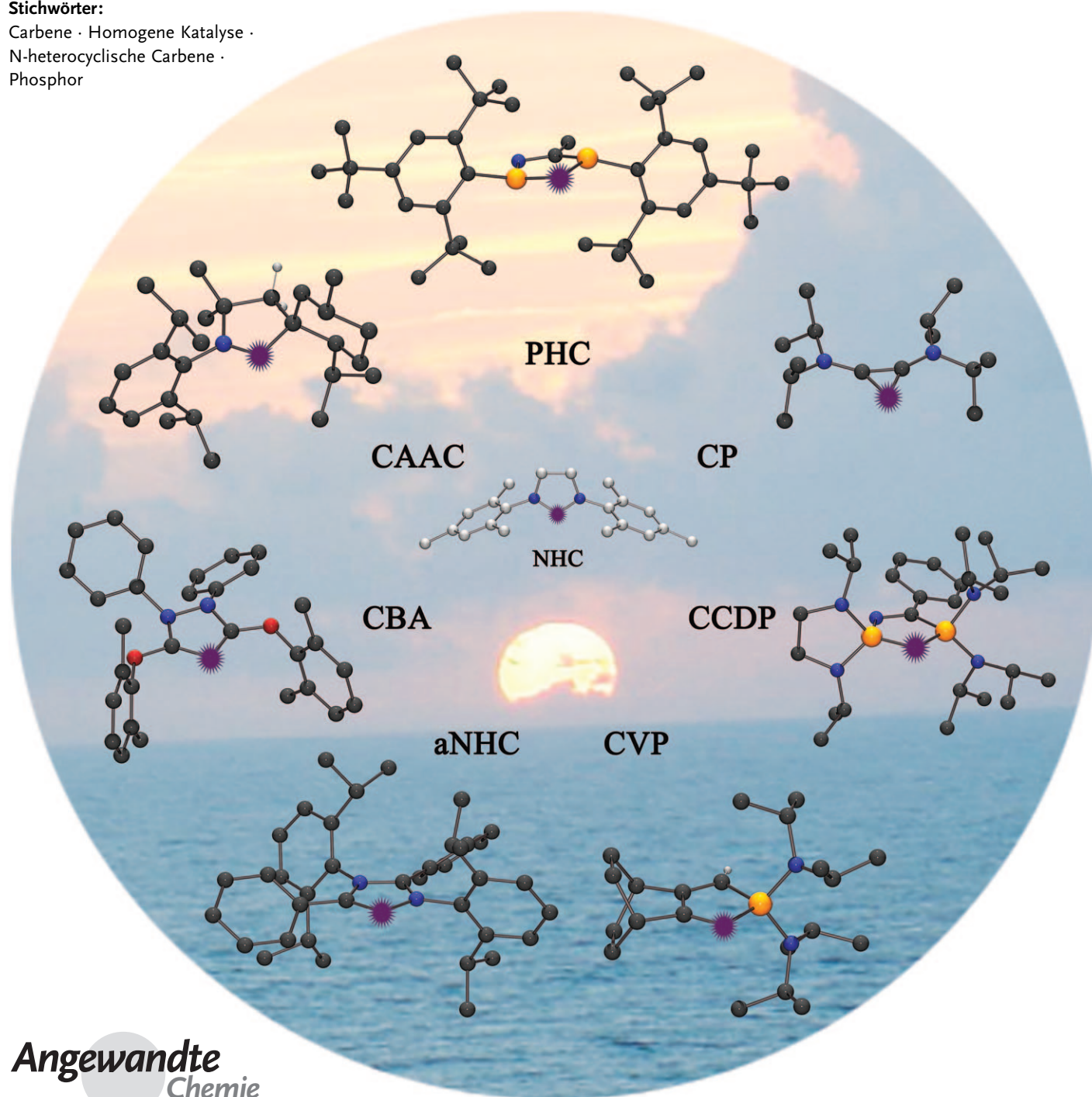


# Stabile cyclische Carbene und verwandte Spezies jenseits der Diaminocarbene

Mohand Melaimi, Michèle Soleilhavoup und Guy Bertrand\*

## Stichwörter:

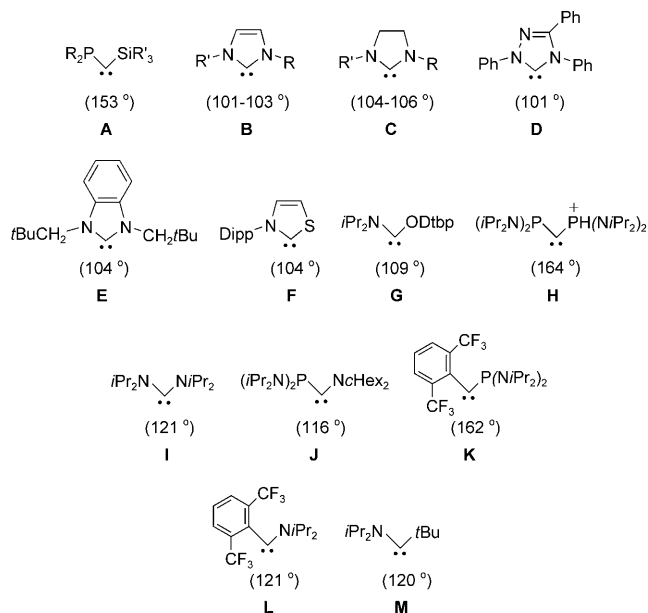
Carbene · Homogene Katalyse ·  
N-heterocyclische Carbene ·  
Phosphor



**D**er Erfolg der homogenen Katalyse kann hauptsächlich der Entwicklung einer breiten Palette von Ligandengerüsten zugeschrieben werden, die vielfach genutzt wurden, um das Verhalten von Katalysatorsystemen gezielt abzustimmen. Spektakuläre Ergebnisse auf diesem Gebiet wurden mit cyclischen Diaminocarbene, den so genannten *N*-heterocyclischen Carbenen (NHCs), erzielt, die sich vor allem durch ihr starkes  $\sigma$ -Donorverhalten auszeichnen. Obwohl sich die Strukturen der NHCs recht einfach modifizieren lassen, erreichen sie bei weitem nicht die Vielfalt etwa der Phosphorliganden. Auch eine große Zahl an stabilen acyclischen Carbenen ist bekannt, diese koordinieren aber entweder nur schlecht an Metalle oder führen zur Bildung sehr empfindlicher Metallkomplexe. In den letzten fünf Jahren wurden neue Arten stabiler Carbene und verwandter C-Liganden entwickelt – bei denen es sich nicht um NHCs handelt –, die noch stärkere  $\sigma$ -Donoreigenschaften aufweisen. In diesem Aufsatz beschreiben wir die Synthese, die Charakterisierung, die Stabilität, die elektronischen Eigenschaften, das Koordinationsverhalten und die katalytische Aktivität der daraus hergestellten Komplexe und stellen Vergleiche mit verwandten NHC-Spezies an.

## 1. Einleitung

Im Jahr 1988, drei Jahre vor der wegweisenden Veröffentlichung von Arduengo et al. zur Synthese des kristallinen cyclischen Diaminocarbens **B**<sup>1</sup>,<sup>[1]</sup> hatte unsere Arbeitsgruppe entdeckt, dass das Phosphanylsilylcarben **A**<sup>1</sup> stabil genug ist,



**A**<sup>1</sup>:  $R = iPr_2N$ ,  $R' = Me$ ; **A**<sup>2</sup>:  $R_2 = tBuN(Me_2Si)NtBu$ ,  $R' = Me$ .  
**B**<sup>1</sup>:  $R = R' = Adamantyl$

**Schema 1.** Kristallographisch charakterisierte Carbene, die vor 2000 bekannt waren (**A–I**) sowie solche, die zwischen 2000 und 2004 entdeckt wurden (**J–M**). Die Bindungswinkel am Carben sind in Klammern angegeben. Dipp = 2,6- $iPr_2C_6H_3$ , Dtp = 2,6- $tBu_2C_6H_3$ .

## Aus dem Inhalt

1. Einleitung	8993
2. Cyclische Diphosphanylcarbene	8995
3. Cyclische Aminophosphanylcarbene	8997
4. Cyclische Alkylaminocarbene	8999
5. Cyclische Amino-ylidische Carbene	9008
6. Cyclopropenylidene	9010
7. Cyclische gebogene Allene, Carbodiphosphorane und Vinylidenphosphorane	9013
8. Anomale NHCs	9019
9. Vergleich der elektronischen Eigenschaften von cyclischen „Nicht-NHCs“ und NHCs	9022
10. Zusammenfassung und Ausblick	9023

um durch Blitzdestillation isoliert werden zu können (Schema 1).<sup>[2]</sup> In einer Folgestudie beschrieben wir dann die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und die Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) von **A**<sup>2</sup>,<sup>[3]</sup> wodurch die (bisweilen in Frage gestellte) Carbenstruktur der Phosphanylsilylcarbene endgültig bestätigt wurde.<sup>[4]</sup> Im Jahr 2000 fassten wir in einem Übersichtsartikel die Literatur zu stabilen Carbenen, ihren Übergangsmetallkomplexen und deren katalytischen Eigenschaften zusammen.<sup>[5]</sup> Zu diesem Zeitpunkt waren außer einem Carben des Typs **A** und rund fünfzig *N*-heterocyclischen Carbenen (NHCs) vom Typ **B**, **C**,<sup>[6]</sup> **D**<sup>[7]</sup> und **E**<sup>[8]</sup> lediglich vier weitere Carbene **F**,<sup>[9]</sup> **G**,<sup>[10]</sup> **H**<sup>[11]</sup> und **I**<sup>[12]</sup> strukturell charakterisiert, wobei all diese Verbindungen zwei Heteroatomsubstituenten aufwiesen. In den Jahren zwischen 2000 und 2004 erweiterten wir das Repertoire stabiler Carbene um die Aminophosphanylcarbene wie **J**<sup>[13]</sup> und führten darüber hinaus auch monoheteroatomsubstituierte Carbene **K**,<sup>[14]</sup> **L**<sup>[15]</sup> und **M**<sup>[16]</sup> ein, die erhebliche Unterschiede in der Art der Stabilisierung aufweisen. Auch diese Ergebnisse wurden in einem früheren Übersichtsartikel zusammengefasst,<sup>[17]</sup> wobei wir unter anderem aufzeigten, welche sterischen und elek-

[\*] Dr. M. Melaimi, Dr. M. Soleilhavoup, Prof. G. Bertrand  
 UCR-CNRS Joint Research Chemistry Laboratory (UMI 2957)  
 Department of Chemistry, University of California  
 Riverside, CA 92521-0403 (USA)

tronischen Voraussetzungen für eine erfolgreiche Isolierung von Carbenen gegeben sein sollten.

NHCs binden weitaus stärker an Metallzentren als die meisten klassischen Liganden, z. B. die Phosphane (wodurch sich die Notwendigkeit für einen Ligandenüberschuss erübrigt). Die NHC-Übergangsmetallkomplexe sind weniger empfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit und erwiesen sich als bemerkenswert oxidationsresistent.<sup>[18]</sup> Es sind starke  $\sigma$ -Donorliganden, und ihre Sterik, die sich am besten als zaun- oder fächerartig beschreiben lässt,<sup>[19]</sup> bildet einen deutlichen Unterschied zu den tertiären Phosphanen, die für gewöhnlich als kegelförmig beschrieben werden. Dank dieser Eigenschaften konnten durch die Verwendung von NHC-Liganden zahlreiche Durchbrüche in der homogenen Katalyse erzielt werden, wie etwa am Beispiel der zweiten Generation der Grubbs-Katalysatoren deutlich wird.<sup>[20,21]</sup> Darüber hinaus sind es hervorragende Organokatalysatoren, wie erstmals durch Enders et al. gezeigt wurde (inspiriert durch die Ar-

beiten von Breslow zur Thiazoliumkatalyse in der Benzoin-kondensation).<sup>[22,23]</sup> Schon diese knappe Zusammenfassung macht deutlich, warum so viele Variationen des NHC-Rückgrats veröffentlicht wurden – und warum sich eine Unzahl von Aufsätzen der Chemie der NHCs widmet.<sup>[24–27]</sup>

Ganz anders als NHCs fanden acyclische Singulett-Carbene **A** und **G–M** bislang nur sehr begrenzte Anwendung.<sup>[28]</sup> Tatsächlich koordinieren Phosphanylsilyl- und Phosphanylphosphoniocarbene **A** und **H** nur äußerst zurückhaltend an Übergangsmetalle, und Komplexe von Carbenen **I**,<sup>[29–33]</sup> **J**,<sup>[34]</sup> **K**,<sup>[35]</sup> **L**<sup>[36]</sup> und **M**<sup>[16]</sup> sind weit weniger stabil als entsprechende NHCs. Dies wird besonders deutlich bei acyclischen Diaminocarbenen (ADC) wie **I**, die wie die NHCs zwei direkt am Carbenzentrum gebundene Aminogruppen aufweisen. So konnte gezeigt werden, dass [(ADC)Mo(CO)<sub>5</sub>]- und [(ADC)W(CO)<sub>5</sub>]-Komplexe, im Unterschied zu den entsprechenden NHCs, selbst bei Raumtemperatur sehr instabil sind.<sup>[29]</sup> So führten Umsetzungen von ADCs mit verschiedenen Pd<sup>II</sup>-Vorstufen unter Reduktion zu Palladiumschwarz,<sup>[30]</sup> und freie ADC waren nicht in der Lage, Phosphanliganden in Grubbs-Rutheniumalkylenkatalysatoren zu ersetzen.<sup>[29b]</sup> Selbst bei einem Palladium-bis(ADC)-Komplex wurde eine reversible Öffnung des Chelatrings festgestellt.<sup>[31]</sup> Erst kürzlich veröffentlichten Slaughter<sup>[32]</sup> und Bourissou et al.<sup>[37]</sup> Übersichten zur Chemie von acyclischen Carbenen und Diaminocarbenen.

Herrmann et al. schlugen vor, dass das schwächere Koordinationsverhalten von acyclischen Diaminocarbenen **I** auf den größeren N-C-N-Winkel (121° gegenüber 101–106° bei NHCs **B–E**) zurückzuführen ist.<sup>[29b]</sup> Schoeller et al.<sup>[38]</sup> führten theoretische Studien an Phosphanylsilylcarbenen **A** durch, die diese Hypothese bestätigten. Die Autoren folgerten, dass es aufgrund des großen Carbenbindungswinkels (> 150°) zu energetisch ungünstigen Konformationsänderungen kommen muss, um die für eine Metallkoordination erforderliche, gebogenen Carbenstruktur zu erreichen. Ein extremes Beispiel wurde experimentell für die Koordination an ein {RhCl(nbd)}-Fragment (nbd = Norbornadien) gefunden, wo der Carbenbindungswinkel von Arylphosphanylcarben **K** von 162° auf 119° erniedrigt wurde (Schema 2).<sup>[35]</sup>

Diese Analyse scheint wenig Anlass zu der Hoffnung zu geben, dass acyclische Carbene als Liganden für Übergangsmetallkatalysatoren Anwendung finden könnten. Darüber hinaus ist allgemein akzeptiert, dass acyclische Carbene temperatur-, luft- und feuchtigkeitsanfälliger sind als die entsprechenden cyclischen Vertreter, was ihre Verwendung in der organischen Katalyse ohne Frage eingeschränkt hat. Aus diesem Grunde beschäftigten wir uns seit etwa 2005 mit der Entwicklung neuartiger cyclischer Carbene, bei denen es sich nicht um Diaminocarbene handelt – also cyclische „Nicht-



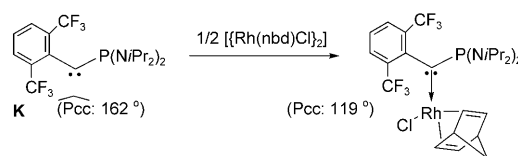
Mohand Melaimi, geboren 1976 in Charenton Le Pont (nahe Paris), studierte Chemie an der Université Pierre et Marie Curie in Paris und promovierte 2003 an der Ecole Polytechnique bei Pascal Le Floch und François Mathey. Nach einem Postdoktorat (2004–2006) an der Texas A&M bei François Gabbaï wechselte er 2006 als Chargé de Recherche CNRS an das UCR/CNRS Joint Research Laboratory der University of California in Riverside. Seine Forschungsinteressen gelten der Chemie der Carbene und gebogenen Allene sowie deren Koordination an Übergangsmetalle.



Michèle Soleilhavoup studierte Chemie an der Universität Paul Sabatier in Toulouse, wo er 1993 bei Guy Bertrand promovierte. Von 1993 bis 1995 arbeitete sie bei der BASF AG in Ludwigshafen und wechselte dann als Chargée de Recherche CNRS an die Universität Paris VI. Von 2000 bis 2001 befand sie sich in der Arbeitsgruppe von Remi Chauvin in Toulouse, bevor sie sich dem UCR/CNRS Joint Research Laboratory an der University of California in Riverside anschloss. Ihre Forschungsinteressen gelten der Chemie der Carbene und deren Anwendung als Liganden für Übergangsmetallkatalysatoren.



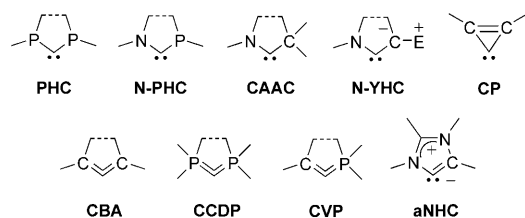
Guy Bertrand studierte Chemie an der School of Chemistry in Montpellier und promovierte an der Universität von Toulouse. Von 1988 bis 1998 war er Forschungsleiter am Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS und von 1998 bis 2005 Leiter des Laboratoire d'Hétérochimie Fondamentale et Appliquée an der Universität Paul Sabatier (Toulouse). Seit 2001 ist er Distinguished Professor und Direktor des UCR/CNRS Joint Research Chemistry Laboratory an der University of California in Riverside. Seine Forschung umfasst verschiedene Gebiete an der Schnittstelle zwischen organischer und anorganischer Chemie. Er ist Mitglied der französischen Akademie der Wissenschaften.



**Schema 2.** Kontraktion des Carbenbindungswinkels von **K** bei der Koordination an ein Metallzentrum.



NHCs“. Da die Wirkung von NHCs in der Übergangsmetallkatalyse im Wesentlichen auf ihren starken  $\sigma$ -Donoreigenschaften gründet, interessierten wir uns vor allem für elektronenreiche Carbene wie cyclische Diphosphanylcarbene (PHCs), Aminophosphanylcarbene (N-PHCs), Alkylaminocarbene (CAACs) und ylidische Aminocarbene (N-YHCs) (Schema 3). Da sich klar abzeichnete, dass ein kleiner Carbenbindungswinkel für die Koordination an ein Metall vor-



**Schema 3.** Cyclische Carbene und andere in diesem Aufsatz erörterte Verbindungsklassen.

teilhaft ist, betrachteten wir zunächst ein extremes Beispiel, nämlich die Cyclopropenylidene (CPs). Da sich die Stabilität von Carbenkomplexen teilweise auch mit dem Vorhandensein der starken Kohlenstoff-Metall-Bindung erklären lässt, zogen auch andere Arten von C-Liganden unser Interesse auf sich, z.B. cyclische gebogene Allene (CBAs) und die verwandten cyclischen Carbodiphosphorane (CCDPs) und Vinylidenphosphorane (CVPs) sowie „anomale“ NHCs (aNHCs).

Dieser Aufsatz fasst die Ergebnisse zusammen, die mit den in Schema 3 gezeigten Verbindungstypen erhalten wurden. Wir erläutern, warum welche Verbindungen in die Auswahl gekommen sind, und beschreiben deren Synthese, Charakterisierung, Stabilität, Koordinationsverhalten und katalytische Aktivität. Außerdem betrachten wir die elektronischen Eigenschaften der Verbindungen und erörtern die Unterschiede und auch Gemeinsamkeiten mit den NHCs.

## 2. Cyclische Diphosphanylcarbene

### 2.1. Hintergrund

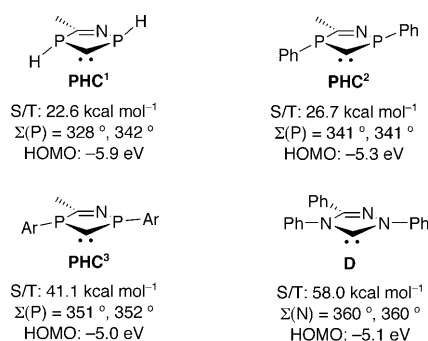
Eine naheliegende Modifikation der NHC-Struktur besteht im Ersatz der beiden Stickstoffatome durch schwerere Phosphoratome zur Bildung so genannter PHCs.<sup>[39]</sup> Ein Studium der Literatur ergab Einschränkungen hinsichtlich der Stabilität dieser Verbindungen sowie Hinweise auf Schwierigkeiten bei der Synthese – aber wir fanden auch Anzeichen, dass mit einem geeigneten Strukturdesign PHCs mit starken  $\sigma$ -Donoreigenschaften zugänglich sein könnten.

Es war bekannt, dass acyclische Diphosphanylcarbene in Lösung selbst bei  $-78^\circ\text{C}$  spektroskopisch nicht charakterisiert werden können, vor allem aufgrund von intramolekularen Prozessen, insbesondere 1,2-Migrationen.<sup>[40]</sup> Allerdings sind diese Prozesse aus geometrischen Gründen in cyclischen Systemen weniger begünstigt, sodass es begründeten Anlass

zu der Annahme gab, dass PHCs stabiler sein sollten als ihre acyclischen Versionen.

Berechnungen hatten ergeben, dass sich die Stickstoffzentren des Stamm-NHC in einer perfekt planaren Umgebung befinden,<sup>[41]</sup> während die Phosphorzentren des Stamm-PHC eine starke Pyramidalisierung zeigen<sup>[42]</sup> und sich daher nicht als  $\pi$ -Donoren verhalten können. Folglich verkleinert sich der Singulett-Triplett-Abstand von  $79\text{ kcal mol}^{-1}$ <sup>[41a]</sup> für das ungesättigte NHC **B** auf  $21\text{ kcal mol}^{-1}$ <sup>[42b]</sup> für das ungesättigte PHC, wobei von letzterem angenommen wird, dass es hochgradig instabil bezüglich Dimerisierung ist.<sup>[42a]</sup> Schleyer et al.<sup>[43]</sup> stellten fest: „Im Gegensatz zu der immer noch üblichen Fehleinschätzung, daß 2p-3/4/5p-Überlappungen unwirksam sind, betont unsere vergleichende Studie nachdrücklich, daß die inhärenten  $\pi$ -Donor-Eigenschaften der schwereren Elemente genauso groß oder sogar noch größer als die ihrer Gegenstücke der zweiten Reihe sind. Die hervorragende Fähigkeit von Stickstoff, als  $\pi$ -Donor zu fungieren, ist, wenigstens zum Teil, darauf zurückzuführen, daß er die optimale planare Konfiguration mit  $sp^2$ -Hybridisierung leicht einnehmen kann.“ Im Einklang damit zeigt Nyulaszi<sup>[44]</sup> unter Einbeziehung verschiedener Kriterien, dass das planare Phosphol aromatischer ist als Pyrrol; so beträgt beispielsweise der NICS-Wert für planares Phosphol  $-17.4$  und für Pyrrol  $-14.7$ .

Diese Ergebnisse deuteten auf Folgendes hin: Wenn es gelingen sollte, den Phosphorzentren eine planare Umgebung aufzuerlegen, wären PHCs nicht nur stabil, sondern wären auch stärkere  $\sigma$ -Donorliganden als NHCs. Ein Weg, um Planarität zu erreichen, ist die Verwendung sperriger Substituenten und der Einbau der Phosphoratome in einen Ring.<sup>[44]</sup> Zur Bestätigung wurden Ab-initio-Rechnungen an den PHC-Derivaten **PHC**<sup>1-3</sup> mit Wasserstoff-, Phenyl- bzw. sperrigen 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylsubstituenten am Phosphor durchgeführt.<sup>[39]</sup> Wie Schema 4 interessanterweise zeigt, steigen die

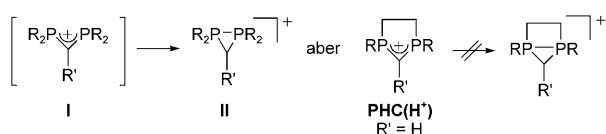


**Schema 4.** Berechnete Singulett-Triplett-Abstände, Winkelsummen (an P oder N) und HOMO-Energien von **PHC**<sup>1-3</sup> und Triazolin-5-yliden **D**.

Winkelsumme am P, der Singulett-Triplett-Abstand und die HOMO-Energie mit steigendem Raumbedarf der Substituenten erheblich an. Darüber hinaus liegt das HOMO des sterisch anspruchsvollsten Carbens, **PHC**<sup>3</sup> ( $-5.0\text{ eV}$ ), sogar energetisch höher als das HOMO von Triazolin-5-yliden **D** ( $-5.1\text{ eV}$ );<sup>[7]</sup> dies kann als Hinweis auf einen stark basischen Charakter von **PHC**<sup>3</sup> gewertet werden.

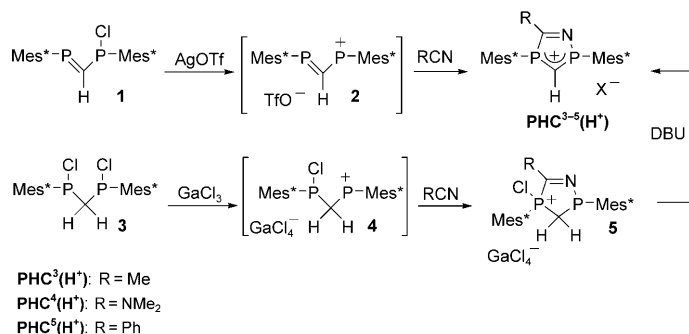
## 2.2. Synthese, Charakterisierung und Stabilität

Die klassischen Vorstufen der NHCs sind die wohlbe-  
kannten protonierten Verbindungen  $\text{NHC}(\text{H}^+)$ . Die ent-  
sprechenden Phosphorspezies  $\text{PHC}(\text{H}^+)$  waren dagegen  
lange Zeit unbekannt. Tatsächlich sind acyclische Diphos-  
phaallylkationen **1**, im Gegensatz zu den sehr stabilen  
Amidiniumsalzen, instabil gegenüber Umlagerungen, insbe-  
sondere Ringschlussreaktionen, die überraschenderweise zu  
den cyclischen Valenzisomeren **II**<sup>[45]</sup> führen (Schema 5). Dies  
lässt sich erneut auf die Eigenschaft des Phosphors zurück-  
führen, nur widerstrebend eine planare Konfiguration ein-  
zunehmen, sowie auf seine bereitwillige Bildung von drei-  
gliedrigen Ringen. Unsere Überlegung war jedoch, dass die  
starre Ringstruktur der  $\text{PHC}(\text{H}^+)$  eine solche Umlagerung  
verhindern könnte, und tatsächlich waren ein C-silyliertes  
Vier-<sup>[46]</sup> und ein Fünfringderivat ( $\text{R}' = \text{SiMe}_3$ ) bereits be-  
kannt.<sup>[47]</sup>



**Schema 5.** Spontaner Ringschluss bei Phosphoranalogen von Amidiniumsalzen, der durch die Ringstruktur der  $\text{PHC}(\text{H}^+)$  verhindert werden kann.

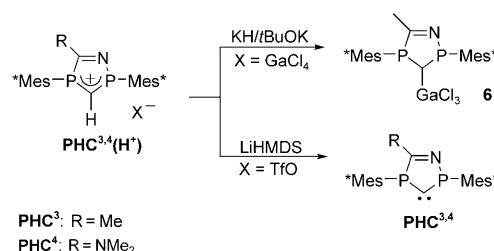
Ein weiteres Problem war, dass keine der zur Synthese  
von  $\text{NHC}(\text{H}^+)$  verwendeten Verfahren auf die schwereren  
Analoge übertragen werden konnte und somit gänzlich neue  
Syntheseansätze entwickelt werden mussten. Als erstes  
führten wir formale [3+2]-Cycloadditionen des transienten  
Diphosphaallylkations **2** mit einem Nitril oder einem Cyan-  
amid durch (Schema 6).<sup>[39,48]</sup> Die Zugabe von Silbertrifluor-  
methansulfonat zum Phosphaalken **1**,<sup>[49]</sup> das sperrige 2,4,6-  
Tri-*tert*-butylphenylsubstituenten trägt, in Gegenwart eines  
hohen Überschusses an Nitril oder Dimethylcyanamid führte  
in einer sauberen Umsetzung zum gewünschten  $\text{PHC}^{3-5}(\text{H}^+)$ -  
Salz. Dieser Syntheseweg hat jedoch einige Einschränkungen:  
Alkine, Alkene, Ketone und selbst Imine können nicht  
als Dipolarophile eingesetzt werden, und die gewünschte



**Schema 6.** Synthesewege zur Herstellung von  $\text{PHC}^{3-5}(\text{H}^+)$ . Mes\* = 2,4,6-*t*Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, Tf = Trifluormethansulfonyl, DBU = 1,8-Diazabicyclo-[5.4.0]undec-7-en.

Cycloaddition ließ sich bislang nur mit Substraten mit C-N-  
Dreifachbindung erreichen. Daher versuchten wir die Ent-  
wicklung eines breiter anwendbaren Zugangs zu  $\text{PHC}(\text{H}^+)$   
ausgehend vom 1,3-Dichlor-1,3-diphosphopropan **3**.<sup>[50]</sup> Die  
Zugabe von GaCl<sub>3</sub> führt zum kurzlebigen Phospheniumsalz **4**,  
das mit überschüssigem Nitril oder Cyanamid zum fünfglied-  
rigen Heterocyclus **5** reagiert. Dehydrohalogenierung mit  
DBU führte in guten Ausbeuten zu den gewünschten Galli-  
umsalzen von  $\text{PHC}^{3-5}(\text{H}^+)$ . Auch hier gelang die Cycloaddi-  
tion aber nur mit Nitrilen.

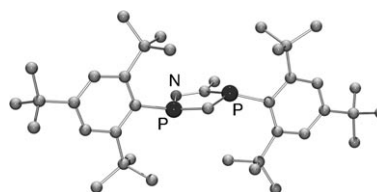
Als nächstes untersuchten wir die Deprotonierung von  
 $\text{PHC}(\text{H}^+)$  und fanden, dass die Kombination von Gegenion  
und Base entscheidenden Einfluss auf den Reaktionsverlauf  
hat.<sup>[48]</sup> So führte beispielsweise die versuchte Deprotonierung  
von  $\text{PHC}^3(\text{H}^+)$  ( $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{X} = \text{GaCl}_4$ ) mit KH/*t*BuOK nicht  
zum freien Carben; vielmehr wurde dessen GaCl<sub>3</sub>-Addukt **6**  
in einer Ausbeute von 83 % erhalten (Schema 7). Wurde



**Schema 7.** Einfluss von Gegenion und Base auf die Deprotonierung  
von  $\text{PHC}$ ; Synthese von  $\text{PHC}^{3,4}$ . Ar = 2,4,6-*t*Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, HMDS =  
1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan.

hingegen das gleiche  $\text{PHC}^3(\text{H}^+)$  mit Triflat als Anion mit  
Lithiumbis(trimethylsilyl)amid behandelt, konnte das ent-  
sprechende  $\text{PHC}^3$  ( $\text{R} = \text{Me}$ ) nach Umkristallisation in Form  
hellgelber Kristalle in einer Ausbeute von 72 % isoliert  
werden. Mit dem gleichen Verfahren wurde  $\text{PHC}^4$  ( $\text{R} =$   
 $\text{NMe}_2$ ) in einer Ausbeute von 66 % erhalten.

