungen, das Gleichgewicht zwischen einem N-heterocyclischen Carben und dem korrespondierenden En-

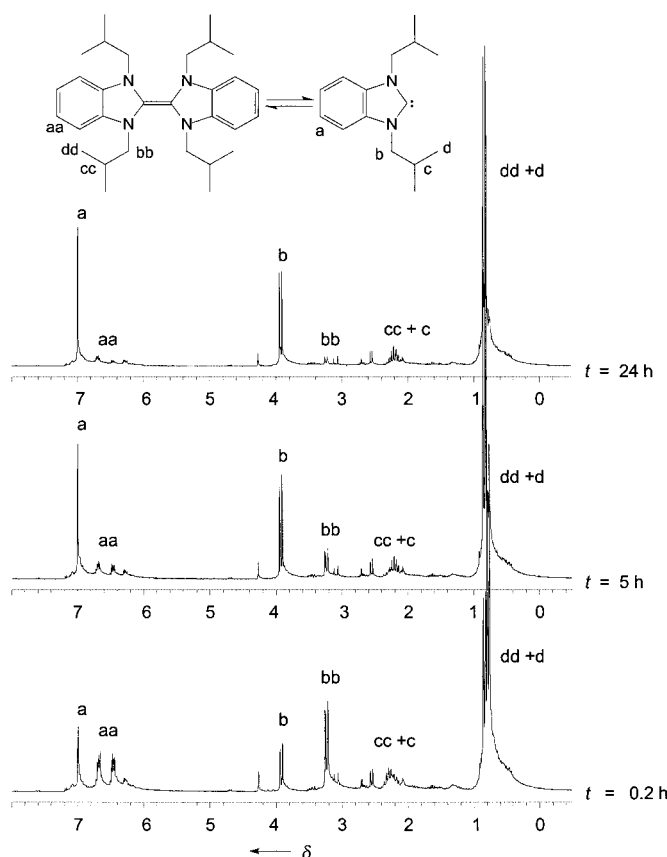


Abbildung 3. Zeitabhängige  $^1\text{H}$ -NMR Spektren (200 MHz,  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ) von  $(\mathbf{3d})_2$  bei 298 K.

tetramin sowie die Spaltung des Entetramins in zwei Carbene direkt und nicht über die Bildung von Metatheseprodukten nachzuweisen. Wir gehen ferner davon aus, dass unter den angegebenen Reaktionsbedingungen keine den Zerfall von Entetraminen katalysierenden Elektrophile anwesend waren.

Zur Erklärung der Spaltung der Doppelbindung in  $(\mathbf{3d})_2$  bei Raumtemperatur bietet sich das Bindungsmodell von Carter, Goddard, Malrieu und Trinquier (CGMT-Modell<sup>[13a]</sup>) an, das für die Diskussion der Schwäche der Doppelbindung in elektronenreichen Olefinen auch von Chen et al.<sup>[13b]</sup> herangezogen wurde. In formalen Dimeren der Singulettcarbene **1–3** ist die Stärke der C-C-Doppelbindung durch die Bindungsstärke einer „normalen“ Doppelbindung (üblicherweise  $(\text{sp}^2\text{-sp}^2)\sigma/(\text{p-p})\pi$ -Doppelbindung von Ethylen mit  $172 \text{ kcal mol}^{-1}$ <sup>[14]</sup>) abzüglich der Summe der Singulett-Triplett-Energiedifferenzen für die beiden Carbenhälften gegeben. Die Singulett/Triplett-Energiedifferenz beträgt pro Arduengo-Carben des Typs **1** ungefähr  $85 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,<sup>[15]</sup> was die Schwäche der C-C-Doppelbindung in Molekülen  $(\mathbf{1})_2$  und die Schwierigkeiten bei der Synthese von Tetraazafulvalenen erklärt. Die Singulett/Triplett-Aufspaltung für Carbene des Typs **2** ist durch die Absättigung des N-heterocyclischen Rings geringer, sodass sich Entetramine  $(\mathbf{2})_2$  zwar leicht bilden, sie aber nicht problemlos in Carbene gespalten werden können.<sup>[13b]</sup>

