

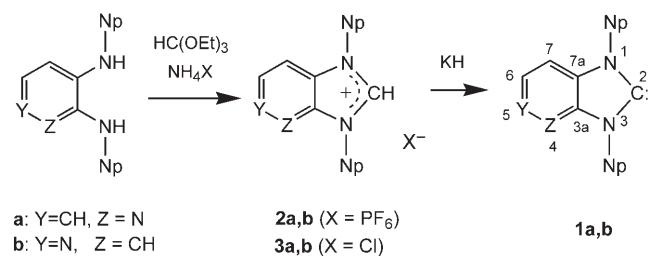
# Stabilisierung unsymmetrisch anellierter Imidazol-2-ylidene gegenüber ihren höheren Gruppe-14-Homologen durch $n/\pi$ -HOMO-Inversion\*\*

Farman Ullah, Gabor Bajor, Tamas Veszprémi, Peter G. Jones und Joachim W. Heinicke\*

N-Heterocyclische Carbene (NHCs)<sup>[1]</sup> sind gegenwärtig von großem Interesse, zum einen als äußerst vielseitige Liganden in der Koordinationschemie und Übergangsmetallkatalyse,<sup>[2]</sup> zum anderen als Nukleophile in der Hauptgruppenelementchemie,<sup>[3]</sup> der Organokatalyse und der organischen Synthese.<sup>[4]</sup> Die hohe Stabilität der Imidazol-2-ylidene hat darüber hinaus Forschungen zu höheren Gruppe-14-Homologen stimuliert.<sup>[5]</sup> Um die Ligandeigenschaften zu modifizieren, wurden carbo- und heterocyclisch anellierte Imidazol-2-ylidene untersucht,<sup>[6–10]</sup> ebenso verwandte N-heterocyclische Silylene,<sup>[11]</sup> Germylene<sup>[12]</sup> und Stannylene.<sup>[13]</sup> Die Anellierung beeinflusst die Stabilität<sup>[7]</sup> und  $\sigma$ -Donor-/ $\pi$ -Akzeptor-Ligandeneigenschaften<sup>[10]</sup> der Carbene in signifikanter Weise und kann zur Steuerung ihrer elektronischen Eigenschaften genutzt werden. Bei den höheren Gruppe-14-Homologen ändert sich der Einfluss der Anellierung; Benzo- und Naphthoanellierung wirken vornehmlich stabilisierend.<sup>[14]</sup> In der Reihe der pyrido[b]anellierten N-heterocyclischen Silylene, Germylene und Stannylene nimmt dagegen die thermische Stabilität in der Reihenfolge Sn > Ge > Si stark ab, und die eng verwandten pyrido[c]anellierten Spezies konnten unter gleichen Bedingungen trotz vergleichbarer thermodynamischer Stabilität nicht erhalten werden.<sup>[11b]</sup> Wir haben nun die homologen pyridoanellierten NHCs **1a** und **1b** untersucht und fanden, dass sie dem obigen Trend nicht folgen und kinetisch stabil sind. Dies erinnert an die Stabilität des unsymmetrischen Triazol-2-ylidens von Enders et al.<sup>[15]</sup> oder der pyrido[a]anellierten NHCs.<sup>[9]</sup> Um die Unterschiede zwischen den Carbenen und ihren höheren Gruppe-14-Homologen zu ver-

stehen, wurden auch vergleichende quantenchemische Untersuchungen an pyridoanellierten NHCs und ihren Gruppe-14-Homologen durchgeführt.

Für die Synthese anellierte NHCs sind zwei Strategien bekannt: die Reduktion von Thion-Vorstufen<sup>[6a,b,8]</sup> und die Deprotonierung von anellierten Imidazoliumsalzen.<sup>[6a,b,7–10]</sup> Die zweite Methode erwies sich als sehr effizient für die Herstellung pyridoanellierte NHCs. Cyclokondensation des entsprechenden Diaminopyridins mit Triethylorthoformiat in Gegenwart von  $\text{NH}_4\text{X}$  ( $\text{X} = \text{PF}_6^-$  oder  $\text{Cl}^-$ ) zu Pyridoimidazoliumsalzen **2a,b** oder **3a,b** und nachfolgende Deprotonierung mit Kaliumhydrid in THF liefert sowohl **1a** als auch **1b** in hoher Ausbeute (88 bzw. 84%; Schema 1). Zur Reinigung können beide NHCs im Hochvakuum destilliert werden.<sup>[16]</sup>



Schema 1. Synthesen von **2**, **3** und **1**. Np: Neopentyl.