Die Röntgenstrukturanalyse von  $\text{PHC}^3$  ( $\text{R} = \text{Me}$ ) (Ab-  
bildung 1) ließ eine fast planare Umgebung des Phosphor-  
zentrums erkennen (Winkelsumme: 353° und 348°). Durch  
die geringe Abweichung von der Planarität (*trans*-Anordnung  
der Arylsubstituenten) ist  $\text{PHC}^3$  im festen Zustand chiral. Die  
<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren zeigen eine Äquivalenz der dia-  
stereotopen *t*Bu-Gruppen in Lösung an (selbst bei −100 °C),  
d. h., dass sich die beiden Enantiomere – in Übereinstimmung  
mit den erwarteten niedrigen Inversionsbarrieren am Phos-  
phorzentrums – in einem schnellen Gleichgewicht befinden.  
Die starke Donierung des freien Elektronenpaares am Phos-  
phor in das elektronenarme Carbenzentrum offenbart sich in

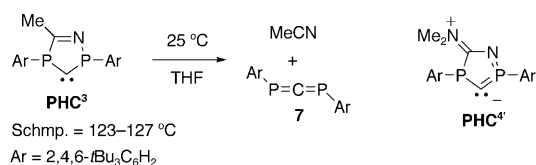


**Abbildung 1.** Struktur von  $\text{PHC}^3$  in der Festphase, die die sehr schwa-  
che Pyramidalisierung des Phosphorzentrums erkennen lässt.

den P-C<sub>Carben</sub>-Bindungen (1.67 und 1.71 Å), die wesentlich kürzer sind als P-C-Einfachbindungen (> 1.80 Å). Die anderen geometrischen Daten deuten auf schwache Wechselwirkungen zwischen der NC-Einheit und dem PCP-Fragment hin. Die gleichen Schlüsse wurden für das Triazolin-5-yliden **D** gezogen, das unmittelbare NHC-Analogon von **PHC**<sup>3</sup>. Interessanterweise ist der Carbenbindungswinkel sehr klein (98.2°) und kommt tatsächlich Winkeln nahe, wie sie kürzlich für viergliedrige NHCs mit Bor oder Phosphor in der Ringstruktur beschrieben wurden (96.7° und 94.0°).<sup>[51]</sup>

Das <sup>13</sup>C-NMR-Signal des Carbenkohlenstoffs von **PHC**<sup>3,4</sup> ( $\delta$  = 184 und 187 ppm) ist gegenüber den **PHC**<sup>3,4</sup>(H<sup>+</sup>)-Vorstufen sehr stark entschirmt ( $\delta$  = 119 und 115 ppm); einen ähnlichen Trend beobachtet man auch für NHCs und NHC(H<sup>+</sup>). Ebenfalls beachtenswert ist, dass die chemische Verschiebung der Carbenkohlenstoffe bei etwas höherem Feld liegt als bei NHCs ( $\delta$  = 205–244 ppm).<sup>[26b]</sup>

Obwohl **PHC**<sup>3</sup> in der Festphase bei Raumtemperatur unbegrenzt stabil ist (Schmp.: 123–127 °C), unterzieht es sich in Lösung einer [3+2]-Retrocycloaddition unter Bildung des bereits beschriebenen 1,3-Diphosphaallens **7**<sup>[52]</sup> und Acetonitril (Schema 8). Diese Reaktion verläuft mit einer Kinetik erster Ordnung, wobei die Halbwertszeit von **PHC**<sup>3</sup> in THF-Lösung bei 16 °C etwa 5 h beträgt. Dieses Verhalten ist äußerst überrassend, da das Stickstoffanalogon Triazolin-5-yliden **D** unter den gleichen experimentellen Bedingungen sehr stabil ist. Andererseits gab es bei der Umsetzung von **PHC**<sup>4</sup> (24 h bei 25 °C in Benzol) keine Hinweise auf eine Retrocycloaddition, was vermutlich auf das Vorhandensein einer zwitterionischen Resonanzstruktur **PHC**<sup>4'</sup> zurückzuführen ist, die zu einer beträchtlichen thermodynamischen Stabilisierung des Systems führt.



**Schema 8.** Zersetzung von **PHC**<sup>3</sup> in Lösung und Resonanzstruktur von **PHC**<sup>4'</sup>.

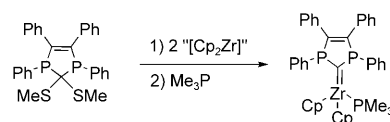
Insgesamt deuten diese Ergebnisse darauf hin, dass ein gesättigtes Rückgrat oder ein sechsgliedriges Ringgerüst vorteilhaft für die Stabilität von PHCs sein könnten, denn das Hauptproblem war bislang die Retrocycloaddition zu 1,3-Diphosphaallen wie **7**. Um diese Hypothese jedoch zu prüfen, müssen andere Synthesewege entwickelt werden. Man könnte auch schließen, dass PHCs nur dann stabil sein können, wenn beide Phosphorzentren einen sehr sperrigen Substituenten tragen. Wie wir im nächsten Abschnitt zeigen werden, könnte jedoch der Fall eintreten, dass sich eines der Phosphorzentren als unbeteiligter Substituent verhält und daher keine sperrige Gruppe zur Erzwingung der Planarität tragen müsste. Sollte dies der Fall sein, würde sich ein Zugang zu einer Vielzahl stabiler PHCs öffnen.

## 2.3. Koordinationsverhalten

Ausgehend von freien PHCs wurden bisher nur die drei Komplexe<sup>[39,48]</sup> **[RhCl(cod)(PHC**<sup>3</sup>)] (cod = Cyclooctadien), **[RhCl(CO)<sub>2</sub>(PHC**<sup>3</sup>)] und **[RhCl(CO)<sub>2</sub>(PHC**<sup>4</sup>)] hergestellt. Rhodium-Carbonylkomplexe werden in Abschnitt 9 im Rahmen eines Vergleichs der elektronischen Eigenschaften von PHCs mit anderen cyclischen „Nicht-NHCs“ und klassischen NHC erörtert. **[RhCl(cod)(PHC**<sup>3</sup>)] wurde durch einfache Zugabe von **[RhCl(cod)]<sub>2</sub>** zu **PHC**<sup>3</sup> hergestellt und in Form thermisch sehr stabiler Einkristalle isoliert (78 % Ausbeute, Schmp. 187–189 °C). Bemerkenswerterweise fand nahezu keine Zersetzung statt, wenn eine Lösung in Dichlormethan mehrere Stunden an der Luft gerührt wurde. Wie bei der Heteroatom-C<sub>Carben</sub>-Bindung in NHCs führt die Komplexbildung zu einer geringen Verlängerung der P-C-Bindungen, die aber stets kürzer bleiben als im zugehörigen Kation **PHC**<sup>3</sup>(H<sup>+</sup>). Interessanterweise zeigen die Phosphorzentren keine starke Pyramidalisierung, und die Winkelsumme am Phosphor (350 und 351°) gleicht im Wesentlichen derjenigen im freien **PHC**<sup>3</sup>. Diese Strukturdaten deuten auf eine sehr schwache  $\pi$ -Rückbindung vom Metall auf den Carbenliganden hin. Bestätigt wird dies durch die C<sub>Carben</sub>-Rh-Bindung (2.06 Å), deren Länge sich an der oberen Grenze von **[RhCl(cod)(NHC)]**-Komplexen (2.00–2.06 Å) bewegt und die wesentlich länger ist als im analogen Komplex mit Enders' NHC-Liganden **D** (2.00 Å).<sup>[53]</sup>

Ein Zirkoniumkomplex mit einem PHC-Liganden wurde von Le Floch et al.<sup>[54]</sup> unter Verwendung eines 1,3-Diphospholenthioacetals als Carbenvorstufe hergestellt (Schema 9). In Lösung war dieser Komplex bei Raumtemperatur mindestens eine Woche stabil, jedoch nicht in Abwesenheit des Lösungsmittels; darüber hinaus ist der Komplex sehr wasserempfindlich.

Über Anwendungen von PHC-Komplexen in der Katalyse ist bislang nichts bekannt.



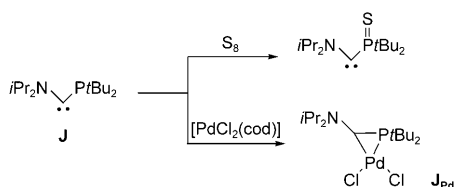
**Schema 9.** Synthese eines PHC-Zr-Komplexes durch Reduktion eines Thioacetals. Cp = Cyclopentadienyl.

## 3. Cyclische Aminophosphanylcabene

### 3.1. Hintergrund

Acyclische Aminophosphanylcabene wie **J** weisen kurze N-C- und lange P-C-Bindungen sowie ein planares Stickstoff- und ein stark pyramidalisiertes Phosphoratom auf.<sup>[13]</sup> Diese geometrischen Parameter deuten darauf hin, dass sich lediglich der Stickstoff als  $\pi$ -Donor verhält (Donierung in das unbesetzte Carbenorbital), während das Phosphorzentrum nicht an der Stabilisierung beteiligt ist; aus elektronischer Sicht verhält sich P als unbeteiligter Substituent („Zuschau-

ersubstituent“). So ist es tatsächlich möglich, das Phosphorzentrum unter gleichzeitiger Erhaltung des Carbenzentrums zu funktionalisieren, z.B. bei der Umsetzung mit Schwefel (Schema 10).<sup>[13a]</sup> In diesem Zusammenhang verhalten sich Carbene **J** als zweizählige Liganden, wie durch die Bildung des Palladiumdichloridkomplexes **J<sub>Pd</sub>** gezeigt wurde.<sup>[34b]</sup> Der Komplex **J<sub>Pd</sub>** vermittelt die Arylaminierung von elektronenreichen und elektronenarmen Arylbromiden mit Morpholin; mit Arylchloriden wurden nur geringe Umsätze erhalten.

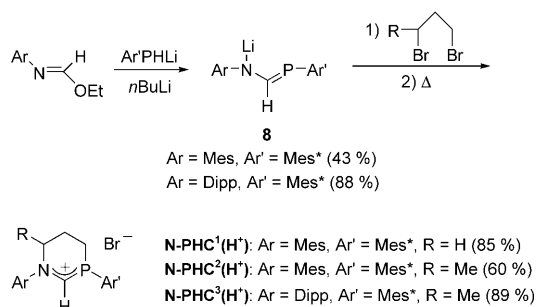


**Scheme 10.** Acyclische Aminophosphanylcarbene wie **J** weisen ein aktives freies Elektronenpaar am P auf. cod = 1,5-Cyclooctadien.

Trotz des Vorhandenseins von lediglich einem stabilisierenden Substituenten erwiesen sich Carbene vom Typ **J** als äußerst stabil. Unsere Überlegung war, dass cyclische Aminophosphanylcarbene (N-PHCs) ebenfalls stabil sein sollten und zudem bessere Donoreigenschaften als NHCs aufweisen, da Phosphor elektropositiver ist als Stickstoff. Anders als bei den acyclischen Versionen, bei denen das Phosphorzentrum ausschließlich über den induktiven Effekt wirksam ist, besteht bei den N-PHCs die zusätzliche Möglichkeit, die  $\pi$ -Donorfähigkeit durch Erhöhung der sterischen Beanspruchung des P-Substituenten zu verbessern (siehe Abschnitt 2).

### 3.2. Synthese, Charakterisierung und Stabilität

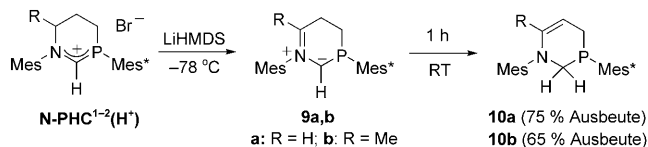
NHC(H<sup>+</sup>) sind in einfacher Weise durch Umsetzung einer Verbindung, die zwei Abgangsgruppen trägt, mit 1,3-Diazaallylanionen zugänglich.<sup>[55]</sup> In Analogie hierzu boten sich Phosphaformamidinate **8** als Ausgangsverbindungen für die gewünschten N-PHCs an (Schema 11). Obwohl einige Beispiele von Phosphaamidinen und -amidinen<sup>[56]</sup> bekannt sind, konnte keiner der präparativen Ansätze für die Herstellung der Formylderivate genutzt werden. *N*-Arylformimidate mit sperrigen Arylgruppen reagierten mit primären



**Scheme 11.** Synthese von Phosphaformamidinaten **8** und N-PHC<sup>1-3</sup>(H<sup>+</sup>).

Arylphosphiden in Gegenwart von einem Äquivalent *n*-Butyllithium zu Phosphaformamidinaten **8**.<sup>[57]</sup> Nachfolgende Zugabe von 1,3-Dibrompropan oder -butan in Ether und Erhitzen ergab das gewünschte N-PHC<sup>1-3</sup>(H<sup>+</sup>) in akzeptabler Ausbeute.<sup>[58]</sup>

Überraschenderweise führten alle Versuche, N-PHC<sup>1</sup>(H<sup>+</sup>) (R = H) mit starken Basen (LDA, LiHMDS usw.) zu deprotonieren, zu dem cyclischen Alken **10a**, das in einer Ausbeute von 75 % isoliert wurde (Schema 12). Die Depro-

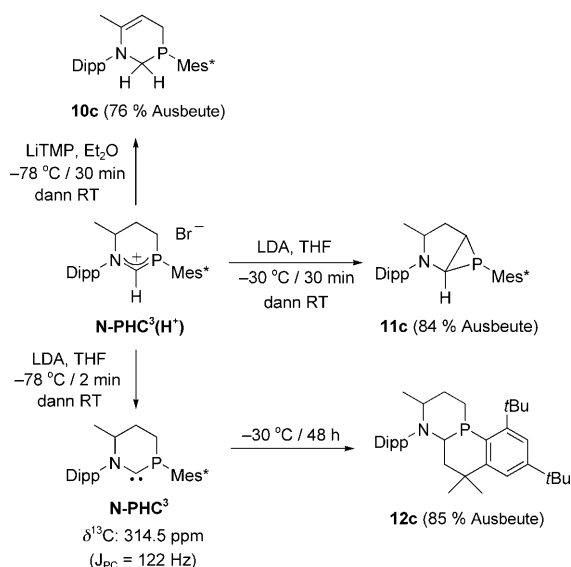


**Scheme 12.** Deprotonierung von N-PHC<sup>1,2</sup>(H<sup>+</sup>).

tonierung wurde in THF bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit Multikern-NMR-Spektroskopie verfolgt, wobei ein Verschwinden von N-PHC<sup>1</sup>(H<sup>+</sup>) und die Bildung einer neuen Verbindung angezeigt wurde, der vorläufig die Struktur des cyclischen Azomethinylids **9a** anstelle des gewünschten N-PHC zugeordnet wurde.<sup>[59]</sup> Erwärmen der Lösung auf Raumtemperatur führte wiederum zum Alken **10a**, das vermutlich durch intermolekulare Deprotonierung des Kohlenstoffatoms in  $\beta$ -Stellung zum N durch den negativ geladenen Azomethinylid-Kohlenstoff entsteht. Diese Ergebnisse, die im deutlichen Gegensatz zu den Befunden mit NHCs stehen, legen nahe, dass der elektropositive Charakter des Phosphors die Acidität des Iminiumprotons von N-PHC<sup>1</sup>(H<sup>+</sup>) heruntersetzt und die Deprotonierung in  $\alpha'$ -Stellung zum N begünstigt. Das ist natürlich ein starker Hinweis darauf, dass N-PHCs, wie erwartet, stärker basisch sind als NHCs. Infolgedessen schützten wir die  $\alpha'$ -Stellung zum N mit einem Methylsubstituenten, erhielten aber dennoch eine Deprotonierung von N-PHC<sup>2</sup>(H<sup>+</sup>) zum Alken **10b**.

Wie bereits im Zusammenhang mit PHCs erwähnt, setzen sperrige Substituenten die Inversionsbarriere am Phosphor herab, wodurch das freie Elektronenpaar seine maximale Donorfähigkeit erhält. Dieses Phänomen findet man auch beim Stickstoff,<sup>[43,44a]</sup> und somit sollte sich mithilfe von sperrigen Substituenten am N die Acidität des Iminiumprotons und ebenfalls die Stabilität des sich ergebenden N-PHC erhöhen lassen. Von daher untersuchten wir die Deprotonierung von N-PHC<sup>3</sup>(H<sup>+</sup>) mit einer 2,6-Diisopropylphenyl-(Dipp)-Gruppe anstelle der Mesitylgruppe von N-PHC<sup>2</sup>(H<sup>+</sup>). Abhängig von den experimentellen Bedingungen und der Art der Base wurden in guten Ausbeuten die Heterocyclen **10c** und **11c** erhalten, deren Bildung durch Deprotonierung in  $\alpha'$ -Stellung zum N bzw. P erfolgt (Schema 13). Wenn hingegen eine Lösung von N-PHC<sup>3</sup>(H<sup>+</sup>) und LDA in THF nur 2 min bei  $-78^{\circ}\text{C}$  gehalten und dann schnell auf Raumtemperatur erwärmt wurde, konnte das gewünschte N-PHC<sup>3</sup> charakterisiert werden. Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zeigte ein Signal bei  $\delta = -32.8$  ppm ( $> 90\%$ ), und das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zeigte ein Dublett bei sehr niedrigem Feld ( $\delta = 314.5$  ppm,  $J_{\text{PC}} = 122$  Hz). Man beachte, dass dieses Kohlenstoffsignal eine wesentlich größere chemische Verschiebung nach niedrigerem





**Schema 13.** Deprotonierung von **N-PHC<sup>3</sup>(H<sup>+</sup>)** sowie spektroskopische Charakterisierung und Umlagerung von **N-PHC<sup>3</sup>**. TMP = Tetramethylpiperidid, LDA = Lithiumdiisopropylamid.

Feld aufweist als bei NHCs ( $\delta = 205\text{--}245\text{ ppm}$ )<sup>[26b]</sup> und PHCs ( $\delta = 184\text{ ppm}$ )<sup>[39]</sup> jedoch im gleichen Bereich liegt wie bei acyclischen Aminophosphanylcarbenen **J** ( $\delta = 320\text{--}348\text{ ppm}$ ,  $J_{\text{PC}} = 22\text{--}101\text{ Hz}$ ).<sup>[13]</sup> Dies bedeutet, dass trotz des Vorhandenseins der sperrigen 2,4,6-Tri(*tert*-butyl)phenylgruppe das Phosphorzentrum die Rolle eines Zuschauersubstituenten behält, gerade so wie im acyclischen **J**. Wie die Röntgenstrukturanalyse of **N-PHC<sup>3</sup>(H<sup>+</sup>)** auch tatsächlich zeigt, befindet sich der Phosphor in einer stark pyramidalisierten Umgebung (Winkelsumme 330°). Alle Versuche, Einkristalle von **N-PHC<sup>3</sup>** zu züchten, schlugen fehl.

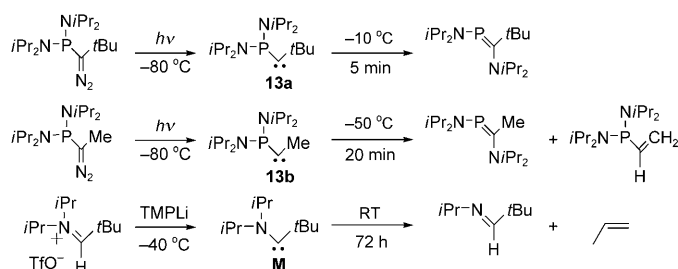
Nach zwei Tagen bei  $-30^\circ\text{C}$  lagert sich **N-PHC<sup>3</sup>** durch Carbeninsertion in die C-H-Bindung einer *tert*-Butylgruppe quantitativ in **12c** um (Schema 13). Dieser Zersetzungsweg ist deshalb sehr überraschend, weil für **PHC<sup>3</sup>**, das den gleichen 2,4,6-Tri(*tert*-butyl)phenylsubstituenten trägt, keine derartige C-H-Insertion beobachtet wurde; eine Erklärung hierfür gibt es bisher nicht. Es sei aber darauf hingewiesen, dass diese Beobachtung nicht bedeutet, dass N-PHCs nicht isoliert werden könnten. Eine Möglichkeit, das Zersetzungsproblem zu umgehen, könnte darin bestehen, einen Phosphorsubstituenten ohne reaktive C-H-Bindungen einzusetzen. Da das freie Elektronenpaar am Phosphor anscheinend nicht mit dem unbesetzten Orbital am Carben in Wechselwirkung tritt, könnte eine einfache Phenylgruppe hierfür in Betracht gezogen werden. Ferner ist es notwendig, die  $\alpha'$ -Stellung zum Stickstoff und vielleicht auch zum Phosphor zu schützen, um konkurrierende Deprotonierungen zu vermeiden. Eine naheliegende Lösung hierfür wäre der Aufbau von ungesättigten fünfgliedrigen Ringen. Da das freie Elektronenpaar am Phosphor vermutlich aktiv bleibt, könnte es dazu genutzt werden, die Koordinationszahl des Phosphors zu ändern, wodurch sich Möglichkeiten für ein gezieltes Abstimmen der elektronischen Eigenschaften von N-PHCs ergeben.

Komplexe mit einem N-PHC-Ligand sind bisher noch nicht hergestellt worden.

## 4. Cyclische Alkylaminocarbene

### 4.1. Hintergrund

Eine direkte Beobachtung von Singulett-Alkylcarbenen gelingt im Allgemeinen nur mithilfe von Matrixisolationstechniken.<sup>[60]</sup> Für die indirekte Beobachtung und kinetische Analysen in Lösung eignet sich die von Platz et al. entwickelte Pyridinylid-Methode.<sup>[61]</sup> Durch Einführung des als  $\pi$ -Donor und  $\sigma$ -Akzeptor wirkenden Methoxysubstituenten gelang Moss et al.<sup>[62]</sup> die UV- und IR-spektroskopische Charakterisierung des Singulett-Methoxymethylcarbens in einer Stickstoffmatrix bei 10 K. In Lösung konnte die Verbindung durch Laserblitzphotolyse mit Nanosekundenzeitauflösung untersucht werden ( $t_{1/2} < 2\text{ ms}$  bei  $20^\circ\text{C}$ ). In einer 2002 veröffentlichten Studie konnten wir zeigen, dass [Bis(diisopropylamino)phosphanyl](*tert*-butyl)carben (**13a**) bei  $-10^\circ\text{C}$  eine Lebensdauer von ungefähr 3 min hat, während das Methylderivat **13b** nur bis  $-50^\circ\text{C}$  mittels <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie beobachtet werden konnte ( $t_{1/2} \approx 10\text{ min}$  bei  $-50^\circ\text{C}$ ) (Schema 14).<sup>[63]</sup> In beiden Fällen fand eine 1,2-Wanderung statt, was nicht überrascht, da die Aktivierungsenergien für



**Schema 14.** Entwicklung von beständigen Alkylphosphanyl- und Alkylaminocarbonen in Lösung.

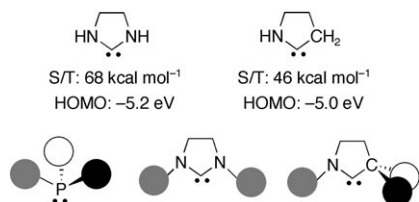
1,2-Wasserstoffverschiebungen bei einfachen Alkylcarbenen verschwindend gering sind und für heteroatomsubstituierte Alkylcarbene zu  $11\text{--}25\text{ kcal mol}^{-1}$  berechnet wurden.<sup>[64]</sup> Im Jahr 2004 gelang uns die Isolierung von *tert*-Butyldiisopropylaminocarbonen **M** in Form hellgelber Kristalle (Schmp.  $< 20^\circ$ ).<sup>[16]</sup> Als Feststoff kann Carben **M** bei  $0^\circ\text{C}$  für unbestimmte Zeit aufbewahrt werden, in Lösung bei Raumtemperatur zerfällt es binnen drei Tagen quantitativ in das (*E*)-Imin und Propen.

Aus diesen Ergebnissen kann gefolgert werden, dass 1) Aminogruppen, zumindest im Falle von acyclischen Carbenen, Carbenzentren wirkungsvoller stabilisieren als Phosphanylgruppen und 2) intramolekulare Prozesse, insbesondere 1,2-Wanderungen, das größte Hindernis für die Isolierung von Amino- und Phosphanylalkylcarbenen darstellen. Letztere Prozesse sollten in cyclischen Systemen aus geometrischen Gründen sehr viel weniger begünstigt sein, was uns zu dem Schluss führte, dass cyclische Alkylaminocarbene (CAACs) mit einem quartären Kohlenstoffatom in  $\alpha$ -Stellung zum Carbenzentrum sehr stabile Verbindungen sein sollten.

Zudem war offensichtlich, dass der Ersatz eines der elektronegativen Aminosubstituenten in NHCs durch eine als



$\sigma$ -Donor wirkende Alkylgruppe zu CAAC-Liganden führen würde, die elektronenreicher als NHCs und natürlich auch als Phosphane sind. So ergaben unsere Berechnungen, dass das HOMO ( $-5.0$  eV) des Stamm-CAAC (H in allen Positionen) energetisch geringfügig höher liegt als beim gesättigten Stamm-NHC ( $-5.2$  eV) (Abbildung 2). Wir stellten ferner

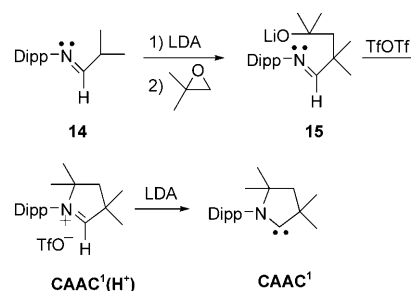


**Abbildung 2.** Berechnete Singulett-Triplett-Abstände und HOMO-Energien der gesättigten NHC- und CAAC-Grundverbindungen. Die untere Zeile zeigt, wie sehr sich die sterischen Umgebungen von Phosphanen, NHCs und CAACs unterscheiden.

fest, dass der Singulett-Triplett-Abstand des Stamm-CAAC ( $46$  kcal mol $^{-1}$ ) wesentlich kleiner ist als beim NHC ( $68$  kcal mol $^{-1}$ ), sodass CAACs sowohl nucleophiler ( $\sigma$ -Donor) als auch elektrophiler ( $\pi$ -Akzeptor) als NHCs sein sollten. Ferner sollte das Vorhandensein eines quartären Kohlenstoffs in  $\alpha$ -Stellung zum Carbenzentrum eine sterische Umgebung bereitstellen, durch die sich CAACs ganz substantiell von allen anderen Ligandenarten unterscheiden. Auf diese Weise bietet sich auch die Option, ein Chiralitätszentrum in  $\alpha$ -Stellung zum Carben einzuführen.

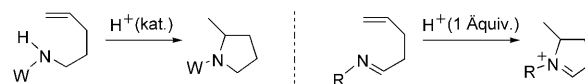
#### 4.2. Synthese, Charakterisierung und Stabilität

Die Methode, die zur Herstellung der Vorstufe des Amino-*tert*-butylcarbens **M** genutzt wurde – also die Alkylierung des entsprechenden Enamins –, lässt sich nicht auf cyclische Verbindungen übertragen, sodass ein neuer Syntheseansatz entwickelt werden musste.<sup>[65]</sup> Aldimine mit einem sekundären Alkylsubstituenten am Kohlenstoff sind in einfacher Weise aus Aldehyden und Aminen zugänglich. Ihre Deprotonierung führt zum entsprechenden Azaallylanion, das mit einer breiten Auswahl von Verbindungen, die zwei Abgangsgruppen aufweisen, zu den gewünschten Carbenvorstufen, den cyclischen Aldiminiumsalzen, umgesetzt werden kann. Diese Synthesestrategie wurde zunächst an dem Aldimin **14** erprobt, das aus 2,6-Diisopropylanilin und dem einfachsten Aldehyd mit sekundärem Alkylsubstituenten, 2-Methylpropanal, zugänglich war (Schema 15). Deprotonierung mit LDA ergibt das Azaallylanion, das bereitwillig die Ringöffnung von 1,2-Epoxy-2-methylpropan zur Bildung des Alkoxids **15** induziert. Nachfolgende Umsetzung mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid bei  $-78^\circ\text{C}$  führt zum entsprechenden Triflat, das nach Erwärmen auf Raumtemperatur in einer Ausbeute von 58 % (bezogen auf das Imin) in das Aldiminiumsalz **CAAC<sup>1</sup>(H<sup>+</sup>)** übergeht. Abschließende Deprotonierung mit LDA ergibt Carben **CAAC<sup>1</sup>** in quantitativer Ausbeute als hellgelben Feststoff.



**Schema 15.** Unser erster präparativer Ansatz am Beispiel der Synthese von **CAAC<sup>1</sup>**.

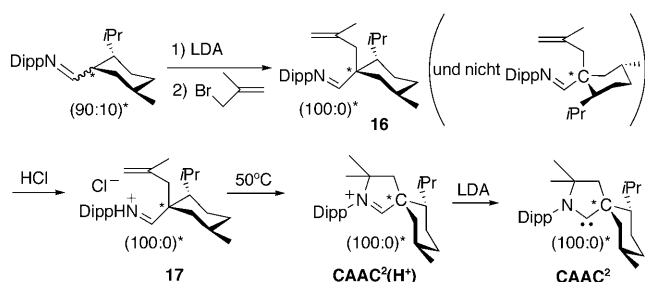
Die vorstehend beschriebene Syntheseroute zeichnet sich durch einen breiten Anwendungsbereich aus, allerdings sind einige der eingesetzten Reagentien recht teuer. Da wir CAACs in großem Maßstab verfügbar machen wollten, suchten wir nach einer praktischen und kostengünstigen Synthese der unmittelbaren Vorstufen, d.h. der entsprechenden konjugierten Säuren. Unter den verschiedenen Verfahren, die wir entwickelten, erscheint die „Hydroiminierung“ am besten geeignet. Die Syntheseroute stützt sich auf einen der attraktivsten präparativen Ansätze zur Herstellung von stickstoffhaltigen heterocyclischen Systemen, nämlich die intramolekulare Hydroaminierung von Alkenen.<sup>[66]</sup> Eine Reihe von Katalysatoren wurde für diese Umsetzung eingesetzt, ist jedoch eine elektronenziehende Gruppe (W) am Stickstoffatom vorhanden, so erfolgt die Hydroaminierung bereits mit Spuren von Säure (Schema 16).<sup>[67]</sup> Zunächst wird das Amin protoniert, das



**Schema 16.** Hydroaminierung (links) und Hydroiminierung (rechts).

Proton wird dann intramolekular auf die Doppelbindung übertragen, und das erzeugte Kation wird schließlich durch die Aminogruppe abgefangen. Ist am Stickstoff folglich keine elektronenziehende Gruppe vorhanden, so verhindert die hohe Basizität der Aminogruppe eine Übertragung des Protons auf das Olefin, und die Cyclisierung kann nicht ablaufen. Imine sind nicht allzu basisch, sodass eine Hydroiminierung im Bereich des Möglichen schien, und tatsächlich fanden wir, dass diese Umsetzung recht universell genutzt werden kann.<sup>[68]</sup>

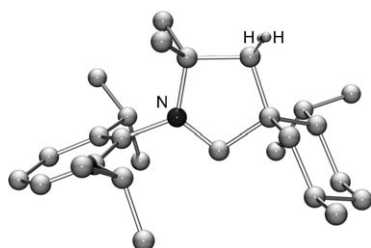
Zur Veranschaulichung der Methode betrachten wir die Synthese von enantiomerenreinem **CAAC<sup>2</sup>**, die ohne zeitaufwändige enantio- oder diastereoselektive Trennungen auskommt (Schema 17). Weil wir wussten, dass sich sperrige Moleküle einer Cyclohexaneinheit von der äquatorialen Richtung anzunähern (ein Effekt, der hier durch das Vorhandensein von Isopropylgruppen verstärkt wird), setzten wir 3-Brom-2-methylpropen dem von (–)-Menthon abgeleiteten



**Scheme 17.** Synthese von enantiomerenreinem **CAAC**<sup>2</sup> als Beispiel einer Hydroiminierung.

Azaallylanion zu und erhielten das entsprechende enantiomerenreine Alkenylaldimin **16** in einer Ausbeute von 94 %. Nach Zugabe von HCl zur Bildung des Alkenylaldiminiumsalzes **17** (das isoliert werden kann) fand die intramolekulare Hydroiminierung statt, wobei die Umsetzung nach 5 h bei 50 °C beendet war. Das enantiomerenreine cyclische Iminiumsalz **CAAC**<sup>2</sup>(H<sup>+</sup>) wurde in einer Ausbeute von 92 % isoliert und mit LDA unter Bildung von **CAAC**<sup>2</sup> in einer Ausbeute von 95 % deprotoniert.

