

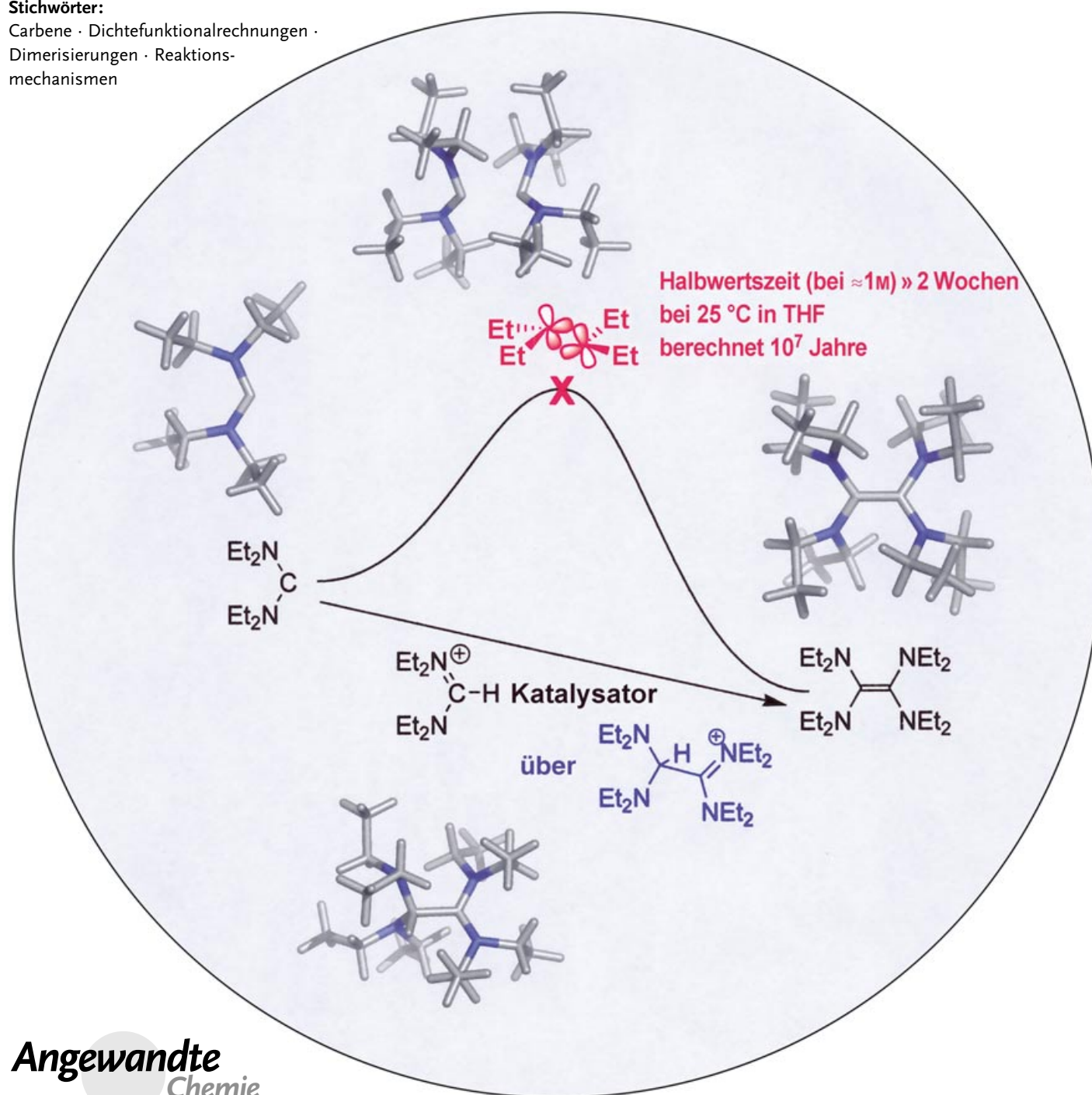
Reaktionsmechanismen

# Wann und wie dimerisieren Diaminocarbene?

Roger W. Alder,\* Michael E. Blake, Leila Chaker, Jeremy N. Harvey, François Paolini und Jan Schütz

**Stichwörter:**

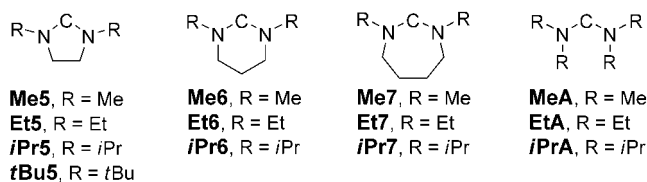
Carbene · Dichtefunktionalrechnungen · Dimerisierungen · Reaktionsmechanismen



**B**isher wurde kein eindeutiger Nachweis für eine einfache, nicht katalysierte Dimerisierung von Diaminocarbenen gefunden. Es ist somit an der Zeit zu hinterfragen, welche Faktoren die Thermodynamik dieser Reaktion steuern und welche Mechanismen für die beobachteten Dimerisierungen verantwortlich sind. In Übereinstimmung mit qualitativen experimentellen Beobachtungen ergab die Berechnung, dass die Dimerisierung von einfachen Fünf- und Sechsringsdiaminocarbenen um  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$  weniger begünstigt ist als die der acyclischen Pendants. Dieser große Unterschied kann halbquantitativ durch die Änderung von Bindungs- und Torsionswinkeln um die Carbenzentren herum erklärt werden. Carbene wie  $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{C}$  sind, in Einklang mit den berechneten Energiebarrieren, in THF bei  $25^\circ\text{C}$  kinetisch stabil, aber sie dimerisieren schnell in Gegenwart des entsprechenden Formamidiniumions. Dieser protonenkatalysierte Prozess ist wahrscheinlich der häufigste Mechanismus der Dimerbildung. Er führt zur Bildung von C-protonierten Dimeren, was in geeigneten Fällen beobachtet werden kann. Es wird auch die Möglichkeit der durch Alkalimetalle geförderten Dimerisierung diskutiert; hierfür werden einige Belege vorgestellt.

## 1. Einführung

Seit der ersten Beobachtung eines stabilen Imidazol-2-ylidens im Jahre 1991<sup>[1]</sup> wurden Diaminocarben-derivate intensiv erforscht<sup>[2–4]</sup> und erwiesen sich als äußerst wertvolle Liganden für katalytisch wirksame Übergangsmetallkomplexe.<sup>[5–7]</sup> Über einen wesentlichen Aspekt ihres Reaktionsverhaltens, ihre Dimerisierung zu Tetraaminoethenderivaten, liegen bisher jedoch kaum Erkenntnisse vor. In diesem Artikel geben wir einen Überblick über den bisherigen Erkenntnisstand zum Gleichgewicht und auch zur Dimerisierungskinetik von Diaminocarbenen; die sehr begrenzten Erkenntnisse zu Thiazol-2-ylidenen und verwandten Spezies werden erwähnt, wo es angebracht erscheint. Wir werden eine Reihe von einfachen Diaminocarbenen verwenden, **Me5**–



**iPrA** (**5** steht für die Ringgröße, **A** für acyclisch), um aufzuzeigen, von welchen Faktoren die Antwort auf die folgenden beiden Fragen abhängt:

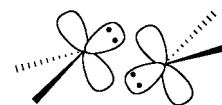
Wann dimerisieren Diaminocarbene? (Gleichgewicht)

Wie dimerisieren sie? (Kinetik und Mechanismus)

## Aus dem Inhalt

2. Diaminocarben-Tetraaminoethen-Gleichgewichte	6023
3. Die Kinetik des Wanzlick-Gleichgewichts <sup>[32]</sup>	6023
4. Die Synthese von Diaminocarbenen	6024
5. Experimenteller Nachweis für die Dimerbildung aus Diaminocarbenen und Formamidiniumionen	6025
6. Strukturen der Diaminocarbene und Dimere	6027
7. Dimerisierungsgleichgewichte der Diaminocarbene	6028
8. Berechnungen zum Mechanismus der Carbendimerisierung	6030
9. Berechnung der Bildung von Tetraaminoethenderivaten aus Diaminocarbenen und Formamidiniumionen	6031
10. Mögliche Mechanismen für durch Metalle geförderte Dimerisierungen	6033

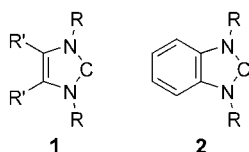
Wir werden zeigen, dass die Dimerisierung von acyclischen Carbenen und Siebenringcarbenen im Allgemeinen um  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$  günstiger als die von Fünf- und Sechsringscarbenen ist, und wir werden die Ursachen für dieses unerwartete Ergebnis diskutieren. In Hinsicht auf die Kinetik und den Mechanismus werden wir darlegen, dass die meisten Dimere auf protonenkatalysiertem oder möglicherweise metallionen-katalysiertem Wege entstehen; wir werden zeigen, dass der klassische Dimerisierungsmechanismus<sup>[8]</sup> von Singulettcarbenen (Abbildung 1), bei dem das besetzte  $\text{sp}^2$ -Orbital eines jeden Carbens mit dem formal nicht besetzten p-Orbital des anderen wechselwirkt, bei Diaminocarbenen noch experimentell nachgewiesen werden muss und extrem selten sein könnte.



**Abbildung 1.** Übergangszustand der Dimerisierung von Singulettcarbenen.

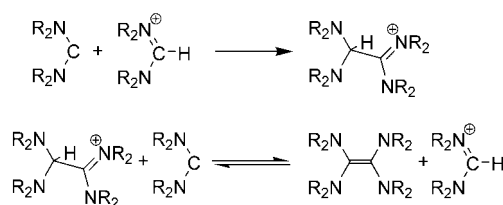
[\*] Prof. Dr. R. W. Alder, Dr. M. E. Blake, Dr. L. Chaker, Dr. J. N. Harvey, F. Paolini, J. Schütz  
School of Chemistry  
University of Bristol  
Cantock's Close, Bristol BS8 1TS (Großbritannien)  
Fax: (+44) 117-929-8611  
E-mail: rog.alder@bristol.ac.uk

Zunächst betrachten wir die Nachweise für die Dimerisierung von Imidazol-2-ylidenen (**1**), Benzimidazol-2-yliden-



en (**2**) und Dihydroimidazol-2-ylidenen (z. B. von **Me5-iBu5** und verwandten Derivaten mit komplexeren Substituenten R). Wahrscheinlich befassen sich mehr als 90% aller Untersuchungen zu Diaminocarbenen mit Fünfringverbindungen; wir werden aber zeigen, dass der N-C-N-Winkel (der in Fünfringverbindungen notwendigerweise klein ist) ein wichtiger Parameter bei der Steuerung des Reaktionsverhaltens von Diaminocarbenen ist und dass acyclischen Diaminocarbenen sowie Diaminocarbenen mit anderen Ringgrößen mehr Aufmerksamkeit geschenkt werden sollte.

Wir geben anschließend einen kurzen Überblick über die Synthesemethoden für Diaminocarbene unter besonderer Hervorhebung der Synthese von **Me5-iPrA**, und wir liefern den experimentellen Nachweis, dass die protonenkatalysierten Mechanismen (Schema 1) übliche Wege zu Dimeren sind. Der in Schema 1 dargestellte Mechanismus für die Dimerisierung wurde schon in anderen Zusammenhängen diskutiert. So berichteten Arduengo et al.,<sup>[9]</sup> dass die Dimerisierung eines relativ stabilen Thiazol-2-ylidens durch Protonenquellen katalysiert wurde, und die eleganten Markierungsexperimente von Chen und Jordan<sup>[10]</sup> zeigen, dass während der durch Thiazoliumionen katalysierten Benzoinkondensation



**Schema 1.** Protonenkatalysierter Mechanismus der Carbindimerisierung.

die Dimerbildung über die nucleophile Thiazol-2-yliden-Anlagerung an ein Thiazoliumion abläuft.

Sodann werden wir Dichtefunktionalrechnungen zur Thermodynamik der Dimerisierung der Carbene **Me5-iPrA** diskutieren; diese Rechnungen lassen erkennen, dass die Dimerisierung von Fünf- und Sechsringscarbenen im Vergleich zu der von acyclischen und Siebenringspezies relativ ungünstig ist. Wir werden zeigen, dass unerwartete Stabilitätstrends eher bei den Carbenen als bei den Dimeren dafür verantwortlich sind. Es wird der Versuch unternommen, die Strukturfaktoren zu identifizieren, die für diese Trends verantwortlich sind. DFT-Untersuchungen der Übergangszustände bei der nicht katalysierten Dimerisierung der Carbene **Me5**, **Et5**, **Me6**, **MeA** und **EtA** zeigen, dass die Energiebarrieren im Allgemeinen hoch sind, aber auch auffallend je nach der Carbenstruktur variieren, sodass wahrscheinlich nur sehr wenige Diaminocarbene nach dem klassischen Mechanismus dimerisieren, was mit dem gegenwärtigen experimentellen Erkenntnisstand übereinstimmt. Einige Aspekte des protonenkatalysierten Mechanismus (Schema 1) werden im Hinblick auf DFT-Rechnungen diskutiert, die auf eine wichtige Rolle der relativen Basizität der Carbene und Dimere hindeuten. Schließlich werden wir nachweisen, dass Li-Spe-



Roger W. Alder ist seit 1965 an der Universität von Bristol (Großbritannien) und ist nun emeritierter Professor für Organische Chemie. Seine Forschungsinteressen liegen hauptsächlich auf den folgenden Gebieten: physikalisch-organische Untersuchungen an neuen Molekülen, unter anderem an Protonenschwämmen, bicyclischen Strukturen mit mittelgroßen Ringen und In-out-Isomerie, neuen Arten von Polymeren mit starker Konformationssteuerung und stabilen Carbenen.



Leila Chaker wurde in Tunesien geboren. Sie absolvierte ihren Magister (Maitrise) an der Joseph-Fourier-Universität (Frankreich) und promovierte an der Claude-Bernard-Universität (Frankreich). Sie arbeitete als Postdoktorandin an der Universität von Auckland (Neuseeland) von 1996 bis 2000 und danach an der Universität von Bristol (Großbritannien) von 2000 bis 2002. Gegenwärtig ist sie Forschungsassistentin an der Universität von Wollongong (Australien) und entwickelt dort neue Strategien für die regioselektive Multifunktionalisierung von Fullerenkäfigen mit modellierten Ketten.