Der Strukturnachweis von **1–3** basiert auf NMR- und hochauflösten Massenspektrometrie(HRMS)-Daten. Die Resonanzen für das zweiwertige Kohlenstoffatom ( $\text{C}^{\text{II}}$ ) von **1a** und **1b** ( $\delta = 235.2$  bzw.  $235.8$  ppm) erscheinen gegenüber dem  $\text{C}^{\text{II}}$ -Signal von Dineopentylbenzimidazol-2-yliden ( $\delta = 231–232$  ppm)<sup>[6a,b,8a]</sup> zu tieferem, gegenüber dem des Dineopentylnaphtho[b]imidazol-2-ylidens ( $\delta = 239$  ppm)<sup>[8a]</sup> jedoch zu höherem Feld verschoben. Um die Gründe für die unerwartete Stabilität von **1a** und **1b** gegenüber den jeweiligen höheren Gruppe-14-Homologen herauszufinden, wurde die Elektronenstruktur durch Photoelektronen(PE)-Spektroskopie<sup>[17]</sup> von **1a** und **1b** (Abbildung 1) und Vergleich mit berechneten Orbitalionisierungsenergien von *N,N'*-Di-*tert*-butyl-substituierten pyrido[b]- und pyrido[c]anellierten Modellverbindungen (den N-heterocyclischen Carbenen **4a,b**, Silylenen **5a,b** und Germylenen **6a,b**) untersucht. Im Interesse einer allgemeingültigeren Aussage wurden auch die analogen benzoanellierte NHCs **1c** und Modellverbindungen **4c–6c** in die Studie einbezogen. Die Strukturen wurden auf B3LYP/cc-pVTZ-Niveau geometrieeoptimiert, und die stationären Punkte wurden durch Berechnungen der zweiten Ableitung mit den gleichen Modellen charakterisiert. Zur Interpretation der PE-Spektren wurden die gemessenen ver-

[\*] F. Ullah, Prof. Dr. J. W. Heinicke  
Institut für Biochemie (Anorganische Chemie)  
Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald  
17487 Greifswald (Deutschland)  
Fax: (+ 49) 3834-864377  
E-Mail: heinicke@uni-greifswald.de  
Homepage: <http://www.chemie.uni-greifswald.de/~anorg/>

G. Bajor, Prof. Dr. T. Veszprémi  
Department of Inorganic Chemistry  
Technical University of Budapest  
1521 Budapest (Ungarn)

Prof. Dr. P. G. Jones  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
Technische Universität Braunschweig  
Postfach 3329, 38023 Braunschweig (Deutschland)

[\*\*] F.U. dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) für ein Stipendium. Wir danken Dr. M. K. Kindermann und B. Witt für NMR-, W. Heiden für MS- und Dr. H. Frauendorf (Göttingen) für HRMS-Messungen.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

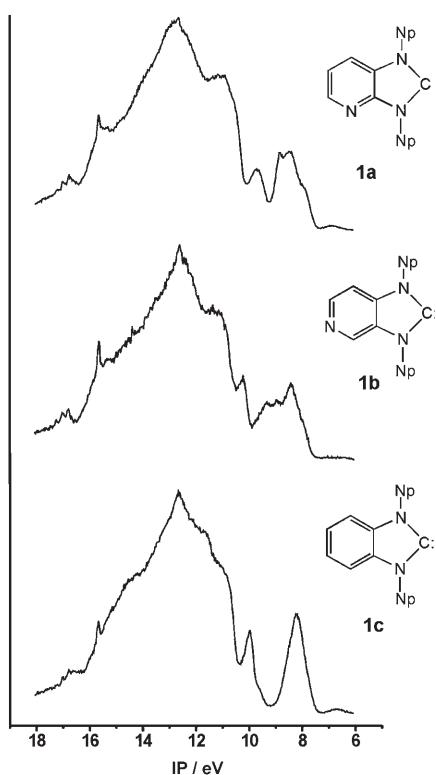


Abbildung 1. Hel-Photoelektronenspektren von **1a–c**.