Aus der Molekülstruktur von **CAAC**<sup>2</sup> (Abbildung 3) wird deutlich, dass sich die Sterik des Moleküls sehr stark von Phosphanen und NHCs unterscheidet. Die N-C<sub>Carben</sub>-Bindung

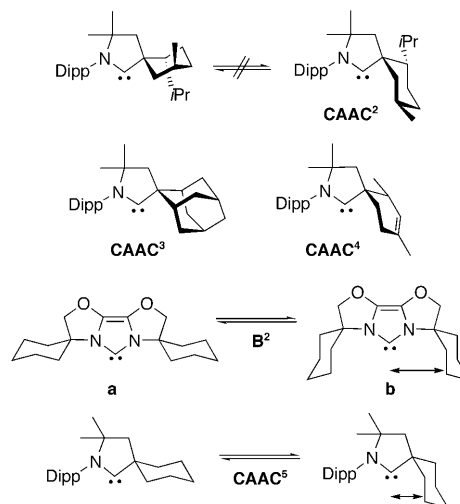


**Abbildung 3.** Struktur von enantiomerenreinem **CAAC**<sup>2</sup> im Festkörper.

(1.31 Å) ist signifikant kürzer als in NHCs (1.34–1.38 Å), was nicht verwunderlich ist, da in CAACs lediglich ein Stickstoff mit dem Carbenzentrum in Wechselwirkung tritt. Die C<sub>Carben</sub>-C-Bindung (1.52 Å) liegt im Bereich einer Einfachbindung, und der Carbenbindungswinkel (106.5°) ist ähnlich wie in NHCs (102–107°). Im Vergleich zu NHCs (205–244 ppm) erscheint das <sup>13</sup>C-NMR-Signal für den Carbenkohlenstoff der CAACs bei sehr viel niedrigerem Feld (309–323 ppm).<sup>[26b]</sup>

**CAAC**<sup>1</sup>, das eine Dipp-Gruppe am Stickstoff, aber nur zwei Methylsubstituenten am Kohlenstoff neben dem Carbenzentrum trägt, ist bei Raumtemperatur sowohl als Feststoff als auch in Lösung mindestens zwei Wochen stabil. Daraus ist zu schließen, dass man den Substituenten am Kohlenstoff praktisch uneingeschränkt wählen kann (außer natürlich H), um isolierbare Produkte zu erhalten. Es stehen also vielfältige Möglichkeiten zum Entwurf von stabilen Carbenen mit sehr unterschiedlicher räumlicher Beanspruchung zur Verfügung.

Enantiomerenreines **CAAC**<sup>2</sup> ist ein Beispiel für das, was wir als „starre“ CAACs bezeichnen. Wie Abbildung 3 zeigt, ist die Sesselkonformation des Cyclohexans tatsächlich persistent, da eine Ringinversion sowohl die Isopropyl- als auch die Methylgruppen in ungünstige axiale Positionen bringen würde (Schema 18); selbst eine Bootkonformation wäre



**Scheme 18.** Spezies mit variabler Sterik: starres **CAAC**<sup>2–4</sup>, NHC **B**<sup>2</sup> und **CAAC**<sup>5</sup>.

höchst ungünstig. In der starren Sesselkonformation bietet die Cyclohexaneinheit einen „Schutzwall“, nicht nur für das Carbenzentrum, sondern auch für an **CAAC**<sup>2</sup> koordinierte Metallzentren. Aus der Klasse der starren CAACs konnten wir außerdem die Verbindungen **CAAC**<sup>3</sup><sup>[69]</sup> und **CAAC**<sup>4</sup><sup>[70]</sup> isolieren, wobei letztere die weitaus billigere Substanz ist (Schema 18). Während **CAAC**<sup>2,3</sup> ausgehend von relativ teurem (–)-Menthon bzw. 2-Adamantanon hergestellt werden und einen zusätzlichen Homologisierungsschritt erfordern, geht die Synthese von **CAAC**<sup>4</sup> von einem Gemisch (95:5) von *cis*- und *trans*-2,4-Dimethyl-3-cyclohexencarboxaldehyd (Trivertal) aus, einer aus der Geruchsstoffindustrie in großen Mengen verfügbaren Substanz.

Die Synthese von **CAAC**<sup>5</sup>, das einen unsubstituierten Cyclohexanring aufweist, illustriert, wie das von Glorius et al.<sup>[25b,71]</sup> für katalytische Anwendungen entwickelte Konzept des „flexiblen sterischen Anspruchs“ für diese Ligandenklasse genutzt werden kann. Die Idee besteht darin, dass ein Ligand zum einen eine Konformation mit niedrigem sterischem Anspruch einnimmt (Konformation **a**) und in dieser Form sterisch anspruchsvolle Substrate begünstigt, und dass er zum anderen eine sperrige Konformation **b** besitzt, in der eine Monoligation bevorzugt ist und reduktive Eliminierungen vermittelt werden (Schema 18). Gegenüber den von Glorius et al. entwickelten NHCs **B**<sup>2</sup> weist **CAAC**<sup>5</sup> lediglich einen Cyclohexanring auf, der sich jedoch viel näher am Carbenzentrum und eventuell koordinierten Metallzentren befindet. Somit ist der Effekt des „flexiblen Flügels“ in **CAAC**<sup>5</sup> im Vergleich zu **B**<sup>2</sup> verstärkt.

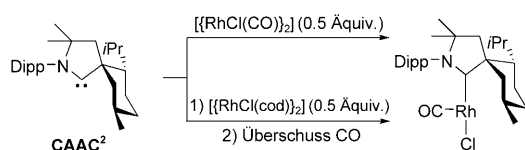
Während das quartäre Kohlenstoffzentrum in CAACs vielzählige Substitutionsmuster tragen kann, gilt dies nicht für

die Substituenten am Stickstoff. Bisher gelang lediglich mithilfe der Dipp-Gruppe eine Isolierung von CAACs. Zu erwähnen ist jedoch, dass mit der 2,6-Diethylphenylgruppe das entsprechende CAAC(H<sup>+</sup>) in situ deprotoniert werden konnte und in Gegenwart eines Metallfragments den entsprechenden CAAC-Metallkomplex bildete.<sup>[72]</sup> Es scheint sehr wahrscheinlich, dass die Instabilität von CAACs, die keine Dipp-Gruppe am Stickstoff tragen, auf die hohe Basizität des Carbenzentrums zurückzuführen ist, denn das Carbenzentrum kann primäre oder sekundäre Alkylgruppen von N-Arylsubstituenten, die wegen der starken Donorwirkung des einzelnen Stickstoffs auf das Carbenzentrum azider sind als in NHCs, leicht deprotonieren.

#### 4.3. Koordinationsverhalten

Das Koordinationsverhalten der CAACs und die katalytische Aktivität der entsprechenden Komplexe sind besser untersucht als bei allen anderen in diesem Aufsatz diskutierten Verbindungsklassen. Wie wir in diesem Abschnitt sehen werden, können CAAC-Liganden zu ungewöhnlichen Übergangsmetallkomplexen führen, und die katalytische Aktivität der CAAC-Komplexe von Palladium, Gold oder Ruthenium ist einzigartig.

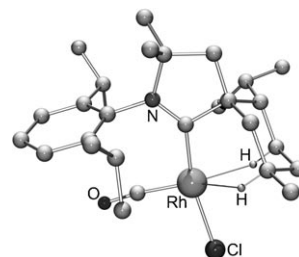
Wie bereits gezeigt wurde, ermöglichen sterisch gehinderte NHCs die Isolierung von niederkoordinierten ungesättigten Metallkomplexen;<sup>[73]</sup> ein Beispiel ist der dreifach koordinierte Carbonyl-Nickelkomplex [Ni(CO)<sub>2</sub>(NHC)] (NHC = *N,N'*-Di-*tert*-butyl- oder Diadamantylimidazol-2-yliden).<sup>[74]</sup> In ganz ähnlicher Weise wurde ein sehr ungewöhnlicher Rhodiumkomplex mit dem sperrigen starren Liganden CAAC<sup>2</sup> hergestellt. Weder die Zugabe von [RhCl(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> zu CAAC<sup>2</sup> noch die Umsetzung von [RhCl(cod)(CAAC<sup>2</sup>)] mit einem Überschuss CO ergab den erwarteten Dicarboxylkomplex. Stattdessen wurde in einer glatten Umsetzung der 14-Elektronen-Komplex [RhCl(CO)(CAAC<sup>2</sup>)] erhalten (Schema 19).<sup>[75]</sup>



**Schema 19.** Synthese des 14-Elektronen-Komplexes [RhCl(CO)(CAAC<sup>2</sup>)].

Verwandte [RhClL<sub>2</sub>]-Komplexe, z. B. die aktive Form des Wilkinson-Katalysators [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], waren bislang nur als kurzlebige Spezies bekannt<sup>[76]</sup> und konnten lediglich in situ durch Ligandendissoziation<sup>[77]</sup> oder Haptizitätswechsel<sup>[78]</sup> hergestellt werden. Ansonsten gehen diese Komplexe leicht in Chlor-verbrückte Dimere über, selbst beim Vorhandensein zweier sehr sperriger Liganden L.<sup>[79]</sup> Die etwas überraschende Stabilität von [RhCl(CO)(CAAC<sup>2</sup>)], formal ein 14-Elektronen-Komplex, ist teilweise auf die extreme Abschirmung des

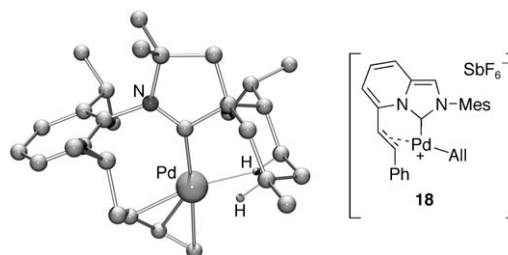
Menthylrings, aber auch auf das Vorhandensein von Metall-Wasserstoff-Wechselwirkungen zurückzuführen (vgl. Abbildung 4). So zeigt die Röntgenkristallstruktur kleine Rh-H-Abstände (2.18 und 2.23 Å), und im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum



**Abbildung 4.** Molekülstruktur von [RhCl(CO)(CAAC<sup>2</sup>)], die die Metall-Wasserstoff-Wechselwirkungen zeigt.

findet man ein breites Multipllett (1H) bei  $\delta = 0.08$  ppm. [RhCl(CO)(CAAC<sup>2</sup>)] ist bei Raumtemperatur an der Luft unbegrenzt stabil. Zwar konnten einige weitere neutrale T-förmige 14-Elektronen-Komplexe von Rh<sup>I</sup> isoliert werden, diese sind aber nach wie vor eine Seltenheit, und keiner dieser Komplexe weist ein verbrückbares Halogenatom auf.<sup>[80]</sup>

In der Palladiumserie wurde CAAC<sup>2</sup> zur Herstellung des kationischen 14-Elektronen-Komplexes [Pd(Allyl)(CAAC<sup>2</sup>)]<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> durch einfaches Versetzen des entsprechenden Palladiumchlorids mit AgBF<sub>4</sub> genutzt. Der Komplex weist wie erwartet eine T-förmige Struktur auf (Abbildung 5, links), ohne Wechselwirkung zwischen Metall und dem BF<sub>4</sub><sup>-</sup>

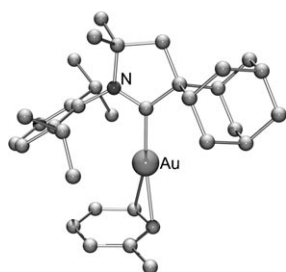


**Abbildung 5.** Links: Struktur von [Pd(Allyl)(CAAC<sup>2</sup>)]<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> im Kristall (Anion weggelassen). Rechts: der <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch charakterisierte Komplex **18**.

Ion. Ähnlich jedoch wie bei [RhCl(CO)(CAAC<sup>2</sup>)] kommt es durch eines der axialen H-Atome des Menthylrings zu einer stabilisierenden Wechselwirkung (Pd-H: 2.05 und 2.51 Å), die durch das Vorhandensein eines breiten Multipletts (1H) bei  $\delta = -0.17$  ppm im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bestätigt wird. Dieses Ergebnis ist deshalb besonders bemerkenswert, weil sämtliche Versuche, ähnliche Komplexe mit sperrigen NHCs und Phosphanen herzustellen, fehlschlugen.<sup>[81]</sup> Tatsächlich erwies sich der Komplex **18** (Abbildung 5, rechts) selbst mit der Unterstützung einer intramolekularen Stabilisierung durch Alkenkomplexierung als relativ instabil und konnte lediglich durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie charakterisiert werden.<sup>[82]</sup> [Pd(Allyl)(CAAC<sup>2</sup>)]<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> ist das erste Beispiel eines stabi-

len, 14-Elektronen-Pd<sup>II</sup>-Kations – obschon neutrale, dreifach koordinierte, T-förmige d<sup>8</sup>-Palladium(II)-Komplexe isoliert wurden.<sup>[83]</sup>

Auf ähnliche Weise können sperrige, starre CAACs ungewöhnliche kationische Gold(I)-Spezies stabilisieren. Die Zugabe von Adamantyl-substituiertem CAAC<sup>3</sup> zu [(Me<sub>2</sub>S)AuCl] liefert den Komplex [(CAAC<sup>3</sup>)AuCl] in ausgezeichnete Ausbeute.<sup>[84]</sup> Bei Umsetzung einer Suspension dieses Komplexes in Toluol mit dem Silyliumsalz [(Tol)SiEt<sub>3</sub>]<sup>+</sup>[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>−</sup> wurde unter Bildung von CAAC<sup>3</sup>Au<sup>+</sup> das Chlorid abstrahiert.<sup>[85]</sup> Röntgenstrukturanalysen zeigten, dass kein nackter (L)Au<sup>+</sup>-Komplex vorlag, sondern vielmehr ein Toluolmolekül über η<sup>2</sup>-Koordinierung mit dem Metall verbunden war (Abbildung 6).<sup>[69]</sup> Die Störung des aromatischen Toluolsystems erweist sich als sehr gering, was auf eine äußerst schwache Koordination hindeutet. Interessanterweise ist dieser Komplex sowohl in Lösung als auch in der Festphase für unbestimmte Zeit stabil. Neben diesem Komplex konnten bisher nur einige wenige π-Arenkomplexe mit sehr sperrigen Phosphanliganden isoliert werden.<sup>[86,87]</sup>



**Abbildung 6.** Röntgenkristallstruktur von [(CAAC<sup>3</sup>)Au(η<sup>2</sup>-Toluol)]<sup>+</sup>·B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>−</sup> (CAAC<sup>3</sup>Au<sup>+</sup>).

Die Isolierung von niedrig koordinierten Rh-, Pd- und Au-Komplexen zeigt sehr deutlich, wie durch Umsetzungen am quartären Kohlenstoffzentrum in Nachbarschaft zum Carbenzentrum die Entwicklung von CAAC-Liganden gelingt, die einen „Schutzwall“ für das später koordinierte Metallzentrum bieten. Da niederkoordinierte Metalle bei Katalyseprozessen oft eine entscheidende Rolle spielen, zeigen diese Ergebnisse auch, dass Katalysatorsystemen mit CAAC-Liganden ein intensives Studium verdienen.

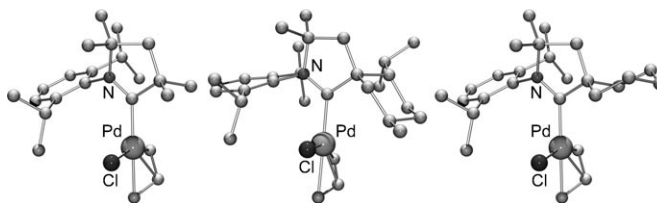
#### 4.4. Katalyse

##### 4.4.1. CAAC-Palladiumkomplexe

Die sterischen und elektronischen Eigenschaften von CAACs sollten günstig sein für Katalyseprozesse, die sperrige elektronenreiche Liganden am Metallzentrum erfordern. Als ein erstes Beispiel untersuchten wir die palladiumkatalysierte α-Arylierung von Carbonylverbindungen, eine Reaktion, die 1997 gleichzeitig von Buchwald,<sup>[88]</sup> Hartwig<sup>[89]</sup> und Miura<sup>[90]</sup> entdeckt wurde.

Drei [PdCl(Allyl)(CAAC)]-Komplexe wurden durch Zugabe von [Pd(Allyl)(Cl)]<sub>2</sub> zu CAACs mit sehr unterschiedlicher Raumbeanspruchung am quartären Kohlenstoff

in Nachbarschaft zum Carbenzentrum hergestellt (Abbildung 7). Die Komplexe wurden in Form luftstabiler, farbloser Kristalle in hohen Ausbeuten isoliert. Tabelle 1 fasst die Ergebnisse zusammen, die mit diesen Komplexen bei der Umsetzung der für die α-Arylierung klassischen Substrate Propiophenon und Isobutanal erhalten wurden.



**Abbildung 7.** Strukturen von Palladiumkomplexen im Festkörper mit unterschiedlicher Ligandensterik. Links: kleines CAAC<sup>1</sup>; Mitte: sperriges, starres CAAC<sup>2</sup>; rechts: flexibles CAAC<sup>5</sup>.

**Tabelle 1:** Einfluss der sterischen Eigenschaften von CAAC-Liganden auf die palladiumkatalysierte α-Arylierung von Propiophenon und Isobutanal mit Arylchloriden.

$\text{R}^1-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{R}^2 + \text{ArCl} \xrightarrow[\text{Kat.}]{\text{NaOtBu}} \text{R}^1-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}(\text{Ar})-\text{R}^2$								
Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Arylchlorid	Katalysator	[Kat.] [Mol-%]	T [°C]	t [h]	Ausb. [%]
1	Ph	H	PhCl	CAAC <sup>1</sup> <sub>Pd</sub>	0.5	23	70	22
2				CAAC <sup>2</sup> <sub>Pd</sub>	0.5	23	1	100
3				CAAC <sup>2</sup> <sub>Pd</sub>	0.01	23	38	72
4				CAAC <sup>5</sup> <sub>Pd</sub>	0.5	23	70	29
5	Ph	H	2,6-Me <sub>2</sub> PhCl	CAAC <sup>1</sup> <sub>Pd</sub>	0.5	23	70	0
6				CAAC <sup>2</sup> <sub>Pd</sub>	0.5	50	20	0
7				CAAC <sup>5</sup> <sub>Pd</sub>	0.5	23	36	32
8				CAAC <sup>5</sup> <sub>Pd</sub>	1	50	20	81
9	H	Me	PhCl	CAAC <sup>2</sup> <sub>Pd</sub>	1	23	16	98

In Umsetzungen mit einem sterisch ungehinderten Arylchlorid (Einträge 1–4) ist der sperrigste der Komplexe, CAAC<sup>2</sup><sub>Pd</sub>, mit Abstand der beste Katalysator zur α-Arylierung von Propiophenon. Bei Raumtemperatur wurden Umsatzzahlen bis zu 7200 erhalten (Eintrag 3). Verglichen mit der besten bisher veröffentlichten Umsatzzahl von 4100 bei 120 °C (mit einem NHC-Liganden) ist dieses Ergebnis hervorragend.<sup>[91]</sup> In Umsetzungen mit einem ortho-disubstituierten Arylchlorid (Einträge 5–8) wurden weder mit CAAC<sup>2</sup><sub>Pd</sub> noch mit CAAC<sup>1</sup><sub>Pd</sub> katalytische Aktivität beobachtet, während CAAC<sup>5</sup><sub>Pd</sub> sogar bei Raumtemperatur aktiv war. Offensichtlich ist der sterische Anspruch des Carbens CAAC<sup>1</sup> zu gering, um bei Raumtemperatur die reduktive Eliminierung irgendeines Arylchlorids vermitteln zu können. Der sehr starre und sperrige CAAC<sup>2</sup>-Ligand kann diese Reaktion im Prinzip sehr leicht herbeiführen. Wie aber Eintrag 6 in Tabelle 1 zeigt, ist der hohe sterische Anspruch an einen bestimmten Punkt kontraproduktiv, weil möglicherweise der oxidative Additionsschritt blockiert wird. Dagegen gelingt diese Reaktion mit dem flexiblen CAAC<sup>5</sup>, das im festen Zustand eine räumliche Umgebung am Metall ähnlich wie



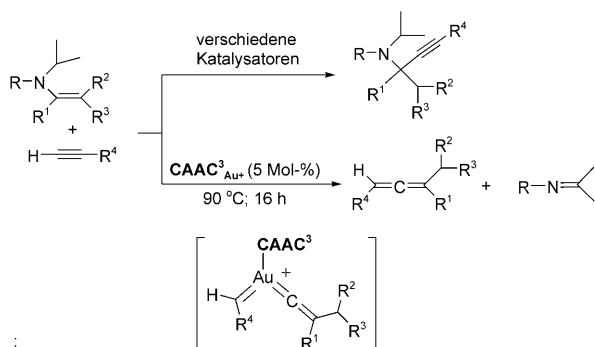
**CAAC**<sup>1</sup> aufweist (Abbildung 7), während in Lösung sehr leicht eine Ringinversion im Cyclohexanteil erfolgen kann. Dieses zweite Konformer hat nun eine sehr ähnliche räumliche Umgebung wie **CAAC**<sup>2</sup> und kann folglich die reduktive Eliminierung unterstützen.

Trotz der vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten der  $\alpha$ -Arylierung von Carbonylverbindungen<sup>[92]</sup> konnte bei Umsetzungen mit Aldehyden<sup>[93]</sup> nur wenig Erfolg verbucht werden, was wohl hauptsächlich auf die konkurrierende Aldolkondensation zurückzuführen ist. Durch die milden Reaktionsbedingungen bei Verwendung von CAAC-Palladium-Komplexen ist es jedoch möglich, diese Nebenreaktion zu unterdrücken, wie es durch die hoch effiziente Kupplung von Chlorbenzol mit Isobutanal verdeutlicht wird (Tabelle 1, Eintrag 9). Mit 1 Mol-% **CAAC**<sup>2</sup><sub>Pd</sub> erbrachte die  $\alpha$ -Arylierung bei Raumtemperatur eine Ausbeute von 98 %, ohne die Bildung von Aldolkondensationsprodukten.

Gegenwärtig sind CAACs trotz des enormen Fortschritts bei der palladiumkatalysierten  $\alpha$ -Arylierung von Ketonen<sup>[94]</sup> und Aldehyden<sup>[95]</sup> die einzigen Liganden, die diese Reaktionen mit Arylchloriden bei Raumtemperatur herbeiführen. Andere  $\alpha$ -Arylierungen von Carbonylverbindungen mit *ortho*-disubstituierten Arylhalogeniden waren bis dahin nicht dokumentiert.

#### 4.4.2. CAAC-Goldkomplexe

Eine sehr überraschende katalytische Reaktion wurde mit dem Komplex  $[(\text{CAAC}^3)\text{Au}(\eta^2\text{-Toluol})]^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$  (**CAAC**<sup>3</sup><sub>Au+</sub>) entdeckt (Schema 20).<sup>[69]</sup> Viele Übergangsmetallkomplexe, darunter auch Goldkomplexe, katalysieren die Addition von terminalen Alkinen an Enamine zu Propargylaminen.<sup>[96]</sup> Im Gegensatz dazu vermittelt **CAAC**<sup>3</sup><sub>Au+</sub> sehr effektiv die katalytische Kupplung von Enaminen und terminalen Alkinen zu Allenen unter Abspaltung von Iminen. Hierbei können mono-, di- und trisubstituierte Enamine sowie Aryl-, Alkyl- und Trimethylsilyl-substituierte terminale Alkine umgesetzt werden. Diese Reaktion toleriert sterisch gehinderte Substrate und verläuft diastereoselektiv. Interessanterweise war bei Verwendung von AuCl,  $[\text{AuCl}(\text{Tol})\text{SiEt}_3]^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ ,  $[(\text{PPh}_3)\text{AuCl}]/\text{KB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  und selbst neutralen  $[(\text{CAAC})\text{AuCl}]$ -Komplexen als Katalysator das Propargylamin das Hauptprodukt (> 95 %), wobei

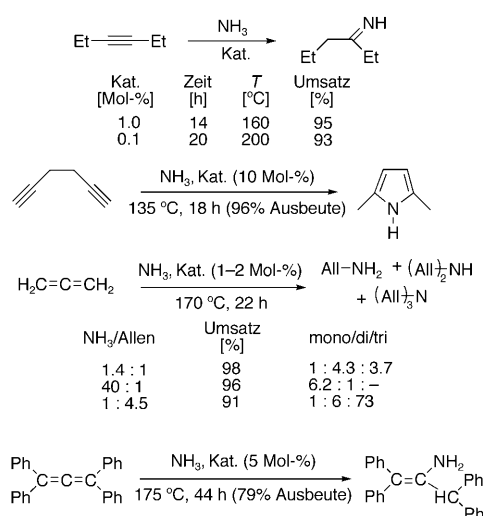


**Schema 20.** Metallkatalysierte Kupplung von Enaminen und terminalen Alkinen.

Spuren von Allen (< 2 %) lediglich mit  $[(\text{PPh}_3)\text{AuCl}]/\text{KB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  gefunden wurden. Diese Ergebnisse besagen, dass das Goldzentrum zur wirkungsvollen Katalyse der Allenbildung durch den CAAC-Ligand koordiniert sein muss und durch Abstraktion von Cl in einen kationischen Zustand überführt wird. Mechanistische Untersuchungen deuten darauf hin, dass die Reaktion sehr wahrscheinlich über eine bis dahin unbekannte Carben-Vinyliden-Kreuzkupplung verläuft. Es ist die erste katalytische Methode zur direkten Kupplung zweier ungesättigter Kohlenstoffzentren unter Bildung des allenischen Strukturmotivs.

Eine der größten Herausforderungen in der Synthesechemie ist die Entwicklung atomeffizienter Verfahren zur Kupplung von  $\text{NH}_3$  mit einfachen organischen Molekülen unter Bildung von N-C-Bindungen. Der attraktivste Weg ist die Addition von  $\text{NH}_3$  an C-C-Mehrfachbindungen, idealerweise mit 100 % Atomökonomie. Zwar wurde eine Reihe von Katalysatoren in Hydroaminierungsreaktionen genutzt,<sup>[66,97]</sup> von diesen erwies sich aber keiner als wirkungsvoll, wenn  $\text{NH}_3$  als Aminkomponente eingesetzt wurde.

In einer 2008 publizierten Studie fanden wir, dass kationische (CAAC)-Gold(I)-Komplexe wie der Werner-Komplex  $[\text{Au}(\text{CAAC}^3)(\text{NH}_3)]^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$  sehr effizient die Addition von Ammoniak an eine Reihe von nichtaktivierten Alkinen und Allenen unter Bildung einer vielfältigen Auswahl von linearen und cyclischen stickstoffhaltigen Verbindungen katalysiert (Schema 21).<sup>[98]</sup> Unter anderem wurde ausgehend von 3-Hexin das entsprechende Imin in nahezu quantitativer Ausbeute isoliert. Der Katalysator war thermisch sehr robust, und selbst nach 20 h Erhitzen bei 200 °C wurde keine Zersetzung beobachtet. Stickstoffheterocyclen sind weit verbreitet in Naturstoffen, wo sie oftmals für deren biologische Wirkung entscheidend sind. Infolgedessen suchten wir nach einem Ansatz, um N-Heterocyclen direkt aus Diinen und  $\text{NH}_3$  herzustellen. So erhielten wir beispielsweise durch Umsetzung von Hexa-1,5-diin die 2,5-disubstituierten Pyrrole in einer Ausbeute von 96 %. Im nächsten Schritt untersuchten wir die Verwendung von Allenen. Hier ergab die Umsetzung



**Schema 21.** Durch  $[\text{Au}(\text{CAAC}^3)(\text{NH}_3)]^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$  katalysierte  $\text{NH}_3$ -Hydroaminierung von Alkinen und Allenen.

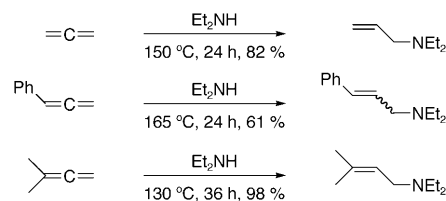
von 1,2-Propadien in ausgezeichneten Ausbeuten ein Gemisch aus Mono-, Di- und Triallylaminen. Allylamine gehören zu den vielseitigsten Zwischenprodukten in der präparativen Chemie, und sie sind auch von großer industrieller Bedeutung. So wird beispielsweise die Stammverbindung, die kommerziell aus Ammoniak und Allylchlorid hergestellt wird, in Antipilzmitteln eingesetzt. Die Selektivität dieser Reaktion lässt sich über das  $\text{NH}_3$ /Allen-Verhältnis steuern, wodurch Allylamin oder Triallylamin mit Selektivitäten von 86 bzw. 91 % (nicht optimiert) zugänglich waren. Die Addition von  $\text{NH}_3$  an 1,2-Diene ist nicht auf das Stammallen beschränkt, und auch vierfach substituierte Allene gehen die Hydroaminierung mit Ammoniak ein. Allerdings verläuft diese Reaktion mit einer anderen Regioselektivität (wohl aufgrund sterischer Faktoren), und man erhält ausschließlich das Monohydroaminierungsprodukt.

Katalytische Systeme, die die intermolekulare Hydroaminierung von Alkinen und Allenen mit sekundären Aminen vermitteln, sind ebenfalls recht selten. So wurde berichtet, dass Alkine in Gegenwart von kationischem Rutheniumhydrid durch Hydroaminierung/C-H-Bindungsaktivierung mit benzocyclischen Aminen reagieren,<sup>[99]</sup> und in ähnlicher Weise vermitteln Lanthanoidkomplexe die Addition von sekundären Aminen an endständige Alkine in einem Tandemprozess aus Hydroaminierung und C-C-Bindungsbildung.<sup>[100]</sup> Außerdem sind mehrere Beispiele für die Hydroaminierung von terminalen Alkinen mit sekundären Arylalkylaminen unter Verwendung von Quecksilber- und Thalliumverbindungen bekannt,<sup>[101]</sup> wobei aber die hohe Toxizität des Katalysators ein wesentlicher Nachteil ist. In Bezug auf Allene veröffentlichten Yamamoto et al. die erste und einzige Hydroaminierung mit einem sekundären Amin;<sup>[102]</sup> hierbei wurde Morpholin mit mono- und disubstituierten Allenen bei 80 °C in Gegenwart von 10 Mol-% einer 1:1-Mischung von  $[(\text{Ar}_3\text{P})\text{AuCl}]$  und  $\text{AgOTf}$  umgesetzt.

Wir fanden, dass in Gegenwart von 5 Mol-%  $\text{CAAC}^3_{\text{Au}^+}$  Diarylamine, Arylalkylamine und benzocyclische Amine an terminale sowie interne Alkine addieren (60–120 °C, 7–24 h).<sup>[103]</sup> Erstaunlich war, dass dieser katalytische Prozess auch sehr effektiv mit einfachen Dialkylaminen wie Diethylamin ablief (Schema 22). Schwierigkeiten ergaben sich mit Phenylacetylen aufgrund konkurrierender Oligomerisierungen. Mit Methylphenylacetylen wurde das erwartete Gemisch von Markownikoff- und Anti-Markownikoff-Produkten erhalten. Etwas überraschend war hingegen das Ergebnis mit Diethylacetylen, denn neben dem Gemisch der erwarteten

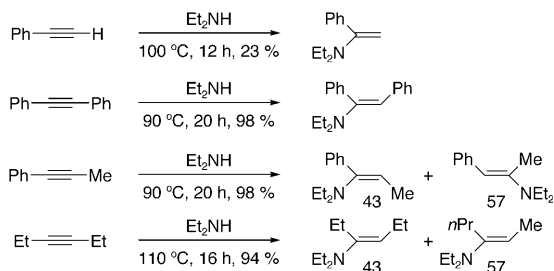
ten Hydroaminierungsaddukte wurde auch ein Isomer mit verschobener Doppelbindung erhalten. Eine Erklärung hierfür gibt es bisher nicht.

Auch  $\text{CAAC}^3_{\text{Au}^+}$  vermittelt die Hydroaminierung von Allenen mit einer Vielzahl von Aminen.<sup>[104]</sup> Morpholin, aber auch benzyliche und benzocyclische Amine reagieren glatt bei Temperaturen zwischen 70 und 90 °C innerhalb von nur 8–12 h zu den Hydroaminierungsprodukten in Ausbeuten von 93–99 %. Beachtenswerterweise verläuft die Reaktion mit Diethylamin trotz drastischer Bedingungen (130–165 °C, 24–36 h) unter Bildung des Markownikoff-Addukts in Ausbeuten von 61–98 % (Schema 23). Diese Ergebnisse unterstreichen die Robustheit des Katalysators.