Anellierte N-heterocyclische Carbene des Typs **3** nehmen bezüglich der Singulett/Triplett-Energiedifferenz offenbar eine Mittelstellung ein. Bildung und Spaltung der Dibenzote-

traazafulvalene  $(\mathbf{3})_2$  sind beide in erster Linie in Abhängigkeit des sterischen Anspruchs der N-Substituenten möglich. Dies unterstreicht erneut die Sonderstellung von Carbenen des Typs **3**, die die Topologie von ungesättigten N-heterocyclischen Carbenen des Typs **1**, aber die Reaktivität von gesättigten Derivaten des Typs **2** aufweisen. Die Energiedifferenz zwischen Singulett- und Triplettzustand muss allerdings auch für Carbene des Typs **3** erheblich sein, wie aus der starken Verdrillung der C-C-Doppelbindung ( $\text{N-C-C-N}$ -Torsionswinkel  $15.7(2)^\circ$ ; zum Vergleich: Torsionswinkel  $16.8(1)$  und  $14.3(1)^\circ$  in  $(\mathbf{3b})_2$ <sup>[10]</sup> sowie  $6$  und  $8^\circ$  im N-methylierten  $(\mathbf{2})_2$ ) hervorgeht.

Für das sterisch anspruchsvoller als  $(\mathbf{3d})_2$  substituierte Entetramin **3c** wird unter Normalbedingungen keine Öffnung der C-C-Doppelbindung beobachtet, was wahrscheinlich durch die Brückengruppe bedingt ist. Dieses Dibenzotetraazafulvalen lässt sich allerdings, in Analogie zu bereits beschriebenen Reaktionen,<sup>[4, 16]</sup> durch koordinativ ungesättigte Übergangsmetallderivate (also durch Lewis-Säuren) zum Dicarbenkomplex öffnen. So reagiert **3c** mit  $[\text{Mo}(\text{nor})-(\text{CO})_4]$  ( $\text{nor}$  = Norbornadien) innerhalb von 1 h zum Dicarbenkomplex **5**. Die Röntgenstrukturanalyse<sup>[19c]</sup> von **5** (Abbildung 4) ergab, dass ein annähernd oktaedrisch gebauter

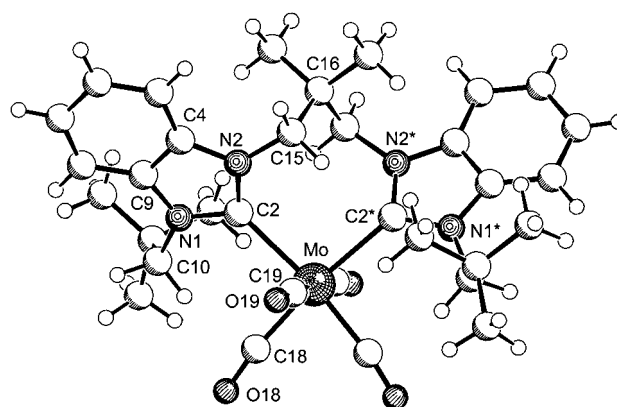


Abbildung 4. Molekülstruktur von **5** im Kristall (SCHAKAL-Darstellung). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel  $[\circ]$ : Mo-C2 2.234(3), Mo-C18 1.963(3), Mo-C19 2.035(3), N1-C2 1.385(4), N1-C9 1.387(4), N1-C10 1.452(4), N2-C2 1.367(4), N2-C4 1.392(3), N2-C15 1.462(3), C4-C9 1.372(5), C18-O18 1.160(3), C19-O19 1.135(4); C2-Mo-C2\*, 95.77(14), C2-Mo-C18 92.03(10), C2-Mo-C18\* 170.98(10), C2-Mo-C19 99.77(12), C2-Mo-C19\* 82.51(12), C18-Mo-C18\* 80.57(15), C18-Mo-C19 91.72(12), C18-Mo-C19\* 85.71(12), C18\*-Mo-C19 85.71(12), C18\*-Mo-C19\* 91.72(12), C19-Mo-C19\* 176.6(2), C2-N1-C9 111.4(3), C2-N1-C10 124.7(3), C9-N1-C10 123.8(3), C2-N2-C4 112.3(2), C2-N2-C15 124.7(2), C4-N2-C15 122.4(2), N1-C2-N2 103.3(2), Mo-C18-O18 173.1(2), Mo-C9-O19 174.1(3). Symmetriecode (\*):  $1/2 - y$ ,  $1/2 - x$ ,  $1/2 - z$ .