tikalnen Ionisierungsenergien ( $IP_v$ ) mit quantenchemisch berechneten Ionisierungsenergien verglichen, die auf ROVGF/cc-pVDZ-Niveau mit den geometrieoptimierten Molekülen erhalten wurden.<sup>[18]</sup> Die experimentell bestimmten vertikalen Ionisierungsenergien von **1a–c** und die ersten fünf, für die PE-Spektren relevanten Werte der berechneten Ionisierungsenergien von **4a**, **5a** und **6a** sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1: Experimentelle Ionisierungsenergien ( $IP_v$ ) von **1a–c** und berechnete<sup>[a]</sup> Ionisierungsenergien (in eV) der Modellverbindungen **4a–c**.

Zuordnung	<b>1a (4a)</b>	<b>1b (4b)</b>	<b>1c (4c)</b>
$n_C$	7.9 (7.72)	8.0 (7.83)	7.9–8.5 (7.57)
$\pi_{an.Ring} + \pi_{Imidazol}$	8.48 (8.20)	8.38 (8.22)	7.9–8.5 (7.82)
$\pi_{an.Ring} - n_N$	8.79 (8.58)	8.9 (8.57)	7.9–8.5 (7.98)
$n_N$	9.65 (9.53)	9.3 (9.53)	–
$\pi_{an.Ring} + n_N$	– (10.41)	10.13 (10.15)	9.89 (9.83)

[a] In Klammern, ROVGF/cc-pVDZ.

Die Bandenzuordnung und Verwandtschaft der Molekülorbitale (MOs) in den anellierten N-heterocyclischen Carbenen, Silylenen und Germylenen wird in Abbildung 2 durch ein MO-Korrelationsdiagramm für **4a**, **5a** und **6a** illustriert. Die MO-Korrelationsdiagramme für **4b**, **5b**, **6b** und **4c**, **5c**, **6c** sind ähnlich.<sup>[16]</sup> Die Zuordnung des freien Elektronenpaares am Silicium zum HOMO–2 wurde experimentell durch PE-Spektroskopie von *N,N'*-Dineopentylpyrido[*b*]- und *N,N'*-Dineopentylbenzo-1,3,2-diazasilol-2-yliden und dessen 2,2-Dihydroderivat nachgewiesen.<sup>[11b, 19]</sup> Die Orbitalkorrelation zeigt für die drei höchsten besetzten MOs eine Umkehr der Reihenfolge von  $n$ - und  $\pi$ -Orbitalen zwischen

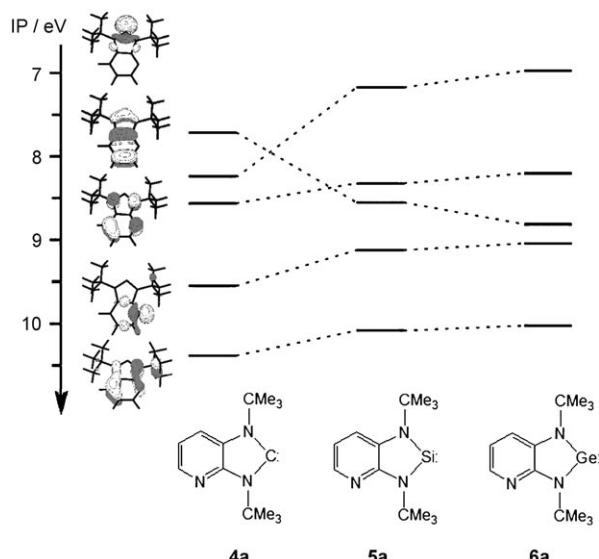
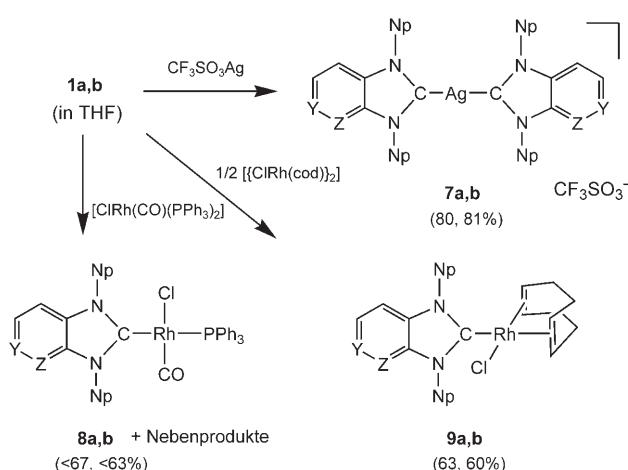