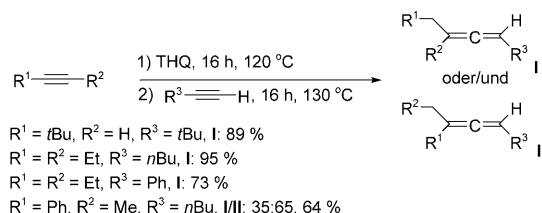


**Schema 23.** Hydroaminierung von Allenen mit Diethylamin unter Verwendung von 5 Mol-%  $\text{CAAC}^3_{\text{Au}^+}$ .

Mit Katalysatoren, die die Hydroaminierung von Alkinen durch sekundäre Amine vermitteln (Schema 22), steht der Weg offen für Kaskadenreaktionen. Als erstes kombinierten wir die in Schema 20 und 22 gezeigten Reaktionen zu einer Eintopfreaktion zur Herstellung von Allenen durch Kupplung zweier Alkine unter Verwendung eines sekundären Amin-Reagens. So ergab die Homokupplung von *tert*-Butylacetylen in Gegenwart eines Äquivalents 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolin (THQ) in 16 h bei 120 °C in Gegenwart von 5 Mol-%  $\text{CAAC}^3_{\text{Au}^+}$  das erwartete Allen in einer Ausbeute von 89 % (Schema 24).<sup>[103]</sup> Der Anwendungsbereich dieser Tandemreaktion wurde anschließend auf Kreuzkupplungen von Alkinen ausgedehnt. Eine Lösung des internen Alkins in Benzol wurde zunächst mit 0.9 Äquivalenten THQ in Gegenwart von 5 Mol-%  $\text{CAAC}^3_{\text{Au}^+}$  auf 120 °C erhitzt. Der Reaktionsverlauf wurde NMR-spektroskopisch verfolgt, und nach vollständigem Umsatz des Amins wurden 0.9 Äquivalente eines endständigen Alkins zugesetzt. Nach 16 h Erhitzen bei 130 °C wurden die erwarteten Allene in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten erhalten. Die Reaktion erschien recht universell, abgesehen davon, dass im zweiten Schritt natürlich nur terminale Alkine eingesetzt werden können.

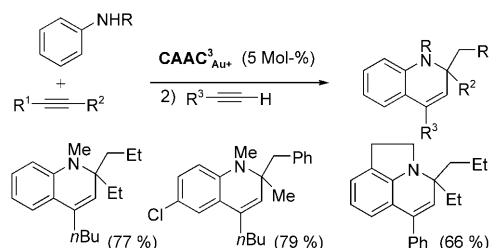


**Schema 22.** Hydroaminierung von Alkinen mit Diethylamin unter Verwendung von 5 Mol-%  $\text{CAAC}^3_{\text{Au}^+}$ .



**Schema 24.** Eintopfsynthese von Allenen ausgehend von zwei Alkinen und einem Amin-Reagens in Gegenwart von 5 Mol-%  $\text{CAAC}^3_{\text{Au}^+}$ . THQ = 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolin.

In Anlehnung an jüngste Arbeiten von Yi et al.<sup>[99,105]</sup> und Che et al.<sup>[106]</sup> untersuchten wir die Dreikomponenten-Einpotpsynthese von 1,2-Dihydrochinolinderivaten durch eine Tandemsequenz aus Hydroaminierung und Hydroarylierung (Schema 25).<sup>[70]</sup> Sowohl Homo- als auch Kreuzkupplungen können stattfinden, und die einzige ernsthafte Beschränkung besteht in der Verwendung von terminalen Alkinen im zweiten Schritt. Damit gelingt es leicht, drei unterschiedliche Substituenten  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  in das Dihydrochinolingerüst einzuführen. Im Fall der Kreuzkupplung muss die Hydroaminierung des ersten Alkins spektroskopisch verfolgt werden, da das terminale Alkin erst nach vollständigem Umsatz zugesetzt werden kann.

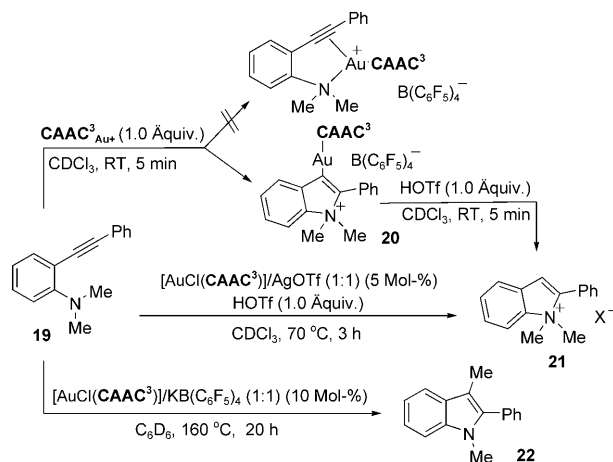


**Schema 25.** Tandemsequenz aus Hydroaminierung und Hydroarylierung in Gegenwart von  $\text{CAAC}^3_{\text{Au}^+}$ .

Interessanterweise berichteten Tanaka et al.<sup>[107]</sup> dass ein kationischer Gold(I)-Komplex mit ähnlichem Aufbau wie  $\text{CAAC}^3_{\text{Au}^+}$  – allerdings mit Triphenylphosphan als Hilfsligand – die intermolekulare Hydroaminierung von sowohl terminalen als auch internen Alkinen mit einer Vielzahl von primären Arylaminen vermittelt, wohingegen Alkylamine und sekundäre Amine keine geeigneten Substrate waren.<sup>[108]</sup> Bei Verwendung analoger NHC-Komplexe anstelle von  $\text{CAAC}^3_{\text{Au}^+}$  in der Dreikomponentensynthese von 1,2-Dihydrochinolinderivaten waren interne Alkine ebenfalls ungeeignet.<sup>[99,105]</sup> Der Vergleich dieser Ergebnisse mit unseren Befunden weist sehr deutlich auf die besonderen Eigenschaften des CAAC-Hilfsliganden hin.

Anhand erster mechanistischer Untersuchungen postulierten wir, dass im oben beschriebenen Hydroaminierungsprozess die Bildung eines dreifach koordinierten Goldkomplexes der Schlüsselschritt im Katalysezyklus ist, an den sich eine von Tanaka et al.<sup>[107]</sup> sowie Nishina und Yamamoto vorgeschlagene Inner-Sphere-C-N-Kupplung anschließt.<sup>[109]</sup> Zur Prüfung dieser Hypothese versuchten wir die Isolierung eines solchen dreifach koordinierten Gold(I)-Komplexes. Generell verlaufen intramolekulare Hydroaminierungen unter viel milderen Reaktionsbedingungen als intermolekulare Varianten und eignen sich aus diesem Grund besser zur Charakterisierung von Reaktionszwischenstufen. Wir wählten für unsere Studie das Substrat 2-Alkynyl-*N,N*-dimethylbenzolamin (**19**), da die starre Phenylgruppe sowohl die Amino- als auch die Alkin-Gruppe räumlich sehr günstig für die Koordination mit dem Metallzentrum anordnet. Darüber hinaus sollte das Fehlen einer N-H-Bindung die Hydroaminierung nur unvollständig ablaufen lassen. Nach Zugabe einer stöchiometrischen Menge  $\text{CAAC}^3_{\text{Au}^+}$  bei Raumtemperatur

wurde das Substrat **19** augenblicklich unter Bildung des Komplexes **20** verbraucht, der in einer Ausbeute von 98% isoliert wurde. Laut Einkristall-Röntgenbeugung handelte es sich bei **20** nicht etwa um den dreifach koordinierten Gold(I)-Komplex, sondern um einen Gold(I)-Vinylkomplex, der durch Addition des tertiären Amins an das koordinierte Alkin entstanden war (Schema 26).<sup>[110]</sup> Komplex **20** erinnert



**Schema 26.** Isolierung des Gold(I)-(η¹-Alken)-Komplexes **20** und Beispiele katalytischer Hydroammoniumierungen und Methylierungen zur Herstellung von **21** bzw. **22**.

an Komplexe, wie sie jüngst von Hammond et al.<sup>[111]</sup> und Gagné et al.<sup>[112]</sup> bei der goldkatalysierten Cyclisierung von Allenen bzw. der intramolekularen Hydroarylierung von Allenen isoliert wurden.<sup>[87c,113]</sup> Die Bildung von **20** spricht gegen die Hypothese eines Inner-Sphere-Mechanismus für die Hydroaminierung und für einen nucleophilen Outer-Sphere-Angriff auf den Alkin-π-Komplex. Ein solcher Mechanismus wurde für mehrere Gold-katalysierte Reaktionen vorgeschlagen.<sup>[108a,b,114]</sup>

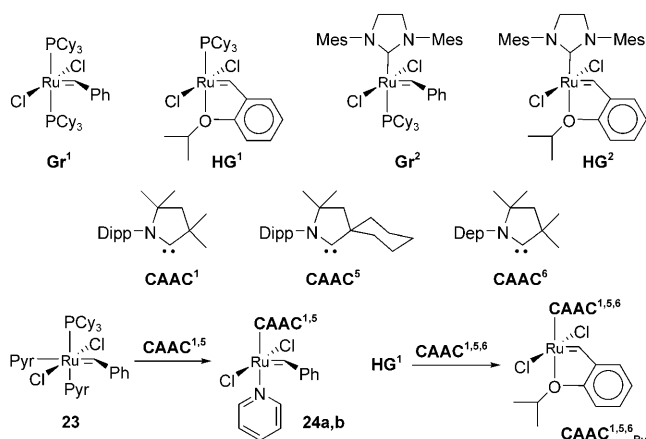
Keine Überraschung war, dass die Umsetzung von Komplex **20** mit 1 Äquivalent Trifluormethansulfonsäure augenblicklich zu einer Protodeaurierung unter Bildung des Gold-freien cyclischen Ammoniumsalzes **21** führt. Die stöchiometrische Zweistufenreaktion von **19** zu **21** über **20** warf die Frage auf, ob dieser Prozess bezüglich Gold katalytisch verläuft oder das Vorhandensein von Trifluormethansulfonsäure die Protonierung des basischen tertiären Amins induziert und somit die Cyclisierung verhindert. Ohne Goldkatalysator und in Gegenwart von Trifluormethansulfonsäure fand eine Protonierung von **19** statt, allerdings keine Cyclisierung, selbst nach 3 d Erhitzen in einem verschlossenen Rohr bei 120 °C. Demgegenüber wurde der Heterocyclus **21** in Gegenwart von 5 Mol-%  $[(\text{CAAC}^3)\text{AuCl}]/\text{AgOTf}$  (1:1-Gemisch) und 1 Äquivalent Trifluormethansulfonsäure in einer Ausbeute von 98% nach nur 3 h bei 70 °C erhalten (Schema 26). Bezüglich des Anwendungsbereichs dieser Hydroammoniumierung wurde festgestellt, dass Aryl- und Alkylgruppen am Alkin toleriert werden und dass die Cyclisierung bei Verwendung eines schwächer basischen Amins unter milderen Bedingungen abläuft.

Es gibt nur sehr wenige Beispiele von Carbaminierungen von Alkinen, d. h. die Addition einer C-N-Bindung an eine C-C-Dreifachbindung. Yamamoto et al.<sup>[115]</sup> berichteten über Platin- und Palladium-katalysierte intramolekulare C-N-Additionen von Amidinen und N,O-Acetalen und Cacchi et al.<sup>[116]</sup> über die Palladium-katalysierte Cyclisierung von 2-Alkynyl-*N*-allyl-*N'*-trifluoracetylbenzolamin. Obschon in beiden Fällen die Spaltung einer relativ schwachen C-N-Bindung beteiligt war, wollten wir auf diese Ergebnisse hin die verwandte Methylierung untersuchen. In Gegenwart von 10 Mol-% [(CAAC<sup>3</sup>)AuCl]/KB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub> (1:1) wurden 2-Alkynyl-*N,N'*-dimethylbenzolamine wie **19** in 20 h bei 160 °C in 2,3-disubstituierte Indole **22** in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten überführt (Schema 26).

Es ist beachtenswert, dass einige der in diesem Abschnitt beschriebenen Hydroaminierungen bei sehr hohen Temperaturen durchgeführt wurden, was die Robustheit der kationischen CAAC-Gold(I)-Komplexe unterstreicht. Selbst nach 2 d bei 200 °C zeigte [Au(CAAC<sup>3</sup>)(NH<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>−</sup> keine Zersetzung.

#### 4.4.3. CAAC-Rutheniumkomplexe

Bei Rutheniumkatalysatoren für die Olefinmetathese wurde eine drastische Aktivitätssteigerung beobachtet, wenn ein PCy<sub>3</sub>-Ligand in **Gr**<sup>1,20</sup> oder **HG**<sup>1,117</sup> durch einen NHC-Liganden vom Typ **C** ausgetauscht wurde (Schema 27). Die



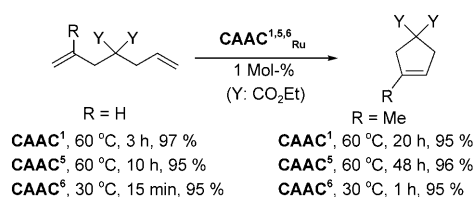
**Schema 27.** Klassische Ruthenium-Olefinmetathesekatalysatoren **Gr**<sup>1,2</sup> und **HG**<sup>1,2</sup>; Bildung von **24a,b** und **CAAC**<sup>1,5,6</sup><sub>Ru</sub> ausgehend von **CAAC**<sup>1,5,6</sup>.

höhere Aktivität von **Gr**<sup>2</sup> und **HG**<sup>2</sup> wurde auf die größere  $\sigma$ -Donorstärke der NHCs gegenüber PCy<sub>3</sub> zurückgeführt, was zu einer höheren Affinität des Metallzentrums für die olefinischen Substrate führt.<sup>[118]</sup> Auch CAACs erschienen darum als ausgezeichnete Liganden für Ruthenium-Olefinmetathesekatalysatoren, sodass wir, in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Grubbs, ein Forschungsprojekt auf diesem Gebiet begannen.

Als erstes versuchten wir, CAAC-Ru-Komplexe durch Austausch des Pyridinliganden in **23** herzustellen.<sup>[72a]</sup> Anders als bei Verwendung von NHCs, wo beide Pyridinliganden

ersetzt werden und das Phosphan koordiniert bleibt (Bildung von **Gr**<sup>2</sup>),<sup>[119]</sup> führt die Addition von CAAC zu den Pyridinaddukten **24a,b**. Verstanden ist dieser Befund bislang nicht. Im nächsten Schritt untersuchten wir den Hoveyda-Grubbs-Katalysator **HG**<sup>1</sup>, und es gelang uns, den Phosphanliganden auszutauschen und Komplexe **CAAC**<sup>1,5,6</sup><sub>Ru</sub> in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten zu isolieren (Schema 27). Im Einklang mit der größeren  $\sigma$ -Donorstärke der CAACs zeigen Röntgenbeugungsstudien an **CAAC**<sup>1,5,6</sup><sub>Ru</sub>, dass die Ru-C<sub>Carben</sub>-Bindungen um 0.04–0.05 Å kürzer und die Ru-O-Bindungen um 0.04–0.09 Å länger sind als im NHC-Komplex **HG**<sup>2</sup>.

Die katalytische Aktivität der luftstabilen CAAC-Komplexe **CAAC**<sup>1,5,6</sup><sub>Ru</sub> in der Ringschlussmetathese wurde an drei prototypischen Substraten zur Herstellung von di-, tri- und tetrasubstituierten Olefinen erprobt (Schema 28). Die besten



**Schema 28.** Katalytische Aktivität von **CAAC**<sup>1,5,6</sup><sub>Ru</sub> in der Ringschlussmetathese.

Ergebnisse wurden mit **CAAC**<sup>6</sup><sub>Ru</sub> erzielt, allerdings konnte keiner der CAAC-Komplexe die Bildung der tetrasubstituierten Olefine vermitteln.<sup>[72a]</sup> Der drastische Aktivitätsanstieg, wie er nach einer geringfügigen Verringerung des sterischen Anspruchs beobachtet wurde – Austausch der *N*-Arylgruppe Dipp (2,6-Diisopropylphenyl) durch Dep (2,6-Diethylphenyl) –, wurde mit einer erforderlichen Katalysatorinitiation in Zusammenhang gebracht. Wir postulieren, dass dieser Schritt die Dissoziation der Ethernheit und die Drehung des Benzylidenrings in eine Ebene parallel zur *N*-Arylgruppe erfordert, um für das ankommende Olefin eine Koordinationsstelle freizumachen. Bei den Komplexen **CAAC**<sup>1,5</sup><sub>Ru</sub> (mit der Dipp-Gruppe) könnte dieser Ablauf aus sterischen Gründe benachteiligt sein.

Als nächstes untersuchten wir die katalytische Aktivität von **CAAC**<sup>1,5,6</sup><sub>Ru</sub> in der Olefinkreuzmetathese. Tatsächlich ergeben hochaktive NHC-Katalysatoren wie **Gr**<sup>2</sup> und **HG**<sup>2</sup> normalerweise Gemische, in denen die thermodynamischen Produkte überwiegen: mehr *E*- als *Z*-Isomere, mehr interne als terminale Olefine (Ethenolyse).<sup>[24w,120]</sup> Gegenüber den Katalysatoren **Gr**<sup>1,2</sup> und **HG**<sup>1,2</sup> fanden wir nun aber, dass bei der Kreuzmetathese von *cis*-1,4-Diacetoxy-2-buten mit Allylbenzol unsere CAAC-substituierten Komplexe höhere *Z/E*-Stereoselektivitäten zugunsten des *Z*-Olefins bewirken (3:1 bei 70 % Umsatz).<sup>[72b]</sup> Ähnliche *Z/E*-Verhältnisse wurden lediglich von Blechert et al.<sup>[121]</sup> mit einem Rutheniumkomplex mit unsymmetrisch substituiertem NHC erzielt.

Noch beeindruckender sind die Ergebnisse bei der Ethenolyse von Methyloleat.<sup>[72b]</sup> Hierbei handelt es sich um einen sehr wichtigen Prozess, um interne Olefine aus Pflanzenölen in endständige Olefine umzuwandeln,<sup>[122]</sup> und für den die Entwicklung eines hochwirksamen und selektiven Kata-



lysators noch aussteht. Frühere Studien hatten ergeben, dass **Gr**<sup>1</sup> und **HG**<sup>1</sup>[24w,120] hochselektiv zu den gewünschten terminalen Olefinen **c** und **d** führen (gegenüber den Selbstmetatheseprodukten **e** und **f**) (Schema 29). Allerdings kam es zur

Kat.	Zeit [min]	Selektivität [%]	TON	
<b>Gr</b> <sup>1</sup>	240	94	12900	
<b>HG</b> <sup>1</sup>	30	94	4800	
<b>Gr</b> <sup>2</sup>	120	44	2800	
<b>HG</b> <sup>2</sup>	30	33	2000	
<b>CAAC</b> <sup>1.5.6</sup> <sub>Ru</sub>	1200	93	11400	
<b>CAAC</b> <sup>5</sup> <sub>Ru</sub>	360	94	4200	
<b>CAAC</b> <sup>6</sup> <sub>Ru</sub>	<30	83	35000	

**Schema 29.** Vergleich der katalytischen Aktivität von Rutheniumkatalysatoren in der Ethenolyse von Methyloleat.

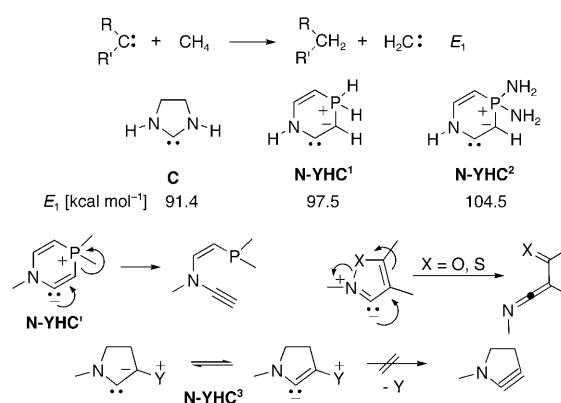
Katalysatorzersetzung infolge der Instabilität der propagierenden Methylidenspezies sowie zur Katalysatorhemmung durch die Ethenolyseprodukte. Auf der anderen Seite bewirkten **Gr**<sup>2</sup> und **HG**<sup>2</sup> relativ geringe Selektivitäten für die Bildung der terminalen Olefine. Hingegen zeigten die Komplexe **CAAC**<sup>1.5.6</sup><sub>Ru</sub> unter den gleichen Bedingungen in einer Konzentration von 100 ppm gute Selektivitäten (73–94 %) für terminale Olefine **c** und **d** bei Umsatzzahlen zwischen 4200 und 5600. Bei Verringerung der Katalysatorbeladung von **CAAC**<sup>6</sup><sub>Ru</sub> auf 10 ppm wurden Umsatzzahlen von 35000 erzielt. Die bis dahin höchste Umsatzzahl betrug 14000, erzielt mit einem Bis(9-cyclohexyl-9-phospha-9*H*-bicyclononan)-ruthenium-Komplex.<sup>[123]</sup>

In sämtlichen bislang untersuchten Metathesereaktionen war der sterisch kleinste Katalysator der Serie, **CAAC**<sup>6</sup><sub>Ru</sub>, am aktivsten. Die Ergebnisse haben wegweisenden Charakter für die Entwicklung von Rutheniumkatalysatoren für die Olefinmetathese.

## 5. Cyclische Amino-ylidische Carbene

### 5.1. Hintergrund

Der Austausch einer Stickstoffs in NHCs durch einen sp<sup>3</sup>-hybridisierten Kohlenstoff führt zu den nucleophileren CAACs (stärkere σ-Donoren). Eine naheliegende Möglichkeit, um die Elektronendichte am Carbenkohlenstoff weiter zu erhöhen, besteht folglich darin, den sp<sup>3</sup>-Kohlenstoff der CAACs durch ein Carbanion zu ersetzen. Das Carben muss natürlich ladungsneutral sein, was bedeutet, dass das Carbanion als Bestandteil eines Ylids eingeführt werden muss, sodass folglich ein Teil seiner Elektronendichte in Richtung der kationischen Komponente verschoben wird. Dieser eher intuitive Ansatz konnte durch Rechnungen gestützt werden. Nuylaszi et al.<sup>[124]</sup> wiesen nach, dass eine ausgezeichnete lineare Korrelation zwischen der Nucleophilie des Carbens und der Energie *E*<sub>1</sub> der in Schema 30 gezeigten isodesmischen Reaktion besteht. Für das gesättigte Stamm-NHC **C** wurde ein *E*<sub>1</sub> von 91.4 kcal mol<sup>−1</sup> berechnet,<sup>[124,42a]</sup> für die Carbene **N-**

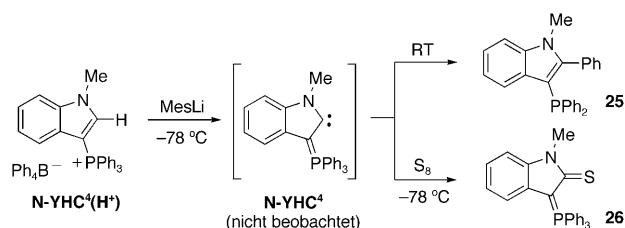


**Schema 30.** Die Energie *E*<sub>1</sub>, die für die oben gezeigte isodesmische Reaktion berechnet wird, korreliert mit der Nucleophilie von Carbenen. Der kationische Teil des Ylids muss exocyclisch sein, um Ringöffnungen, wie sie bei anderen cyclischen Carbenen beobachtet werden, zu vermeiden.

**YHC**<sup>1,2</sup> (mit Phosphoylideinheit) erhielt man 97.5 bzw. 104.5 kcal mol<sup>−1</sup>.<sup>[42a]</sup> Diese Zahlen belegen nicht nur die stärkeren Donoreigenschaften eines Carbanions im Vergleich zu einer Aminogruppe in der α-Position des Carbens – sie zeigen vielmehr auch, dass sich die elektronischen Eigenschaften des Carbens über den Substituenten am Phosphor gezielt einstellen lassen. Die NH<sub>2</sub>-Substituenten in **N-YHC**<sup>2</sup> stabilisieren die P<sup>+</sup>-Einheit und unterdrücken zu einem gewissen Ausmaß die Rückbindung des einsamen Elektronenpaares am Carbanion zum Phosphorzentrum. Aus präparativer Sicht sind Carbene **N-YHC**<sup>1,2</sup> wenig vielversprechend, da es angesichts der Resonanzstruktur **N-YHC**<sup>1</sup> sehr wahrscheinlich ist, dass sie bezüglich Ringöffnung instabil sind (wie von Isoxazol-<sup>[125]</sup> und Isothiazolcarbenen<sup>[126]</sup> bekannt). Um einen solchen Prozess zu verhindern, müsste der kationische Teil Y des Ylids exocyclisch sein – wie in **N-YHC**<sup>3</sup> –, da die Bildung einer endocyclischen Dreifachbindung sehr unwahrscheinlich ist.

### 5.2. Synthese, Charakterisierung und Stabilität

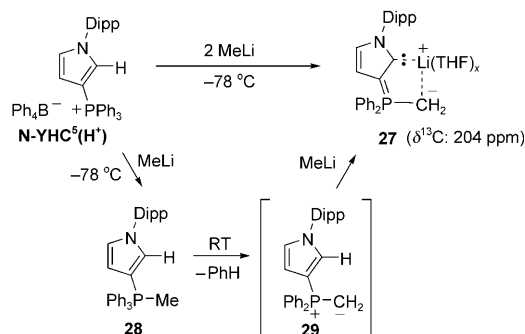
Mehrere Arbeiten über **N-YHCs** wurden im Jahr 2008 veröffentlicht.<sup>[127–130]</sup> Der erste Ansatz zur Herstellung eines freien **N-YHC** wurde von Kawashima et al. beschrieben.<sup>[127]</sup> Die Umsetzung des Phosphoniumteträphenylborats **N-YHC**<sup>4</sup>(H<sup>+</sup>) mit Mesityllithium bei −78 °C und anschließendes Erwärmen auf Raumtemperatur ergab den Heterocyclus **25** als Hauptprodukt (Schema 31). Die Autoren postulierten,



**Schema 31.** Bildung, Umlagerung und Abfangen von **N-YHC**<sup>4</sup>.

dass **25** durch formale 1,3-Phenyl-Verschiebung aus dem gewünschten, kurzlebigen **N-YHC<sup>4</sup>** gebildet wurde. Wenngleich die Halbwertsdauer von **N-YHC<sup>4</sup>** eine NMR-spektroskopische Charakterisierung nicht zuließ, konnte dessen kurzzeitige Existenz durch Bildung des Thioamids **26** nachgewiesen werden, das durch Deprotonierung bei  $-78^{\circ}\text{C}$  in Gegenwart von elementarem Schwefel erhalten wurde. In anderen Versuchen konnte **N-YHC<sup>4</sup>** auch mit Übergangsmetallfragmenten abgefangen werden. Obwohl **N-YHC<sup>4</sup>** ein genauso starker  $\pi$ -Akzeptor ist wie NHCs, zeigten Rechnungen, dass **N-YHC<sup>4</sup>** ein sehr starker  $\sigma$ -Donorligand sein sollte, weil das HOMO ( $-4.4\text{ eV}$ ) deutlich höher liegt als bei NHCs ( $-5.2\text{ eV}$ ) und selbst bei CAACs ( $-5.0\text{ eV}$ ).

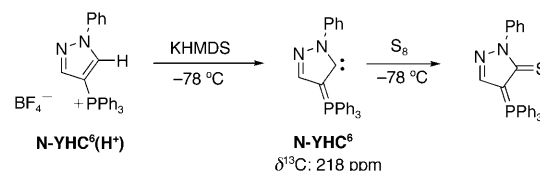
Unsere Arbeitsgruppe<sup>[128]</sup> untersuchte die Deprotonierung einer anderen N-YHC-Vorstufe, die ebenfalls eine Triphenylphosphorylidstruktur aufwies – allerdings in Form eines Ringsystems basierend auf den Imidazolin-2-ylidenen (den ungesättigten NHCs **B**) anstatt des von Kawashima verwendeten Benzimidazolin-2-ylidens **E**.<sup>[127]</sup> Bei Behandlung des Tetraphenylboratsalzes von **N-YHC<sup>5</sup>(H<sup>+</sup>)** mit verschiedenen Basen (LDA, TMPLi, *t*BuLi, KHMDS) wurden komplexes Gemische von Verbindungen erhalten, ohne jedes Anzeichen für das gewünschte Carben. Wurden jedoch 2 Äquivalente Methyllithium eingesetzt, fand eine glatte Umsetzung statt, und der Lithiumkomplex **27** konnte isoliert werden (Schema 32). Wir untersuchten die Umsetzung von



**Schema 32.** Deprotonierung von **N-YHC<sup>5</sup>(H<sup>+</sup>)** unter Bildung des stabilen Lithiumaddukts **27** mit einem N-YHC als Teil eines zweizähligen Liganden.

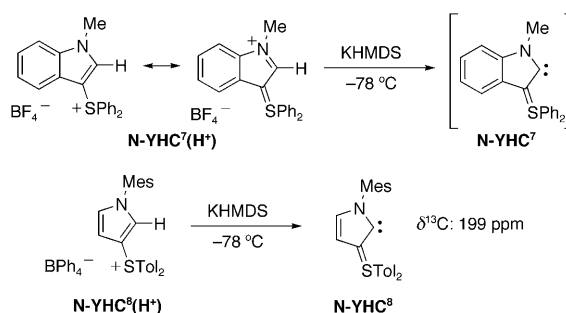
**N-YHC<sup>5</sup>(H<sup>+</sup>)** mit 1 Äquivalent Methyllithium mit temperaturvariabler Multikern-NMR-Spektroskopie und konnten so die Phosphoranzwischenverbindung **28** beobachten. Basierend auf Literaturbeispielen<sup>[131]</sup> ist es vernünftig anzunehmen, dass **28** unter Eliminierung ein Benzolmolekül das Ylid **29** bildet. Eine anschließende Deprotonierung des Heterocyclus durch das zweite Äquivalent Methyllithium führt dann zum beobachteten Lithiumkomplex **27**, der als ein Lithiumaddukt eines N-YHC aufgefasst werden kann, wobei das Metallkation noch durch den Ylidkohlenstoff und THF-Moleküle koordiniert ist.<sup>[132]</sup> Man darf erwarten, dass die beobachtete chemische Verschiebung des Carbenkohlenstoffs im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **27** ( $\delta = 204\text{ ppm}$ ,  $J_{\text{PC}} = 54\text{ Hz}$ ) einen guten Anhaltspunkt für die chemische Verschiebung freier N-YHCs liefert (siehe unten).

In einem weiteren Ansatz verwendeten Fürstner et al.<sup>[129]</sup> ein Triazolin-5-yliden (**D**) mit einer Phenylgruppe am Stickstoff für die Bildung des freien **N-YHC<sup>6</sup>** (Schema 33). Diese Verbindung war hinreichend stabil, um spektroskopisch charakterisiert zu werden, und ein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal bei  $\delta = 218\text{ ppm}$  ( $J_{\text{PC}} = 51.2\text{ Hz}$ ) lässt keine Zweifel an der Bildung von **N-YHC<sup>6</sup>**. Darüber hinaus ergab die Umsetzung mit Schwefel das entsprechende Thioamid.



**Schema 33.** Synthese, spektroskopische Charakterisierung und Abfangen von **N-YHC<sup>6</sup>**.

In der gleichen Veröffentlichung<sup>[129]</sup> versuchten Fürstner et al., **N-YHC<sup>7</sup>** mit einer Schwefelylideinheit anstelle eines Phosphorylids unter Verwendung eines Benzimidazolin-2-ylidens herzustellen (Schema 34). Die Autoren merkten an,



**Schema 34.** Die Bildung des kurzlebigen **N-YHC<sup>7</sup>** und des stabilen **N-YHC<sup>8</sup>** verdeutlichen den Einfluss des Ringgerüsts.

dass die Festkörperstruktur der Vorstufe, **N-YHC<sup>7</sup>(H<sup>+</sup>)**, ein bemerkenswertes Maß an Ladungsdelokalisation des Sulfoniums in den Ring erkennen lässt, und folgerten, dass diese Ladungsübertragung das Salz für die Deprotonierung anfällig macht. Obwohl sich das mutmaßliche **N-YHC<sup>7</sup>** mit Metallfragmenten abfangen ließ, gelang eine spektroskopische Charakterisierung nicht. Dagegen gelang es Kawashima et al.<sup>[130]</sup> unter Verwendung eines Imidazolin-2-ylidens und Mesyllithium als Base bei  $-40^{\circ}\text{C}$  ein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal bei  $\delta = 199\text{ ppm}$  zu beobachten. Dies bedeutet eine eindeutige Identifizierung von **N-YHC<sup>8</sup>**, auch wenn das Produkt nur in einer komplexen Mischung nicht identifizierter Verbindungen vorlag.