Komplex vorliegt. Die Mo-C(Carben)-Bindungslänge ( $2.324(3) \text{ Å}$ ) ist im Rahmen der Fehlergrenzen identisch mit den äquivalenten Abständen in  $\text{fac-}[\text{Mo}(\text{Im})_3(\text{CO})_3]$  ( $\text{Im}$  =  $N,N'$ -Dimethylimidazolin-2-yliden).<sup>[17]</sup> Die  $\text{C}_3$ -Verbrückung der beiden Carbenliganden in **5** ermöglicht einen C(Carben)-Mo-C(Carben)-Bindungswinkel von  $95.77(14)^\circ$  im oktaedrischen Komplex **5**, während die  $\text{C}_1$ -Verbrückung zweier Benzimidazolin-2-yliden-Liganden, zumindestens im  $\text{PdI}_2$ -Komplex, zu einer Verkleinerung des C-Pd-C-Winkels auf  $83.7(3)^\circ$  führt.<sup>[18]</sup> Die exzellenten Donoreigenschaften der

Carbenliganden in **5** werden auch durch die unterschiedlich langen Mo-CO-Bindungsabstände für die CO-Liganden *cis* und *trans* zu den Carbenliganden (2.035(3) und 1.963(3) Å) verdeutlicht.<sup>[20]</sup>

## Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Argon mit sorgfältig getrockneten Reagentien und Lösungsmitteln durchgeführt. Sämtliche Carbene und Dibenzotetraazafulvalene wurden durch Reduktion der entsprechenden Benzimidazol-2-thione<sup>[9]</sup> mit einer Na/K-Legierung in Toluol erhalten. <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden bei 200 bzw. 50.3 MHz aufgenommen.

**4**: gelbes Öl. <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]THF): δ = 6.98 (m, 4H; Ar-H), 3.88 (d, 4H; NCH<sub>2</sub>), 2.26 (m, 2H; CHMe<sub>2</sub>), 0.73 (d, 12H; CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>8</sub>]THF): δ = 169.3 (C=S), 131.6, 121.8, 108.6 (Ar-C), 51.1 (NCH<sub>2</sub>), 27.0 (CHMe<sub>2</sub>), 19.5 (CH<sub>3</sub>).

Mischung aus **3d** und (**3d**)<sub>2</sub>: als Feststoff gelbe Kristalle von (**3d**)<sub>2</sub> (Schmp. 32° C). <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]Toluol): δ = 7.08 (m, 4H; Ar-H **3d**), 6.66 (m, 4H; Ar-H (**3d**)<sub>2</sub>), 6.48 (m, 4H; Ar-H (**3d**)<sub>2</sub>), 3.92 (d, 4H; NCH<sub>2</sub> **3d**), 3.23 (d, 8H; NCH<sub>2</sub> (**3d**)<sub>2</sub>), 2.33 (m, 2H; CHMe<sub>2</sub> **3d**), 2.36 (m, 4H; CHMe<sub>2</sub> (**3d**)<sub>2</sub>), 0.80 (d, 12H; CH<sub>3</sub> **3d**), 0.89 (d, 24H; CH<sub>3</sub> (**3d**)<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>8</sub>]Toluol): δ = 227.8 (Carben-C **3d**), 119.0 (N<sub>2</sub>C=CN<sub>2</sub> (**3d**)<sub>2</sub>), 135.8, 121.2, 110.3 (Ar-C **3d**), 142.3, 120.2, 110.1 (Ar-C (**3d**)<sub>2</sub>), 55.6 (NCH<sub>2</sub> **3d**), 55.8 (NCH<sub>2</sub> (**3d**)<sub>2</sub>), 29.4 (CHMe<sub>2</sub> **3d**), 26.1 (CHMe<sub>2</sub> **3d**=**3d**), 20.5 (CH<sub>3</sub> **3d**), 20.9 (CH<sub>3</sub> (**3d**)<sub>2</sub>).