Jeremy Harvey ist seit 1999 in Bristol (Großbritannien) Dozent für Theoretische Chemie und erhält seit 2003 ein EPSRC-Stipendium für weiterführende Forschungen. In seinen Forschungen verwendet er rechnerische Methoden zum Verständnis von Reaktionsmechanismen, insbesondere im Bereich der organometallischen und bioanorganischen Chemie. Da er ursprünglich ein organischer Chemiker war, interessiert er sich weiterhin sehr stark für organische Reaktivitäten.



Michael Blake wurde 1973 in Ilsworth (Großbritannien) geboren. Er studierte an der Universität von Bristol (Großbritannien), wo er auch auf dem Gebiet der Diaminocarbene in der Arbeitsgruppe von Prof. R. W. Alder promovierte. Er hatte eine zweijährige Postdoktorandenstelle bei Prof. M. Jones, Jr. an der Princeton University (USA), wo er reaktive Zwischenstufen untersuchte. Zurzeit arbeitet er an der Universität von Exeter (Großbritannien) auf dem Gebiet der asymmetrischen Katalyse bei Dr. R. Bedford.

zies durch thermodynamische Stabilisierung von Diaminocarbenen auch eine metallkatalysierte Dimerisierung ermöglichen können.

## 2. Diaminocarben-Tetraaminoethen-Gleichgewichte; experimentelle und rechnerische Nachweise

Einfache ungehinderte Imidazol-2-ylidene wie **1** ( $R = R' = \text{Me}$ ) sind thermodynamisch stabil gegen die Dimerisierung zu Tetraazafulvalenen.<sup>[11]</sup> Diese außergewöhnliche Tatsache sollte zu Beginn jeder Diskussion über die Dimerisierung von Diaminocarbenen angemessen berücksichtigt werden. Werden die vier Wasserstoffatome von Ethen durch zwei  $\text{RN}-\text{CR}=\text{CR}-\text{NR}$ -Brücken ersetzt, führt dies zum völligen Verschwinden der  $\text{C}=\text{C}$ -Bindungsenergie von mehr als  $700 \text{ kJ mol}^{-1}$ ! Dies kann als Folge der enormen Stabilisierung des Singulettzustandes von Imidazol-2-yliden angesehen werden. Ein Teil dieser Stabilisierung resultiert aus der Aromatizität der Imidazol-2-ylidene – laut Berechnungen von Heinemann und Thiel<sup>[12]</sup> beträgt die Energielücke zwischen dem Singulett- und dem Triplettzustand 354 beim Imidazol-2-yliden, 290 beim Dihydroimidazol-2-yliden und  $245 \text{ kJ mol}^{-1}$  beim Diaminocarben selbst. Dies führt bei den Verbindungen **3**, **4** und **5** zu Schätzwerten für die  $\text{C}=\text{C}$ -Bindungsstärke in Höhe von 4, 130 und  $222 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Vor

einiger Zeit wurde die Gibbssche Freie Energie (auf MP2/6-311G\*\*- und B3LYP/6-311G\*\*-Niveau) für die Dimerisierung einer Reihe von Carbenen, darunter auch den zu **3–5** führenden, veröffentlicht.<sup>[13]</sup> Den überzeugendsten experimentellen Beleg für die Schwäche der  $\text{C}=\text{C}$ -Bindung in Tetraazafulvalenen lieferten die eleganten Experimente von Taton und Chen.<sup>[14]</sup> Die unter großer Spannung stehende Verbindung **6** liegt als Tetraazafulvalen vor, während die homologe Verbindung mit längeren Ketten in das Dicarben **7** zerfällt. Vielleicht ebenso bemerkenswert ist die Tatsache, dass die zentrale  $\text{C}=\text{C}$ -Bindung in **6** eine normale Länge hat ( $1.337 \text{ \AA}$ ), obwohl die Stärke dieser Bindung nur wenige  $\text{kJ mol}^{-1}$  betragen kann.

Benzimidazol-2-ylidene (**2**) verlieren bei der Dimerisierung weniger von ihrer aromatischen Stabilität als Imidazol-2-ylidene, daher liegen sterisch ungehinderte Verbindungen bei Raumtemperatur als Dimere vor. Jedoch haben zwei Untersuchungen gezeigt, dass ein Gleichgewicht zwischen Carben und Dimer hergestellt werden kann. Der Zerfall von (**2**)<sub>2</sub> ( $R = \text{Et}$ ) in [D<sub>14</sub>]Diglyme wurde im Temperaturbereich von 313 bis 383 K beobachtet;<sup>[15]</sup> die thermodynamischen Zerfallsparemeter betragen  $\Delta H^\circ = 57.3 \pm 2.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $\Delta S^\circ = 127 \pm 7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Das sterisch stärker gehinderte Dimer (**2**)<sub>2</sub> ( $R = \text{CH}_2\text{CHMe}_2$ ) zerfällt in Lösung bei Raumtemperatur, wobei nach 24 h ein Gleichgewicht mit 90 % Carben und 10 % Dimer erreicht wird.<sup>[16]</sup> In nichtaromatischen Fünfringdiaminocarbenen ist beim Carben eine wesentliche sterische

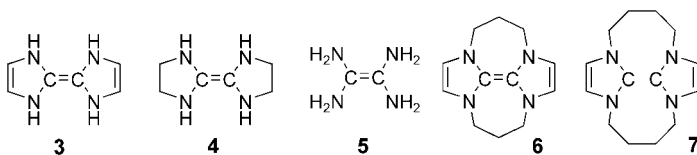
Hinderung erforderlich, damit es thermodynamisch stabil gegen die Dimerisierung bleibt. So ist **iBu5** ein stabiler kristalliner Feststoff, wohingegen **Me5**, **Et5** und **iPr5** dimerisieren.<sup>[17]</sup> Cheng und Hu<sup>[18,19]</sup> haben  $E_a$  und  $\Delta E$  für die Dimerisierung einiger Imidazol-2-ylidene und Dihydroimidazol-2-ylidene unter Verwendung von B3LYP/6-311G(d,p)/B3LYP/6-31G\* berechnet. Unsere in Abschnitt 7 vorgestellten Ergebnisse stimmen mit ihren Ergebnissen zufriedenstellend überein.

Sechsringcarbene wurden wesentlich weniger erforscht,<sup>[20,21]</sup> das Dimer von **Me6** ist jedoch seit 1965 bekannt;<sup>[22,23]</sup> das gleiche gilt für (**Et6**)<sub>2</sub>.<sup>[24]</sup> Bei **iPr6** konnten wir jedoch keine Dimerisierung mehr nachweisen,<sup>[25,26]</sup> d. h., bei den Sechsringdiaminocarbenen ist die Grenze, bis zu der Dimerisierungen stattfinden, klar festgelegt. Siebenringcarbene wie **Me7–iPr7** sind bisher nicht untersucht worden.

Bisher war die Grenze, ab der acyclische Carbene gegen eine Dimerisierung stabil sind, nicht bekannt. So dimerisiert **iPrA** nicht<sup>[27]</sup>, wohingegen **MeA** eindeutig instabil hinsichtlich der Dimerisierung zum bekannten Tetrakis(dimethylamino)ethen ist. Es wurde gezeigt,<sup>[28,29]</sup> dass das Dipiperidinoethen, das zu den acyclischen Carbenen gezählt werden kann, langsam zu dem bekannten Tetrakis(piperidino)ethen<sup>[30,31]</sup> dimerisiert. Die Situation bei **EtA** wird in Abschnitt 4 diskutiert.

## 3. Die Kontroverse zur Kinetik des Wanzlick-Gleichgewichts<sup>[32]</sup>

In seinen frühen Veröffentlichungen<sup>[33–35]</sup> berichtete Wanzlick, dass Tetraaminoethenderivate reversibel unter

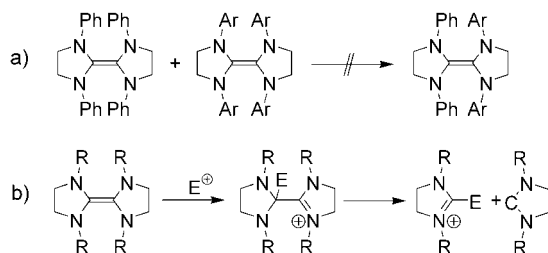


François Paoloni wurde 1980 geboren und studierte an der Universität von Montpellier (Frankreich) Chemie. Er arbeitete unter der Anleitung von Prof. R. W. Alder als Erasmus-Austauschstudient an der Universität von Bristol (Großbritannien). Zurzeit promoviert er auf dem Gebiet der Polymerchemie an der Universität von Reading (Großbritannien) unter der Anleitung von Prof. H. Colquhoun.



Jan Schütz wurde 1976 in Langen (Deutschland) geboren und studierte an den Universitäten von Darmstadt, Bristol und München Chemie. Er legte sein Diplom in Stanford (USA) bei Prof. R. M. Waymouth ab. Seit 2002 promoviert er bei Prof. W. A. Herrmann in München (Deutschland). Seine Forschungen konzentrieren sich auf neue organometallische Carbenkomplexe und ihre Anwendung in der Katalyse.

Bildung der entsprechenden Carbene zerfallen; damit sollten ihre Reaktionen mit Elektrophilen unter Bildung von Produkten, die offensichtlich von einem Carben abstammten, erklärt werden (Seine Beispiele waren allesamt Dihydroimidazol-2-ylidene). Jedoch zeigten Lemal et al.<sup>[36]</sup> 1964 durch ein negatives Kreuzexperiment (Schema 2a, Ar = *p*-Tolyl), dass typische Tetraaminoethenderivate nicht zerfallen, auch nicht unter viel extremeren Bedingungen als den von Wanzlick et al. verwendeten. Lemal et al. nahmen an, dass die Reaktionen mit Elektrophilen über einen elektrophilen Angriff am Dimer ablaufen, das dann in ein Produktäquivalent und ein Carbenäquivalent zerfällt (Schema 2b); dieses wird dann auch wieder von einem E<sup>+</sup> angegriffen.



**Schema 2.** Kreuzexperiment von Lemal et al. und Erklärung für die Reaktion von Elektrophilen mit Dimeren.

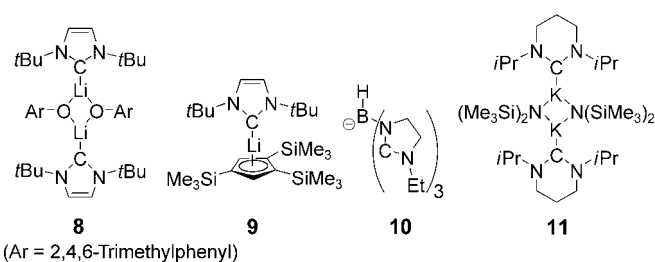
Denk et al.<sup>[37]</sup> führten Ende der neunziger Jahre einige analoge Kreuzexperimente durch und gaben an, einen Austausch zu beobachten, und zwar unter Bedingungen, die den von Lemal et al. verwendeten ähnlich oder sogar noch milder als diese waren. Diese Arbeit wurde von Lemal und Liu infrage gestellt:<sup>[38]</sup> Sie zeigten, dass kein Austausch stattfand, wenn die Reaktionen in Gegenwart von Kaliumhydrid zur Verhinderung einer elektrophilen Katalyse durchgeführt wurden und wiesen darauf hin, dass eine geringfügige Verunreinigung, „so tückisch sie auch sein mag“, nicht den monomolekularen Zerfall und somit auch nicht den Austausch verhindern kann. Andererseits könnte sie den Austausch sogar katalysieren, zum Beispiel durch den in Schema 2b dargestellten Mechanismus. Daher hat es den Anschein, dass ein monomolekularer Tetraaminoethenzerfall bisher nicht überzeugend nachgewiesen worden ist. In ihren Untersuchungen zur Gleichgewichtseinstellung zwischen Benzimidazol-2-ylidenen und den entsprechenden Dimeren nahmen Hahn et al. die Beteiligung eines monomolekularen Zerfalls an,<sup>[16]</sup> aber Lemal et al. waren vorsichtiger und schlugen vor, dass bei der Gleichgewichtseinstellung eine elektrophile Katalyse stattfinden könnte.<sup>[15]</sup> Offensichtlich ist der Mechanismus der Protonenkatalyse bei der Dimerisierung eines Diaminocarbens (Schema 1) einfach die Umkehrung des Mechanismus von Lemal et al.

#### 4. Die Synthese von Diaminocarbenen; das Beispiel von Bis(diethylamino)carben

Diaminocarbene sind starke Basen<sup>[39,40]</sup> und Nucleophile und koordinieren stark an die meisten Metalle des Perioden-

systems.<sup>[5]</sup> Sie werden normalerweise schnell durch Feuchtigkeit zersetzt,<sup>[41]</sup> reagieren aber nicht mit normalem Triplett-sauerstoff;<sup>[42]</sup> sie können normalerweise nur in Kohlenwasserstoffen oder Ethern als Lösungsmittel gehandhabt werden. Es wurden zwei generelle Methoden zur Synthese von Diaminocarbenen veröffentlicht: a) Deprotonierung von Tetraalkylformamidiniumsalzen mit Basen und b) Reaktion von Kaliummetall in THF mit dem entsprechenden Thioharnstoff.<sup>[43]</sup> Bertrand et al.<sup>[44]</sup> haben kürzlich von einer neuen allgemeinen Methode berichtet, bei der Chloramidiniumsalze mit Hg(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> umgesetzt werden; einige wesentliche Ergebnisse dieser Methode werden in Abschnitt 5 diskutiert. Die Methode (b) hat den Vorteil, dass das Kaliumsulfid in THF nicht löslich ist und somit die Komplexbildung des Carbens an das Metall minimal sein sollte. Ein erheblicher Nachteil ist jedoch, dass die Reaktion relativ langsam abläuft, selbst bei Erhitzen unter Rückfluss. Aus diesem Grund wird für empfindliche Diaminocarbene, die dimerisieren könnten, gewöhnlich Methode (a) verwendet.