Abbildung 2. IP-Korrelationsschema für die Modellverbindungen **4a**, **5a** und **6a**.

den NHCs und ihren höheren Homologen. Bei den höheren Homologen liegen zwei  $\pi$ -Orbitale bei höherer Energie als das freie Elektronenpaar am zweiwertigen Si- oder Ge-Atom. Für das nichtanellierte symmetrische Di-*tert*-butylimidazol-2-yliden und seine Si- und Ge-Homologen wurde eine ähnliche  $n$ - $\pi$ -Inversion beobachtet (hier jeweils ein  $\pi$ - über dem  $n$ -Orbital).<sup>[20]</sup> Diese Befunde lassen den Schluss zu, dass die HOMO-Inversion zwischen N-heterocyclischen Carbenen und ihren höheren Gruppe-14-Homologen allgemein erwartet werden kann und dass orbitalkontrollierte Reaktionen bei NHCs und ihren höheren Homologen unterschiedlich verlaufen sollten. Während nicht- und benzoanellierte NHC-Homologe mit symmetrischer  $\pi$ -Ladungsdichte ihre kinetische Stabilität behalten oder durch eine höhere Wichtigung einer *ortho*-Chinondiimin-Grenzstruktur sogar stabilisiert werden,<sup>[14]</sup> erhöht eine unsymmetrische  $\pi$ -Ladungsdichteverteilung im  $\pi$ -HOMO der pyrido[*c*]anellierten Silylene,<sup>[11b]</sup> Germylene und Stannylen drastisch die Reaktivität und destabilisiert diese Verbindungen kinetisch gegenüber den benzoanellierten Spezies. Pyrido[*b*]anellierte Carbenhomologe mit einer Knotenebene durch das Pyridin-Stickstoffatom im HOMO sind weniger destabilisiert und bei Raumtemperatur isolierbar, zersetzen sich aber mehr oder weniger stark bei der Hochvakuumdestillation.<sup>[11b]</sup>

Die Orbitalkorrelationsdiagramme zeigen des Weiteren, dass das Ionisierungspotential für das freie Elektronenpaar am  $C^{II}$ -Atom der pyridoanellierten NHCs viel kleiner ist als das entsprechende Ionisierungspotential der höheren Homologen. Dies führt zu einer wesentlich höheren Basizität und Nukleophilie am zweiwertigen Kohlenstoffatom  $C^{II}$  im Vergleich zu den  $Si^{II}$ - und  $Ge^{II}$ -Donorzentren der Homologen und kontrolliert die Reaktionen dieser neuartig anellierten Carbene. Bislang gibt es keine Hinweise auf eine Beeinflussung durch die unsymmetrische  $\pi$ -Ladungsdichteverteilung in den  $\pi$ -MOs oder durch das freie Elektronenpaar am Stickstoff. Als einen ersten Reaktivitätstest untersuchten wir Reaktionen von **1a** und **1b** mit Übergangsmetallverbindungen

als Elektrophilen. Späte Übergangsmetalle können sowohl Carbene als auch Pyridine koordinieren sowie Umsetzungen reaktiver  $\pi$ -Systeme katalysieren und sollten damit für Reaktivitätstests geeignet sein. Darüber hinaus sind neue NHC-Komplexe als Übergangsmetallkatalysatoren und, falls wie hier am Pyridinstickstoffatom eine weitere Koordinationsstelle vorliegt, auch als Bausteine für organisch-anorganische Hybridmaterialien von Interesse. Silbertriflat,  $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  oder  $[\{\text{RhCl}(\text{cod})\}_2]$  (cod: Cyclooctadien) reagieren in THF bei Raumtemperatur in 12–15 h in guten Ausbeuten zu den Carbenkomplexen **7a,b–9a,b** (Schema 2). Die Koor-