Ein Vergleich der Schemata 31 und 34 könnte zu dem Schluss führen, dass Benzimidazolin-2-ylidene nicht das richtige Gerüst zur Herstellung von stabilen N-YHCs sind. Allerdings ist zu beachten, dass in beiden Fällen eine Methylgruppe am Stickstoff vorhanden ist, sodass die Instabilität der N-YHCs auf den Mangel an sterischem Anspruch zurückzuführen sein könnte. Die Ergebnisse mit **N-YHC<sup>5</sup>(H<sup>+</sup>)**

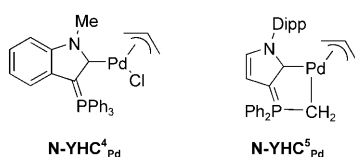
und **N-YHC<sup>6</sup>(H<sup>+</sup>)** machen deutlich, dass Triazolin-5-ylidene für die Deprotonierung besser geeignet sind als Imidazolin-2-ylidene, was im Einklang mit der geringeren Basizität der Triazolin-5-ylidene ist. Schließlich könnte der Vergleich von **N-YHC<sup>5</sup>(H<sup>+</sup>)** und **N-YHC<sup>6</sup>(H<sup>+</sup>)** darauf hindeuten, dass Schwefel-ylide zur Stabilisierung von N-YHCs besser geeignet sind als Phosphor-ylide.

Wie Fürstner et al. gezeigt haben,<sup>[129]</sup> könnten auch andere Ylide in Frage kommen. Es ist sehr gut möglich, dass die richtige Kombination von Ylid und Ringgerüst die Herstellung isolierbarer N-YHCs als Liganden für Übergangsmetallkatalysatoren ermöglichen wird. Allein mit den hier beschriebenen Befunden lässt sich voraussagen, dass ein zu **N-YHC<sup>6</sup>** analoges Schwefel-ylid isolierbar sein sollte.

### 5.3. Koordinationsverhalten und Katalyse

Die Koordinationseigenschaften von N-YHCs wurden bislang kaum untersucht. Es wurden [RhCl(CO)<sub>2</sub>(N-YHC)]-Komplexe hergestellt, im wesentlichen um die elektronischen Eigenschaften von N-YHCs mit anderen cyclischen „Nicht-NHCs“ und klassischen NHCs zu vergleichen (siehe Abschnitt 9). Von den meisten der in diesem Abschnitt beschriebenen Carbenen wurden auch [RhCl(cod)(N-YHC)]-Komplexe synthetisiert. Der Rh-C<sub>Carben</sub>-Abstand und andere Parameter liegen im Bereich analoger NHC-Komplexe. Erwähnenswert ist, dass die C<sub>Carben</sub>-N-Bindung (1.38 Å) geringfügig länger ist als in NHCs, was auf die erwartungsgemäß schwächere π-Donierung der Aminogruppe auf das Carbenzentrum hindeutet.

Zwei Palladiumkomplexe, **N-YHC<sup>4</sup><sub>Pd</sub>**<sup>[127]</sup> und **YHC<sup>5</sup><sub>Pd</sub>**<sup>[128]</sup> wurden auch kristallographisch charakterisiert. Erste Experimente zeigten, dass 5 Mol-% **YHC<sup>5</sup><sub>Pd</sub>** die Aminierung von *p*-Tolylbromid und Morpholin bei 80 °C in 2 h katalysieren.<sup>[127a]</sup> Obwohl diese Ergebnisse nicht sehr spektakulär sind, sollte eine weitere Erforschung von N-YHC-Komplexen doch lohnend sein.

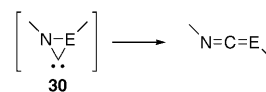


## 6. Cyclopropenylidene

### 6.1. Hintergrund

Bis zum Jahr 2006 waren viergliedrige NHCs<sup>[51]</sup> die kleinsten Ringsysteme mit einem Carbenzentrum. Darüber hinaus wurde allgemein angenommen, dass Singulettcarbene nur dann isoliert werden könnten, wenn ihr Elektronenmangel durch das Vorhandensein mindestens eines Heteroatoms mit π-Donoreigenschaften, vorzugsweise Stickstoff oder Phosphor, das *direkt* am Carbenzentrum gebunden ist, ausgeglichen wird. Dreigliedrige Carbene mit einem oder

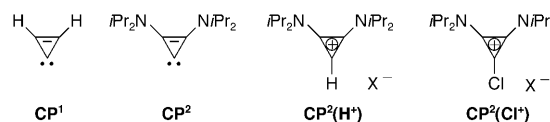
zwei Stickstoffatomen (z.B. **30**; Schema 35) konnten offensichtlich nicht stabil sein und würden leicht zu Carbodiimiden (oder Ketenimininen) isomerisieren. Da irgendeine Art von



**Schema 35.** Umlagerung dreigliedriger NHCs in Cumulene.

elektronischer Stabilisierung eine notwendige Voraussetzung für die Isolierung von Carbenen ist, begannen wir mit der Untersuchung von Cyclopropenylidenen. Tatsächlich handelt es sich hierbei um die konjugierte Base von Cyclopropeniumionen, dem Prototyp Hückel-aromatischer Verbindungen mit 2π-Elektronen, die von Breslow vor 50 Jahren entdeckt wurden.<sup>[133]</sup>

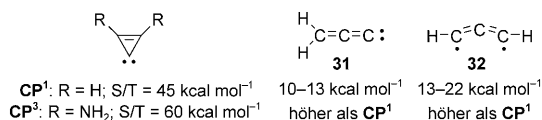
Das Stamm-Cyclopropenyliden **CP<sup>1</sup>** (Schema 36) kennt man als den im interstellaren Raum am häufigsten vorkommenden Kohlenwasserstoff,<sup>[134]</sup> in kondensierter Phase ist es



**Schema 36.** **CP<sup>1</sup>** und **CP<sup>2</sup>** mit den potentiellen Vorstufen **CP<sup>2</sup>(H<sup>+</sup>)** und **CP<sup>2</sup>(Cl<sup>+</sup>)**.

aber äußerst instabil. Reisenauer et al.<sup>[135]</sup> gelang es, das Molekül durch Infrarotspektroskopie in einer festen Argonmatrix nachzuweisen, wo es bei 35–40 K einige Stunden haltbar war, bevor es polymerisierte. Die Suche nach freien Cyclopropenylidenen beschränkte sich natürlich nicht nur auf die Stammverbindung **CP<sup>1</sup>**. Da man weiß, dass Aminogruppen die entsprechenden Cyclopropeniumsalze stabilisieren, gehören Bis(dialkylamino)cyclopropenylidene wie **CP<sup>2</sup>** zu den am häufigsten anvisierten Derivaten.<sup>[136]</sup> Weiss et al. und Yoshida et al. versuchten einen Lithium-Halogen-Austausch von **CP<sup>2</sup>(Cl<sup>+</sup>)X<sup>-</sup>** (X = ClO<sub>4</sub>)<sup>[137]</sup> bzw. die Deprotonierung von **CP<sup>2</sup>(H<sup>+</sup>)X<sup>-</sup>** (X = ClO<sub>4</sub>) mit *n*BuLi.<sup>[138]</sup> Das entstandene Reaktionsprodukt konnte in beiden Fällen nicht isoliert werden. Yoshida et al. postulierten zunächst die erfolgreiche Synthese des freien Cyclopropenylidens **CP<sup>2</sup>**,<sup>[138a]</sup> allerdings kamen die Autoren, ebenso wie unabhängig davon Weiss et al.,<sup>[137]</sup> einige Jahre später zu dem Schluss, dass es sich bei der fraglichen Verbindung wahrscheinlich um das Carben-LiClO<sub>4</sub>-Addukt handelte.<sup>[139]</sup> Allerdings ist der einzige spektroskopische Hinweis, der zu diesem Addukt verfügbar ist, eine chemische Verschiebung im Li-NMR-Spektrum.<sup>[139b]</sup> In den 90er Jahren wiederholten Tamm et al.<sup>[140]</sup> den Lithium-Halogen-Austausch von **CP<sup>2</sup>(Cl<sup>+</sup>)X<sup>-</sup>** (X = ClO<sub>4</sub> und CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) mit *n*-Butyllithium, wobei ein nur bei tiefer Temperatur stabiles Produkt beschrieben wurde. Ferner wurde gezeigt, dass die *in situ* hergestellte Verbindung sehr wirksam die Cyclopropenylidengruppe **CP<sup>2</sup>** auf eine Reihe von Substrate wie Übergangsmetall- oder Hauptgruppenfragmente überträgt.<sup>[137–141]</sup>

Trotz dieser eher entmutigenden Ergebnisse zeigten theoretische Studien, dass die Synthese eines stabilen freien Cyclopropenylidens möglich sein könnte. So wurde berechnet, dass die Umlagerung von **CP<sup>1</sup>** in die C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>-Isomere **31** (Propadienyliden) und **32** (Propinyliden) sehr unwahrscheinlich ist und letztere Spezies energetisch um 10–13 bzw. 13–22 kcal mol<sup>-1</sup> höher liegen (Schema 37).<sup>[142]</sup> Unsere eige-

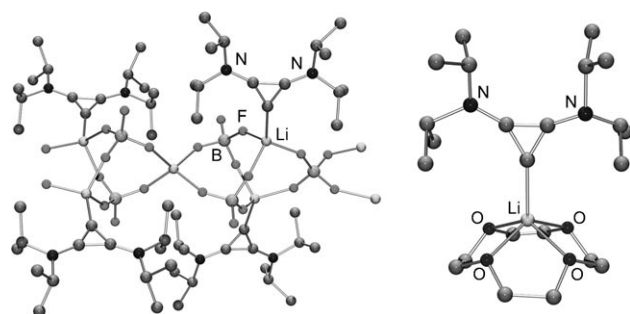


**Schema 37.** Singulett-Triplett-Abstand von **CP<sup>1</sup>** und **CP<sup>3</sup>** sowie relative Energien von **CP<sup>1</sup>**-Isomeren.

nen Berechnungen ergaben für das Stamm-Cyclopropenyliden **CP<sup>1</sup>** eine relativ kleine Singulett-Triplett-Lücke (45 kcal mol<sup>-1</sup>), was dessen Polymerisationsneigung erklären könnte. Demgegenüber fanden wir für das einfachste Amino-substituierte Derivat **CP<sup>3</sup>** (R = NH<sub>2</sub>) eine Singulett-Triplett-Lücke von 60 kcal mol<sup>-1</sup>, die eine Dimerisierung (und anschließende Polymerisation) definitiv verhindern sollte.<sup>[143]</sup> Tatsächlich ist dieser Wert vergleichbar mit dem für Triazolin-5-yliden **D** gefundenen Wert (58 kcal mol<sup>-1</sup>).<sup>[144]</sup>

## 6.2. Synthese, Charakterisierung und Stabilität

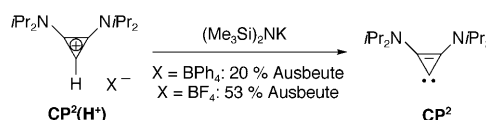
Als erstes wiederholten wir den Lithium-Halogen-Austausch nach Weiss, Yoshida und Tamm et al., wobei wir zur Vermeidung etwaiger Explosionsgefahr statt des Perchloratsalzes das Tetrafluoroboratsalz von **CP<sup>2</sup>(Cl<sup>+</sup>)** einsetzten.<sup>[145]</sup> Glücklicherweise verlief die Reaktion sehr glatt. Einkristallröntgenbeugung zeigte, dass das erhaltene Produkt **33** aus einer Polymerkette mit einer Stöchiometrie von fünf LiBF<sub>4</sub> auf vier Carbenliganden bestand, wobei jede Cyclopropenylideneinheit an ein Lithiumkation gebunden ist (Abbildung 8, links). Um die Labilität der C-Li-Bindung zu testen und zu versuchen, das freie Cyclopropenyliden **CP<sup>2</sup>** zu isolieren, sequestrierten wir das Metallion in starke Komplexbildner. Bei Zugabe eines Überschusses an [12]Krone-4 zu einer etheri-



**Abbildung 8.** Strukturen von polymerem **CP<sup>2</sup>-LiBF<sub>4</sub> 33** (links) und des tertiären Komplexes **34** (rechts); die BF<sub>4</sub><sup>-</sup>-Ionen wurden zur besseren Übersicht weggelassen.

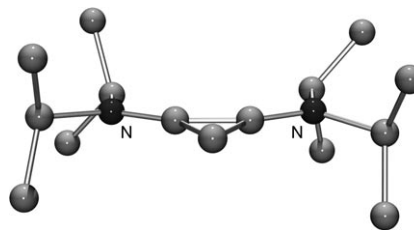
schen Lösung von **33** wurde der tertiäre Komplex **34** in einer Ausbeute von 60% isoliert (Abbildung 8, rechts). Im Unterschied zu sämtlichen zu dieser Zeit bekannten kristallographisch charakterisierten Carben-Lithium-Komplexen<sup>[146]</sup> handelte es sich bei **34** um einen monomeren Carben-Lithium-Komplex. Das Ergebnis steht im Gegensatz zur Beobachtung von Alder et al.,<sup>[33a]</sup> die fanden, dass die Zugabe von [12]Krone-4 zum *N,N*-Diisopropyltetrahydropyrimid-2-yliden-LiBF<sub>4</sub>-Komplex die Freisetzung des freien Carbens auslöst. Dies deutet darauf hin, dass Cyclopropenyliden **CP<sup>2</sup>** im Vergleich zu Diaminocarben das Lithiumkationen sehr stark koordiniert. Tatsächlich ist die Carben-Lithium-Bindung in **34** (2.093 Å) wesentlich kürzer als in den wenigen anderen beschriebenen Carben-Lithium-Addukten (2.135–2.155 Å).<sup>[146]</sup> Zu beachten ist, dass der polymere Carben-Lithium-Komplex **33** auch glatt durch Deprotonierung des Tetrafluoroboratsalzes von **CP<sup>2</sup>(H<sup>+</sup>)** mit *n*-Butyllithium erhalten werden kann.

Alder et al. zeigten, dass zur Herstellung salzfreier Derivate einer stark basischen Verbindung Natrium- oder Kaliumbasen anstelle von Lithiumbasen eingesetzt werden müssen.<sup>[147]</sup> Nach mehreren erfolglosen Versuchen fanden wir, dass Kaliumbis(trimethylsilyl)amid mit dem Tetraphenylboratsalz von Cyclopropenium **CP<sup>2</sup>(H<sup>+</sup>)** zum gewünschten freien Cyclopropenyliden **CP<sup>2</sup>** in einer Ausbeute von 20% reagierte.<sup>[148]</sup> Mit der gleichen Base und dem Tetrafluoroboratsalz gelang anschließend die Synthese von **CP<sup>2</sup>** in einer Ausbeute von 53% (Schema 38).<sup>[145]</sup> Die Isolierung von freiem Cyclopropenyliden **CP<sup>2</sup>** sowie der Lithiumkomplexe **33** und **34** gelang folglich nur mit bestimmten Kombinationen von Gegenion und Base, was erklärt, warum die anfänglichen Versuche zur Synthese dieser Verbindungen fehlschlagen.



**Schema 38.** Nur bestimmte Kombinationen von Anion und Base ermöglichen die Synthese von **CP<sup>2</sup>**.

Die Röntgenbeugungsanalyse von Bis(diisopropylamino)cyclopropenyliden **CP<sup>2</sup>** (Abbildung 9) ließ erwartungsgemäß eine erhebliche  $\pi$ -Donierung der Aminogruppen in den elektronenarmen Ring erkennen. Allerdings ist diese Donorwirkung schwächer als in der konjugierten Stammsäure



**Abbildung 9.** Struktur von **CP<sup>2</sup>** im Festkörper.

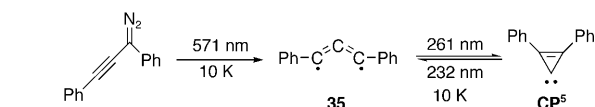


**CP<sup>2</sup>(H<sup>+</sup>)**. Keineswegs überraschend ist, dass der Carbenbindungswinkel in **CP<sup>2</sup>** (57.2°) deutlich kleiner ist als in der konjugierten Säure (62.6°). Diesen Trend beobachtet man bei allen bekannten Singulettcarbenen. Ebenso ist das <sup>13</sup>C-NMR-Signal des Carbenkohlenstoffs von **CP<sup>2</sup>** (δ = 189 ppm) deutlich stärker entschirmt als bei **CP<sup>2</sup>(H<sup>+</sup>)** (δ = 100 ppm).

Obwohl **CP<sup>2</sup>** empfindlich gegen Luftoxidation ist, ist es thermisch sehr stabil (Schmp.: 107–109 °C): Nach 2 h Erhitzen einer Lösung in Toluol bei 80 °C waren nur etwa 10 % zersetzt.

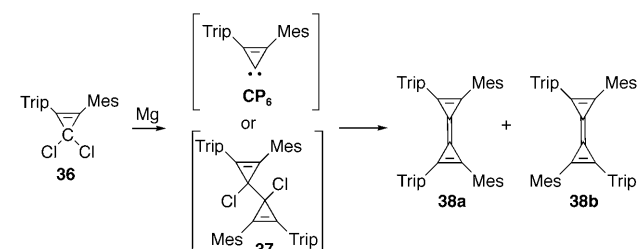
Tamm et al.<sup>[149]</sup> zeigten, dass sich die Aminosubstituenten leicht variieren lassen, wobei die Einführung von Chiralität von besonderem Interesse war. So stellten die Autoren über den Deprotonierungsweg das Cyclopropenyliden **CP<sup>4</sup>** mit zwei (*R*)-1-Phenylethylaminogruppen her (60 % Ausbeute). Die spektroskopischen Daten, und insbesondere die chemischen Verschiebungen im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (δ = 188 und 161 ppm), ähneln denen für **CP<sup>2</sup>**.

Diphenylcyclopropenyliden (**CP<sup>5</sup>**) wurde kürzlich von McMahon et al. durch Infrarotspektroskopie in einer Argonmatrix bei 10 K charakterisiert.<sup>[150]</sup> Die Herstellung erfolgte durch photochemische Isomerisierung von Triplett-Diphenylpropinyliden **35**, ein Prozess, der bei λ = 232 nm photochemisch reversibel ist (Schema 39).



**Schema 39.** Herstellung von **CP<sup>5</sup>**, das sich im photochemischen Gleichgewicht mit **35** befindet.

Versuche, das Cyclopropenyliden **CP<sup>6</sup>** mit seinen äußerst sperrigen Arylsubstituenten herzustellen, schlugen fehl.<sup>[151]</sup> Die Umsetzung einer Lösung des Dichlorcyclopropens **36** in THF mit einem Überschuss Magnesium bei Raumtemperatur ergab Triäfulvalene **38** in einer Gesamtausbeute von 94 % als *E/Z*-Isomerengemisch (Schema 40). Das *E/Z*-Verhältnis (60:40) spiegelt die relative thermodynamische Stabilität von **38a** und **38b** aufgrund der sterischen Abstoßung der sperrigen Substituenten wider. Man beachte, dass die Derivate **38** die ersten Beispiele von Triäfulvalenen sind,<sup>[152]</sup> die in reiner



**Schema 40.** Bildung der Triäfulvalene **38** und mögliche Reaktionsstufen.

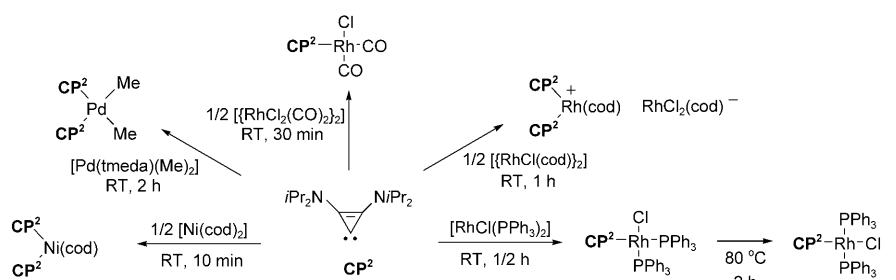
Form isoliert werden konnten. Es sind die kleinsten Vertreter der Familie der Fulvalene,<sup>[153]</sup> die formal durch Kreuzkonjugation zweier Ringe über eine gemeinsame exocyclische Doppelbindung gebildet werden.

Der Reaktionsmechanismus für die Bildung von **38** ist unbekannt. Breslow et al. zeigten, dass die Verwendung von Zink sehr glatt zur Kupplung von Cyclopropeniumsalzen unter Bildung von Bis(chlorcyclopropen) des Typs **37** führt.<sup>[154]</sup> Die Bildung der Triäfulvalene **38** ist daher kein Beweis für eine Beteiligung von **CP<sup>6</sup>** als Zwischenstufe – und auch kein Beweis dafür, dass Diarylcyclopropenylidene nicht isoliert werden könnten. Tatsächlich gibt es mehrere Berichte, dass sowohl das Carben als auch das Dimer existieren können.<sup>[9,155]</sup> Zudem wurde für Diphenylcyclopropenyliden (**CP<sup>5</sup>**) eine Singulett-Triplett-Lücke von 43 kcal mol<sup>-1</sup> berechnet,<sup>[150]</sup> die zwar kleiner ist als beim Bis(amino)cyclopropenyliden **CP<sup>3</sup>** (60 kcal mol<sup>-1</sup>),<sup>[148]</sup> aber wesentlich größer als beim bereits isolierten (Phosphanyl)silylcarben **A** (27 kcal mol<sup>-1</sup>). Darüber hinaus wird vermutet, dass die nichtkatalysierte Dimerisierung<sup>[9,124,147,156,157]</sup> von Singulett-Carbenen über einen „non-least motion“-Reaktionspfad verläuft,<sup>[158]</sup> Dieser umfasst den Angriff des freien σ-Elektronenpaares des einen Singulett-Carbens in das leere p<sub>π</sub>-Orbital des zweiten Carbens, das wegen des 2π-Elektronensystems des Rings energetisch relativ hoch liegt. Anders ausgedrückt: Damit eine Dimerisierung stattfinden kann, muss eine elektronisch bedingte Energiebarriere überwunden werden, wobei sperrige Substituenten noch zur Erhöhung dieser Barriere durch kinetische Stabilisierung beitragen könnten, sodass auf diese Weise die Isolierung von Diarylcyclopropenylidenen möglich wird.

### 6.3. Koordinationsverhalten und Katalyse

Einige wenige Übergangsmetallkomplexe wurden mit stabilem freiem Cyclopropenyliden **CP<sup>2</sup>** hergestellt. Hierbei ist zu erwähnen, dass schon Ende der 60er Jahre Öfele Chrompentacarbonyl<sup>[159]</sup> und Palladiumdichlorid<sup>[160]</sup>-Komplexe mit einem Diarylcyclopropenylidenliganden veröffentlichte. Metallkomplexe carbocyclischer Carbene wurden kürzlich in einem Aufsatz zusammengefasst,<sup>[161]</sup> sodass wir uns in diesem Abschnitt auf das Koordinationsverhalten von freiem **CP<sup>2</sup>** beschränken.<sup>[162]</sup>

**CP<sup>2</sup>** kann den dimeren [{Rh(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>}-Komplex unter Bildung des Komplexes [RhCl(CO)<sub>2</sub>(**CP<sup>2</sup>**)] spalten, den wir zur Beurteilung der Donoreigenschaften von Cyclopropenylidenen verwenden (siehe Abschnitt 9). Noch überraschender ist die Reaktion mit dem [{Rh(cod)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>}-Dimer zu [Rh(cod)(**CP<sup>2</sup>**)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[RhCl<sub>2</sub>(cod)]<sup>-</sup> (Schema 41), einem für NHCs selten beobachteten Komplextyp.<sup>[163]</sup> **CP<sup>2</sup>** kann auch herkömmliche Liganden L und sogar neutrale zweizählige Liganden verdrängen, wie die glatte Bildung von [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(**CP<sup>2</sup>**)] und [PdMe<sub>2</sub>(**CP<sup>2</sup>**)<sub>2</sub>] aus dem Wilkinson-Katalysator bzw. [PdMe<sub>2</sub>(tmeda)] zeigt. Auch mit Metall(0)-Komplexen verläuft dieser Ligandenaustausch sehr effizient, z. B. erhält man [Ni(cod)(**CP<sup>2</sup>**)<sub>2</sub>] aus [Ni(cod)<sub>2</sub>]. Mit NHC-Liganden konnte eine solche Art von Komplexen, in denen ein verbrückender cod-Ligand zwei Ni(NHC)<sub>2</sub>-Fragmente

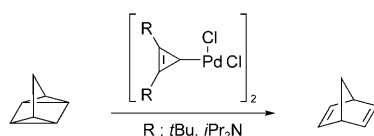


**Schema 41.** Aus freiem  $\text{CP}^2$  hergestellte Komplexe. tmeda = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylen-diamin.

verbindet, bislang nicht isoliert werden,<sup>[164]</sup> oder es kam zur Bildung des homoleptischen  $[\text{Ni}(\text{NHC})_2]$ -Komplexes.<sup>[165]</sup>

Wir glauben, dass die Bildung dieser ungewöhnlichen Komplexe mit dem extrem geringen sterischen Anspruch von  $\text{CP}^2$  zusammenhängt. Es ist sehr wohl möglich, dass die Verfügbarkeit von stabilen Cyclopropenylidenen den Weg für die Synthese von Komplexen mit Metallen im Oxidationszustand 0 ebnet, da solche Komplexe ohne das freie Carben nur schwer zugänglich sind.

Mit Ausnahme einer kurzen Anmerkung von Tamm et al.,<sup>[149]</sup> dass freies chirales  $\text{CP}^5$  die Benzoinkondensation von Benzaldehyd mit nur 18% *ee* vermittelt, wurden bislang keine katalytischen Umsetzungen beschrieben, in denen freies Cyclopropenyliden als Organokatalysator oder als Vorstufe von Übergangsmetallkatalysatoren eingesetzt wurde. Allerdings wurde die erste katalytische Umsetzung mit einem Cyclopropenyliden-Metallkomplex schon 1988 von Yoshida et al. beschrieben.<sup>[166]</sup> Hierbei wurde gefunden, dass eine Reihe von luftstabilen Cyclopropenyliden-Palladiumkomplexen sehr effektiv die exotherme Isomerisierung von Quadricyclan zu Norbornadien katalysiert. Interessanterweise war der dimere Komplex  $[\{\text{PdCl}_2(\text{CP}^2)\}_2]$  der aktivste Katalysator (Schema 42).



**Schema 42.** Isomerisierung von Quadricyclan zu Norbornadien unter dem Einfluss von dimerem  $[\{\text{PdCl}_2(\text{CP}^2)\}_2]$ .

Mehrere gemischte Palladium(II)-Komplexe mit einem 2,3-Diarylcyclopropenyliden- und einem Phosphanliganden wurden von Wass et al.<sup>[167,168]</sup> sowie Herrmann et al.<sup>[169,170]</sup> als Katalysatoren in Suzuki-Miyaura- und Heck-Kupplungen und in der aromatischen Aminierung nach Hartwig und Buchwald untersucht. Wass et al. fanden insbesondere in der Heck-Kupplung hohe Aktivitäten. Herrmann et al. entdeckten in einer ausführlichen Studie, dass diese Komplexe eine geringere Aktivität haben als die meisten NHC-Phosphan-Systeme, im Unterschied zu diesen<sup>[171]</sup> aber keine Induktionsperiode haben.<sup>[172]</sup> Das beste Ergebnis wurde mit dem sperrigsten  $\text{CP}$  erhalten, das eine Mesitylgruppe trägt.

Eher enttäuschend waren die Versuche mit Rhodium(III)-Komplexen mit einem Diphenylcyclopropenyliden- und zwei Phosphanliganden als Hydroformylierungskatalysatoren.<sup>[173]</sup> So konnte nach 3 h bei 90 °C unter 20 bar CO und  $\text{H}_2$  keine Hydroformylierung von 1-Hexen festgestellt werden. In Gegenwart von Zn als Reduktionsmittel beobachtete man hohen Umsatz, wobei postuliert wurde, dass das Cyclopropenylidenfragment im Verlauf der Reaktion abgespalten wird. Rhodium-

komplexe mit klassischen NHCs führten hingegen zu sehr vielversprechenden Ergebnissen.<sup>[25c]</sup>

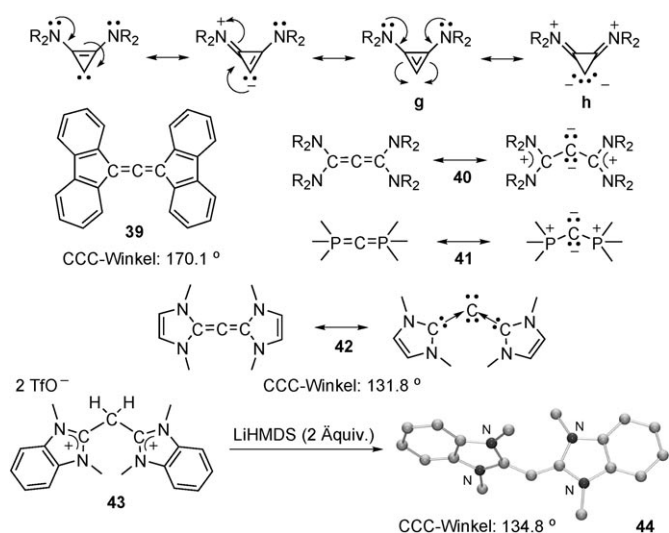
Zu beachten ist, dass sämtliche der oben beschriebenen Kupplungen mit Diaryl-substituierten Cyclopropenylidenen durchgeführt wurden. Da bekannt ist, dass diese Prozesse mit starken  $\sigma$ -Donoren generell besser ablaufen, sollten Bis-(amino)cyclopropenylidene wie  $\text{CP}^2$  sehr viel höhere katalytische Aktivitäten liefern. Tatsächlich gelang mit einem  $\text{CP}^2$ -Palladiumkatalysator die Isomerisierung von Quadricyclan zu Norbornadien.

## 7. Cyclische gebogene Allene, Carbodiphosphorane und Vinylidenphosphorane

### 7.1. Hintergrund

Die bis hierhin beschriebenen Carbene sind stabil aufgrund einer Donierung des freien Elektronenpaares an einem Heteroatom (in  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Stellung) in das unbesetzte p-Orbital des Carbens. Anders ausgedrückt verfügt der Carbenkohlenstoff über ein freies Elektronenpaar ( $\sigma$ -Orbital) und ein pseudo-gefülltes p-Orbital, sodass es sich bei Carbenen folglich um starke  $\sigma$ -Donor- und schwache  $\pi$ -Akzeptor-Liganden handelt. Unsere Überlegung war, das starke  $\sigma$ -Donorvermögen des Carbenkohlenstoffs beizubehalten und gleichzeitig den  $\pi$ -Akzeptorcharakter zu vermindern. Zu diesem Zweck wollten wir eine Verbindung entwickeln, die ein Kohlenstoffatom mit zwei freien Elektronenpaaren enthält.