In ihrer ursprünglichen Arbeit<sup>[3]</sup> verwendeten Arduengo et al. Natriumhydrid oder Kaliumhydrid in THF, normalerweise in Gegenwart von Additiven wie KO<sup>t</sup>Bu oder DMSO (um das lösliche Dimsylanion zu erzeugen). Herrmann et al.<sup>[45]</sup> gaben an, dass auch Natriumamid in flüssigem Ammoniak/THF bei –40 °C für die Synthese von Imidazol-2-ylidenen einsetzbar ist. Die als Vorstufe von **Me5-iPrA** fungierenden Amidiniumsalze sind jedoch viel leichter zugänglich für einen nucleophilen Angriff als die aromatischen Imidazoliumsalze, die für die Synthese der Imidazol-2-ylidene verwendet werden, sodass selbst Hexamethyldisilazidbasen häufig zu Additionsreaktionen in Konkurrenz zur Deprotonierung führen. Für die Herstellung der Diaminocarbene **Me5-iPrA** ist es daher generell notwendig, sterisch gehinderte Alkalimetallamidbasen wie Lithiumdiisopropylamid (LDA) und Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid (LiTMP) zu verwenden. Die Synthese wird zudem durch die Koordination der Carbene an Alkalimetallgegenionen der Basen erschwert. Der erste röntgenspektroskopische Nachweis für ein Carben-Lithium-Addukt, **8**, das von Arduengo und Tamm



(Ar = 2,4,6-Trimethylphenyl)

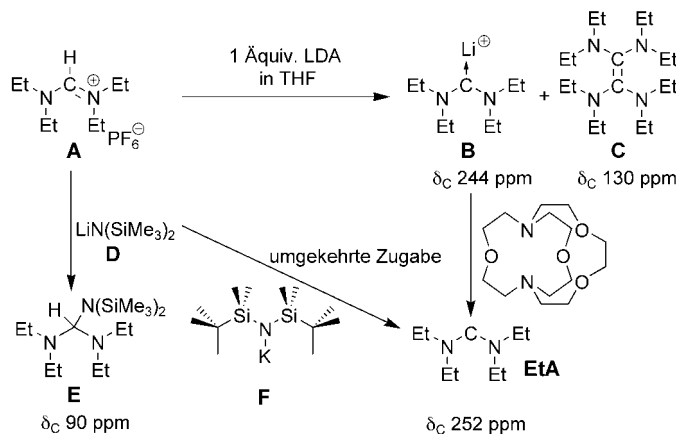
erhalten wurde, wurde von Boche et al.<sup>[46]</sup> veröffentlicht. Auch von Lithiumkomplexen wie **9**<sup>[47]</sup> und von einem homoleptischen Komplex, **10**, mit zwei anionischen Tripodliganden, die um zwei Lithiumionen angeordnet sind, wurde berichtet.<sup>[48]</sup> Wir konnten zeigen, dass **iPr6** mit Lithium-, Natrium- und sogar Kaliumverbindungen in THF und Toluol Komplexe bildet und haben die Struktur des Kaliumkomplexes **11** durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt.<sup>[25,26]</sup>

Die Herstellung von **iPrA**<sup>[27]</sup> und **iPr6**,<sup>[25]</sup> die stabil hinsichtlich der Dimerisierung sind, ist relativ einfach, da diese Verbindungen durch Sublimation oder Destillation gereinigt werden können. Wir haben auch die Herstellung einer Lösung von **MeA** in THF durch Zugabe einer Lösung von LiTMP in THF zu einer Suspension von Tetramethylformamidiniumchlorid im gleichen Lösungsmittel beschrieben.<sup>[49]</sup> Eine vollständige Beschreibung unserer Syntheseverfahren wird an anderer Stelle veröffentlicht werden, aber die Methoden und Ergebnisse im Fall von Bis(diethylamino)carben, **EtA**, werden in diesem Aufsatz vorgestellt (Schema 3), da sie für eine Diskussion der Dimerisierung von Diaminocarbenen hoch relevant sind. In Anlehnung an unser Standardverfahren wird ein Äquivalent LDA in THF zu einer Lösung von Tetraethylformamidiniumhexafluorophosphat (**A**) in THF hinzugefügt.<sup>[50]</sup> Das THF wird abgedampft, der Rückstand in Hexan aufgenommen und filtriert, um so viel wie möglich von den anorganischen Salzen zu entfernen (alle Schritte werden unter getrocknetem Stickstoff durchgeführt). Das Filtrat wird abgedampft und der Rückstand für die NMR-Untersuchungen in  $[D_8]THF$  aufgenommen. Wie in Schema 3 gezeigt, führt dies im Allgemeinen zu einem

Hexamethyldisilazidbasen wie **D** sind für die Herstellung von **EtA** zu nucleophil (siehe Schema 3, **E**), aber wir haben eine sterisch stärker gehinderte Base gefunden, die direkt zur Bildung des freien Carbens führt. In THF gelöstes Kaliumdi-*tert*-butyltetramethyldisilazid (**F**) kann über Nacht durch Beschallen von Kaliumhydrid (befreit von Öl) in einer THF-Lösung von Di-*tert*-butyltetramethyldisilan<sup>[52]</sup> hergestellt werden. (Das entsprechende Lithiumderivat lässt sich leicht unter Verwendung von *n*-Butyllithium erzeugen.) Anders als Kaliumdiisopropylamid, das THF schnell zersetzt, verursacht **F** erst im Verlauf mehrerer Stunden einen langsamen Zerfall. Zudem stellte sich heraus, dass **EtA** mit Kaliumionen keine signifikante Komplexierung eingeht, sodass wir direkt das freie Carben erhielten.

### 5. Experimenteller Nachweis für die Dimerbildung bei der Reaktion von Diaminocarbenen mit Formamidiniumionen

Die Beobachtung, dass das freie Carben nicht dimerisiert, obwohl das Dimer thermodynamisch stabil ist, beschränkt sich nicht auf das Diaminocarben **EtA**: Bei **Me6** und **Et6** ist ein ähnliches Verhalten zu beobachten. Einmal hergestellt, scheinen diese Carbene in THF bei Raumtemperatur so stabil zu sein, dass alternative Zerfallsprozesse ablaufen, bevor eine Dimerbildung zu beobachten ist. Bertrand et al. haben kürzlich berichtet, dass das freie **Me6**, das durch die Reaktion von 2-Chlor-1,4,5,6-tetrahydro-1,3-dimethylpyrimidinumchlorid mit  $Hg(SiMe_3)_2$  erzeugt wird, bis auf unbestimmte Zeit stabil ist und bei 40 °C sublimiert werden kann.<sup>[44]</sup> Erste Untersuchungen zeigen, dass bei der Herstellung des Siebenringcarbens **iPr7** durch Zugabe der Base zum entsprechenden Amidiniumsalz sowohl das Dimer als auch das Carben gebildet werden; die Dimerisierung von **iPr7** ohne das Auftreten einer Metallionenkomplexierung sowie die Synthese von **Me7** und **Et7** sind bisher noch nicht untersucht worden. Denk et al.<sup>[17]</sup> berichteten, dass **Me5–iPr5** in Lösung (in  $C_6D_6$ ) erhalten bleiben, jedoch langsam dimerisieren. Diese Dimerisierungen laufen nach einem Zeitgesetz zweiter Ordnung ab. Reine Carbene dimerisieren innerhalb von Minuten, gefrorene Lösungen in Benzol können jedoch bei –20 °C unbegrenzt lange gelagert werden.<sup>[17]</sup> Eine Untersuchung zur Reaktionskinetik, die in Kürze veröffentlicht werden soll, wurde in dieser Arbeit erwähnt, ist jedoch unseres Wissens bisher noch nicht erschienen. Wir fanden heraus, dass bei der Synthese von **iPr5** aus der Formamidiniumtetraphenylborat-Vorstufe mit einem leichten Überschuss an **F** in THF nach 24 h in einer ca. 1 M Lösung in  $[D_8]THF$  keine Anzeichen einer Dimerisierung zu erkennen waren; das  $^{13}C$ -NMR-Signal bei  $\delta = 235.5$  ppm legt nahe, dass das Carben im Wesentlichen unkoordiniert vorliegt. Erfolgt die Herstellung unter Verwendung von Lithiumdi-*tert*-butyltetramethyldisilazid in THF, zeigen **Me5** und **Et5** nach 24 h in einer ca. 1 M Lösung in  $[D_8]THF$  zwar auch keine Anzeichen von Dimerisierung, aber sie liegen als Lithiumkomplexe ( $^{13}C$ -NMR-Signal bei  $\delta \approx 222$  ppm) vor; die Dekomplexierung dieser Carbene haben wir bisher noch nicht untersucht.

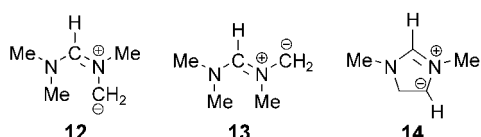


Schema 3. Herstellung von **EtA**.

Gemisch aus dem Carben **B** und dem bekannten Dimer **C**,<sup>[51]</sup> beide wurden durch ihre charakteristischen  $^{13}C$ -NMR-Verschiebungen identifiziert; das Verhältnis zwischen **C** und **D** liegt typischerweise bei ca. 70:30, ist jedoch schwer reproduzierbar (siehe unten). Die Zugabe von einem Äquivalent [2.1.1]Cryptand führt zu einer Verschiebung des  $^{13}C$ -Signals für das Carbenzentrum von 244 nach 252 ppm. Die weitere Zugabe von Cryptand führt zu keiner weiteren Verschiebung des  $^{13}C$ -Signals, also liegt nun eindeutig das freie Carben vor. (Wir haben darüber berichtet, dass Kronenether ungeeignet zum Unterdrücken einer Lithiumkomplexierung sind.<sup>[25]</sup>) Hat es sich einmal gebildet, bleibt das freie, in THF gelöste **EtA** bei Raumtemperatur mindestens eine Woche im Wesentlichen unverändert – ein Zerfall findet nur in sehr geringem Maße statt, wobei aber nicht noch mehr Dimer entsteht. Offensichtlich ist **EtA** hinsichtlich der Dimerisierung kinetisch stabil, denn wie wir wissen ist das Dimer im Gleichgewicht begünstigt.



**MeA** ist nicht beständig, wenn bei Raumtemperatur [2.1.1]Cryptand zu Lösungen hinzugefügt wird, die den Lithiumkomplex enthalten, aber eine Bildung des Dimers Tetrakis(dimethylamino)ethen wird nicht beobachtet. Stattdessen wird ein bemerkenswert komplexes  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum mit vielen Signalen im Bereich zwischen 0 und 100 ppm beobachtet; die Charakterisierung der Produkte erwies sich bislang als nicht möglich. Nach Bertrand et al. ergibt das freie **MeA**, das durch die Reaktion von 2-Chlor-1,1,3,3-tetramethylformamidiniumchlorid mit  $\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2$  bei niedrigen Temperaturen hergestellt wird, bei Erwärmung auf  $0^\circ\text{C}$  kein Tetrakis(dimethylamino)ethen, zerfällt aber nach einigen Stunden wieder unter Entstehung eines komplexen Produktgemischs.<sup>[44]</sup> Welche alternativen Zerfallswege könnten für **MeA** denkbar sein? Die Arbeitsgruppe von Bertrand hat kürzlich die Isomerisierung eines stabilen Aminoarylcabens unter Bildung eines Azomethinylid-Zwischenprodukts beschrieben.<sup>[53]</sup> Es ist also möglich, dass **MeA** durch eine Umlagerung oder über Protonentransferreaktionen in ein Azomethinylid umgewandelt wird, das dann weiter reagiert (die unsymmetrische Struktur der Produkte, die ausgehend vom Ylid zu erwarten sind, könnte eine Erklärung für die zahlreichen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale sein). Laut B3LYP/6-31G\*-Rechnung müssten die Azomethinylide **12** und **13** um 47.8

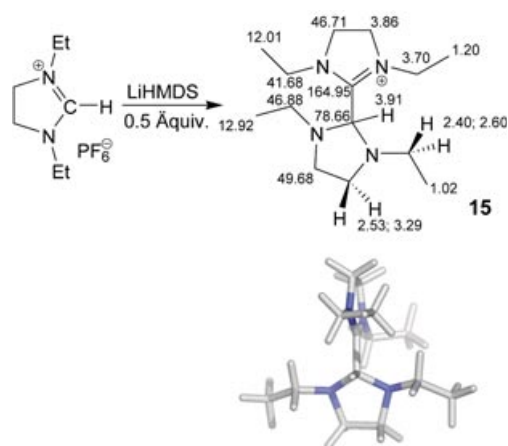


bzw.  $58.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  weniger stabil als **MeA** sein. Die Verlässlichkeit dieser Zahlen ist schwer zu beurteilen; sie ermöglichen es wahrscheinlich nicht, die Beteiligung eines Azomethinylids beim Zerfall auszuschließen. Es ist weniger wahrscheinlich, dass Azomethinylide an den Reaktionen von Fünfringcarbenen beteiligt sind; wir haben berechnet, dass **14** um  $111.9 \text{ kJ mol}^{-1}$  weniger stabil ist als **Me5**, was die ungewöhnliche Stabilität der Diaminocarbenen in Fünfringen widerspiegelt.

Das in früheren Experimenten beobachtete Dimer entsteht also eindeutig nicht durch eine direkte Dimerisierung zweier Carbene. Die offensichtliche Alternative besteht in der Reaktion des Carbens mit seiner Vorstufe, dem Formamidiniumsalz (siehe Schema 1, oben). Durch Versetzen des Amidiniumsalzes mit der Base haben wir diesen alternativen Weg zum Erhalt des Dimers in höchstem Maße begünstigt; wahrscheinlich beeinflusst dabei die Zugabegeschwindigkeit der Base das Carben-Dimer-Verhältnis. Werden dagegen die Amidiniumsalzlösungen zur Base hinzugefügt, so sollte mehr Carben und weniger Dimer entstehen. In der Praxis wurde normalerweise die Base zum Amidiniumsalz zugegeben, da viele Amidiniumsalze mehr oder weniger unlöslich in THF oder jeglichen anderen Lösungsmitteln (Ether oder Kohlenwasserstoffe) sind, die nicht mit Diaminocarbenen reagieren. Glücklicherweise ist Tetraethylformamidiniumhexafluorophosphat in THF relativ gut löslich, und durch langsames

Versetzen von LDA in THF mit der Salzlösung mittels eines Dosiergeräts wird nahezu reines Carben gebildet ( $<5\%$  Dimer).