Schema 2. Synthesen von 7–9.

dition findet ausschließlich am  $\text{C}^{\text{II}}$ -Atom statt, wie durch typische Lösungs-NMR-Spektren,  $^1\text{J}_{\text{Metall}-\text{C}}$ -Kopplungskonstanten sowie Kristallstrukturanalysen von **9a** und **9b**<sup>[16]</sup> nachgewiesen wurde. Mit  $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  werden geringe Mengen von Nebenprodukten gebildet, bei denen es sich laut  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren um einen Komplex mit  $\{\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\}$ -Fragment und den Wilkinson-Komplex handelt.

Die Kristallstrukturanalysen von **9a** (Abbildung 3) und **9b** belegen, dass die für  $[\text{RhCl}(\text{NHC})(\text{cod})]$ -Komplexe typi-

sche leicht verzerrt quadratisch-planare Koordination an  $\text{Rh}^{\text{I}}$  durch das Carben, Chlorid und die beiden  $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen von 1,5-cod sowie die nahezu senkrechte Orientierung der Ring- und der Koordinationsebene erhalten bleiben. Intermolekulare Wechselwirkungen zwischen Rhodium und Pyridinstickstoff werden nicht beobachtet.<sup>[16]</sup> Einen Hinweis auf die Donorstärken von **1a** und **1b** geben die  $\text{CO}$ -Valenzschwingungen von **8a** und **8b** ( $\nu_{\text{CO}} = 1964.9$  bzw.  $1965 \text{ cm}^{-1}$ , vs), die gegenüber den Frequenzen von  $[\text{ClRh}(\text{IMes})(\text{PPh}_3)(\text{CO})]$  ( $\text{IMes} = \text{Dimesitylimidazol-2-yliden}$ ) ( $\nu = 1944 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[21]</sup> deutlich hypsochrom verschoben sind und damit auf eine geringere Donorstärke als bei Dimesitylimidazol-2-yliden verweisen. Trotz der unterschiedlichen Substituenten am Stickstoff kann man diesen Befund wegen des geringeren +I-Effekts von *N*-Aryl- im Vergleich zu *N*-Alkylgruppen vor allem dem elektronenziehenden Effekt der Pyridoanellierung zuschreiben.

Es wurden neuartige pyrido[*b*]- und pyrido[*c*]anellierte *N,N'*-Dineopentylimidazol-2-ylidene vorgestellt, deren Eigenschaften und Reaktivität sich stark von denen der höheren Gruppe-14-Homologen<sup>[11b]</sup> unterscheiden. Durch quantenchemische Studien wurde nachgewiesen, dass dies auf die unterschiedlichen Reihenfolgen der die Reaktivität in starkem Maße mitbestimmenden HOMOs zurückzuführen ist. Bei den NHCs ist es das freie Elektronenpaar, das dem Molekül eine hohe Nukleophilie verleiht, bei den höheren Gruppe-14-Homologen ist es ein  $\pi$ -MO, bei dem die Symmetrie der Ladungsdichtevertteilung die Reaktivität und kinetische Stabilität stark beeinflusst. Das lässt darauf schließen, dass unsymmetrische *N*-heterocyclische Carbene durch die niedrige Symmetrie viel weniger destabilisiert werden als die höheren Gruppe-14-Homologen und dass dies breite Variationsmöglichkeiten für die Herstellung maßgeschneidelter anellierter Imidazol-2-yliden-Liganden zulässt, während der Zugang zu höheren Gruppe-14-Homologen wohl eher auf symmetrische Verbindungen beschränkt sein wird.