**3c**: gelbe Kristalle (Schmp. 37° C). <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.18 (m, 4H; Ar-H), 6.08 (m, 4H; Ar-H), 4.52 (br.s, 4H; NCH<sub>2</sub>), 4.11 (s, 4H; NCH<sub>2</sub>), 0.97 (s, 18H; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.81 (s, 6H; C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 119.5 (N<sub>2</sub>C=CN<sub>2</sub>), 141.9, 141.8, 120.1, 119.4, 108.8, 105.8 (Ar-C), 58.6 (NCH<sub>2</sub>), 22.4 (NCH<sub>2</sub>), 36.7 (CMe<sub>3</sub>), 33.6 (CMe<sub>2</sub>), 29.4 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 25.0 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**5**: **3c** (336 mg, 0.80 mmol) wird in 30 mL THF vorgelegt. Dazu gibt man unter Argon tropfenweise eine Lösung von 300 mg (1.0 mmol) [Mo(nor)(CO)<sub>4</sub>]. Die gelbe Reaktionslösung wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum und löst den Rückstand in 3 mL Essigsäureethylester. Diese Lösung wird chromatographisch (SiO<sub>2</sub>, Hexan/Essigsäureethylester 5:1) aufgearbeitet. Die Lösung mit dem Produkt wird eingeeengt, wobei gelbe Kristalle von **5** erhalten werden. Ausbeute 402 mg (80%). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.53–7.22 (m, 8H; Ar-H), 5.55, 4.93, 4.32, 3.91 (d, 2H; NCH<sub>2</sub>), 1.10 (s, 18H; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.88 (s, 6; C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 219.9 (*trans*-CO), 210.0 (*cis*-CO), 208.2 (Carben-C), 136.4, 135.9, 122.6, 122.2, 113.2, 110.8 (Ar-C), 59.1, 52.4 (NCH<sub>2</sub>), 41.0 (CMe<sub>2</sub>), 35.0 (CMe<sub>3</sub>), 29.6 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 24.8 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

Eingegangen am 7. Juni 1999,

veränderte Fassung am 18. August 1999 [Z13519]

- [1] a) A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361; b) Übersichtsartikel: W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2256; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2162.
- [2] H.-W. Wanzlick, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 129; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, *1*, 75.
- [3] a) A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11027; b) M. K. Denk, A. Thadani, K. Hatano, A. J. Lough, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2719; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2607.
- [4] M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *358*, 185, zit. Lit.
- [5] H. E. Winberg, J. E. Carnahan, D. D. Coffman, M. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2055.
- [6] D. M. Lemal, R. A. Lovald, K. I. Kawano, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2518.
- [7] D. J. Cardin, M. J. Doyle, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 927.
- [8] M. K. Denk, K. Hatano, M. Ma, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2057.
- [9] F. E. Hahn, L. Wittenbecher, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1931.
- [10] E. Cetinkaya, P. B. Hitchcock, H. Küçükbay, M. F. Lappert, S. Al-Juaid, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *481*, 89.