Der in Schema 1 dargestellte Mechanismus könnte durch die direkte Beobachtung eines protonierten Dimers überprüft werden; wie wir festgestellt haben, ist dies in einigen Fällen tatsächlich möglich: Nach Versetzen einer Lösung von *N,N'*-Diethyl-3,4-dihydroimidazoliumhexafluorophosphat in THF mit 0.5 Äquivalenten Lithiumbis(trimethylsilyl)amid (LiHMDS) unter Rühren bei  $0^\circ\text{C}$  und nachfolgender Entfernung des Lösungsmittels ergibt sich ein weißer Feststoff mit den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen (in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ), die in Schema 4 für **15** aufgeführt werden. Die chemischen Ver-



Schema 4. Bildung und Struktur des protonierten Dimers.

schiebungen stimmen vollkommen mit den für die dargestellte Struktur erwarteten überein; Chen und Jordan<sup>[10]</sup> geben Verschiebungen von  $\delta = 66$  und  $173 \text{ ppm}$  für die beiden benachbarten Kohlenstoffatome in ihrem protonierten Dimer an, das von einem Thiazol-2-yliden abstammt. Die Beobachtung, dass die beiden an den Aminoarben in **15** gebundenen Methylengruppen nicht äquivalent sind, ist besonders überzeugend. Soweit uns bekannt ist, handelt es sich hierbei um die erste Beobachtung eines C-protonierten Tetraaminoethenderivats. Die mittels DFT berechnete Konformation, die im Schema 4 dargestellt ist, ist typisch für protonierte Dimere; die beiden Ringe stehen fast senkrecht aufeinander.

Wenn das gleiche Experiment wiederholt wird und diesmal 0.5 Äquivalente der Base zu Tetraethylformamidiniumhexafluorophosphat zugegeben werden, ist keine Bildung des protonierten Dimers zu beobachten. Stattdessen führt die Reaktion eindeutig zur Bildung eines 1:1-Gemischs aus dem Dimer und dem unverändert vorliegenden Amidiniumsalz. Wir nehmen an, dass in diesem Fall eine schnelle Deprotonierung des protonierten Dimer-Intermediats durch das freie Carben stattfindet. Wir werden in Abschnitt 9 durch Berechnungen nachweisen, dass das unterschiedliche Verhalten, das bei den Experimenten mit **Et5** und **EtA** beobachtet wurde, mit der relativen Basizität von Carben und Dimer in beiden Fällen übereinstimmt.

## 6. Strukturen der Diaminocarbone Me5–iPrA und ihrer Dimere

Wir haben die Strukturen der Carbene **Me5–iPrA**, die entsprechenden Formamidiniumionen und die Carbendimere in der Gasphase auf B3LYP/6-31G\*-Niveau berechnet.<sup>[54]</sup> Viele dieser Spezies, besonders die Dimere, können eine Reihe von Konformationen einnehmen; dies wurde sorgfältig durch MCMM-Konformationsuntersuchungen unter Verwendung des MMFF-Kraftfeldes in MacroModel für die Dimere und die Amidiniumionen (die als sterische Modelle für die Carbene verwendet wurden) untersucht, um Konformationen niedriger Energie vor deren Optimierung durch DFT-Rechnungen zu lokalisieren. Die berechneten Strukturdaten sind zusammen mit den experimentellen Daten, soweit bekannt, in Tabelle 1 angegeben, und die Strukturen der einfachen methylsubstituierten Carbene **Me5**, **Me6**, **Me7** und **MeA** sind in Abbildung 2 dargestellt.

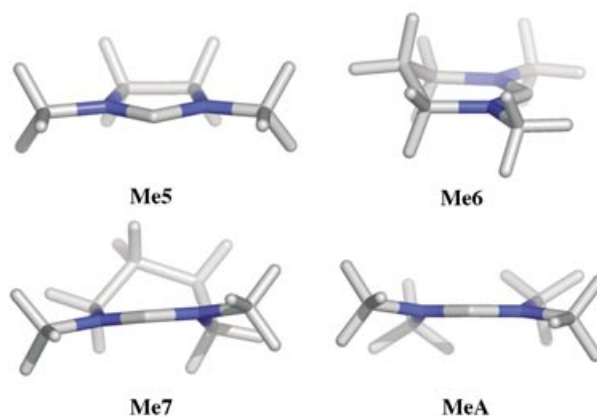
**Tabelle 1:** Berechnete Strukturdaten für Formamidiniumionen und Diaminocarbone. Die experimentellen Daten sind fett gedruckt.

	Formamidiniumion		Diaminocarbon		S/T-Lücke <sup>[a]</sup> [kJ mol <sup>-1</sup> ]	PA <sup>[b]</sup> [kJ mol <sup>-1</sup> ]
	N-C-N [°]	C-N-C-N [°]	N-C-N [°]	C-N-C-N [°]		
<b>Me5</b>	114.3	0.0	106.3	0.0	301.2	1112.8
<b>Et5</b>	114.7	0.3	105.5	0.8		1124.6
<b>iPr5</b>	114.8	0.0	106.0	0.0		1135.4
<b>tBu5</b>	115.2	1.1	106.6	6.3		1143.0
	<b>113.6</b>	<b>7.4, 3.8</b>	<b>106.5</b>	<b>6.7, 6.1</b>		
<b>Me6</b>	125.1	0.4	115.1	0.5	258.9	1145.8
<b>Et6</b>	125.4	0.7	115.5	0.6		1156.2
	<b>125.3</b>	<b>2.5, -3.8</b>				
<b>iPr6</b>	125.5	2.2	116.1	0.7	210.7	1166.8
			<b>116.3</b>	<b>2.6, -0.6</b>		
<b>Me7</b>	128.0	13.7	117.4	16.3		1157.4
<b>MeA</b>	130.9	11.0	119.8	14.0		1149.8
	<b>129.5</b>	<b>10.8</b>				
<b>EtA</b>	133.2	1.3	122.9	6.0	173.0	1172.2
<b>iPrA</b>	132.7	18.4	122.9	20.5		1183.7
	<b>133.2</b>	<b>-11.9, -4.6</b>	<b>121.0</b>	<b>-10.6, -13.7</b>		

[a] S/T = Singulett/Triplett. [b] PA = Protonenaffinität.

Die mittels B3LYP/6-31G\* berechneten Strukturen der Carbene und Formamidiniumionen stimmen gut mit den begrenzt vorhandenen experimentellen Daten überein. In den Formamidiniumionen betragen die C-N-Bindungslängen  $1.32 \pm 0.01$  Å, während die C-N-Bindungslängen bei den Carbenen  $1.35 \pm 0.02$  Å betragen. Diese Werte werden in den Rechnungen auf 0.02 Å genau reproduziert. Die Arbeitsgruppe von Denk veröffentlichte die Molekülstrukturen von **tBu5**<sup>[17]</sup> und dem entsprechenden Formamidiniumthiocyanat.<sup>[55]</sup> Wir haben die Molekülstrukturen von **iPrA** und dem entsprechenden Formamidiniumtriflat<sup>[27,50]</sup> sowie dem Formamidiniumhexafluorophosphat, das **Et6** entspricht, veröffentlicht.<sup>[50]</sup> Eine Reihe von Strukturen enthalten das Tetramethylformamidiniumion. Die Daten für das Salz  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CH}[(\text{H}_2\text{C}(\text{NMe}_2)_2)\text{NiCl}_3]$ <sup>[56]</sup> sind in Tabelle 1 angegeben.

In Komplex **11**, bestehend aus **iPr6** und  $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ ,<sup>[25]</sup> geht das Carben mit dem Kaliumion eine koordinative



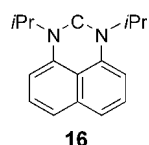
**Abbildung 2:** Berechnete Strukturen der Carbene **Me5**, **Me6**, **Me7** und **MeA**.

Bindung mit einer Länge von 3.00 Å ein, die sicher im Wesentlichen elektrostatischer Natur ist. Die berechneten Bindungslängen und -winkel in **iPr6** stimmen mit denen im Carbenanteil innerhalb des Komplexes überein. In **11** sind die Isopropylmethylgruppen vom Carbenzentrum weg gerichtet, was der sterischen Abstoßung durch die Hexamethyldisilazidanionen zugeschrieben werden kann. Überraschenderweise ergeben die Berechnungen, dass das isolierte Carben **iPr6** dieselbe Konformation bevorzugt, während das entsprechende Formamidiniumion eine alternative Struktur vorzieht, bei der die Isopropylmethylgruppen um das Formamidiniumproton angeordnet sind. In **iPr6** könnten zwischen den Isopropylwasserstoffatomen und dem einsamen  $\text{sp}^2$ -Elektronenpaar des Carbens schwache Anziehungskräfte bestehen.

Acyclische Carbene und Siebenringcarbene sowie Formamidiniumionen sind um die C-N-C-N-Bindungen etwas verdreht, was ihre Stabilität verringern könnte (Siehe Abschnitt 7). Ein bemerkenswerter Trend in Tabelle 1 besteht darin, dass die N-C-N-Winkel typischerweise im Carben um 10° kleiner sind als in den Amidiniumionen. Laut B3LYP/6-31G\*-Rechnung beträgt im Diaminocarbon,  $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}$ , der N-C-N-Winkel 112.2° und in  $(\text{H}_2\text{N})_2\text{CH}^+$  125.4°. Diese Unterschiede in den Strukturen könnten wesentliche Auswirkungen auf die Eigenschaften der Diaminocarbone haben. Die Singulett/Triplett(S/T)-Lücke verringert sich stark mit zunehmendem N-C-N-Winkel, wohingegen die Protonenaffinität (PA) steigt (siehe Tabelle 1). Selbst bei den acyclischen Diaminocarbenen wie **MeA** ist die S/T-Lücke jedoch noch so groß, dass sich dies nicht auf die Reaktivität auswirkt. Andererseits ist die Basizität der Diaminocarbone von großer Bedeutung. Größere Ringe und acyclische Formami-

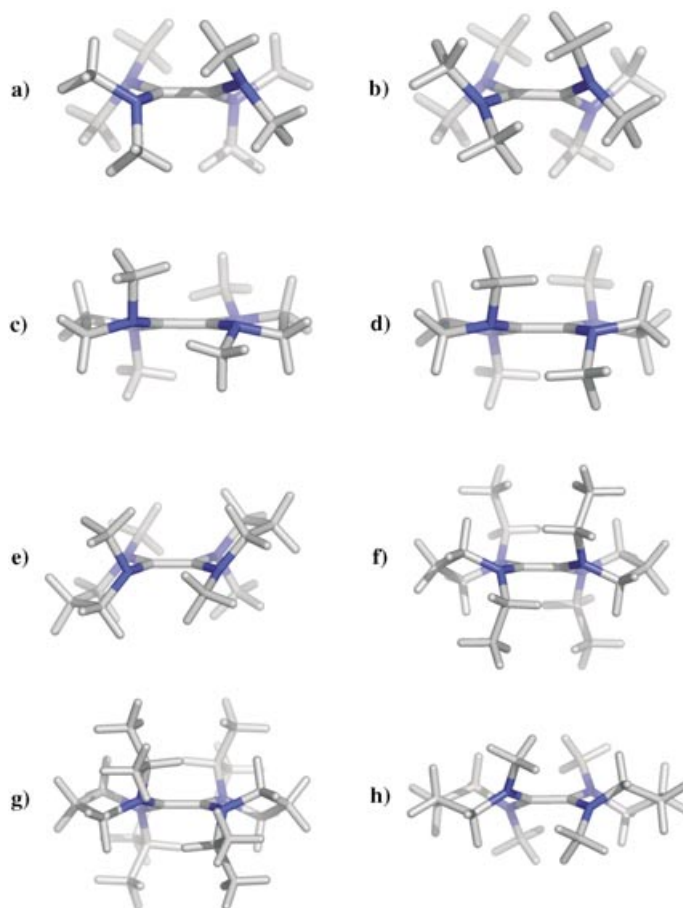


diniumionen erfordern wahrscheinlich stärkere Basen für die Deprotonierung, sind jedoch als Basen und Nucleophile reaktiver, wenn sie einmal hergestellt sind. Dies ist in Einklang mit qualitativen Beobachtungen: Bei der Herstellung von acyclischen Diaminocarbenen ist im Allgemeinen die Verwendung sehr starker Amidbasen erforderlich, und beim Versuch der Deprotonierung von Fünf- und Sechsringformamidiniumionen in einer Konkurrenzreaktion wird nur das Fünfringcarben gebildet. (Diese Präferenz dürfte allerdings eher kinetischer als thermodynamischer Natur sein.) Richeson et al.<sup>[21]</sup> haben gezeigt, dass das Carben **16** (N-C-N-



Winkel 115.3°) ein besserer Donor als die Dihydroimidazol-2-ylidene ist, wie es auch anhand des  $\nu_{\text{CO}}$ -Wertes in einem  $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}$ -Komplex abgeschätzt wurde. Legt man das Kriterium der Winkelgröße zugrunde,<sup>[57]</sup> ist es jedoch kein so guter Donor wie das acyclische Carben **iPrA**, das den größten bekannten N-C-N-Winkel aufweist.

Die Tetraaminoethenderivate erlangten beachtliche Aufmerksamkeit, weil sie leicht Oxidations- und Chemolumineszenzreaktionen eingehen.<sup>[58]</sup> Von einer Reihe dieser Verbindungen wurden Molekülstrukturen veröffentlicht, die meisten von ihnen weisen jedoch zusätzliche Ringe und/oder aromatische Substituenten an den Stickstoffatomen auf. In Tabelle 2 sind die berechneten Strukturdaten für einige Dimere aufgeführt, ausgewählte Strukturen sind in Abbildung 3 dargestellt. Die Konformationen der experimentell bestimmten Strukturen von **(MeA)<sub>2</sub>**<sup>[59,60]</sup> und **(Me5)<sub>2</sub>**<sup>[17]</sup> unterscheiden sich von den berechneten Strukturen. Dies könnte auf Unzuläng-



**Abbildung 3.** a) Experimentelle und b) berechnete Struktur von **(MeA)<sub>2</sub>**, c) experimentelle und d) berechnete Struktur von **(Me5)<sub>2</sub>**, e)–h) berechnete Strukturen von **(Me6)<sub>2</sub>**, **(Et6)<sub>2</sub>**, **(iPr6)<sub>2</sub>** und **(Me7)<sub>2</sub>**.