Eingegangen am 3. November 2006  
Online veröffentlicht am 2. März 2007

**Stichwörter:** Carbene · Elektronenstruktur · Imidazolium · Photoelektronenspektroskopie · Silylene

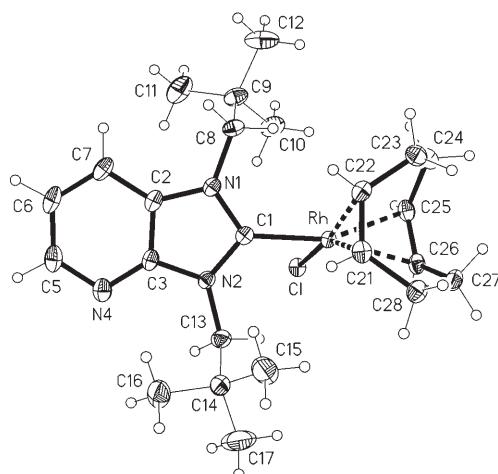


Abbildung 3. Molekülstruktur von **9a** (Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit).<sup>[16]</sup>

- [1] a) A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363; b) W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2256–2282; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2162–2187; c) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39–91; d) F. E. Hahn, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1374–1378; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1348–1352.
- [2] a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342–1363; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290–1309; b) M. C. Perry, K. Burgess, *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 951–961; c) K. J. Cavel, D. S. McGuinness, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 671–681; d) E. Peris, R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2239–2246; e) C. M. Cradden, D. P. Allen, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2247–2273; f) J. C. Garrison, W. J. Youngs, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3978–4008.
- [3] N. Kuhn, A. Al-Sheikh, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 829–857.

- [4] D. Enders, O. Niemeier, T. Balensiefer, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1491–1495; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1426–1429.
- [5] a) W. A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F.-R. Klingen, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1489–1492; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1485–1488; b) R. West, M. Denk, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 785–788; c) N. J. Hill, R. West, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4165–4183.
- [6] a) F. E. Hahn, L. Wittenbecher, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1931–1935; b) B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3094–3099.
- [7] a) Y. Liu, P. E. Lindner, D. M. Lemal, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10626–10627; b) F. E. Hahn, L. Wittenbecher, D. Le Van, R. Fröhlich, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 551–554; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 541–544.
- [8] a) S. Saravanakumar, A. I. Oprea, M. K. Kindermann, P. G. Jones, J. Heinicke, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3143–3154; b) S. Saravanakumar, M. K. Kindermann, J. Heinicke, M. Köckerling, *Chem. Commun.* **2006**, 640–642.
- [9] a) M. Alcarazo, S. J. Roseblade, A. R. Cowley, R. Fernández, J. M. Brown, J. M. Lassaletta, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3290–3291; b) C. Burstein, C. W. Lehmann, F. Glorius, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 6207–6217.
- [10] W. A. Herrmann, J. Schütz, G. D. Frey, E. Herdtweck, *Organometallics* **2006**, *25*, 2437–2448, zit. Lit.
- [11] a) B. Gehrhus, M. F. Lappert, J. Heinicke, R. Boese, D. Bläser, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1931–1932; b) J. Heinicke, A. Oprea, M. K. Kindermann, T. Kárpáti, L. Nyulászi, T. Veszprémi, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 541–545; c) B. Gehrhus, M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617*–618, 209–223.
- [12] a) J. Pfeiffer, M. Maringelle, M. Noltemeyer, A. Meller, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 245–252; b) O. Kühl, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 411–427.
- [13] a) H. Braunschweig, B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1922–1928; b) J. Heinicke, A. I. Oprea, *Heteroat. Chem.* **1998**, *9*, 439–444.
- [14] a) L. Pause, M. Robert, J. Heinicke, O. Kühl, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2001**, 1383–1388; b) O. Kühl, P. Lönnecke, J. Heinicke, *Polyhedron* **2001**, *20*, 2215–2222.
- [15] D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Rumsink, J. H. Teles, J.-P. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1119–1122; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1021–1023.
- [16] Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse sind in den Hintergrundinformationen zu finden.
- [17] T. Veszprémi, G. Zsombok, *Magy. Kem. Foly.* **1986**, *92*, 39–40.
- [18] Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [19] P. Blakeman, B. Gehrhus, J. C. Green, J. Heinicke, M. F. Lappert, M. K. Kindermann, T. Veszprémi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 1475–1480.
- [20] A. J. Arduengo III, H. Bock, H. Chen, M. Denk, D. A. Dixon, J. C. Green, W. A. Herrmann, N. L. Jones, M. Wagner, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6641–6649.
- [21] A. C. Chen, D. P. Allen, C. M. Crudden, R. Wang, A. Decken, *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 943–957.