Eine genauere Betrachtung der Resonanzstrukturen von Diaminocyclopropenylidenen wie  $\text{CP}^2$  (Schema 43) führte zu der Erkenntnis, dass es sich bei der einen Struktur (**g**) um ein Allen handelt, während die andere (**h**) zwei freie Elektronenpaare am Kohlenstoff aufweist. Allene weisen ein lineares CCC-Gerüst mit paarweise orthogonalen Substituenten auf.<sup>[174]</sup> Das Allengerüst ist so starr, dass schon minimale Abweichungen von der Linearität äußerst bemerkenswert sind. In einer 1995 veröffentlichten Arbeit beschreiben Weber et al.<sup>[175]</sup> das Allen **39** mit einem CCC-Bindungswinkel von 170.1°. Entsprechend erscheint hier die Resonanzform **g** unrealistisch, da der Carbenbindungswinkel bei etwa 57° liegt und ferner die Aminosubstituenten coplanar zum Ring sind. Dennoch fragten wir uns, ob per Analogieschluss starke  $\pi$ -Donorsubstituenten, z.B. Aminogruppen, an den Enden eines acyclischen Allengerüsts (wie in **40**) die C-C-Bindungen

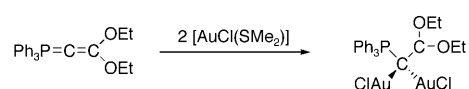


**Schema 43.** Obere Reihe: Resonanzformen von Diaminocyclopropenylidenen. **39** ist das am stärksten gebogene acyclische Allen, das bis 2008 bekannt war. Rechts daneben: Resonanzformen von Tetrakis(amino)allen **40** und Carbodiphosphoran **41** sowie berechnetes Carbodipyrroliden **42** und das Konzept von Kohlenstoff(0). Unten: Synthese des acyclischen gebogenen Allens **44**.

bis zum Zusammenbruch des  $\pi$ -Systems polarisieren könnten, was zu einer Resonanzstruktur ähnlich wie **h** führen würde. Falls sich diese Hypothese als richtig erweisen sollte, wäre das CCC-Rückgrat von **40** nicht linear, und der zentrale Kohlenstoff hätte formal zwei freie Elektronenpaare. Es war offensichtlich, dass diese Art von Verbindungen, die wir als gebogene Allene bezeichneten, den Carbodiphosphoranen **41** sehr ähnlich sind, bei denen es sich um eine wohlbekannte Familie von stabilen Phosphorverbindungen handelt, die ebenfalls nicht linear sind.<sup>[176,177]</sup>

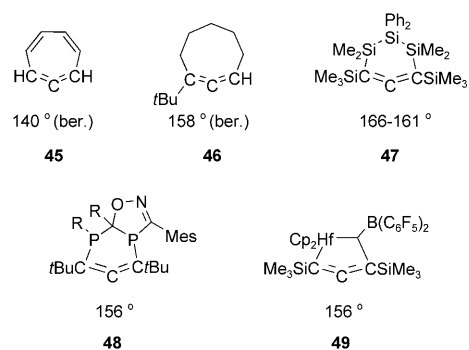
Vor der Veröffentlichung unserer experimenteller Arbeiten publizierten Tonner und Frenking<sup>[178]</sup> eine ausführliche Computeranalyse des Derivats **42**, das in einem direkten Zusammenhang mit dem gebogenem Allen **40** und dem Carbodiphosphoran **41** steht (Schema 43). Die Autoren beschrieben **42** als ein „Carbodicarben“ mit „divalentem Kohlenstoff(0)“<sup>[179]</sup> und zwei „NHC-Liganden“.<sup>[180]</sup> Die Rechnungen sagten eine Gleichgewichtsgeometrie von **42** mit einem CCC-Bindungswinkel von 131.8° voraus. Von experimenteller Seite waren wir höchst zufrieden, dass die doppelte Deprotonierung von **43** mit Kaliumhexamethyldisilazan zu **44** führte.<sup>[181]</sup> Wenngleich die Allenbindungen in **44** (1.34 Å) nur unwesentlich länger sind als die normale C=C-Bindung eines Allens (1.31 Å),<sup>[182]</sup> befinden sich die beiden NCN-Ebenen nicht senkrecht zueinander, sondern sind um 69° verdreht. Noch auffallender ist das stark gebogene Allengerüst mit einem CCC-Bindungswinkel von 134.8°, der dem von Frenking et al. für **42** berechneten Winkel sehr ähnlich ist. Offensichtlich ist das zentrale Kohlenstoffatom nicht sp-hybridisiert wie in einem gewöhnlichen Allen, sondern ist eher einer Konfiguration mit zwei freien Elektronenpaaren vergleichbar. Obwohl Allen **44** äußerst wasserempfindlich ist, ist es bei Raumtemperatur sowohl in Lösung als auch als Feststoff unbegrenzt stabil (Schmp.: 150–152°C).

Gebogenes Allen **44** sowie andere Kohlenstoff(0)-Derivate ( $L \rightarrow C \leftarrow L$ ) sind vermutlich äußerst basisch (starke  $\sigma$ -Donorliganden). Theoretische Studien zeigten, dass gebogenes Allen **42** nicht nur eine sehr hohe erste Protonenaffinität aufweist (294 kcal mol<sup>-1</sup> gegenüber 262 kcal mol<sup>-1</sup> für Imidazolin-2-yliden **B**), sondern auch eine relativ hohe zweite Protonenaffinität (168 kcal mol<sup>-1</sup> gegenüber 72 kcal mol<sup>-1</sup> für **B**).<sup>[183]</sup> Folglich neigen gebogene Allene zu doppelter Protonierung, sollten aber auch in der Lage sein, zwei Übergangsmetalle an ein und demselben Kohlenstoff zu binden. Diese Annahme wird durch die Existenz von dimetallierten Carbodiphosphoranen gestützt<sup>[184]</sup> und auch durch jüngste Ergebnisse von Fürstner et al. bestätigt,<sup>[185,186]</sup> die einen zweikernigen Goldkomplex eines Kohlenstoff(0)-Derivats isolierten, in dem der Kohlenstoff ein Phosphan und ein Dialkoxycarben als „Liganden“ trägt (Schema 44).



**Schema 44.** Synthese eines zweikernigen Goldkomplexes aus einem Kohlenstoff(0)-Derivat.

Aus diesen theoretischen und experimentellen Ergebnissen ging klar hervor, dass cyclische gebogene Allene (CBAs) sehr nützliche Liganden sind. Ein Studium der Literatur offenbarte, dass die NMR-Charakterisierung selbst bei tiefer Temperatur nur für cyclische Allene mit mehr als sieben Kohlenstoffatomen gelang.<sup>[187]</sup> Die einzige Ausnahme war das von Warmuth und Marvel<sup>[188]</sup> beschriebene 1,2,4,6-Cycloheptatetraen **45**, das auf elegante Weise in einen molekularen Container eingesperrt wurde (Schema 45). Das kinetisch geschützte 1,2-Cyclooctadien **46** (berechneter CCC-Winkel 158°),<sup>[189]</sup> die sechsgliedrigen Trisilicia-<sup>[190]</sup> und Diphospharinge<sup>[191]</sup> **47** und **48** (kristallographisch bestimmte CCC-Winkel 166°, 161° bzw. 156°) sowie der fünfgliedrige Hafnaring **49**<sup>[192]</sup> waren bis dahin die kleinsten isolierten cyclischen Allene. Man beachte, dass durch die Anwesenheit eines schwereren Hauptgruppenelements oder eines Übergangsmetalls die Allenteile in **46–49** nicht wesentlich stärker verdreht sind als im achtegliedrigen Ring **45**. Kleinere cyclische



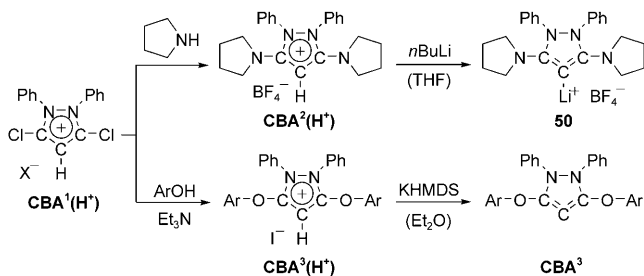
**Schema 45.** Kleinste cyclische Allene, die bis 2008 isoliert wurden, mit Angabe der CCC-Bindungswinkel.

Allene waren lediglich als Reaktionszwischenprodukte bekannt,<sup>[193]</sup> im Einklang mit der Voraussage, dass sich die Ringspannung mit jedem weiteren Entfernen eines Kohlenstoffs aus dem Ring verdoppelt.<sup>[194]</sup>

Die mangelnde Stabilität der cyclischen „regulären“ Allene hängt natürlich mit der zum Biegen des Allengerüsts aufzuwendenden Energie zusammen. Betrachtet man die gebogene Geometrie von acyclischem Allen **44**, so scheint es möglich, dass man „Push-push“-Allene in Ringe einführen könnte, die normalerweise zu gespannt für das C=C=C-Motiv sind. Diese Hypothese wird durch Berechnungen von Frenking et al. untermauert, die ergaben, dass zur Aufweitung des Bindungswinkels in **42** von der Gleichgewichtsgeometrie (131.8°) bis zur „klassischen“ linearen Struktur lediglich eine Energie von 3.7 kcal mol<sup>-1</sup> erforderlich ist.<sup>[178]</sup> Push-push-Allene sind klarerweise nicht starr, sondern hochgradig biegsam.

## 7.2. Synthese, Charakterisierung und Stabilität

Entsprechend der bei NHCs am häufigsten anzutreffenden Ringgröße, versuchten wir zunächst die Synthese eines fünfgliedrigen Allens. Eine naheliegende Vorstufe war das thermisch und luftstabile 3,5-Diaminopyrazoliumsalz **CBA<sup>2</sup>(H<sup>+</sup>)**,<sup>[195]</sup> das in einfacher Weise aus dem Dichloridivat **CBA<sup>1</sup>(H<sup>+</sup>)** zugänglich ist.<sup>[196]</sup> Das CCC-Fragment des entstehenden CBA würde vier Aminogruppen als  $\pi$ -Donorsubstituenten tragen, ähnlich dem acyclischen gebogenen Allen **44**. Die Deprotonierung von **CBA<sup>2</sup>(H<sup>+</sup>)** mit *n*-Butyllithium führte nicht zum freien **CBA<sup>2</sup>**, sondern zu dessen monomeren Lithiumaddukt **50**, das in Form thermisch stabiler, orangefarbener Kristalle in 26 % Ausbeute isoliert wurde (Schema 46).<sup>[197]</sup>

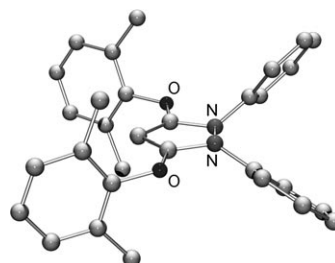


**Schema 46.** Synthese des **CBA<sup>2</sup>**-Lithium-Addukts **50** und von stabilem freiem **CBA<sup>3</sup>**.

Genauso wie beim Lithiumaddukt von Diaminocyclopropenyliden **CP<sup>2</sup>** schlugen sämtliche Versuche fehl, das Metallion von **50** in einem starken Komplexbildner zu sequestrieren. Während freies **CP<sup>2</sup>** mithilfe einer Kaliumbase sauber hergestellt werden konnte, gelang keine glatte Umsetzung von **CBA<sup>2</sup>(H<sup>+</sup>)** mit KN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oder KN(*i*Pr)<sub>2</sub>. Dies deutet darauf hin, dass gebogene Allene äußerst basisch sind und Metalle sehr stark koordinieren. Folglich nahmen wir Änderungen am Pyrazoliumgerüst vor, um die Basizität des zentralen Kohlenstoffs zu mindern. Wir ersetzten die exocy-

clischen Aminogruppen von **CBA<sup>2</sup>(H<sup>+</sup>)** durch elektronegiere Aryloxygruppen mit schwächerem  $\pi$ -Donorverhalten. Tatsächlich führte die Deprotonierung von **CBA<sup>3</sup>(H<sup>+</sup>)** mit KHMDS zum gewünschten freien **CBA<sup>3</sup>**, das in Form hellgelber Kristalle in 47 % Ausbeute isoliert wurde (Schema 46).

Eine Einkristallröntgenbeugungsanalyse ergab, dass **CBA<sup>3</sup>** einen extrem kleinen CCC-Bindungswinkel von 97.5° aufweist (Abbildung 10). Im Unterschied zu der senkrechten



**Abbildung 10.** Struktur von **CBA<sup>3</sup>** im Festkörper.

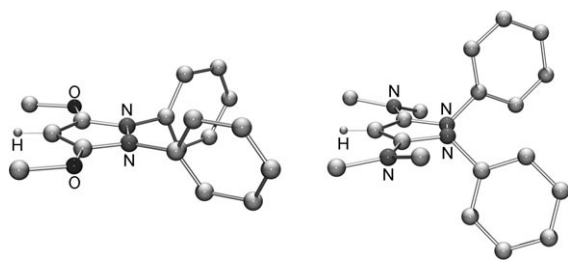
Anordnung der Substituenten in klassischen Allenen und dem Torsionswinkel von 69°, wie er in **44** vorliegt, liegen die beiden Stickstoff- und Sauerstoffatome von **CBA<sup>3</sup>** in einer Ebene mit dem CCC-Allenfragment. Die C-C-Bindungen in **CBA<sup>3</sup>** (1.37 Å) sind wesentlich länger als bei Allenen üblich (1.31 Å).<sup>[182]</sup> Alle diese Charakteristika sind im Einklang mit einer starken Polarisierung der allenischen  $\pi$ -Bindungen in Richtung des zentralen Kohlenstoffs. Überraschenderweise liegt **CBA<sup>3</sup>** in der Festphase als racemisches Gemisch vor. Aufgrund der Pyramidalisierung der Stickstoffatome findet sich eine *trans*-Anordnung der Phenylgruppen (Winkelsumme an N: 347° bzw. 351°). Obwohl die endocyclischen C-N-Bindungen (1.38 Å) kürzer als Einfachbindungen sind, findet keine wesentliche Wechselwirkung der freien Elektronenpaare am Stickstoff mit dem  $\pi$ -System des Allenfragments statt. Folglich sind es die exocyclischen Phenoxygruppen, die für die Polarisierung des CCC-Gerüsts sorgen. Tatsächlich sind die Sauerstoffzentren sp<sup>2</sup>-hybridisiert (COC 120° bzw. 117°) und so angeordnet, dass das freie Elektronenpaar in Konjugation mit dem  $\pi$ -System des Allenfragments treten kann (COCC-Torsionswinkel: 2.6° bzw. 6.3°); die O-C-Bindungen sind kurz (1.35 Å).

Die relativen Signallagen der zentralen und endständigen Allenkohlenstoffe in **CBA<sup>3</sup>** ( $\delta$  = 115 bzw. 175 ppm) sind ähnlich wie beim acyclischen gebogenen Allen **44** ( $\delta$  = 110 bzw. 145 ppm), aber umgekehrt wie bei nichtpolarisierten Allenen ( $\delta$  = 185–215 bzw. 60–130 ppm),<sup>[198]</sup> was wiederum für das Vorhandensein eines elektronenreichen zentralen Kohlenstoffatoms spricht.

**CBA<sup>3</sup>** ist sowohl in Lösung wie auch als Feststoff bei Raumtemperatur wochenlang stabil (Schmp.: 95°C, Zers.). Da **CBA<sup>3</sup>** durch Deprotonierung des Pyrazoliumions **CBA<sup>3</sup>(H<sup>+</sup>)** hergestellt wurde, vermutete man, dass die Stabilität durch seinen aromatischen Charakter bedingt ist.<sup>[199,200]</sup> Auf der anderen Seite kamen Tuononen et al.<sup>[201]</sup> in Computerstudien zu dem Schluss, dass sich **CBA<sup>3</sup>** am besten als ein Carbenoid beschreiben lässt. Andere Berechnungen (ein-

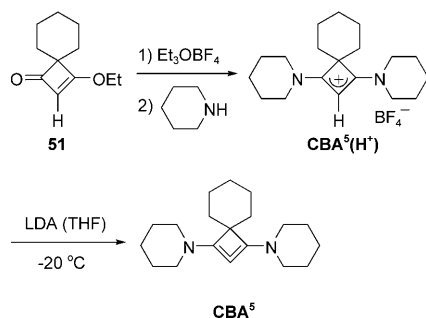


schließlich HOMA- und NICS-Aromatizitätsindizes) zeigten hingegen,<sup>[202]</sup> dass von 3,5-Bis( $\pi$ -Donor)-substituierten Pyrazoliumsalzen abgeleitete Allene nur schwach aromatisch bis nichtaromatisch sind. Noch überraschender gelang uns der experimentelle Nachweis, dass 1) **CBA**<sup>3</sup>(H<sup>+</sup>) mit exocyclischen Aryloxysubstituenten planare endocyclische Stickstoffe aufweisen (Abbildung 11, links), wie man es für ein aromatisches System erwarten würde, und 2) dass **CBA**<sup>4</sup>(H<sup>+</sup>) mit exocyclischen Aminogruppen (mit stärkerem  $\pi$ -Donorvermögen) stark pyramidierte endocyclische, aber planarierte exocyclische Stickstoffzentren aufweist (Abbildung 11, rechts). Es scheint daher, dass in **CBA**<sup>3</sup> – und sogar in **CBA**<sup>4</sup>(H<sup>+</sup>) – eine exocyclische Delokalisierung auf Kosten der Aromatizität bevorzugt ist.



**Abbildung 11.** Strukturen von **CBA**<sup>3</sup>(H<sup>+</sup>) (links) (Dipp-Gruppe an den O-Atomen weggelassen) und **CBA**<sup>4</sup>(H<sup>+</sup>) (rechts) im Festkörper.

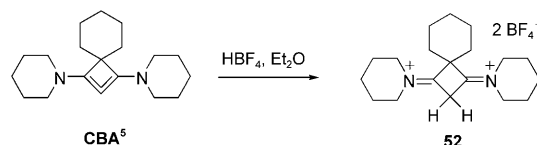
Um die Stabilitätsgrenze von CBAs auszuloten, versuchten wir ein nur aus Kohlenstoffatomen bestehendes, viergliedriges Allen herzustellen, das ausschließlich von den beiden exocyclischen  $\pi$ -Donorsubstituenten stabilisiert wird. Die Umsetzung von **51**<sup>[203]</sup> mit Triäthylxoniumtetrafluoroborat und anschließend mit einem Überschuss Piperidin lieferte das Salz **CBA**<sup>5</sup>(H<sup>+</sup>) in 72 % Ausbeute (Schema 47). Die



**Schema 47.** Synthese von **CBA**<sup>5</sup>(H<sup>+</sup>) und stabilem cyclischem Allen **CBA**<sup>5</sup>.

Zugabe von LDA zu einer Lösung von **CBA**<sup>5</sup>(H<sup>+</sup>) in THF bei –20 °C führte in einer glatten Reaktion zu **CBA**<sup>5</sup> (oder möglicherweise dessen Lithiumaddukt).<sup>[204]</sup> Die <sup>13</sup>C-NMR-Signale der zentralen und der endständigen Kohlenstoffatome des Allenfragments ( $\delta$  = 151 bzw. 185 ppm) sind gegenüber der als Vorstufe eingesetzten konjugierten Säure um  $\delta$  = 58 bzw. 13 ppm tieffeldverschoben.

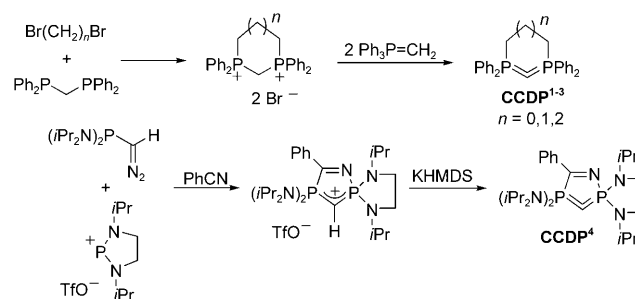
Des Weiteren fanden wir, dass die Behandlung von **CBA**<sup>5</sup> (oder **CBA**<sup>5</sup>(H<sup>+</sup>)) mit einem Überschuss Tetrafluoroborsäure/Diethylether-Komplex zum Dikation **52** führt, dessen BF<sub>4</sub><sup>–</sup>-Salz in Form weißer Kristalle in 90 % Ausbeute isoliert wurde (Schema 48). Diese doppelte Protonierung des cyclischen Allens **CBA**<sup>5</sup> lieferte den endgültigen Beweis dafür, dass es möglich ist, zwei negative Ladungen am zentralen Kohlenstoffatom cyclisch gebogener Allene präparativ zu nutzen.



**Schema 48.** Doppelte Protonierung von **CBA**<sup>5</sup>.

**CBA**<sup>5</sup> ist bei –20 °C nur einige Stunden stabil und zersetzt sich leicht oberhalb von –5 °C unter Bildung eines komplexen Gemischs von Produkten unbekannter Struktur. Die relative Stabilität dieses sehr kleinen Kohlenstoffrings zeigt aber deutlich auf, dass eine ganze Reihe von Push-push-substituierten cyclischen Allenen zugänglich sein sollte.

Wie eingangs dieses Abschnitts erwähnt, gibt es starke Ähnlichkeiten zwischen gebogenen Allenen und Carbodiphosphoranen. Schmidbaur et al.<sup>[205]</sup> beschrieben bereits 1980 die Synthese von cyclischen Carbodiphosphoranen **CCDP**<sup>1–3</sup>, und jüngst synthetisierten Baceiredo et al.<sup>[206]</sup> **CCDP**<sup>4</sup> (Schema 49).



**Schema 49.** Synthese von cyclischen Carbodiphosphoranen **CCDP**<sup>1–4</sup>.

Laut Röntgenbeugungsanalysen weisen die sechs- bzw. fünfgliedrigen Carbodiphosphorane **CCDP**<sup>2</sup> und **CCDP**<sup>4</sup> (Abbildung 12) einen PCP-Winkel von 117° bzw. 105° auf. Beachtenswert ist das extrem hochfeldverschobene <sup>13</sup>C-NMR-Signal des zentralen Kohlenstoffatoms (**CCDP**<sup>2</sup>:  $\delta$  = –3.1; **CCDP**<sup>4</sup>:  $\delta$  = +21.5 ppm), wie man es für ein stark negativ geladenes Kohlenstoffatom erwarten würde.

Das Hauptproblem bei cyclischen Carbodiphosphoranen ist ihre thermische Instabilität. Wie Schmidbaur et al.<sup>[205]</sup> berichteten, zersetzt sich fünfgliedriges **CCDP**<sup>1</sup> binnen einiger Stunden bei 20 °C, und selbst sechsgliedriges **CCDP**<sup>2</sup> war oberhalb 35 °C instabil; die Zersetzungswege wurden nicht weiter erörtert. Baceiredo et al.<sup>[207]</sup> fanden, dass beim Erhit-

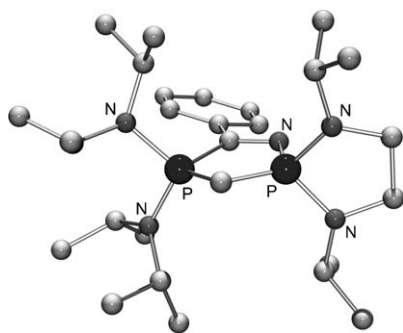
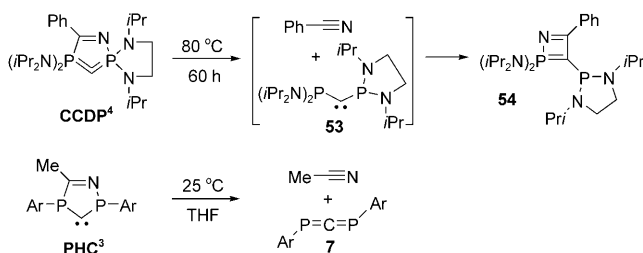


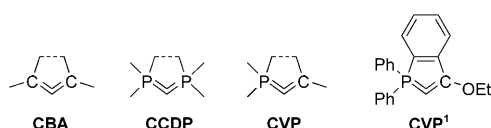
Abbildung 12. Festphasenstrukturen von **CCDP<sup>4</sup>**.

zen einer Lösung von **CCDP<sup>4</sup>** in Benzol für 60 h bei 80 °C eine Umlagerung zum 1,2-λ<sup>5</sup>-Azaphosphet **54** stattfindet (Schema 50). Hierbei handelt es sich um die analoge Umlagerung, wie sie auch beim cyclischen Diphosphanylcarben **PHC<sup>3</sup>** beobachtet wurde. In beiden Fällen findet eine [3+2]-Retrocycloaddition unter Bildung von Benzonitril und Diphosphanylcarben **53** bzw. Acetonitril und 1,3-Diphosphallen **7** statt.<sup>[39]</sup> Anschließend reagiert Phosphanylcarben **53** formal in einer [2+2]-Cycloaddition mit Benzonitril zum isolierten Azaphosphet **54**; die Reaktion ist auch von anderen Phosphanylcarbenen bekannt.<sup>[28a,208]</sup>



Schema 50. Umlagerung von **CCDP<sup>4</sup>**; Analogie zu **PHC<sup>3</sup>**.

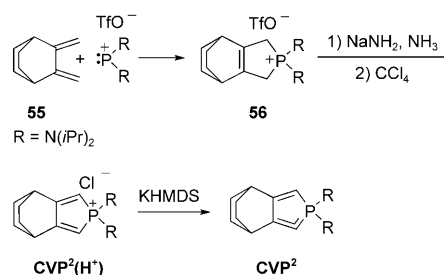
In der Summe scheinen diese Ergebnisse zu zeigen, dass cyclische Carbodiphosphorane weniger stabil sind als cyclische gebogene Allene, was ein echtes Problem für die praktische Anwendung dieser Verbindungen darstellt. Wie die <sup>13</sup>C-NMR-Daten andeuten (und wie in Abschnitt 9 näher erläutert wird), ist das Kohlenstoffzentrum von CCDPs elektronenreicher als das von CBAs, was natürlich eine sehr interessante Eigenschaft ist. Infolgedessen betrachteten wir gemischte Systeme bestehend aus einer P-C-Ylidbindung und einer C-C-Doppelbindung (Vinylidenphosphorane; Schema 51). Ganz anders als die zahlreichen Beispiele acyclischer Derivate<sup>[176,209]</sup> wurde nur ein einziges cyclisches



Schema 51. Cyclische Vinylidenphosphorane (CVPs) als Hybride zwischen CBAs und CCDPs sowie Struktur von **CVP<sup>1</sup>**, dem einzigsten bis 2008 veröffentlichten CVP.<sup>[210]</sup>

Vinylidenphosphoran **CVP<sup>1</sup>** veröffentlicht. Interessanterweise konnte diese Verbindung in kristalliner Form isoliert werden und war gekühlt für einen begrenzten Zeitraum stabil; <sup>13</sup>C-NMR-Spektren oder kristallographische Daten wurden allerdings nicht beschrieben.<sup>[210]</sup>

Da bei **CVP<sup>1</sup>** weder Dimerisierung, Gerüstumlagerungen noch Fragmentierungsprozesse möglich scheinen, ging unsere Vermutung dahin, dass die begrenzte Stabilität dieser Verbindung auf ihre Luftempfindlichkeit zurückzuführen ist. Um dies zu prüfen, synthetisierten wir ein einfaches CVP-Derivat ohne Heteroatom am Kohlenstoffterminus (Schema 52).<sup>[211]</sup>



Schema 52. Synthese von **CVP<sup>2</sup>**.

Die konjugierte Säure **CVP<sup>2</sup>(H<sup>+</sup>)** wurde ausgehend von dem leicht verfügbaren Dien **55** in drei Stufen mit einem leicht abgeänderten Literaturprotokoll hergestellt.<sup>[212]</sup> Eine formale [4+1]-Cycloaddition mit Bis(diisopropylamino)phosphoniumtriflat<sup>[213]</sup> ergab zunächst das Phospholeniumsalz **56**. Die Deprotonierung mit NaNH<sub>2</sub> in Ammoniak und anschließendes Versetzen mit 1 Äquivalent CCl<sub>4</sub> bei Raumtemperatur führte direkt zum gewünschten Phospholiumchlorid **CVP<sup>2</sup>(H<sup>+</sup>)**.<sup>[214]</sup> Eine weitere Deprotonierung mit KHMDS ergab schließlich **CVP<sup>2</sup>**, das in Form braunroter Kristalle in einer Ausbeute von 32 % isoliert wurde.

Wie die Einkristall-Röntgenbeugungsanalyse zeigte, enthält **CVP<sup>2</sup>** einen planaren fünfgliedrigen Ring (Abbildung 13). Überraschend ist die Länge der P-C-Bindung von 1.783 Å, was in etwa der gleiche Wert ist wie bei der Phosphoniumvorstufe **CVP<sup>2</sup>(H<sup>+</sup>)** (1.786 Å). Die Bindung ist damit außergewöhnlich lang im Vergleich zu nichtstabilisierten Phosphoryliden (1.66 Å),<sup>[215]</sup> dem fünfgliedrigen cyclischen Carbodiphosphoran **CCDP<sup>4</sup>** (1.64–1.66 Å)<sup>[206]</sup> und erst recht acyclischen Vinylidenphosphoranen (1.68 Å).<sup>[216]</sup> Dieser Befund besagt klar, dass eine Rückbindung des freien Elektronenpaares am Kohlenstoff zum Phosphoniumzentrum praktisch nicht existent ist. Der einzige wesentliche geome-

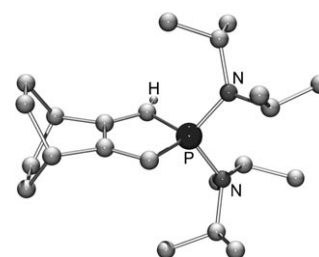


Abbildung 13. Struktur von **CVP<sup>2</sup>** im Festkörper.

trische Unterschied zwischen  $\text{CVP}^2(\text{H}^+)$  und  $\text{CVP}^2$  ist der PCC-Bindungswinkel, der signifikant von  $107^\circ$  auf  $100^\circ$  sinkt (ein üblicher Trend beim Vergleich von Carbenen und gebogenen Allenen mit ihren Vorstufen, den konjugierten Säuren). Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal des zentralen Kohlenstoffs tritt bei  $\delta = 184$  ppm auf, was gegenüber der Ausgangsverbindung ( $\delta = 109$  ppm), aber auch gegenüber gebogenen Allenen ( $\delta = 110$ – $151$  ppm) und cyclischen Carbodiphosphoranen ( $\delta = -3$ – $+2$  ppm) sehr deutlich tieffeldverschoben ist.

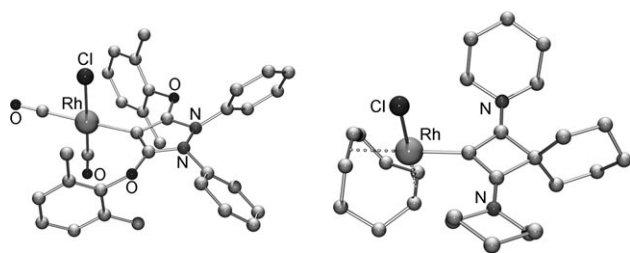
$\text{CVP}^2$  war sowohl in Lösung als auch als Feststoff recht stabil (Schmp.:  $81$ – $82^\circ\text{C}$ ), gegenüber Feuchtigkeit jedoch erwartungsgemäß sehr empfindlich. Künftige Projekte werden der Synthese von cyclischen Vinylidenphosphoranen mit einer  $\pi$ -Donorgruppe am Kohlenstoffterminus gelten, um so eine noch weitere Erhöhung der Elektronendichte am zentralen Kohlenstoffatom zu erzeugen.

Aus den in diesem Abschnitt dargelegten Ergebnissen lässt sich schließen, dass Carbodiphosphorane wohl die elektronenreichsten aller bis hierhin beschriebenen Verbindungen sind. Aufgrund ihrer thermischen Instabilität stellen indes cyclische gebogene Allene und Vinylidenphosphorane bessere Alternativen dar und verdienen sicher weitere Studien.

### 7.3. Koordinationsverhalten und Katalyse

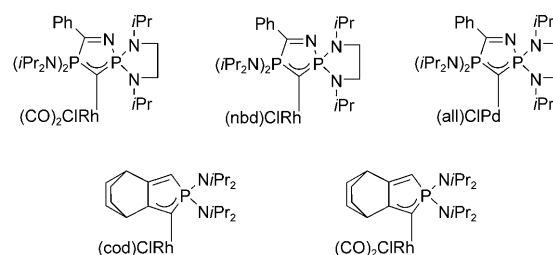
In diesem Abschnitt betrachten wir das Koordinationsverhalten von cyclischen gebogenen Allenen, Carbodiphosphoranen und Vinylidenphosphoranen und fassen die Methoden zur Herstellung der Komplexe sowie bislang verfügbare Katalysatedaten zusammen.

Zunächst sei erwähnt, dass „normale Allene“ mit Übergangsmetallfragmenten zu  $\eta^2$ -Komplexen reagieren, unter Einbeziehung einer der C-C- $\pi$ -Bindungen.<sup>[217]</sup> Im klaren Unterschied dazu beobachtet man im Fall der CBAs eine  $\eta^1$ -Koordinations an Rhodium und Iridium.<sup>[197,204]</sup> Beispiele sind  $[\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{CBA}^3)]$  (Abbildung 14, links) und  $[\text{RhCl}(\text{cod})-(\text{CBA}^5)]$  (Abbildung 14, rechts). Dies illustriert eindrucksvoll die ganz spezielle elektronische Struktur der gebogenen Allene.



**Abbildung 14.** Struktur von  $[\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{CBA}^3)]$  (links) und  $[\text{RhCl}(\text{cod})-(\text{CBA}^5)]$  (rechts) im Festkörper.