**Tabelle 2:** Berechnete Strukturdaten für die Dimere der Diaminocarbene. Die experimentellen Daten sind fett gedruckt.

Dimer	C=C [Å]	N-C-C-N [°]	C-N [Å]	$\Sigma(\text{C-N-C})$ [°]	C-C-N-C [°]
<b>Me5</b>	1.35	10.5	1.43	337.7	59.8
	<b>1.35</b>	<b>7.0</b>	<b>1.42</b>	<b>334.7</b>	<b>53.9</b>
<b>Me6</b>	1.36	1.8	1.44,	337.6,	–108.6,
			1.42 <sup>[a]</sup>	351.8 <sup>[a]</sup>	25.6 <sup>[a]</sup>
<b>Et6</b>	1.37	12.5	1.42	353.5	56.0
<b>iPr6</b>	1.37	–15.6	1.43	353.2	–56.5
<b>Me7</b>	1.37	27.7	1.41	360.0	42.0
<b>MeA</b>	1.37	–32.0	1.42	356.4	–35.6
	<b>1.36</b>	<b>–24.1</b>	<b>1.41</b>	<b>351.1</b>	<b>–26.5, –69.1</b>

[a] Für axiale und äquatoriale NMe-Gruppen.

lichkeiten in der Berechnung zurückzuführen sein oder durch Kristallpackungskräfte verursacht werden, denn die berechneten Strukturen erscheinen alle sinnvoll. Es ist zu beachten, dass **(Me6)<sub>2</sub>** eine doppelte Sesselkonformation mit einer axialen und einer äquatorialen Methylgruppe in jedem Ring einnimmt, wohingegen bei der bevorzugten Struktur von **(Et6)<sub>2</sub>** und **(iPr6)<sub>2</sub>** der Sechsring in einer Twist-Wannen-Konformation vorliegt, um die starken Wechselwirkungen zwischen den beteiligten Alkylgruppen zu verringern.

## 7. Dimerisierungsgleichgewichte der Diaminocarbene **Me5–iPrA**; B3LYP/6-31G\*-Rechnungen

Wir haben B3LYP-Rechnungen durchgeführt, a) um die Thermodynamik der Dimerisierung aller Diaminocarbene **Me5–iPrA** (die in diesem Abschnitt diskutiert werden) zu untersuchen, b) um die Übergangszustände für die nicht katalysierte Dimerisierung zu ermitteln (siehe Abschnitt 8) und c) um einige Aspekte des protonenkatalysierten Mechanismus (siehe Schema 1) zu betrachten, besonders im Hinblick auf die berechneten Protonenaffinitäten von Carbenen und Dimeren. In Tabelle 3 sind die Energien  $\Delta E$ , die Enthalpien  $\Delta H$  und die freien Energien  $\Delta G$  für die Dimerisierung der Carbene **Me5–iPrA** aus den B3LYP/6-31G\*-Rechnungen in der Gasphase aufgeführt.

Die berechneten Werte für  $\Delta G$  stimmen bemerkenswert mit den experimentellen Nachweisen in THF überein: **iBu5**, **iPr6** und **iPrA** sind die einzigen Carbene mit positivem  $\Delta G$ , und diese Carbene sind auch wirklich die einzigen, die bekanntermaßen nur unwesentlich dimerisieren. Es ist anzumerken, dass **Et6** und **iPr6** laut Voraussage auf unterschiedlichen Seiten der Dimerisierungsgrenze liegen und dass im Experiment bei **Et6** eine vollständige Dimerisierung, bei **iPr6** dagegen keine Dimerisierung beobachtet wurde. Wir erkannt-

**Tabelle 3:**  $\Delta E$ ,  $\Delta H$  und  $\Delta G$  für die Carbendimerisierung bei 298 K und 1 atm Druck aus B3LYP/6-31G\*-Rechnungen.

Carben	$\Delta E$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta H$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta G$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]
<b>Me5</b>	-123.9	-113.0	-42.1
<b>Et5</b>	-116.2	-105.6	-39.6
<b>iPr5</b>	-116.5	-105.7	-43.0
<b>tBu5</b>	36.0	47.0	127.3
<b>Me6</b>	-107.4	-98.8	-36.4
<b>Et6</b>	-88.3	-78.1	-12.0
<b>iPr6</b>	-64.1	-54.7	8.3
<b>Me7</b>	-194.3	-188.1	-132.8
<b>Et7</b>	-172.1	-164.1	-101.8
<b>iPr7</b>	-133.2	-123.2	-52.9
<b>MeA</b>	-209.6	-202.0	-138.5
<b>EtA</b>	-161.1	-154.3	-95.1
<b>iPrA</b>	-54.9	-40.7	40.9

ten allerdings, dass das theoretische Niveau der verwendeten Methode (B3LYP/6-31G\*) recht niedrig ist und dass hier zudem Berechnungen für die Gasphase mit experimentellen Ergebnissen für Lösungen verglichen werden. Wir versuchten daher, die Ergebnisse unserer Berechnungen über zwei Wege weitergehend abzugleichen:

Für ein Carben-Dimer-Gleichgewicht liegen experimentelle Daten vor: Im Fall von **2** (R = Et) geben Lemal et al.<sup>[15]</sup>  $\Delta H$  mit -57.3 und  $\Delta G$  mit -19.4 kJ mol<sup>-1</sup> bei 298 K in [D<sub>14</sub>]Diglyme an. Die B3LYP/6-31G\*-Rechnung für dieses Gleichgewicht in der Gasphase stimmt mit den Werten von -62.7 für  $\Delta H$  und +4.0 kJ mol<sup>-1</sup> für  $\Delta G$  relativ gut mit den Daten für die Lösung überein.

Für (H<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>C haben wir CCSD(T)/6-311G\*\*<sup>+</sup>-Rechnungen durchgeführt, gefolgt von MP2-Rechnungen mit einem größeren Basissatz und unter Anwendung einer zusätzlichen Korrektur (der „G2(B3LYP/MP2/CC)“-Methode<sup>[61]</sup>). Diese Methode sollte einen Wert liefern, der auf 10 kJ mol<sup>-1</sup> genau ist, wenn nicht unerwartete (und sehr seltene) größere Probleme auftreten.  $\Delta E$  beträgt für die Dimerisierung -198 kJ mol<sup>-1</sup> gegenüber -225.5 aus der B3LYP/6-31G\*-Rechnung; der B3LYP/6-31G\*-Rechnung zufolge scheint also die Bildung des Dimers um ca. 30 kJ mol<sup>-1</sup> günstiger zu sein. Carbene sollten in polaren Lösungen im Vergleich zu ihren Dimeren begünstigt sein (die berechneten Dipolmomente für **MeA** und **Me5** betragen 2.5 und 2.8 Debye). Wir führten deshalb B3LYP/6-31G\*-Rechnungen für die Carbene **Me5**, **Me6**, **MeA** und **EtA** und ihre Dimere in THF durch, wobei das Poisson-Boltzmann-Kontinuumsmodell (in seiner Implementierung im Programm Jaguar) angewendet wurde, mit der Annahme, dass die Nullpunktenergie und die thermodynamischen Parameter aus den Berechnungen für die Gasphase übernommen werden können. Alle Werte für  $\Delta E$  und  $\Delta G$  wurden um 20 bis 40 kJ mol<sup>-1</sup> positiver (zugunsten der Carbene). Dieser durch die Vernachlässigung der Solvation bedingte Fehler in den Berechnungen für die Gasphase liegt in derselben Größenordnung wie der Fehler in den B3LYP/6-31G\*-Rechnungen, den man beim Vergleich mit der G2(B3LYP/MP2/CC)-Methode findet, jedoch mit entgegengesetztem Vorzeichen – beide Fehler sollten sich also gegenseitig aufheben. Dies bedeutet, dass die B3LYP/6-31G\*-Rechnungen in der Gasphase, die wir zur Beurteilung

der Thermodynamik der Carbendimerisierung durchgeführt haben, das Verhalten in Lösung zufällig relativ genau vorhersagen sollten.<sup>[49,62]</sup>

Es ist auf jeden Fall wahrscheinlich, dass die relativen Auswirkungen von Ringgröße und Alkylierung auf diese Gleichgewichte mit hinreichender Genauigkeit auf B3LYP/6-31G\*-Niveau modelliert werden können, und wir kehren nun zur Betrachtung der Trends zurück, die in Tabelle 3 erkennbar geworden sind. Die Auswirkungen der zunehmenden Größe der Alkylgruppen auf das Gleichgewicht in jeder Carbenreihe sind bedeutsam, aber relativ einfach: Wie erwartet, sind die Auswirkungen in der Reihe der acyclischen Verbindungen am größten, da hier vier Gruppen verändert werden und besonders, da größere Alkylgruppen an den gehinderten *endo*-Positionen eingeführt werden. Eine Zunahme der Größe der Alkylgruppe wirkt sich in der Reihe der Fünfringe, wo die Gruppe sehr stark vom Carbenzentrum weggezogen wird, solange bis *t*Bu-Gruppen eingeführt werden, nur gering aus. In der Reihe der Sechs- und Siebenringe wirken sich die Alkylgruppen ungefähr im selben Maße aus – durch Berechnungen lässt sich allerdings eindeutig vorhersagen, dass **iPr7** dimerisieren wird, sein Sechsring-Pendant **iPr6** hingegen nicht.

Vergleicht man die Fünf-, Sechs- und Siebenringe sowie die acyclischen methylysubstituierten Carbene miteinander, so wird deutlich, dass  $\Delta E$  und  $\Delta G$  für die Carbendimerisierung in der überraschenden Reihenfolge **Me6**  $\approx$  **Me5**  $\ll$  **Me7**  $\approx$  **MeA** zunehmen und dass die Dimerisierung von **Me6** um 100 kJ mol<sup>-1</sup> weniger günstig ist als die von **MeA** – ein bemerkenswert großer Unterschied angesichts der scheinbaren Ähnlichkeit dieser beiden Carbene. Diese beachtlichen Auswirkungen auf das Dimerisierungsgleichgewicht könnten auf die Bevorzugung unerwarteter Strukturen und Stabilisierungsweisen durch das Carben und/oder das Dimer zurückzuführen sein. Wie wir in Abschnitt 9 zeigen werden, sind die Protonenaffinitäten von (**Me7**)<sub>2</sub> und (**MeA**)<sub>2</sub> um etwa 100 kJ mol<sup>-1</sup> niedriger als die von (**Me5**)<sub>2</sub> und (**Me6**)<sub>2</sub>; daher nahmen wir zunächst an, dass (**Me7**)<sub>2</sub> und (**MeA**)<sub>2</sub> ungewöhnlich stabil und daher im Dimerisierungsgleichgewicht begünstigt wären. Zudem bemerkten wir, dass diese beiden Dimere ungewöhnliche Strukturen annehmen (Abbildung 3), in denen eine erhebliche Verdrillung sowohl um die C=C-Bindung als auch um die C(sp<sup>2</sup>)-N-Bindungen auftritt, während die Stickstoffatome nahezu planar bleiben. In verdrillten Tetraaminoethenderivaten wechselwirkt das einsame Elektronenpaar des Stickstoffs sowohl mit den  $\sigma^*$ - und  $\pi^*$ -Orbitalen der C=C-Bindung als auch mit dem  $\sigma^*$ -Orbital der geminalen C-N-Bindung, wie durch Natural-Bond-Orbital(NBO)-Analyse gezeigt; diese Wechselwirkungen variieren beträchtlich in Abhängigkeit von der Dimerstruktur. Auch noch so sorgfältige Untersuchungen dieser elektronischen Effekte und der sterischen Wechselwirkungen konnten keine eindeutige Erklärung für die berechnete ungewöhnliche Stabilität von (**Me7**)<sub>2</sub> und (**MeA**)<sub>2</sub> liefern.

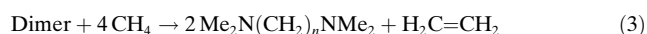
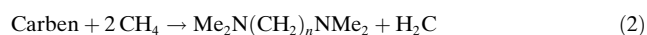
Zur Lösung dieses Problems müssen die beobachteten Gleichgewichte eindeutig in relative Stabilitäten, die zum einen den Carbenen und zum anderen den Dimeren zuzuordnen sind, aufgeteilt werden. Dies kann erreicht werden, indem beide mit jeweils einer Reihe von Referenzsubstanzen

verglichen werden, die selbst keine ungewöhnlichen elektronischen Effekte zeigen. In den unten aufgeführten isodesmischen Gleichungen sind das die Referenzsubstanzen  $\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NMe}_2$  ( $n = 2, 3$  und  $4$ ) für die cyclischen Carbene **Me5**, **Me6** und **Me7** sowie  $2(\text{Me}_3\text{N})$  für **MeA**. Diese spannungsfreien, offenkettigen Amine sollten ein normales Verhalten zeigen und über Standardbindungsenergien verfügen.<sup>[63]</sup> Dies wird gestützt durch die Tatsache, dass sich die für die isodesmische Reaktion gemäß Gleichung 1 von uns



berechneten Energien nur geringfügig unterscheiden: 6.6, 6.9 und 7.9  $\text{kJ mol}^{-1}$  für  $n = 2, 3$  und  $4$ . Die leicht ungünstige Energiebilanz dieser Prozesse ist angesichts der stärkeren Bindung des elektronegativen Stickstoffatoms an die primäre Alkylgruppe im Vergleich zur Methylgruppe zu erwarten.<sup>[64]</sup>

Die Carbene und Dimere stehen mit den Referenzsubstanzen über die isodesmischen Reaktionen gemäß Gleichungen (2) und (3) in Zusammenhang (beim acyclischen Carben



**MeA** wird  $\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NMe}_2$  durch  $2\text{Me}_3\text{N}$  ersetzt). Die Energieänderungen für die Reaktionen (2) und (3) in Tabelle 4 zeigen eindeutig, dass die relative Carbenstabilität den

**Tabelle 4:** Energien für die isodesmischen Reaktionen (2) und (3) (B3LYP/6-31G\*-Energien in  $\text{kJ mol}^{-1}$ ).

Carben	Me5	Me6	Me7	MeA
$\Delta E$ für Reaktion (2)	424.2	421.6	377.4	371.5
$\Delta E$ für Reaktion (3)	103.4	81.7	80.2	83.7
$\Delta E$ für Dimerbildung	-123.9	-107.4	-194.3	-209.6
$E_{(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}}^{[a]}$	(25.5)	3.4	16.7	22.2

[a] Energie von  $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}$  mit der Geometrie eines alkylierten Carbens; siehe Text.

dominierenden Einfluss auf das Dimerisierungsgleichgewicht ausübt. **Me5** und **Me6** sind um ca. 50  $\text{kJ mol}^{-1}$  stabiler als **Me7** und **MeA**, und dies ist auch die einzige Ursache für die unterschiedliche Gleichgewichtslage bei **Me6** und **MeA**. Die für die Reaktion (3) berechneten Energien unterscheiden sich nur geringfügig für  $(\text{Me6})_2$ ,  $(\text{Me7})_2$  und  $(\text{MeA})_2$ , das Dimer  $(\text{Me5})_2$  ist allerdings etwa 20  $\text{kJ mol}^{-1}$  stabiler als die anderen, wahrscheinlich wegen kleinerer Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Methylgruppen.