- [11] a) T. A. Taton, P. Chen, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1098; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1011; b) Z. Shi, R. P. Thummel, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5935.
- [12] Auch vom Imidazolin abgeleitete Carbene sind bei sterisch anspruchsvollen *N*-Substituenten als Monomere stabil, während sterisch weniger anspruchsvolle *N*-Substituenten zu den Entetraminen führen.<sup>[3b]</sup>
- [13] a) M. Driess, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 908; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 828; b) P. Chen, *Adv. Carbene Chem.* **1998**, *2*, 45.
- [14] S. I. Miller, *J. Chem. Educ.* **1978**, *55*, 778.
- [15] C. Heinemann, W. Thiel, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *217*, 11; D. A. Dixon, A. J. Arduengo III, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 4180.
- [16] Z. Shi, R. P. Thummel, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 2741.
- [17] K. Öfele, W. A. Herrmann, D. Mihailos, M. Elison, E. Herdtweck, T. Priemeier, P. Kiprof, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *498*, 1.
- [18] F. E. Hahn, M. Foth, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *585*, 241.
- [19] Röntgenstrukturanalysen: Allgemeines: Alle Datensätze wurden mit einem Enraf-Nonius-CAD4- oder mit einem Nonius-Kappa-CCD-Diffraktometer gesammelt, als Strahlenquelle wurde im letzteren Fall ein Nonius-FR591-Drehanodengenerator eingesetzt. Folgende Programme wurden verwendet: Datensammlung: EXPRESS und COLLECT, Datenreduktion: MolEN und Denzo-SMN, Absorptionskorrektur: SORTAV bei CCD-Daten, Strukturlösung: SHELXS-97, Strukturverfeinerung: SHELXL-97, graphische Darstellung: SCHA-KAL-92. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-124994 (**3c**), -124995 ((**3d**)<sub>2</sub>) und -124996 (**5**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk). a) **3c** (C<sub>29</sub>H<sub>40</sub>N<sub>4</sub>): *M*<sub>r</sub> = 444.65, farbloser Kristall, 0.30 × 0.30 × 0.15 mm, *a* = 19.155(1), *b* = 10.534(1), *c* = 15.439(1) Å, β = 123.92(1)°, *V* = 1585.1(3) Å<sup>3</sup>, ρ<sub>ber.</sub> = 1.142 g cm<sup>-3</sup>, μ = 0.68 cm<sup>-1</sup>, empirische Absorptionskorrektur (0.980 ≤ *T* ≤ 0.990), *Z* = 4 (C16 und Mittelpunkt der C2-C2\*-Bindung auf zweizähliger Achse), monoklin, Raumgruppe *C2/c* (Nr. 15), λ = 0.71073 Å, *T* = 198 K, ω- und φ-Scans, 9982 gemessene Reflexe (±*h*, ±*k*, ±*l*), [(sinθ)/λ] = 0.71 Å<sup>-1</sup>, 3884 unabhängige und 3070 beobachtete Reflexe [*I* ≥ 2σ(*I*)], 184 verfeinerte Parameter, *R* = 0.047, *wR*<sup>2</sup> = 0.117, max./min. Restelektroendichte 0.28/–0.17 e Å<sup>-3</sup>, Lagefehlordnung der Brücken-Atome C15, C16 und C17, Wasserstoffatome berechnet und als reitende Atome verfeinert. b) **3d** (C<sub>30</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>): *M*<sub>r</sub> = 460.69, gelber Kristall, 0.30 × 0.20 × 0.10 mm, *a* = 10.558(3), *c* = 24.577(7) Å, *V* = 2739.6(13) Å<sup>3</sup>, ρ<sub>ber.</sub> = 1.117 g cm<sup>-3</sup>, μ = 4.99 cm<sup>-1</sup>, keine Absorptionskorrektur (0.865 ≤ *T* ≤ 0.952), *Z* = 4 (Bindung C2-C12 auf zweizähliger Achse), tetragonal, Raumgruppe *P4<sub>3</sub>/2* (Nr. 96), λ = 1.54178 Å, *T* = 223 K, ω/2θ-Scans, 3162 gemessene Reflexe (+*h*, –*k*, –*l*), [(sinθ)/λ] = 0.62 Å<sup>-1</sup>, 2802 unabhängige und 1953 beobachtete Reflexe [*I* ≥ 2σ(*I*)], 160 verfeinerte Parameter, *R* = 0.060, *wR*<sup>2</sup> = 0.160, max./min. Restelektroendichte 0.32/–0.27 e Å<sup>-3</sup>, Flack-Parameter 0.0(11), Wasserstoffatome berechnet und als reitende Atome verfeinert. c) **5** (C<sub>13</sub>H<sub>40</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Mo): *M*<sub>r</sub> = 652.63, gelber Kristall, 0.35 × 0.30 × 0.25 mm, *a* = 17.637(1), *c* = 20.517(1) Å, *V* = 6382.1(6) Å<sup>3</sup>, ρ<sub>ber.</sub> = 1.358 g cm<sup>-3</sup>, μ = 4.53 cm<sup>-1</sup>, empirische Absorptionskorrektur (0.858 ≤ *T* ≤ 0.895), *Z* = 8 (C16 und Mo auf zweizähliger Achse), tetragonal, Raumgruppe *P4<sub>3</sub>/nbc* (Nr. 133), λ = 0.71073 Å, *T* = 198 K, ω und φ-Scans, 17302 gemessene Reflexe (±*h*, ±*k*, ±*l*), [(sinθ)/λ] = 0.71 Å<sup>-1</sup>, 4888 unabhängige und 3515 beobachtete Reflexe [*I* ≥ 2σ(*I*)], 195 verfeinerte Parameter, *R* = 0.055, *wR*<sup>2</sup> = 0.126, max./min. Restelektroendichte 0.50/–0.76 e Å<sup>-3</sup>, Wasserstoffatome berechnet und als reitende Atome verfeinert.
- [20] Anmerkung bei der Korrektur (21. 12. 1999): Die thermische Spaltung von sterisch anspruchsvollen *N*-substituierten Dibenzotetraazafulvalenen wurde kürzlich von Lemal et al. auf der Basis NMR-spektroskopischer Daten gezeigt: Y. Liu, P. E. Lindner, D. M. Lemal, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10626.