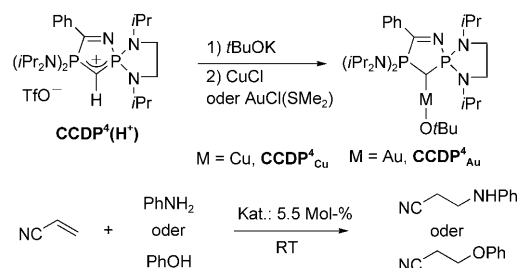
Ähnlich reagieren auch cyclische Carbodiphosphorane  $\text{CCDP}^4$  und Vinylidenphosphorane  $\text{CVP}^2$  mit verschiedenen Metallfragmenten zu den entsprechenden  $\eta^1$ -Komplexen (Schema 53). Baceiredo et al.<sup>[206]</sup> fanden, dass in den  $\text{CCDP}^4$ -



**Schema 53.** Komplexe von  $\text{CCDP}^4$  und  $\text{CVP}^2$ .

Komplexen die P-C-Bindungslängen zwischen denen einer Einzel- und Doppelbindung liegen, was darauf hindeutet, dass das verbleibende freie Elektronenpaar am Kohlenstoff mit den beiden Phosphoniogruppen in Wechselwirkung tritt. Interessanterweise sind die Metall-Kohlenstoff-Bindungen (Pd-C:  $2.12$  Å; Rh-C:  $2.11$  Å) hier wesentlich länger als in den entsprechenden NHC-Komplexen (Pd-C und Rh-C:  $2.00$ – $2.06$  Å), was auf eine sehr schwache  $\pi$ -Donierung vom Metall zum Carbodiphosphoran hinweist.

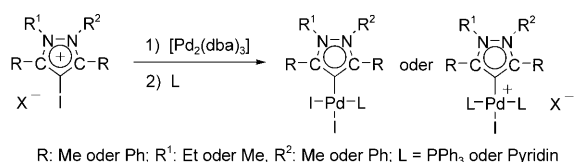
Erste Anwendungen von  $\text{CCDP}^4$  in der Katalyse wurden 2009 veröffentlicht. Die hierbei eingesetzten  $\text{CCDP}^4_{\text{Cu}}$ - und  $\text{CCDP}^4_{\text{Au}}$ -Komplexe wurden durch Deprotonierung von  $\text{CCDP}^4(\text{H}^+)$  mit Kalium-*tert*-butoxid und nachfolgende Umsetzung mit CuCl bzw. AuCl(SMe<sub>2</sub>) hergestellt (Schema 54).<sup>[218]</sup> Im Unterschied zu dem luft- und feuchtig-



**Schema 54.** Erste katalytische Anwendung von Komplexen mit einem  $\text{CCDP}$ -Liganden.

keitsempfindlichen Cu-Komplex ist der Au-Komplex als Feststoff an der Luft stabil. Beide Komplexe zeigten katalytische Aktivität bei der Addition von Aminen und Alkoholen an Acrylnitril. Der Cu-Komplex ergab höhere Umsätze, und die Hydroxylierung verlief langsamer als die Hydroaminierung. Mit Phenol erhielt man bei Raumtemperatur nach 40 h einen Umsatz von 72 %. Die Autoren weisen auf die überlegene katalytische Leistung im Vergleich zu den analogen Cu-NHC-Komplexen hin ( $64\%$ ,  $80^\circ\text{C}$ , 40 h),<sup>[219]</sup> berichten aber auch über eine Zersetzung des Katalysators, die höhere Umsätze verhindert.

Huynh et al.<sup>[220,221]</sup> berichteten über die katalytische Aktivität von Palladiumkomplexen mit einem cyclisch gebogenen, von Pyrazol abgeleiteten Allenliganden (Schema 55). Die Komplexe wurden durch oxidative Addition von 4-Iodpyrazoliumsalzen an  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$  und nachfolgende Anlagerung von  $\text{PPh}_3$  oder Pyridin hergestellt. Sie erwiesen sich als aktiv in Suzuki-Miyaura-Kupplungen von aktivierten Sub-



**Schema 55.** Synthese von Komplexen für Suzuki-Miyaura-Kupplungen. dba = *trans,trans*-Dibenzylidenacetone.

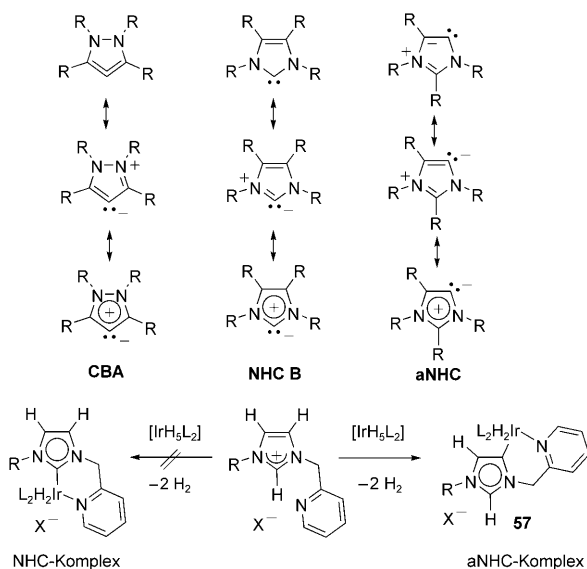
straten bei Umgebungstemperatur in wässriger Lösung unter aeroben Bedingungen. Mit schwierigeren Substraten wie 4-Chlorbenzaldehyd wurden nur geringe Ausbeuten zwischen 14 und 52% erhalten. Bei Heck-Kreuzkupplungen wurden ganz ähnliche Ergebnisse erzielt.

Die Schlussfolgerungen, die wir aus den bisher enttäu-schenden katalytischen Aktivitäten der Cyclopropenylidenkomplexe gezogen haben, gelten auch hier. So fanden Huynh et al. die noch besten Ergebnisse mit dem sperrigen Pyrazolin-4-yliden mit Phenylgruppen in 3- und 5-Stellung. Es ist durchaus möglich, dass sterisch anspruchsvollere CBAs, z. B. **CBA**<sup>3</sup>, deutlich höhere katalytische Aktivitäten erzielen können.

## 8. Anomale NHCs

### 8.1. Hintergrund

Unsere Arbeitsgruppe beschäftigt sich seit vielen Jahren mit der Synthese stabiler ungewöhnlicher Isomere bekannter Verbindungen.<sup>[222]</sup> In diesem Sinne können von Pyrazoliumsalzen abgeleitete CBAs als Konstitutionsisomere von Imidazol-2-ylidenen, den wohlbekannten ungesättigten NHCs **B**, angesehen werden (Schema 56). Auf der Suche nach weiteren stabilen Isomeren von CBAs und NHC **B** schienen an C5 deprotonierte Imidazoliumsalze (aNHCs) aussichtsreiche

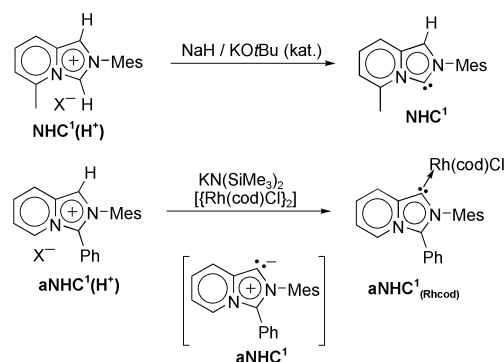


**Schema 56.** Vergleich der Resonanzformen von **CBA**, **NHC B** und **aNHC**; Entdeckung des aNHC-Komplexes **57** durch Crabtree et al.<sup>[223]</sup>

Kandidaten zu sein. Übergangsmetallkomplexe mit aNHC-Liganden waren bereits bekannt. 2001 fanden Crabtree et al.<sup>[223]</sup> dass Imidazoliumsalze, die normalerweise über die C2-H-Bindung an Metalle addieren (Bildung typischer NHC-Komplexe), auch „falsch“, d. h. über C5 addieren können,<sup>[223]</sup> z. B. in **57**. Da ohne Einführung zusätzlicher Ladungen keine sinnvolle kanonische Resonanzstruktur des freien Liganden aNHC gezeichnet werden kann, werden die über C5 gebundenen Komplexe oft als „anomale“ Carbenkomplexe oder aNHC-Komplexe bezeichnet.

Seit 2001 wurde eine Vielzahl von Komplexen mit aNHC-Liganden hergestellt, und die Ergebnisse sind in mehreren Übersichtsartikeln zusammengefasst.<sup>[224]</sup> Die meisten Studien befassten sich mit der Entwicklung von Syntheseprotokollen zur Herstellung von aNHC-Metall-Komplexen (darunter Metallierung durch C5-H-Aktivierung, oxidative Addition einer C5-Halogen-Bindung und Transmetallierung) und Untersuchungen der elektronischen und strukturellen Eigenschaften der Komplexe. Albrecht et al.<sup>[226]</sup> schrieben im Abstract einer der jüngsten Veröffentlichungen<sup>[225]</sup> über aNHC-Komplexe: „Analytische Untersuchungen mittels Röntgenbeugung und Röntgenphotoelektronenspektroskopie deuten darauf hin, dass der C5-Bindungsmodus die Elektronendichte am Metallzentrum deutlich erhöht, was C5-gebundene Carbenliganden zu den basischsten neutralen Donoren macht, die bisher bekannt sind.“ Die Synthese der freien aNHCs war darum eine spannende Herausforderung.

Vor unseren Arbeiten waren keine freien aNHCs isoliert oder auch nur in Lösung charakterisiert worden, allerdings ist ein Bericht von Lassaletta et al. erwähnenswert.<sup>[163c]</sup> Hierin konnten die Autoren zeigen, dass die Deprotonierung von Imidazo[1,5-*a*]pyridiniumsalzen, **NHC**<sup>1</sup>(H<sup>+</sup>), zu den isolierbaren freien **NHC**<sup>1</sup> führt (Schema 57). Hingegen konnten sie



**Schema 57.** Bildung und Isolierung von freiem **NHC**<sup>1</sup> und Hinweis auf die vorübergehende Bildung von **aNHC**<sup>1</sup> durch die Entstehung von **aNHC**<sup>1</sup>(Rhcod).<sup>[163c]</sup>

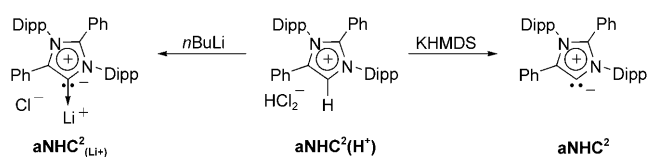
bei Verwendung von C2-substituierten Vorstufen, z. B. **aNHC**<sup>1</sup>(H<sup>+</sup>), das entsprechende freie **aNHC**<sup>1</sup> nicht nachweisen. Wenn aber die Deprotonierung in Gegenwart von [Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> durchgeführt wurde, gelang es, den entsprechenden **aNHC**<sup>1</sup>(Rhcod)-Komplex zu isolieren. Letzteres Ergebnis zeigte sehr deutlich, dass freies **aNHC**<sup>1</sup> eine praktikable Lebensdauer hat, was uns ermutigte, die Herstellung und Isolierung eines aNHC in Angriff zu nehmen.



Man beachte, dass Rechnungen zufolge das Stamm-aNHC (H an C und N) energetisch rund  $17 \text{ kcal mol}^{-1}$  höher liegt als das normale NHC.<sup>[227]</sup> Anders als bei klassischen Singulettcarbenen gibt es für aNHC jedoch keine Möglichkeit zur Dimerisierung, und auch Gerüstumlagerungen oder Fragmentierungsprozesse schienen sehr unwahrscheinlich.

## 8.2. Synthese, Charakterisierung und Stabilität

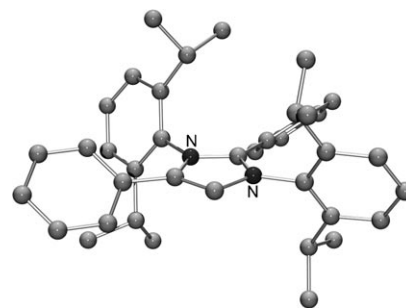
Berechnungen der Säurekonstanten für das C2-Proton (zu NHCs führend) und das C5-Proton (zu aNHCs führend) ergaben  $pK_s$ -Werte von 24.9<sup>[228]</sup> bzw. 33.0.<sup>[229]</sup> Der letztere Wert ist vergleichbar mit dem für die CAAC-Vorstufe errechneten Wert, und somit können die Basen, die bei der Herstellung von CAACs verwendet werden (*n*-Butyllithium, LDA, KHMDS usw.), durchaus auch das Imidazoliumsalz am C5-Kohlenstoff deprotonieren. Da das C2-Proton acider ist als das C5-Proton, führten wir eine Phenylgruppe an C2 ein. Zur kinetischen Stabilisierung der C5-Stellung brachten wir jeweils einen sperrigen 2,6-Diisopropylphenylsubstituenten (Dipp) an beiden Stickstoffatomen sowie eine zweite Phenylgruppe an C4 an. Imidazoliumsalze **aNHC<sup>2</sup>(H<sup>+</sup>)** mit verschiedenen Gegenionen wurden nach leicht abgeänderten Literaturverfahren in guten Ausbeuten erhalten (Schema 58).<sup>[230]</sup> Sämtliche Versuche, das Tetrafluoroborat-



**Schema 58.** Synthese von freiem **aNHC<sup>2</sup>** und dessen Lithiumaddukt **aNHC<sup>2</sup>(Li<sup>+</sup>)**.

salz von Imidazolium **aNHC<sup>2</sup>(H<sup>+</sup>)** zu deprotonieren, schlugen fehl. Es ist bekannt, dass kleine Anionen in der Lage sind, heterolytische C-H-Spaltungen durch Bildung von Wasserstoffbrücken zu beschleunigen, und interessanterweise machte man sich diesen Effekt bei C2,C5-unsubstituierten Imidazoliumsalzen zunutze, um die Metallierung an die C2-anstelle der C5-Position (die das acide Proton trägt) zu lenken.<sup>[231]</sup> Da die C2-Position in **aNHC<sup>2</sup>(H<sup>+</sup>)** geschützt ist, sollten kleine Anionen die gewünschte Deprotonierung an C5 erleichtern. Wenn **aNHC<sup>2</sup>(H<sup>+</sup>)** (mit HCl<sub>2</sub><sup>-</sup>-Gegenion) mit 2 Äquivalenten einer Lithiumbase wie *n*-Butyllithium oder LDA versetzt wurde, fand tatsächlich eine Deprotonierung statt, wenngleich unter Bildung des **aNHC<sup>2</sup>(Li<sup>+</sup>)**-Addukts, wie es bereits bei **CP<sup>2</sup>** und **CBA<sup>2</sup>** beobachtet wurde. Wiederum erwiesen sich Kaliumbasen, insbesondere KHMDS, als besser geeignet zur Herstellung des gewünschten freien **aNHC<sup>2</sup>**, das nach Aufarbeitung als grünes Pulver in 68 % Ausbeute isoliert wurde.<sup>[232]</sup>

Im festen Zustand weist **aNHC<sup>2</sup>** einen völlig planaren Ring auf, und auch die fünf Ringatome befinden sich jeweils in einer planaren Umgebung (maximale Abweichung 1.9 pm) (Abbildung 15). Die endocyclischen C-N- (1,33–1.40 Å) und

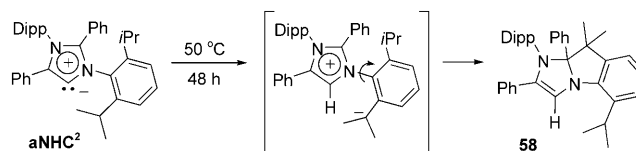


**Abbildung 15.** Struktur von **aNHC<sup>2</sup>** im Festkörper.

C-C-Bindungslängen (1.35 Å) liegen zwischen einer Einzel- und Doppelbindung, und die geometrischen Daten deuten auf ein delokalisiertes  $\pi$ -System hin. Interessanterweise ist der Carbenbindungswinkel von **aNHC<sup>2</sup>** (101.0°) kleiner als in der kationischen Vorstufe **aNHC<sup>2</sup>(H<sup>+</sup>)** (108.0°), im Einklang mit dem erhöhten s-Charakter des  $\sigma$ -Orbitals des freien Elektronenpaares am Carbenatom im Vergleich zum C-H<sup>+</sup>-Bindungsorbital der Vorstufe.

Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum erscheint das C5-Signal von **aNHC<sup>2</sup>** ( $\delta = 202 \text{ ppm}$ ) im Vergleich zu **aNHC<sup>2</sup>(H<sup>+</sup>)** ( $\delta = 124 \text{ ppm}$ ) deutlich tieffeldverschoben und liegt im gleichen Bereich wie bei klassischen NHCs.<sup>[26b]</sup>

**aNHC<sup>2</sup>** ist sowohl im festen Zustand (Schmp.: 65°C, Zers.) als auch in Lösung einige Tage stabil, lagert sich aber beim Erhitzen in Benzol bei 50°C nach 48 h quantitativ zu **58** um (Schema 59). Der kondensierte Heterocyclus **58** resultiert möglicherweise aus der Deprotonierung eines Isopropylsubstituenten der Dipp-Gruppe durch das Carbenzentrum mit nachfolgender nukleophiler Addition des erzeugten Benzyl-anions an C2.



**Schema 59.** Umlagerung von **aNHC<sup>2</sup>** in Lösung beim Erhitzen.

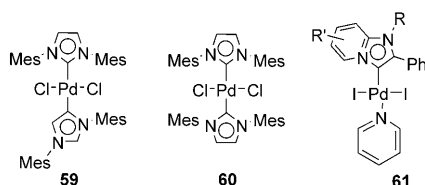
Die vorstehend beschriebenen Ergebnisse, einschließlich der beobachteten Umlagerung, geben gute Anhaltspunkte dafür, welches Substitutionsmuster sich am besten zur Isolierung weiterer aNHC eignen sollte. Die Tatsache, dass **aNHC<sup>2</sup>** bei Vorhandensein lediglich einer einfachen Phenylgruppe am Kohlenstoff neben dem Carbenzentrum stabil ist, deutet darauf hin, dass Raumbeanspruchung wohl kein entscheidender Faktor ist. Dies ist im Einklang mit dem Fehlen eines Dimerisierungspfades. Zugängliche C-H-Bindungen in der Nähe des Carbenzentrums sollten vermieden werden, um die intramolekulare Deprotonierung mit nachfolgender Umlagerung (wie bei der Bildung von **58**) zu vermeiden. Der Substituent an C4 steht in Konjugation mit dem Carbenzentrum, wodurch sich die Möglichkeit ergibt, Einfluss auf den elektronischen Charakter des Ringsystems zu nehmen.

### 8.3. Koordinationsverhalten und Katalyse

Wie bei den Cyclopropenylidenen und CBAs wollen wir in diesem Abschnitt unserer Diskussion auf das Koordinationsverhalten des freien **aNHC**<sup>2</sup> beschränken, aber dennoch alle verfügbaren katalytischen Daten für Komplexe mit einem aNHC-Liganden zusammenfassen.

Tatsächlich ist [(**aNHC**<sup>2</sup>)AuCl] der bislang einzige veröffentlichte Komplex dieser Art. Er ist sehr stabil, und seine katalytische Aktivität wird gegenwärtig erforscht. Die Synthese dieses Komplexes dient als Beleg dafür, dass ausgehend von freien aNHCs eine Vielzahl von ansonsten schwer erhältlichen aNHC-Metallkomplexen zugänglich sein sollte.

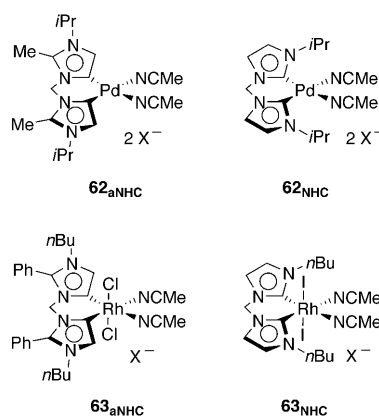
Einige wenige Veröffentlichungen zur katalytischen Aktivität von aNHC-Komplexen sind erschienen, beginnend mit der Entdeckung von Lebel et al.<sup>[233]</sup> im Jahr 2004, dass der gemischte [PdCl<sub>2</sub>(NHC)(aNHC)]-Komplex **59** Suzuki-Miyaura- und Heck-Kupplungen katalysiert. Die Autoren fanden, dass **59** weniger aktiv ist als Palladiumkomplexe mit einem normalen NHC, betonten aber auch, dass der entsprechende Bis-NHC-Komplex **60** in beiden Kupplungen inaktiv war (Schema 60).



**Schema 60.** Palladiumkomplexe für Suzuki-Miyaura- und Heck-Kupplungen (**59** und **60**) sowie für Cu- und aminfreie Sonogashira-Kupplungen (**61**).

Mehrere PEPPSI-Palladiumkomplexe **61** (Schema 60) erwiesen sich als wirksame Präkatalysatoren für die Sonogashira-Kupplung von Aryliodiden und -bromiden mit endständigen Acetylenen.<sup>[234]</sup> Diese Reaktionen wurden an der Luft in gemischt-wässrigem Medium unter kupferfreien und aminfreien Bedingungen durchgeführt. **61** erwies sich als deutlich wirksamer als PdCl<sub>2</sub> oder [PdCl<sub>2</sub>(NHC)(Pyridin)].

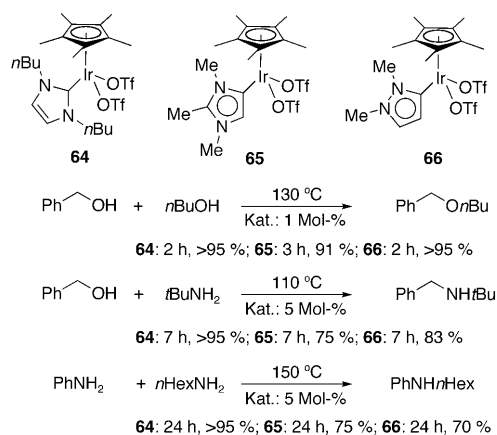
Albrecht et al.<sup>[226,235]</sup> zeigten, dass der Palladiumkomplex **62<sub>aNHC</sub>** (Schema 61) mit einem *cis*-chelatisierenden Di(aNHC)-Liganden die Hydrierung von Cycloocten bei Raumtemperatur unter 1 atm Wasserstoff katalysiert. Vergleichsexperimente zeigten, dass unabhängig vom Lösungsmittel deutlich höhere Umsätze als mit dem entsprechenden Komplex **62<sub>NHC</sub>** mit dem analogen zweizähligen NHC-Liganden erzielt werden. Die gleiche Arbeitsgruppe beschrieb später auch die Aktivität von ähnlichen zweizähligen aNHC-Rhodium(III)-Komplexen in der Wasserstofftransferkatalyse.<sup>[236]</sup> Mit dem aktivsten Katalysator, **63<sub>aNHC</sub>**, findet binnen 1 h mit Isopropylalkohol als H-Donor eine vollständige Reduktion von Benzophenon zu Diphenylmethanol statt. Verschiedene weitere Ketone konnten wirksam hydriert werden, Imine jedoch erwiesen sich als ungeeignete Substrate. Wenngleich die katalytische Aktivität um ein oder zwei



**Schema 61.** aNHC-Komplexe **62<sub>aNHC</sub>** und **63<sub>aNHC</sub>**, die, im Unterschied zu den NHC-Komplexen **62<sub>NHC</sub>** und **63<sub>NHC</sub>**, in Hydrierungen und Wasserstofftransferreaktionen katalytisch aktiv sind.

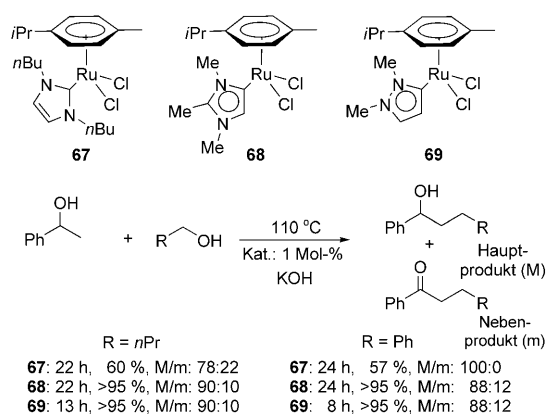
Größenordnungen geringer ist als die der aktivsten heutzutage bekannten Systeme,<sup>[237]</sup> findet sich auch hier wiederum, dass der entsprechende NHC-Komplex **63<sub>NHC</sub>** weitgehend inaktiv ist.

In einer Serie von Veröffentlichungen verglichen Peris et al. die katalytische Aktivität analoger Komplexe mit NHC-, aNHC- und Pyrazol-3-yliden-Liganden. Sie untersuchten hierbei die Alkylierung von Benzylalkohol mit *n*-Butanol, von *tert*-Butylamin mit Benzylalkohol und von Anilin mit *n*-Hexylamin<sup>[238]</sup> sowie die Benzylierung von Toluol mit Benzylalkohol in Gegenwart der Iridiumkomplexe **64**, **65** und **66** (Schema 62).<sup>[239]</sup> Sämtliche Komplexe erwiesen sich als äußerst aktiv, wobei **64** am effizientesten war. Bemerkenswerterweise laufen die Reaktionen ohne Zusatz einer Base oder anderen Additivs ab.



**Schema 62.** Vergleich der Aktivitäten von Iridiumkomplexen mit NHC- (**64**), aNHC- (**65**) und Pyrazol-3-yliden-Liganden (**66**) in Alkylierungsreaktionen.

Mit den (*p*-Cymol)-Rutheniumkomplexen **67–69** untersuchten Peris et al. die katalytischen Dimerisierung von Phenylacetylen und die  $\beta$ -Alkylierung von sekundären Alkoholen mit primären Alkoholen (Schema 63).<sup>[240]</sup> Bei erstem Prozess wurden in allen Fällen hohe Umsätze erreicht,



**Schema 63.** Vergleich der Aktivitäten von Rutheniumkomplexen mit NHC- (**67**), aNHC- (**68**) und Pyrazol-3-yliden-Liganden (**69**) in der  $\beta$ -Alkylierung von sekundären Alkoholen mit primären Alkoholen.

wobei neben der Dimerisierung auch die Bildung von tri-substituierten Benzolen beobachtet wurde. Beim zweiten Prozess zeigte normales NHC **67** die geringste Aktivität mit entsprechend geringen Ausbeuten und langen Reaktionszeiten. **68** und **69** ergaben gute Umsätze, wobei die Reaktionszeiten mit **68** länger sind als mit **69**. Diese Ergebnisse zählen zu den besten Resultaten, die für diese Reaktionen bisher gefunden wurden.<sup>[241]</sup>

## 9. Vergleich der elektronischen Eigenschaften von cyclischen „Nicht-NHCs“ und NHCs

Für jedes Metall werden die chemischen Eigenschaften seiner Komplexe von den elektronischen und sterischen Eigenschaften der Liganden bestimmt. Für die spezifische Untersuchung der elektronischen Eigenschaften von Liganden wurden hierbei verschiedene Methoden entwickelt, wobei für Phosphane und andere klassische Liganden die Ermittlung des Tolman-Parameters (TEP) das wohl bekannteste Verfahren ist.<sup>[242,243]</sup> Für NHCs verwendet man üblicherweise eine Variante des TEP-Verfahrens, das die CO-Schwingungsfrequenzen von Rhodium- und Iridiumkomplexen des Typs  $cis\text{-}[M(\text{CO})_2\text{Cl}(\text{NHC})]$  ermittelt. Crabtree et al.<sup>[244]</sup> fanden, dass der mittlere  $\nu_{\text{CO}}$ -Wert für  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}(\text{L})]$ -Komplexe eine gute lineare Korrelation mit dem Tolman-Parameter ergibt. Wie jüngst bestätigt wurde, folgt auch die Donorstärke diesem Trend (mit  $[\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{L})]$ ,  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}(\text{L})]$  und  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}(\text{L})]$  als Referenzsystemen).<sup>[243,245]</sup> Gusev<sup>[246]</sup> argumentierte, dass ein einzelner Parameter wie der TEP zwar nützlich sei, um eine Rangfolge von Liganden innerhalb des gleichen Typs aufzustellen (Phosphane, Carbene, Amine, ...), bei Liganden unterschiedlicher Typen (z. B. Phosphane  $\leftrightarrow$  Carbene) aber versagt. Donoreigenschaften werden gelegentlich auch anhand der Streckungsfrequenz von *trans*-CO verglichen, da diese weniger durch sterische Effekte beeinflusst werden sollte, allerdings ist auch die Verwendung der gemittelten Frequenzen der *cis*- und *trans*-CO-Schwingungen weit verbreitet. Es hat sich gezeigt, dass eine solche gemittelte Skala zwar stärker eingengt ist, die Rangfolge der

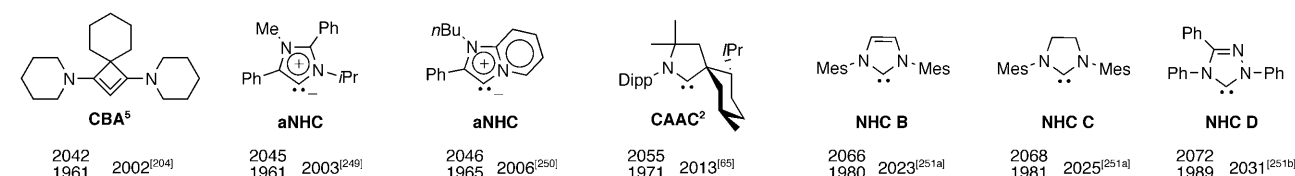
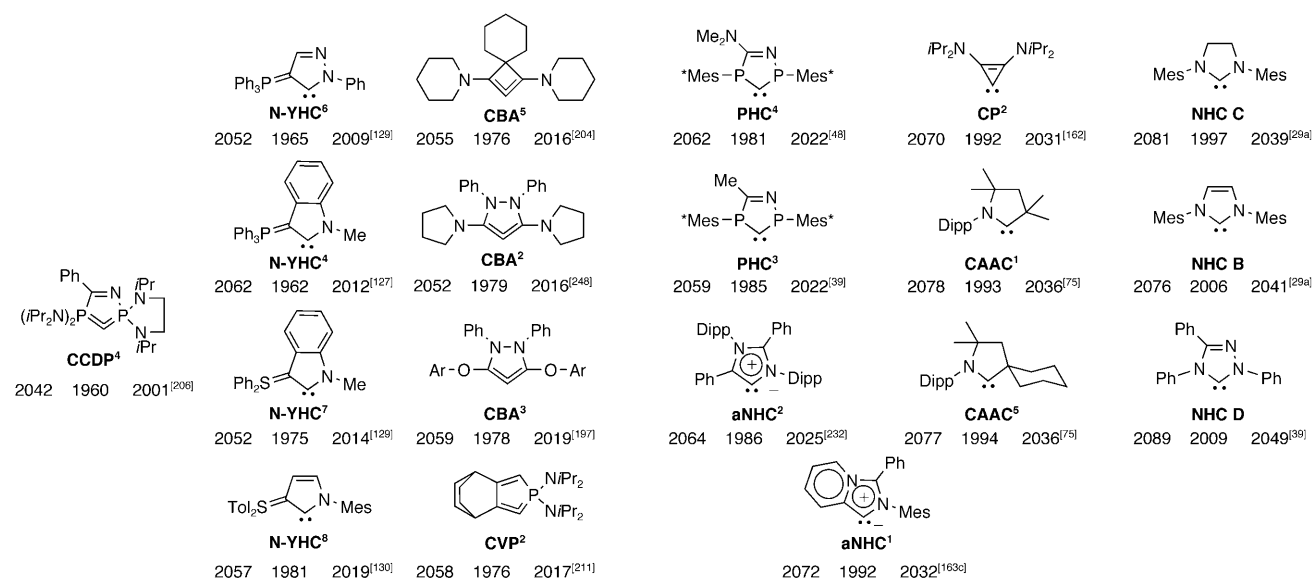
Liganden aber unverändert bleibt, solange keine schwerwiegenden sterischen Effekte ins Spiel kommen.<sup>[247]</sup>

Für die oben genannten Untersuchungen wurden zahlreiche  $cis\text{-}[\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{L})]$ -Komplexe sowie analoge Iridiumkomplexe von cyclischen „Nicht-NHCs“ hergestellt. In Schema 64 sind die Frequenzen der symmetrischen und asymmetrischen CO-Streckschwingungen zusammen mit den Mittelwerten ( $\nu_{\text{av}}$ ) angegeben.<sup>[248–251]</sup> Die entsprechenden Werte von Komplexen der NHCs **B–D** sind zu Vergleichszwecken ebenfalls genannt.