Die relativen Stabilitäten der Carbene sind sehr unterschiedlich – was sind die Ursachen? Der N-C-N-Winkel (siehe Tabelle 4) spielt sicherlich eine gewisse Rolle, kann jedoch nicht der einzige Faktor sein, oder es müsste ein eindeutiger Sprung zwischen den Carbenen **Me5** und **Me6** festzustellen sein. Dieser tritt jedoch erst zwischen **Me6** und **Me7** auf. Die Carbene **Me7** und **MeA** sind um die N-C<sub>carben</sub>-Bindungen erheblich verdrillt (Tabelle 4), obwohl die Stickstoffatome planar bleiben; dadurch könnten diese Carbene

destabilisiert werden. Um den Einfluss dieser Strukturveränderungen auf die Carbenstabilität zu untersuchen, haben wir Single-Point-Rechnungen von  $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}$  bei den Schweratomgeometrien von **Me5**, **Me6**, **Me7** und **MeA** mit einem festen N-H-Abstand von 1.01 Å durchgeführt. Geht man von der Geometrie von **Me5** aus, so sind die *endo*-Wasserstoffatome von  $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}$  nur 1.74 Å voneinander entfernt, wodurch diese Struktur erheblich destabilisiert werden muss, sodass in diesem Fall keine sinnvollen Schlussfolgerungen gezogen werden können. Legt man jedoch die Geometrie des Carbens **Me6** zugrunde, so beträgt in  $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}$  der Abstand zwischen den *endo*-Wasserstoffatomen 2.43 Å, d. h., ihre Abstoßungskräfte sollten hier – wie auch bei **Me7**- und **MeA**-Geometrie – zu vernachlässigen sein. In Tabelle 4 sind die Energien dieser Strukturen relativ zur Energie der Gleichgewichtsstruktur von  $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}$  mit N-C-N = 112.2° aufgeführt. Die Einflüsse des N-C-N-Winkels und der C-N-C-N-Verdrillung in  $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}$  ändern sich tatsächlich deutlich von **Me6** nach **Me7**, aber sie machen im  $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}$ -Modell nur ca. 40 % gegenüber denen in vollständig alkylierten Carbenen aus. Die Zunahme des N-C-N-Winkels und der C-N-C-N-Verdrillung in **Me7** und **MeA** wird jedoch zweifellos durch sterische Effekte in diesen Carbenen verursacht (z. B. Abstoßung zwischen den *endo*-Methylgruppen in **MeA**). Die Struktur dieser Carbene ist vermutlich ein Kompromiss zwischen sterischen und elektronischen Erfordernissen. Mit den Single-Point-Rechnungen für  $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}$  kann man daher vermutlich nur einen Teil der Unterschiede erklären. Es gibt keinen einfachen Weg, um herauszufinden, ob die verbleibenden Energieunterschiede quantitativ auf sterischen Effekten beruhen. Daher glauben wir, dass im Großen und Ganzen mit dieser Methode die Dimerisierungsgleichgewichte hinreichend erklärt werden können.

## 8. Berechnungen zum Mechanismus der Carben-dimerisierung

Singulettcarbene können nicht bei einer einfachen Kopf-Kopf-Annäherung dimerisieren, wie Hoffmann, Gleiter und Mallory 1970 zuerst berichtet haben.<sup>[8]</sup> Das besetzte  $\text{sp}^2$ -Orbital des einsamen Elektronenpaares muss sich dem unbesetzten p-Orbital des anderen Carbens nähern (siehe Abbildung 1). Dieser Mechanismus wurde für das Methylen über die Jahre durch unterschiedlich anspruchsvolle Rechnungen bestätigt. In einer tiefgehenden Untersuchung<sup>[65]</sup> wurde angenommen, dass bei der Dimerisierung von Singulett- $\text{H}_2\text{C}$  eine Energiebarriere von 170  $\text{kJ mol}^{-1}$  besteht. Andererseits ist seit den sechziger Jahren bekannt, dass die Dimerisierung von  $\text{CF}_2$  zu Tetrafluorethen schnell abläuft, wobei die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung bei 298 K  $2.54 \pm 0.26 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  beträgt<sup>[66]</sup> und damit nur etwa drei Größenordnungen unterhalb der Diffusionsgrenze liegt. B3LYP/6-31G\*-Rechnungen für diese Reaktion ergeben keine erkennbare Energiebarriere entlang der Reaktionskoordinate der in Abbildung 1 dargestellten Annäherungsweise. Nichtsdestotrotz könnte bei den Diaminocarbenen diese Art der Annäherung zu zusätzlichen sterischen Problemen im Übergangszustand führen, und es ist auch zu berücksichtigen, dass sie

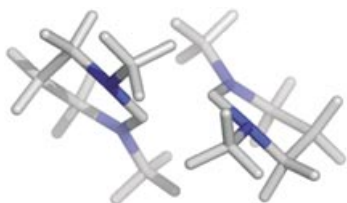
relativ ungünstig hinsichtlich der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen ist.

Wir haben Dichtefunktionalrechnungen für die Übergangszustände bei der Dimerisierung des einfachen Diaminocarbens veröffentlicht.<sup>[49]</sup> Es wurde sogar für diese unsubstituierte Verbindung eine beachtliche Energiebarriere (36.6 kJ mol<sup>-1</sup> auf BPW91/cc-pVDZ-Niveau) gefunden. Der berechnete Übergangszustand war eher C<sub>2</sub>-symmetrisch als – wie erwartet – C<sub>2h</sub>-symmetrisch, und die Stickstoffatome waren auf eine Weise pyramidalisiert, dass sich die einsamen Elektronenpaare in *anti*-Stellung zu der zu bildenden C-C-Bindung befanden. Dies bringt die sich annähernden Wasserstoffatome sehr dicht zusammen, sodass diese Geometrie sehr ungünstig wird, wenn Alkylgruppen hinzukommen. Wir haben auch über die Bestimmung eines Übergangszustands für das Tetramethylderivat **MeA** berichtet.

Im Folgenden stellen wir unsere B3LYP/631G\*-Rechnungen zur Kinetik der Dimerisierung von anderen Diaminocarbenen vor (Tabelle 5): In allen Fällen wurde gefunden, dass der Übergangszustand die C<sub>2</sub>-Symmetrie annimmt und dass die Länge der zu bildenden C-C-Bindung zwischen 1.89 und 2.14 Å beträgt. Der Übergangszustand der Dimerisierung von **Me6** ist in Abbildung 4 dargestellt.

**Tabelle 5:** B3LYP/6-31G\*-berechnete  $\Delta E^\ddagger$ ,  $\Delta H^\ddagger$ - und  $\Delta G^\ddagger$ -Werte für die Carbendimerisierung bei 298 K (kJ mol<sup>-1</sup>).

Carben	$\Delta E^\ddagger$	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta G^\ddagger$	C...C [Å]
<b>Me5</b>	39.6	43.5	104.9	1.952
<b>Et5</b>	48.9	53.6	112.5	1.931
<b>Me6</b>	72.3	76.4	137.3	1.893
<b>MeA</b>	53.7	56.4	111.6	2.099
<b>EtA</b>	98.0	101.1	156.5	2.142

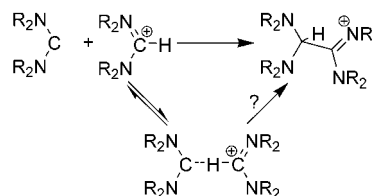


**Abbildung 4.** Übergangszustand bei der Dimerisierung von **Me6**.

Die Werte der Aktivierungsenergie  $\Delta E^\ddagger$  erstrecken sich über einen großen Bereich, sind jedoch alle hoch. Auf der Grundlage der berechneten  $\Delta G^\ddagger$ -Werte würden sich folgende Halbwertszeiten für die Carbene bei einer Konzentration von 1 M in THF bei 298 K ergeben: **Me5**: 100 h, **Me6**: 5000 Jahre, **MeA**: 2 Monate, **EtA**: 10<sup>7</sup> Jahre. Wenn überhaupt, dann könnten diese Halbwertszeiten noch zu niedrig geschätzt sein, wenn man bedenkt, dass die Übergangszustände durch das Lösungsmittel wahrscheinlich weniger stabilisiert werden als die Dipol-Carbene. Aus diesen (hoch spekulativen) Zahlen kann man schlussfolgern, dass bei Raumtemperatur eine Dimerisierung von **Me6** und insbesondere von **EtA** wahrscheinlich nicht zu beobachten sein wird. Dies ist genau das Ergebnis, zu dem wir auch gekommen sind (siehe Abschnitte 4 und 5).

## 9. Berechnung der Bildung von Tetraaminoethendderivaten durch die Reaktion von Diaminocarbenen mit Formamidiniumionen

In diesem Abschnitt werden wir Aspekte der protonen-katalysierten Dimerisierung von Diaminocarbenen unter dem Blickwinkel von DFT-Rechnungen diskutieren. Im ersten Schritt (Schema 5) greift das Carben, ein starkes



**Schema 5.** Wege für die Reaktion von Diaminocarbenen mit Formamidiniumionen.

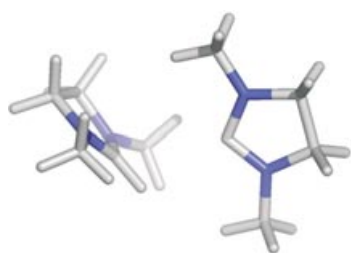
Nucleophil, seine Amidiniumion-Vorstufe an, um das C-protonierte Dimer zu erzeugen. Wir nehmen an, dass die Formamidiniumion-Carben-Reaktion über eine niedrigere Energiebarriere ablaufen könnte als die direkte Carbendimerisierung, da a) selbst über große Abstände elektrostatische Anziehungskräfte wirken, weil die negative Seite des Carbendipols zur positiven Ladung des Ions zeigt, und b) sich das Carben dem Formamidiniumion mehr oder weniger senkrecht nähern kann; dies ist wahrscheinlich sterisch immer am günstigsten.

Für die Fünf- und Sechsringcarbene legen die B3LYP/6-31G\*-Rechnungen nahe, dass in der Gasphase die Bildung des protonierten Dimers fast genauso stark exotherm abläuft wie die direkte Dimerisierung von zwei Carbenen; für die acyclischen und die Siebenringcarbene ist dies jedoch nicht der Fall. In Lösung wird das Gleichgewicht weniger günstig liegen, da die Solvatation eines Kations und einer dipolaren Spezies (des Carbens) durch die Solvatation eines größeren Kations abgelöst wird. Die Simulation der Solvatation in THF unter Verwendung des Poisson-Boltzmann-Kontinuumsmodells in seiner Implementierung im Programm Jaguar legt nahe, dass die Gleichgewichte um etwa 50 kJ mol<sup>-1</sup> zugunsten der Ausgangsstoffe verschoben sind (Tabelle 6).

**Tabelle 6:** B3LYP/6-31G\*-berechnete  $\Delta E$ ,  $\Delta H$ - und  $\Delta G$ -Werte für die Bildung des protonierten Dimers bei 298 K und 1 atm Druck in der Gasphase und in THF-Lösung (kJ mol<sup>-1</sup>).

Carben	Gasphase			THF-Lösung		
	$\Delta E$	$\Delta H$	$\Delta G$	$\Delta E$	$\Delta H$	$\Delta G$
<b>Me5</b>	-125.8	-115.9	-53.0	-70.6	-60.7	-3.5
<b>Et5</b>	-120.9	-111.3	-53.3			
<b>iPr5</b>	-106.5	-96.4	-31.4			
<b>Me6</b>	-96.2	-86.7	-24.0	-47.0	-37.3	23.9
<b>Et6</b>	-77.6	-67.4	1.4			
<b>iPr6</b>	-34.2	-23.1	50.8			
<b>Me7</b>	-95.7	-86.5	-20.7			
<b>MeA</b>	-106.3	-97.9	-34.9	-57.4	-48.5	15.3
<b>EtA</b>	-46.4	-37.6	20.8	-2.8	6.6	67.3

Die Arbeitsgruppe von Arduengo<sup>[67]</sup> hat gezeigt, dass manche Imidazol-2-ylidene Wasserstoffbrücken zu den entsprechenden Imidazoliumionen bilden können; dies liefert einen alternativen Zugang zum C-protonierten Dimer. Wir haben einen Übergangszustand (Abbildung 5) für die Bil-

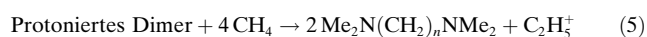


**Abbildung 5.** Übergangszustand der Bildung des protonierten Dimers aus **Me5** und dem entsprechenden Formamidiniumion.

dung des protonierten Dimers aus dem Carben **Me5** und dem entsprechenden Formamidiniumion lokalisiert. Dies scheint dem gerade beschriebenen Vorgang zu entsprechen; in den beiden Fällen, die wir untersucht haben, ist die C-C-Bindung gegenüber der Wasserstoffbrücke nur leicht begünstigt: So betragen für die Wasserstoffbrücke zwischen **Me5** und dem Formamidiniumion  $\Delta E = -89.9$ ,  $\Delta H = -84.2$  und  $\Delta G = -41.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  bei 298 K und bei **MeA**  $\Delta E = -84.9$ ,  $\Delta H = -78.0$  und  $\Delta G = -31.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

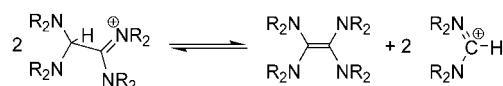
Der zweite Schritt des in Schema 1 dargestellten Mechanismus ist ein einfacher Protonentransfer. Imidazol-2-ylidene haben sich als stark basisch erwiesen,<sup>[39,40,68,69]</sup> jedoch sind die Versuche zur Bestimmung der Basizität von einfachen Diaminocarbenen wie **Me5**–**iPrA** bisher wegen der in Konkurrenz ablaufenden Additionsreaktionen des Formamidiniumions fehlgeschlagen. Tetraaminoethenderivate sollten auch stark basisch sein, aber unseres Wissens gibt es bislang keine experimentellen Nachweise für ihre Umwandlung in C-protonierte Kationen, und somit sind auch keine  $pK_s$ -Werte bekannt. Wir haben daher auf einen Vergleich der berechneten Protonenaffinitäten (PA, Tabelle 7) zurückgegriffen – man kann davon ausgehen, dass die  $pK_s$ -Werte den Trends der PA-Werte folgen werden. Der Vergleich der PA-Werte von Carbenen und ihren Dimeren zeigt eindeutige Unter-

schiede zwischen acyclischen und Fünf- und Sechsringverbindungen. Bei den acyclischen und den Siebenringverbindungen **Me7**, **MeA** und **EtA** ist der PA-Wert des Carbens ungefähr  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$  höher als der des Dimers, wohingegen die Fünf- und Sechsringdimere PA-Werte aufweisen, die in etwa so hoch wie (oder sogar höher als) die des entsprechenden Carbens sind. Diese PA-Werte können mithilfe der schon früher verwendeten Referenzsubstanzen und zwei weiteren isodesmischen Reaktionen gemäß den Gleichungen (4) und (5) analysiert werden. Wegen des größeren N-C-N-Winkels



$(\text{H}_2\text{N})_2\text{CH}^+$  ( $125.4^\circ$ ) gegenüber dem in  $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}$  ( $112.2^\circ$ ) könnte man annehmen, dass der PA-Wert mit zunehmendem N-C-N-Winkel steigen würde. Dies trifft zwar für **Me5** und **Me6** zu, die weitere Zunahme bei **Me7** und **MeA** ist jedoch gering. Dass eine einfache Korrelation nicht gelingt, kann zum Teil mithilfe der isodesmischen Reaktionen erklärt werden. Die Reaktion (4) zeigt, dass die Stabilität des Formamidiniumions ihr Maximum im Fall des Sechsrings erreicht, jedoch verläuft die Abnahme der Stabilität bei größeren N-C-N-Winkeln fast parallel zu der bei den Carbenen (isodesmische Reaktion (2)). Die geringen PA-Werte der Dimere (**Me7**)<sub>2</sub> und (**MeA**)<sub>2</sub> dürften hauptsächlich auf die sinkende Stabilität der protonierten Dimere zurückzuführen zu sein (Reaktion (5)). Wir denken, dass dies größtenteils durch nichtbindende Wechselwirkungen in diesen beengten Ionen begründet ist. Laut unseren Berechnungen weist übrigens bei einem einfachen aromatischen Carben, 1,3-Dimethylimidazol-2-yliden, das (nicht stabile) Dimer einen deutlich höheren PA-Wert (1157) als das Carben (1113  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) auf.

Auf der Grundlage dieser Daten ist die Energetik für die Disproportionierung der C-protonierten Dimere zu den Dimeren und den Formamidiniumionen (Schema 6) leicht



**Schema 6.** Disproportionierung der C-protonierten Dimere zu den Dimeren und Formamidiniumionen.

**Tabelle 7:** B3LYP/6-31G\*-berechnete Werte für die Protonenaffinitäten (PA,  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) der Carbene und der Dimere.

Carben	PA des Carbens	$\Delta E$ für Reaktion (4)	PA des Dimers	$\Delta E$ für Reaktion (5)
<b>Me5</b>	1112.8	652.1	1115.8	541.8
<b>Et5</b>	1124.6		1130.4	
<b>iPr5</b>	1135.4		1126.1	
<b>tBu5</b>	1143.0			
<b>Me6</b>	1145.8	683.2	1133.7	540.7
<b>Et6</b>	1156.2		1163.7	
<b>iPr6</b>	1166.8		1135.2	
<b>Me7</b>	1157.4	650.9	1055.8	463.7
<b>MeA</b>	1149.8	637.8	1045.7	455.3
<b>EtA</b>	1171.2		1054.5	
<b>iPrA</b>	1183.7			

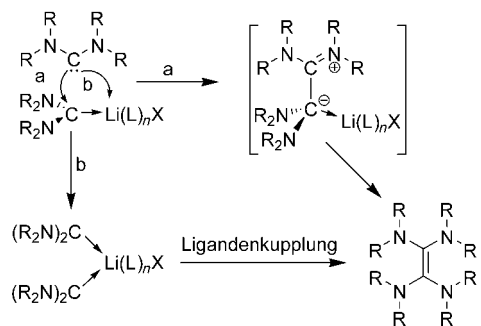
zu errechnen: Sie ist in der Gasphase beim protonierten Dimer von **EtA** stark begünstigt ( $\Delta E = -68$  und  $\Delta G = -137 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), aber erschwert für Fünfringverbindungen wie **Et5** ( $\Delta E = +126$  und  $\Delta G = +67 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Die Disproportionierung sollte jedoch durch die Solvatation erleichtert werden. Die Geschwindigkeit des eigentlichen Protonentransfers kann zum einen dadurch verlangsamt werden, dass eine erhebliche Umordnung der Struktur des C-protonierten Dimers für eine günstige räumliche Anordnung erforderlich ist, und zum anderen durch sterische Zwänge bei sehr beengten Verbindungen. Im großen und ganzen scheinen jedoch unsere Erkenntnisse, dass das protonierte Dimer bei **Et5**, jedoch nicht bei **EtA** beobachtet werden kann, durch die Berechnungen gestützt zu werden.



## 10. Mögliche Mechanismen für durch Metalle geförderte Dimerisierungen

Inzwischen ist eine Vielzahl von Metallkomplexen der Diaminocarbene bekannt, deren Zerfall unter Bildung von Tetraaminoethendimeren sicher nicht in jedem Fall beobachtet worden ist. Unseren Untersuchungen zufolge wird die Geschwindigkeit der Dimerisierung von Bis(dimethylamino)carben durch die Zugabe von zusätzlichem Lithiumdiisopropylamid und durch einen Wechsel des Lösungsmittels von THF zu Toluol verlangsamt.<sup>[25]</sup> Diese beiden Beobachtungen stehen in Einklang mit einer zunehmenden Stabilisierung des Carbens durch Lithiumkomplexierung.

Die Katalyse der Dimerbildung durch Metalle mag daher abwegig erscheinen, aber wir denken, dass ein freies Diaminocarben schneller mit einem Li-komplexierten Carben reagieren könnte als mit einem anderen freien Carbenmolekül. Die Koordination von Diaminocarbenen an Lithiumionen sollte die Reaktivität des p-Orbitals am Carbenzentrum gegenüber dem von Nucleophilen wie dem freien Carben erhöhen, wie in Weg a in Schema 7 dargestellt. Werden

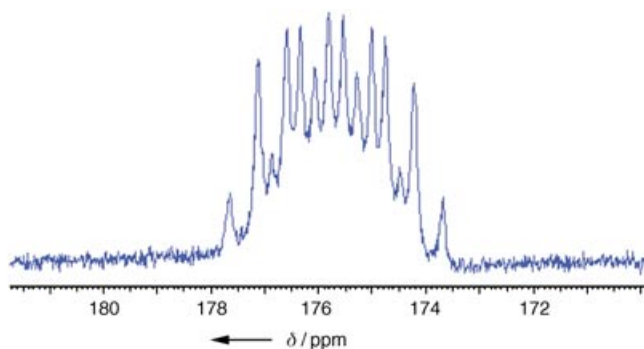


**Schema 7.** Mögliche Mechanismen für die durch Metalle geförderte Dimerisierung.

alternativ zwei Carbene vorübergehend an ein Lithium koordiniert, könnte eine Ligandenkupplung unter Bildung des Dimers stattfinden (Weg b in Schema 7). Bei diesen Mechanismen ist das Vorhandensein des freien Carbens notwendig, und somit würde die Geschwindigkeit der Dimerisierung abnehmen, wenn alle Carbene koordiniert wären.

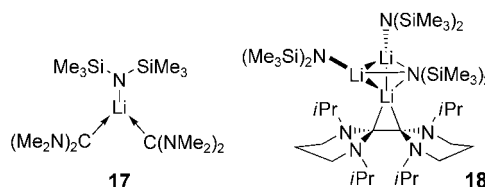
Eine Beobachtung, die wir gemacht haben, stützt diese Theorien: Während der Untersuchung der Lithiumkomplexierung von 2-<sup>13</sup>C-**iPr6** haben wir eine langsame Umwandlung des „normalen“ koordinierten Carbens mit einem Signal bei  $\delta = 216$ –220 ppm in eine andere Spezies beobachtet, die im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum ein außergewöhnliches Multiplett bei  $\delta = 177$  ppm (Abbildung 6) zeigt.

Diese Umwandlung tritt nur bei einem deutlichen Überschuss an LiHMDS und bei Verwendung von Toluol auf (in THF wird die Umwandlung nicht beobachtet). Andere Basen wie LiTMP und LDA führen nicht zu verwandten Spezies. In Gegenwart von zehn Äquivalenten LiHMDS haben wir eine etwa 80-proz. Umwandlung in diese neue Spezies beobachtet. Das Multiplett ist ein AB-Quartett, dessen Aufspaltung durch einen einzelnen <sup>7</sup>Li-Kern (Spin  $3/2$ ) verursacht wird; dies kann durch die folgenden Parameter simuliert werden:  $\Delta_{C(1)} =$



**Abbildung 6.** <sup>13</sup>C-NMR-Multiplett bei der Reaktion von 2-<sup>13</sup>C-1,3-Diisopropyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimid-2-yliden mit einem Überschuss an LiHMDS.

177.84,  $\Delta_{C(2)} = 176.88$ ,  $J_{Li,C(1)} = 79.3$  Hz,  $J_{Li,C(2)} = 80.5$  Hz und  $J_{C(1),C(2)} = 54.4$  Hz. Die Größe dieser Kopplungskonstanten, besonders im Fall von  $J_{C(1),C(2)}$ , legt nahe, dass hier ein LiC<sub>2</sub>-Dreiring vorliegt. Anhand von Berechnungen am Komplex **17**,<sup>[70]</sup> in dem zwei (Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>C-Carbone einzeln an LiN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>



koordiniert sind, wurde für die Kopplungskonstante  $J_{C(1),C(2)}$  ein Wert von nur 2 Hz vorausgesagt. Es ist zu beachten, dass beim Carben **iPr6** keine Dimerbildung beobachtet wurde – daher liegt die Annahme nahe, dass die Entstehung dieses Komplexes einer verhinderten Dimerisierungsreaktion entspricht. Leider scheiterten alle Versuche, diesen Komplex zu kristallisieren, sodass die weitere Diskussion seiner Struktur spekulativ bleibt. Das <sup>13</sup>C-<sup>13</sup>C-AB-Quartett weist allerdings auf einen Symmetriemangel hin, des Weiteren muss das Li<sup>+</sup>/Carben-Verhältnis mindestens 3:2 betragen, um den notwendigen großen Überschuss an LiHMDS zu erklären – mit einem Cluster wie **18** wäre das zu vereinbaren.

Zurück zur Bildung von Tetrakis(dimethylamino)ethen; wir fanden heraus, dass diese Reaktion eindeutig nach einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung für das Carben verläuft, und eine Untersuchung über einen Temperaturbereich von 0 bis 40 °C führte zu einem zufriedenstellenden Arrheniusplot mit  $E_a = 77.7$  kJ mol<sup>-1</sup> und  $\lg A = 10.6$  m<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> bei einer formalen Lithiumkonzentration von ungefähr 2 M in THF. Werden jedoch ähnliche Lösungen in THF mit [2.1.1]Cryptand behandelt, um die Lithiumspezies zu maskieren, verschwindet das <sup>13</sup>C-NMR-Signal für das Carben sofort, aber eine Dimerbildung wird nicht beobachtet. Da keiner der hier aufgeführten Nachweise die Beteiligung des Lithiumions an der Dimerisierung der einfachen Carbene beweist, sind noch weitere Untersuchungen angebracht.

## 11. Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Aufsatz sollten zwei Fragen beantwortet werden:

Wann dimerisieren Carbene?

Wie dimerisieren sie?

Bekanntermaßen ist die Dimerisierung der Imidazol-2-ylidene thermodynamisch nicht begünstigt und die der Benzimidazolylidene von sterischen Effekten abhängig. Wir haben hier gezeigt, dass bei den nicht aromatischen Diaminocarbenen für eine Hemmung der Dimerisierung eine erhebliche sterische Hinderung notwendig ist und dass die Carbene **iPr5**, **Et6**, **iPr7** und **EtA** alle dimerisieren können. Die Dimerisierung von **MeA** ist um  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$  stärker begünstigt als die von **Me6**, obwohl bei den Dimeren eine vergleichbare sterische Hinderung vorliegt. Auf der Basis von DFT-Rechnungen nehmen wir an, dass dies auf die geringere Stabilität der acyclischen Carbene (und der Siebenringcarbene) zurückzuführen ist, was teilweise durch zunehmende N-C-N-Winkel und einen gewissen Konjugationsverlust durch eine Verdrillung der N-C<sub>carben</sub>-Bindung erklärt werden kann.

Einige Diaminocarbene (**iPr5**, **Me6**, **Et6** und **EtA**) dimerisieren über längere Zeit in THF bei Raumtemperatur nicht; auch das einfachste Diaminocarbon **MeA** bildet kein Dimer, wenn es in Abwesenheit von Alkalimetallspezies zerfällt. In Übereinstimmung mit diesen Beobachtungen zeigen die Berechnungen, dass die Energiebarrieren für den nicht katalysierten Dimerisierungsmechanismus unüberwindbar hoch sein können. Es ist nun an der Zeit, ein Beispiel für diesen klassischen Dimerisierungsmechanismus zu finden; wir postulieren, dass dies am ehesten bei den Fünfringdiaminocarbenen (Dihydroimidazol-2-ylidene) wie **Me5** zu finden sein wird.

Diaminocarbene können über einen protonenkatalysierten Mechanismus dimerisieren. Wir konnten das protonierte Dimer-Intermediat in einem günstigen Fall beobachten und glauben, dass dies der bei weitem häufigste Mechanismus der Dimerbildung ist. Wir fanden heraus, dass ein Carben, das nicht dimerisieren kann, **iPr6**, in Gegenwart eines LiHMDS-Überschusses einen Komplex mit einem C<sub>2</sub>Li-Ring bildet. Dies eröffnet die Möglichkeit, dass Alkalimetallspezies, obwohl sie Diaminocarbene thermodynamisch stabilisieren, die Dimerbildung katalysieren können.

Schließlich haben wir an mehreren Stellen die Aufmerksamkeit auf die Bedeutung des N-C-N-Winkels bei der Untersuchung der Eigenschaften der Diaminocarbene gelenkt. Wahrscheinlich werden für die Synthese acyclischer und größerer cyclischer Diaminocarbene stärkere Basen benötigt, dafür sind diese Carbene aber selbst reaktivere Basen und Nucleophile, wenn sie erst einmal hergestellt worden sind.

## Addendum

Seit der Fertigstellung dieses Aufsatzes sind einige relevante Veröffentlichungen erschienen. Der wichtige Einfluss der Ringgröße auf die Reaktivität der Carbene wurde in unserem Aufsatz mehrmals erwähnt; Grubbs et al. haben nun kürzlich von den ersten Beispielverbindungen für stabile Vierringcarbene berichtet und zudem Informationen über ihre Dimerisierung geliefert.<sup>[71]</sup> Bertrand et al. haben ihre Forschungen über neuartige Carbene fortgeführt, darunter stabile Monoaminocarbene.<sup>[72–74]</sup>

Der Nachweis, dass **EtA** und einige andere einfache Carbene in THF bei Raumtemperatur kinetisch stabil gegen eine Dimerisierung sind, wurde ebenfalls veröffentlicht.<sup>[75]</sup> Die Arbeit von Magill, Cavell und Yates, erwähnt in Lit. [69], ist nun veröffentlicht;<sup>[76]</sup> die Autoren berechneten die pK<sub>s</sub>-Werte von **Me5**, **Me6** und **MeA** in DMSO zu 22.3, 27.1 bzw. 27.9; dazu verwendeten sie die High-Level-CBS-QB3-Methode mit dem vollständigen Basissatz in Verbindung mit dem Polarizable-Conductor-Calculation-Modell (CPCM). Es sind weitere experimentelle<sup>[77]</sup> und rechnerische<sup>[78]</sup> Belege dafür erschienen, dass acyclische und Sechsringcarbene bessere  $\sigma$ -Donoren sind.

*Roger Alder dankt dem Leverhulme Trust für die finanzielle Unterstützung, und Jeremy Harvey dankt EPSRC für sein Graduiertenforschungsstipendium. Wir danken EPSRC für ein Postdoktoranden-Forschungsstipendium für Leila Chaker und ein Stipendium für Michael E. Blake. Ebenso danken wir Dr. Mark Oakley für hilfreiche Anmerkungen und Vorschläge bezüglich der Berechnungen.*

Eingegangen am 3. Februar 2004

Online veröffentlicht am 29. September 2004

Übersetzt von Dipl.-Chem. Katrin Harder, Birkenstein

- [1] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.
- [2] A. J. Arduengo, R. Krafczyk, *Chem. Unserer Zeit* **1998**, *32*, 6.
- [3] A. J. Arduengo, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913.
- [4] R. W. Alder in *Carbene Chemistry: From Fleeting Intermediates to Powerful Reagents* (Hrsg.: G. Bertrand), FontisMedia/Marcel Dekker, New York, **2002**, S. 153.
- [5] W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2256; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2162.
- [6] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290.
- [7] T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18.
- [8] R. Hoffmann, R. Gleiter, F. B. Mallory, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1460.
- [9] A. J. Arduengo, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *Liebigs Ann.* **1997**, 365.
- [10] Y. T. Chen, F. Jordan, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5029.
- [11] A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530.
- [12] C. Heinemann, W. Thiel, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *217*, 11.
- [13] L. Nyulaszi, T. Veszpremi, A. Forro, *PCCP Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 3127.
- [14] T. A. Taton, P. Chen, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1098; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1011.

- [15] Y. F. Liu, P. E. Lindner, D. M. Lemal, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10626.
- [16] F. E. Hahn, L. Wittenbecher, D. Le Van, R. Frohlich, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 551; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 541.
- [17] M. K. Denk, A. Thadani, K. Hatano, A. J. Lough, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2719; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2607.
- [18] M. J. Cheng, C. H. Hu, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *322*, 83.
- [19] M. J. Cheng, C. H. Hu, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *349*, 477.
- [20] F. Guillen, C. L. Winn, A. Alexakis, *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, *12*, 2083.
- [21] P. Bazinet, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13314.
- [22] H. E. Winberg, J. E. Carnahan, D. C. Coffman, M. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2055.
- [23] B. Alici, E. Cetinkaya, B. Cetinkaya, D. Ulku, M. N. Tahir, *J. Chem. Res. Miniprint* **1996**, *12*, 2953; B. Alici, E. Cetinkaya, B. Cetinkaya, D. Ulku, M. N. Tahir, *J. Chem. Res. Miniprint* **1996**, *12*, 516.
- [24] W. Krasuski, D. Nikolaus, M. Regitz, *Liebigs Ann. Chem.* **1982**, 1451.
- [25] R. W. Alder, M. E. Blake, C. Bortolotti, S. Bufali, C. P. Butts, E. Linehan, J. M. Oliva, A. G. Orpen, M. J. Quayle, *Chem. Commun.* **1999**, 241.
- [26] R. W. Alder, M. E. Blake, C. Bortolotti, S. Bufali, C. P. Butts, E. Linehan, J. M. Oliva, A. G. Orpen, M. J. Quayle, *Chem. Commun.* **1999**, 1049.
- [27] R. W. Alder, P. R. Allen, M. Murray, A. G. Orpen, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1121.
- [28] R. W. Alder, M. E. Blake, *Chem. Commun.* **1997**, 1513.
- [29] R. W. Alder, M. E. Blake, *Chem. Commun.* **1998**, 441.
- [30] J. W. Scheeren, R. J. F. Nivard, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1969**, *88*, 289.
- [31] O. Tsuge, K. Yanagi, M. Horie, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 2171.
- [32] V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4200; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4036.
- [33] H. W. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 494.
- [34] H. W. Wanzlick, E. Schikora, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2389.
- [35] H. W. Wanzlick, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 129; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, *1*, 75.
- [36] D. M. Lemal, R. A. Lovald, K. I. Kawano, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2518.
- [37] M. K. Denk, K. Hatano, M. Ma, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2057.
- [38] Y. F. Liu, D. M. Lemal, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 599.
- [39] R. W. Alder, P. R. Allen, S. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1267.
- [40] Y. J. Kim, A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5757.
- [41] A. J. Arduengo, F. Davidson, H. V. R. Dias, J. R. Goerlich, D. Khasnis, W. J. Marshall, T. K. Prakasha, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12742.
- [42] M. K. Denk, J. M. Rodezno, S. Gupta, A. J. Lough, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617*, 242.
- [43] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561.
- [44] M. Otto, S. Conejero, Y. Canac, V. D. Romanenko, V. Rudzhevitch, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1016.
- [45] W. A. Herrmann, C. Kocher, L. J. Goossen, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1627.
- [46] G. Boche, C. Hilf, K. Harms, M. Marsch, J. C. W. Lohrenz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 509; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 487.
- [47] A. J. Arduengo, M. Tamm, J. C. Calabrese, F. Davidson, W. J. Marshall, *Chem. Lett.* **1999**, 1021.
- [48] R. Frankel, C. Birg, U. Kernbach, T. Habereeder, H. Noth, W. P. Fehlhammer, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1961; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1907.
- [49] R. W. Alder, M. E. Blake, J. M. Oliva, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 11200.
- [50] R. W. Alder, M. E. Blake, S. Bufali, C. P. Butts, A. G. Orpen, J. Schutz, S. J. Williams, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2001**, 1586.
- [51] H. Lund, P. Lunde, *Acta Chem. Scand.* **1967**, *21*, 1067.
- [52] R. West, P. Boudjouk, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3983.
- [53] X. Cattoen, S. Sole, C. Pradel, H. Gornitzka, K. Miqueu, D. Bourissou, G. Bertrand, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 911.
- [54] Alle Berechnungen wurden mit dem Programmpaket Jaguar (Jaguar 4.2 ed.; Schrödinger, Inc., Portland, OR, USA, **1991–2002**) unter Verwendung von Beckes Drei-Parameter-Austauschfunktional (A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648) mit dem Korrelationsfunktional von Lee, Yang und Parr (B3LYP) durchgeführt. (C. T. Lee, W. T. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785). Alle Spezies wurden durch vollständige Strukturoptimierung mit dem Standardbasissatz 6-31G(d) charakterisiert. Alle stationären Punkte wurden durch Frequenzanalysen charakterisiert. Für die Singulettspezies wurden eingeschränkte DFT-Methoden verwendet, für die Triplets unbeschränkte Methoden.
- [55] M. K. Denk, S. Gupta, J. Brownie, S. Tajammul, A. J. Lough, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4477.
- [56] P. B. Hitchcock, D. A. Handley, T. H. Lee, G. J. Leigh, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 4720.
- [57] K. Denk, P. Sirsch, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *649*, 219.
- [58] D. M. Lemal in *The Chemistry of functional Groups*, Vol. 4 (Hrsg.: S. Patai), Wiley, London, **1968**, S. 701.
- [59] H. Bock, H. Borrmann, Z. Havlas, H. Oberhammer, K. Ruppert, A. Simon, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1733; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1678.
- [60] J. Bruckmann, C. Krueger, H. Borrmann, A. Simon, H. Bock, Z. Kristallogr. **1995**, *210*, 521.
- [61] C. W. Bauschlicher, H. Partridge, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 1788.
- [62] Single-Point-B3LYP-Rechnungen mit dem größeren 6-311+G(d,p)-Basissatz ergeben, dass die Carbene gegenüber den Dimeren typischerweise um 30 kJ mol<sup>-1</sup> begünstigt sind. Somit führt eine Vergrößerung des Basissatzes zu niedrigeren vorausgesagten Bindungsenergien, wodurch die B3LYP-Ergebnisse stärker von den G2(B3LYP/MP2/CC)-Ergebnissen abweichen. Diese Berechnungen auf höherem Niveau sind fast sicher falsch, soweit die absoluten Werte für  $\Delta E$  und  $\Delta G$  betroffen sind. Dies ist bei Dichtefunktionaltheorierechnungen kein unbekanntes Problem. (W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**). Es wurde festgestellt, dass B3LYP/6-311+G\*\*<sup>\*</sup>-Rechnungen zu einem Fehler ähnlicher Größenordnung für  $\Delta E$  bei der einfachsten Diels-Alder-Reaktion führen (Butadien mit Ethen). Die einfachere B3LYP/6-31G\*-Rechnung stimmte dagegen besser mit dem Experiment überein. Es ist vielleicht bedeutsam für unsere nachfolgende Diskussion der Energiebarrieren bei der Carbendimerisierung, dass mit beiden Basissätzen die berechnete Aktivierungsenergie  $\Delta E^\ddagger$  für das Diels-Alder-Beispiel recht gut mit dem Experiment übereinstimmt. Wir führten auch Single-Point-MP2-Rechnungen für mehrere dieser Spezies durch und haben festgestellt, dass sich  $\Delta E$  nun in die andere Richtung verschiebt: So nimmt  $\Delta E$  für die Dimerisierung von **MeA** in der Gasphase den enormen Wert von 278.3 kJ mol<sup>-1</sup> an. Überträgt man dies auf die anderen Carbene dieser Reihe, würde dies zu der nicht korrekten Vorhersage führen, dass **iPr6** mit Sicherheit dimerisiert. Die früher von uns veröffentlichten Dimerisierungsenergien für (H<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>C (-181.5 aus B3LYP/cc-pVDZ und 229.8 aus MP2/cc-pVDZ) sind nicht korrekt, da eine weniger stabile Struktur mit D<sub>2</sub>-Symmetrie für das Dimer verwendet wurde.
- [63] Die am nächsten liegenden Referenzverbindungen wären vielleicht die entsprechenden Aminale (CH<sub>2</sub> anstelle des Carben-

zentrums), aber deren Verwendung wurde wegen möglicher Probleme mit variablen anomeren Effekten vermieden. Es ist anzumerken, dass Energien für Methan, Ethan, Singulettmethylen und die Methyl- und Ethylkationen auf B3LYP/6-31G\*-Niveau berechnet wurden, jedoch hinsichtlich des internen Vergleichs von **Me5**, **Me6**, **Me7** und **MeA** unwichtig sind. Das Ethylkation ist eigentlich ein  $\pi$ -protoniertes Ethen auf B3LYP/6-31G\*-Niveau.

- [64] J. N. Harvey, *Organometallics* **2001**, 20, 4887.
- [65] K. Morokuma, K. Ohta, E. R. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3466.
- [66] S. Sharpe, B. Hartnett, H. S. Sethi, D. S. Sethi, *J. Photochem.* **1987**, 38, 1.
- [67] A. J. Arduengo, S. F. Gamper, M. Tamm, J. C. Calabrese, F. Davidson, H. A. Craig, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 572.
- [68] T. L. Amyes, S. T. Diver, J. P. Richard, F. M. Rivas, K. Toth, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4366.
- [69] A. M. Magill, K. J. Cavell, B. F. Yates, persönliche Mitteilung.
- [70] Diese Berechnung wurde unter Verwendung des Programmpakets Gaussian 03 durchgeführt, wobei die B3LYP/6-31G\*-optimierte Geometrie des entsprechenden Komplexes, die B3LYP-Methode sowie der 6-311G\*-Basissatz für  $\text{Li}^+$  und die zwei Carbenatome und der 6-31G\*-Basissatz für alle anderen Atome verwendet wurden (Gaussian 03, Revision A.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, und J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**).
- [71] E. Despagne-Ayoub, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, im Druck.
- [72] X. Cattoen, H. Gornitzka, D. Bourissou, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1342.
- [73] V. Lavallo, J. Mafhouz, Y. Canac, B. Donnadiou, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8670.
- [74] S. Conejero, Y. Canac, F. S. Tham, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 4181; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4089.
- [75] R. W. Alder, L. Chaker, F. P. V. Paolini, *Chem. Commun. (Cambridge)* **2004**, DOI: 10.1039/b409112d.
- [76] A. M. Magill, K. J. Cavell, B. F. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8717.
- [77] M. Mayr, K. Wurst, K. Ongania, M. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 1256.
- [78] M. T. Lee, C. H. Hu, *Organometallics* **2004**, 23, 976.