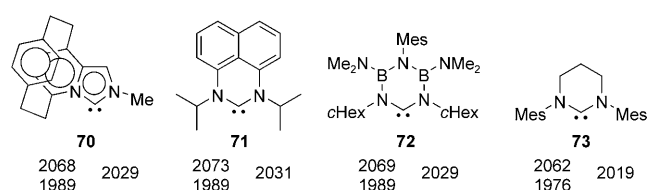
Aus den  $\nu_{\text{av}}(\text{CO})$ -Frequenzen von  $cis\text{-}[\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{L})]$  ergibt sich ganz klar die folgende Rangfolge bezüglich der Donorstärke: CCDPs ( $2001\text{ cm}^{-1}$ ) > N-YHCs  $\approx$  CBAs  $\approx$  CVPs ( $2009\text{--}2017\text{ cm}^{-1}$ ) > PHCs  $\approx$  aNHCs ( $2022\text{--}2025\text{ cm}^{-1}$ ) > CPs  $\approx$  CAACs ( $2031\text{--}2036\text{ cm}^{-1}$ ) > NHCs ( $2039\text{--}2049\text{ cm}^{-1}$ ). Der gleiche Trend findet sich auch bei den wenigen Beispielen von  $cis\text{-}[\text{IrCl}(\text{CO})_2(\text{L})]$ -Komplexen. Es ist verblüffend, welch breites Spektrum von Donorfähigkeiten durch Variieren des Ligandmotivs zur Verfügung steht; die  $\nu_{\text{av}}(\text{CO})$ -Frequenzen überstreichen einen Bereich von  $2001$  bis  $2049\text{ cm}^{-1}$ . Für cyclische Diaminocarbone (klassische NHCs) lassen sich weder durch Austausch der Gerüstatome noch durch Veränderung der Ringgröße Donorstärken von CPs oder CAACs erreichen. Die einzigen Ausnahmen sind das fünfgliedrige **70**<sup>[247]</sup> und die sechsgliedrigen NHCs **71**,<sup>[252]</sup> **72**<sup>[253]</sup> und **73**,<sup>[254]</sup> die Donorstärken von CBAs und N-YHCs erreichen (Schema 65).

Entgegen der allgemeinen Annahme, dass NHCs schwache  $\pi$ -Akzeptoren sind, wurde kürzlich experimentell<sup>[255]</sup> und durch Rechnungen<sup>[256]</sup> nachgewiesen, dass die NHC-Metall-Bindung ungefähr gleiche Anteile von Bindung und Rückbindung aufweist. In dieser Hinsicht ist zwar allgemein akzeptiert, dass die  $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen der  $cis\text{-}[\text{M}(\text{CO})_2\text{Cl}(\text{L})]$ -Komplexe die allgemeine Donorfähigkeit des Liganden L widerspiegeln, allerdings wurde diese Feststellung auch in Frage gestellt.<sup>[257]</sup> Es wäre also interessant, auch andere Methoden zur Ermittlung der elektronischen Eigenschaften von Liganden anzuwenden. Yates et al.<sup>[228]</sup> und Frenking et al.<sup>[183]</sup> haben gezeigt, dass eine merkliche Korrelation zwischen der berechneten Protonenaffinität (PA), dem  $\text{p}K_{\text{S}}$ -Wert und der Energie des HOMO besteht. Um die Basizität unterschiedlicher Liganden vergleichen zu können, müssen natürlich die PA-Werte auf dem gleichen Theorieniveau berechnet werden, was bisher nicht für alle hier beschriebenen Spezies erfolgt ist. Wie Schema 66 aber zeigt, weisen die ersten Ergebnisse auf eine Rangfolge der Basizität CBAs > aNHCs > CCDPs > NHCs hin. Der größte Unterschied zu den aus IR-Daten von  $cis\text{-}[\text{MCl}(\text{CO})_2(\text{L})]$ -Komplexen abgeleiteten Donorstärken ist die relativ niedrige berechnete Donorstärke der CCDPs, wofür es momentan noch keine Erklärung gibt. Beachtlich ist ebenfalls, dass bei CBAs und CCDPs die zweite Protonenaffinität besonders hoch ist, was im Einklang mit der experimentell beobachteten Diprotonierung von **CBA**<sub>2</sub> steht.<sup>[204]</sup>

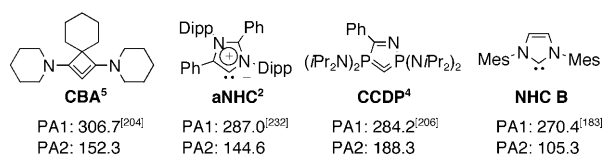
Die  $\sigma$ -Donor- und  $\pi$ -Akzeptor-Eigenschaften eines Liganden lassen sich charakterisieren, indem man die HOMO- und LUMO-Energien lokalisiert (obschon die LUMO-Energien schwer zu bestimmen sind). Alternativ kann man auch die Singulett-Triplett-Energielücke berechnen. Leider sind



**Schema 64.** Frequenzen der symmetrischen und asymmetrischen CO-Streckschwingungen sowie die Schwingungsmittelwerte für *cis*-[RhCl(CO)<sub>2</sub>(L)]- (oben) und *cis*-[IrCl(CO)<sub>2</sub>(L)]-Komplexe (unten).



**Schema 65.** NHCs mit Donorstärken von CBAs und N-YHCs.



**Schema 66.** Berechnete erste und zweite Protonenaffinitäten [kcal mol<sup>-1</sup>]. Die Werte zeigen, dass cyclische NHCs basischer sind als acyclische NHCs.

diese Werte in der Literatur nicht für die ganze Serie der hier behandelten Liganden auf dem gleichen Theorieniveau verfügbar. Zumindest wurden die HOMO- und LUMO-Energien von N-YHCs und den NHCs **B-D**,<sup>[127]</sup> von CAACs und den NHCs **B-C**<sup>[258]</sup> sowie die Singulett-Triplett-Lücken und HOMO-Energien von CAACs und dem NHC **C**<sup>[259]</sup> mit der jeweils gleichen Methode bestimmt (Schema 67). Diese Studien haben bestätigt, dass N-YHCs und CAACs stärkere  $\sigma$ -

Donoren als NHCs sind, und, wichtiger noch, dass sie mit Abstand bessere  $\pi$ -Akzeptoren sind, was aus den  $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen der *cis*-[M(CO)<sub>2</sub>Cl(L)]-Komplexe nicht klar hervorgeht. Dies hat erhebliche Folgen für die Reaktivität der freien Carbene, und so konnten wir zeigen, dass freie CAACs CO,<sup>[260]</sup> H<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub><sup>[259]</sup> aktivieren können, während freie NHCs keine diesbezügliche Reaktivität haben.<sup>[261]</sup> Ebenso lässt sich mit Sicherheit voraussagen, dass sich CAAC- oder N-YHC-Komplexe in ihrer Reaktivität deutlich von analogen NHC-Komplexen unterscheiden werden.

## 10. Zusammenfassung und Ausblick

Die Chemie der cyclischen „Nicht-NHCs“ befindet sich noch in ihren Anfängen, und es gibt noch viele offene Fragen. Die ersten Resultate sind indes sehr ermutigend und liefern wertvolle Hinweise für den gezielten Entwurf nützlicher Spezies.

Bei PHCs und N-PHCs besteht Bedarf an neuen Synthesewegen zum Aufbau der Ringgerüste. Interessanterweise ist es zur Stabilisierung dieser Verbindungen nicht erforderlich, dass das freie Elektronenpaar eines der Phosphorzentren (bzw. des einen Phosphorzentrums bei N-PHCs) mit dem unbesetzten Carben-Orbital in Wechselwirkung tritt. Folglich könnte das freie Elektronenpaar dazu verwendet werden, die Koordinationszahl von P zu ändern, was die Möglichkeit zur gezielten Abstimmung der elektronischen Eigenschaften von PHCs und N-PHCs böte.



$E_{\text{LUMO}}$ [eV]	+0.6	+1.5	+1.7	+1.3	-1.0	-0.2	-0.3
$E_{\text{HOMO}}$ [eV]	-4.4	-5.2	-5.3	-5.8	-4.3	-4.6	-4.7
$E_{\text{HOMO}}$ [eV]		-4.9	-5.0	-5.2			
$E_{\text{S}} - E_{\text{T}}$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]		45.2	46.3	68.2			

**Schema 67.** Berechnete HOMO- und LUMO-Energien (oben)<sup>[127,258]</sup> sowie Singulett-Triplett-Lücke und HOMO-Energien (unten) für ausgewählte Carbene.<sup>[259]</sup>

CAACs sind die am häufigsten untersuchten Carbene unter den „Nicht-NHCs“, entsprechend ihrer verhältnismäßig frühen Entdeckung im Jahr 2005. Die Substitution eines der elektronegativen Aminosubstituenten der NHCs durch starke  $\sigma$ -Donor-Alkylgruppen führt dazu, dass CAAC-Liganden sowohl elektronenreicher als auch elektrophiler sind als NHCs. Durch das Vorhandensein eines quartären Kohlenstoffs in  $\alpha$ -Stellung zum Carbenzentrum ergibt sich eine gegenüber allen anderen Liganden sehr charakteristische räumliche Umgebung, die die Platzierung eines Chiralitätszentrums direkt neben dem Carben ermöglicht. Sperrige und starre, flexible, kleine sowie enantiomerenreine CAACs sind in einfacher Weise zugänglich. Die größeren CAACs bilden stabile Übergangsmetallkomplexe mit ungewöhnlich niedrigen Koordinationszahlen und verleihen klassischen Komplexen eine außergewöhnliche Robustheit. Diese Eigenschaften wurden in katalytischen Reaktionen, die hohe Temperaturen erfordern, ausgenutzt, z. B. in Hydroaminierungen von Alkinen und Allenen mit  $\text{NH}_3$ . Die Möglichkeit, die sterischen Eigenschaften von CAACs gezielt abzustimmen, hat man sich in der Palladium-katalysierten  $\alpha$ -Arylierung von Ketonen und Aldehyden zunutze gemacht. Unter anderem wurde über die ersten Beispiele solcher Katalysen mit nichtaktivierten Arylchloriden, darunter *ortho*-disubstituierten Derivaten, berichtet, die bereits bei Raumtemperatur ablaufen. Des Weiteren führten kleine CAACs zu aktiven Rutheniumkatalysatoren für die Olefinmetathese. Hierbei ist bemerkenswert, dass die unsymmetrische Struktur der CAACs bei Olefin-Kreuzmetathesen zur bevorzugten Bildung des kinetischen Produkts führt. Bei der Ethenolyse von Methyloleat wurden bislang beispiellose Umsatzzahlen von 35000 erreicht.

Wenngleich N-YHCs noch nicht isoliert werden konnten, deuten erste Ergebnisse darauf hin, dass die richtige Kombination von Ylid und Ringgerüst die Herstellung von sehr stabilen N-YHCs ermöglichen wird. Dank der Vielfalt an verfügbaren Yliden dürften sich die elektronischen Eigenschaften dieser Carbenklasse in hohem Maße abstimmen lassen.

In der Klasse der Cyclopropenylidene konnten bislang lediglich Diamino-substituierte Derivate isoliert werden. Da die berechnete Singulett-Triplett-Energielücke von Aryl-

substituierten CPs weit größer ist als die der bislang isolierten Spezies, darf man erwarten, dass sperrige Substituenten die Energiebarriere für die Dimerisierung so weit erhöhen könnten, dass Diarylcyclopropenylidene isolierbar werden. Der extrem kleine Carbenbindungswinkel macht diese Verbindungsklasse zu sehr außergewöhnlichen und attraktiven Liganden für Übergangsmetallkomplexe. Hier ist darauf hinzuweisen, dass die meisten katalytischen Anwendungen von CP-Komplexen mit kleinen Diaryl-substituierten Cyclopropenylidenen durchgeführt wurden. Es ist durchaus möglich, dass Bis(amino)cyclopropenylidene, die viel stärkere Donoren sind, oder sperrigere CPs sehr viel bessere

Katalysatoraktivitäten erzielen können. In der Tat wurden die ausgezeichneten Katalyseergebnisse bei der Isomerisierung von Quadricyclan zu Norbornadien mit einem Palladiumkatalysator mit Bis(diisopropylamino)cyclopropenyliden als Ligand beobachtet.

Obwohl die cyclischen gebogenen Allene (CBAs) erst 2008 entdeckt wurden, ist schon eine ganze Reihe stabiler Vertreter dieser Verbindungsklasse in einfacher Weise zugänglich. CBAs, die sich von der Deprotonierung von Pyrazoliumsalzen mit  $\pi$ -Donorgruppen in 3,5-Position ableiten, können in großem Maßstab ausgehend von kostengünstigen Vorstufen hergestellt werden. Sie sind weitaus stärkere  $\sigma$ -Donoren als NHCs und sogar CAACs, und im Unterschied zu gewöhnlichen Allenen, die mit Übergangsmetallfragmenten unter Bildung von  $\eta^2$ -Komplexen reagieren, gehen sie  $\eta^1$ -Koordinat an Metalle ein. Die elektronischen und sterischen Eigenschaften der CBAs lassen sich durch Austausch des Substituenten am Kohlenstoff leicht variieren, und erste Beobachtungen deuten darauf hin, dass keine sperrigen Substituenten nötig sind, um CBAs isolieren zu können. Die bislang einzigsten Katalysedaten wurden mit CBAs mit sehr kleinen Alkyl- oder Arylgruppen an beiden Kohlenstoffen erhalten, und es ist durchaus denkbar, dass sterisch anspruchsvollere und elektronenreichere CBAs sehr viel höhere Katalyseaktivitäten erreichen können.

Bezüglich der PHCs und N-PHCs besteht vor allem ein Bedarf an neuen, kürzeren Synthesewegen. CCDPs sind die stärksten  $\sigma$ -Donoren unter allen bisher untersuchten „Nicht-NHCs“, was sie als Liganden äußerst attraktiv macht. Die entsprechenden Komplexe scheinen jedoch sehr empfindlich zu sein. Eine interessante Alternative sind darum CVPs, deren elektronische Eigenschaften sich zudem leicht durch Variieren des Kohlenstoffsubstituenten einstellen lassen sollten.

Anders als bei den klassischen Carbenen, einschließlich den NHCs, existiert bei den aNHCs kein Dimerisierungsweg, und auch Gerüstumlagerungen oder Fragmentierungsprozesse scheinen sehr unwahrscheinlich. Es sollte darum gut möglich sein, eine Vielzahl dieser Verbindungen herzustellen. So trägt das einzige bislang isolierte aNHC eine einfache Phenylgruppe am Kohlenstoff neben dem Carbenzentrum, was zeigt, dass hohe sterische Beanspruchungen nicht erfor-

derlich sind. Von Bedeutung ist, dass der Substituent an C4 mit dem Carbenzentrum in Konjugation steht, was exzellente Möglichkeiten eröffnet, Einfluss auf den elektronischen Charakter des Ringsystems zu nehmen. Die wenigen Katalysatordaten, die bisher veröffentlicht wurden, sind ermutigend. So lieferten z. B. Ruthenium(*p*-Cymol)-Komplexe mit aNHC-Liganden mit die besten Ergebnisse in der  $\beta$ -Alkylierung von sekundären Alkoholen mit primären Alkoholen. Anomale NHCs können als eine neuartige Klasse von stabilen meso-ionischen Verbindungen betrachtet werden, und wir sind der Auffassung, dass die aNHCs, die durch C5-Deprotonierung von Imidazoliumsalzen hergestellt wurden, nur der erste Typ einer ganzen Serie von aNHCs sind.<sup>[262]</sup> Es gibt eigentlich keinen Grund, weshalb andere Stickstoff-, Phosphor- oder sogar Schwefel-haltige kationische Heterocyclen nicht unter Bildung stabiler Derivate deprotoniert werden können.

Herrmann schrieb im Jahr 2002<sup>[263]</sup>: „Aus Arbeiten in zahlreichen wissenschaftlichen Labors und in den Forschungslaboratorien der chemischen Industrie zeichnet sich dank NHCs eine revolutionäre Wende in der metallorganischen Katalyse ab.“ Allerdings ist nicht von der Hand zu weisen, dass Phosphorliganden nach wie vor die Liganden der Wahl in industriellen Verfahren sind, was sicher auf ihre lange Tradition, aber ohne Frage auch auf ihre enorme Strukturvielfalt zurückzuführen ist. Obgleich sich die Strukturen der NHCs oberflächlich leicht variieren lassen, wird die Vielfalt der Phosphanliganden bei weitem noch nicht erreicht. Wir glauben aber, dass die in diesem Aufsatz behandelten Liganden den Rückstand auf die Phosphane verringern können. In Abschnitt 9 haben wir das breite Spektrum von Donorstärken gesehen, das mit „Nicht-NHCs“ erreicht werden kann. Interessant ist schließlich auch, dass bei cyclischen Diaminocarbenen (klassischen NHCs) selbst durch Austausch der Gerüstatome und Modifizieren der Ringgröße kaum die Donorstärken der meisten „Nicht-NHCs“ erreicht werden.

Komplexe mit wirklich interessanten Katalyseaktivitäten konnten bislang nur von CAACs erhalten werden. Man muss sich aber vor Augen halten, dass auch NHC-Übergangsmetallkomplexe schon in den 60er Jahren bekannt waren,<sup>[264]</sup> eine erste Anwendung in der Katalyse aber erst 1995 vorgestellt wurde<sup>[265]</sup> – und dies war wiederum ganz eindeutig der Verfügbarkeit stabiler NHCs zu verdanken.

Unsere Arbeit wurde von der NSF (CHE-0808825 und CHE-0924410), den NIH (R01 GM 68825), dem DOE (DE-FG02-09ER16069) und RHODIA Inc. finanziell unterstützt. G.B. dankt seinen im Literaturteil genannten Mitarbeitern.

Eingegangen am 11. Januar 2010

Online veröffentlicht am 10. September 2010

Übersetzt von Dr. Achim Krotz, San Diego

- [1] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [2] a) A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463–6466; b) A. Igau, A. Baceiredo, G. Trinquier, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 617–618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 621–622.

- [3] Die erste Röntgenbeugungsstudie eines Phosphanyl-silylcarbens wurde im Jahr 2000 veröffentlicht: T. Kato, H. Gornitzka, A. Baceiredo, A. Savin, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 998–999.
- [4] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2801–2801.
- [5] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39–92.
- [6] A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11027–11028.
- [7] D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, 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.
- [8] F. E. Hahn, L. Wittenbecher, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1931–1935.
- [9] A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *Liebigs Ann.* **1997**, 365–374.
- [10] R. W. Alder, C. P. Butts, M. Murray, G. Orpen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11526–11527.
- [11] M. Soleilhavoup, A. Baceiredo, O. Treutler, R. Ahlrichs, M. Nieger, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10959–10961.
- [12] R. W. Alder, P. R. Allen, M. Murray, A. G. Orpen, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1211–1213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1121–1123.
- [13] a) N. Merceron, K. Miqueu, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6806–6807; b) N. Merceron-Saffon, A. Baceiredo, H. Gornitzka, G. Bertrand, *Science* **2003**, *301*, 1223–1225.
- [14] C. Buron, H. Gornitzka, V. Romanenko, G. Bertrand, *Science* **2000**, *288*, 834–836.
- [15] S. Sole, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, D. Bourissou, G. Bertrand, *Science* **2001**, *292*, 1901–1903.
- [16] V. Lavallo, J. Mafhouz, Y. Canac, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8670–8671.
- [17] Y. Canac, M. Soleilhavoup, S. Conejero, G. Bertrand, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3857–3865.
- [18] E. Peris, R. H. Crabtree, *C. R. Acad. Sci. Ser. IIc* **2003**, *6*, 33–37.
- [19] a) A. C. Hillier, W. J. Sommer, B. S. Yong, J. L. Petersen, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2003**, *22*, 4322–4326; b) M. S. Viciu, O. Navarro, R. F. Germaneau, R. A. Kelly, W. J. Sommer, N. Marion, E. D. Stevens, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2004**, *23*, 1629–1635.
- [20] a) M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953–956; b) T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18–29.
- [21] Siehe auch: J. K. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2674–2678.
- [22] J. H. Teles, J. P. Melder, K. Ebel, R. Schneider, E. Gehrler, W. Harder, S. Brode, D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 61–83.
- [23] R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3719–3726.
- [24] Im Jahr 2007 veröffentlichte Übersichtsartikel über NHCs: a) D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606–5655; b) N. E. Kamber, W. Jeong, R. M. Waymouth, R. C. Pratt, B. G. G. Lohmeijer, J. L. Hedrick, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5813–5840; c) S. Díez-González, S. P. Nolan, *Synlett* **2007**, 158–2167; d) E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2824–2870; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2768–2813; e) N. Marion, S. Díez-González, S. P. Nolan, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3046–3058; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2988–3000; f) H. M. Lee, L. Chun-Chin, C. Pi-Yun, *Curr. Org. Chem.* **2007**, *11*, 1491–1524; g) D. Pugh, A. A. Danopoulos, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 610–641; h) I. J. B. Lin, C. S. Vasam, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 642–670; i) S. T. Diver, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 671–701; j) R. E. Douthwaite, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 702–717; k) L. H.

- Gade, S. Bellemin-Laponnaz, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 718–725; l) E. Colacino, J. Martinez, F. Lamaty, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 726–764; m) V. Dragutan, I. Dragutan, L. Delaude, A. Demonceau, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 765–794; n) M. A. Esteruelas, A. M. López, M. Oliván, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 795–840; o) J. A. Mata, M. Poyatos, E. Peris, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 841–859; p) W. J. Sommer, M. Weck, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 860–873; q) S. Díez-González, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 874–883; r) A. Kascatan-Nebioglu, M. J. Panzner, C. A. Tessier, C. L. Cannon, W. J. Youngs, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 884–895; s) S. T. Liddle, I. S. Edworthy, P. L. Arnold, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1732–1744; t) P. J. Barnard, S. J. Berners-Price, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1889–1902; u) C. W. Bielawski, R. H. Grubbs, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 1–29; v) D. Bourissou, S. Moëbs-Sanchez, B. Martín-Vaca, *C. R. Chim.* **2007**, *10*, 775–794; w) P. H. Deshmukh, S. Blechert, *Dalton Trans.* **2007**, 2479–2491.
- [25] Im Jahr 2008 veröffentlichte Übersichtsartikel über NHCs: a) M. R. Buchmeiser, *Chem. Rev.* **2008**, *109*, 303–321; b) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166–3216; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122–3172; c) J. M. Praetorius, C. M. Crudden, *Dalton Trans.* **2008**, 4079–4094; d) K. Cavell, *Dalton Trans.* **2008**, 6676–6685; e) N. D. Clement, L. Routaboul, A. Grotevendt, R. Jackstell, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7408–7420; f) S. Díez-González, S. P. Nolan, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 349–358; g) N. Marion, S. P. Nolan, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1440–1449; h) S. Würtz, F. Glorius, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1523–1533; i) A. T. Normand, K. J. Cavell, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2781–2800; j) A. S. Veige, *Polyhedron* **2008**, *27*, 3177–3189; k) J. C. Pastre, C. R. D. Correia, *Quim. Nova* **2008**, *31*, 872–884.
- [26] Im Jahr 2009 veröffentlichte Übersichtsartikel über NHCs: a) O. Kühl, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2481–2492; b) D. Tapu, D. A. Dixon, C. Roe, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3385–3407; c) J. C. Y. Lin, R. T. W. Huang, C. S. Lee, A. Bhattacharyya, W. S. Hwang, I. J. B. Lin, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3561–3598; d) P. L. Arnold, I. J. Casely, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3599–3611; e) S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612–3676; f) M. Poyatos, J. A. Mata, E. Peris, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3677–3707; g) C. Samojłowicz, M. Bieniek, K. Grela, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3708–3742; h) W. A. L. van Otterlo, C. B. de Koning, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3743–3782; i) S. Monfette, D. E. Fogg, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3783–3816; j) B. Alcaide, P. Almendros, A. Luna, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3817–3858; k) K. M. Hindi, M. J. Panzner, C. A. Tessier, C. L. Cannon, W. J. Youngs, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3859–3884; l) R. Corberán, E. Mas-Marzá, E. Peris, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1700–1716; m) P. de Frémont, N. Marion, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 862–892; n) J. W. Herndon, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 1517–1595; o) H. Jacobsen, A. Correa, A. Poater, C. Costabile, L. Cavallo, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 687–703; p) U. Radius, F. M. Bickelhaupt, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 678–686; q) L. Delaude, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1681–1699; r) A. J. Arduengo III, L. I. Iconaru, *Dalton Trans.* **2009**, 6903–6914; s) D. McGuinness, *Dalton Trans.* **2009**, 6915–6923; t) M.-L. Teyssot, A.-S. Jarrousse, M. Manin, A. Chevy, S. Roche, F. Norre, C. Beaudoin, L. Morel, D. Boyer, R. Mahiou, A. Gautier, *Dalton Trans.* **2009**, 6894–6902; u) C. S. J. Cazin, *C. R. Chim.* **2009**, *12*, 1173–1180.
- [27] Bücher zum Thema NHCs: a) F. Glorius, *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis*, Vol. 21, Springer, Heidelberg, **2007** (Topics in Organometallic Chemistry); b) S. P. Nolan, *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [28] a) G. Alcaraz, U. Wecker, A. Baceiredo, F. Dahan, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1358–1359; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1246–1248; b) V. Piquet, A. Baceiredo, H. Gornitzka, F. Dahan, G. Bertrand, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1757–1764; c) S. Goumri-Magnet, T. Kato, H. Gornitzka, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4464–4470; d) J. Krysiak, T. Kato, H. Gornitzka, A. Baceiredo, M. Mikolajczyk, G. Bertrand, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8240–8242; e) O. Illa, H. Gornitzka, V. Branchadell, A. Baceiredo, G. Bertrand, R. M. Ortuño, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 3147–3152; f) J. Krysiak, C. Lyon, A. Baceiredo, H. Gornitzka, M. Mikolajczyk, G. Bertrand, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1982–1986.
- [29] a) K. Denk, P. Sirsch, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *649*, 219–224; b) W. A. Herrmann, K. Ofele, D. von Preysing, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *684*, 235–248.
- [30] G. D. Frey, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5876–5880.
- [31] Y. A. Wanniarachchi, L. M. Slaughter, *Organometallics* **2008**, *27*, 1055–1062.
- [32] L. M. Slaughter, *Comments Inorg. Chem.* **2008**, *29*, 46–72.
- [33] Neuere Arbeiten zu ADCs: a) R. W. Alder, M. E. Blake, L. Chaker, J. N. Harvey, F. Paolini, J. Schütz, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6020–6036; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5896–5911; b) D. Kremzow, G. Seidel, C. W. Lehmann, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1833–1853; c) A. I. Moncada, S. Manne, J. M. Tanski, L. M. Slaughter, *Organometallics* **2005**, *25*, 491–505; d) B. Dhudshia, A. N. Thadani, *Chem. Commun.* **2006**, 668–670; e) G. D. Frey, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 2465–2478; f) E. L. Rosen, M. D. Sanderson, S. Saravanakumar, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2007**, *26*, 5774–5777; g) Y. A. Wanniarachchi, Y. Kogiso, L. M. Slaughter, *Organometallics* **2007**, *27*, 21–24; h) Y. A. Wanniarachchi, L. M. Slaughter, *Chem. Commun.* **2007**, 3294–3296; i) D. Hirsch-Weil, D. R. Snead, S. Inagaki, H. Seo, K. A. Abboud, S. Hong, *Chem. Commun.* **2009**, 2475–2477; j) K. V. Luzyanin, A. G. Tskhovrebov, M. C. Carias, M. F. C. Guedes da Silva, A. J. L. Pombeiro, V. Y. Kukushkin, *Organometallics* **2009**, *28*, 6559–6566; k) J. Ruiz, B. F. Perandones, *Organometallics* **2009**, *28*, 830–836; l) D. R. Snead, I. Ghiviriga, K. A. Abboud, S. Hong, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3274–3277; m) Y. A. Wanniarachchi, S. S. Subramaniam, L. M. Slaughter, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 3297–3305.
- [34] a) N. Merceron-Saffon, H. Gornitzka, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 1431–1435; b) E. Teuma, C. Lyon-Saunier, H. Gornitzka, G. Mignani, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5541–5545.
- [35] E. Despagne, K. Miqueu, H. Gornitzka, P. W. Dyer, D. Bourissou, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11834–11835.
- [36] X. Cattoën, H. Gornitzka, D. Bourissou, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1342–1343.
- [37] J. Vignolle, X. Cattoën, D. Bourissou, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3333–3384.
- [38] a) W. W. Schoeller, D. Eisner, S. Grigoleit, A. R. Rozhenko, A. Alijah, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10115–10120; b) W. W. Schoeller, A. R. Rozhenko, A. Alijah, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617*–*618*, 435–443.
- [39] D. Martin, A. Baceiredo, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1728–1731; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1700–1703.
- [40] A. Baceiredo, A. Igau, G. Bertrand, M. J. Menu, Y. Dartiguenave, J. J. Bonnet, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7868–7869.
- [41] a) D. A. Dixon, A. J. Arduengo III, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4180–4182; b) C. Boehme, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2039–2046.
- [42] a) A. Fekete, L. Nyulászi, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *643*–*644*, 278–284; b) W. W. Schoeller, D. Eisner, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2585–2589.



- [43] J. Kapp, C. Schade, A. M. El-Nahasa, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2373–2376; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2236–2238.
- [44] a) L. Nyulászi, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 79–84; b) L. Nyulaszi, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1229–1246.
- [45] a) T. Kato, H. Gornitzka, A. Baceiredo, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2000**, *289*, 754–756; b) T. Kato, H. Gornitzka, A. Baceiredo, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2506–2512; c) D. Martin, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3533–3537.
- [46] M. Sebastian, O. Schmidt, A. Fuchs, M. Nieger, D. Szieberth, L. Nyulaszi, E. Niecke, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2004**, *179*, 779–783.
- [47] A. Fuchs, M. Nieger, E. Niecke, L. Nyulaszi, O. Schmidt, W. Schoeller, M. Sebastian, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2002**, *177*, 1605–1608.
- [48] J. D. Masuda, D. Martin, C. Lyon-Saunier, A. Baceiredo, H. Gornitzka, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 178–187.
- [49] H. H. Karsch, H. U. Reisacher, G. Müller, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 467–468; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 454–455.
- [50] H. H. Karsch, F. H. Köhler, H. Reisacher, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 3687–3690.
- [51] a) E. Despagne-Ayoub, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10198–10199; b) Y. Ishida, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 13585–13588.
- [52] a) R. Appel, P. Fölling, B. Josten, M. Siray, V. Winkhaus, F. Knoch, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 620–621; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 619–620; b) H. H. Karsch, H.-U. Reisacher, G. Müller, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 619–620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 618–619.
- [53] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Kocher, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 772–780.
- [54] a) T. Cantat, N. Mezaillies, N. Maigrot, L. Ricard, P. Le Floch, *Chem. Commun.* **2004**, 1274–1275; b) T. Cantat, N. Mezaillies, A. Auffrant, P. Le Floch, *Dalton Trans.* **2008**, 1957–1972.
- [55] R. Jazzar, H. Liang, B. Donnadiou, G. Bertrand, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3201–3205.
- [56] a) K. Issleib, H. Schmidt, H. Meyer, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *160*, 47–57; b) V. G. Becker, W. Uhl, H. J. Wessely, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *479*, 41–56; c) K. Issleib, H. Schmidt, E. Leissring, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1988**, *18*, 215–223; d) K. Paasch, M. Nieger, E. Niecke, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2600–2602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2369–2371; e) M. Westerhausen, M. H. Digeser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1237–1242; f) M. Westerhausen, M. H. Digeser, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 521–527; g) G. Becker, J. R. Heck, U. Hübler, W. Schwarz, E. U. Würthwein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 2008–2024; h) Z. X. Wang, D. Q. Wang, J. M. Dou, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *665*, 205–213; i) R. T. Boéré, M. L. Cole, P. C. Junk, J. D. Masuda, G. Wolmershäuser, *Chem. Commun.* **2004**, 2564–2565.
- [57] M. Song, B. Donnadiou, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 904–908.
- [58] G. D. Frey, M. Song, J. B. Bourg, B. Donnadiou, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Commun.* **2008**, 4711–4713.
- [59] a) O. Tsuge, S. Kanemasa in *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Vol. 5 (Hrsg.: A. L. Katritzky), Academic Press, New York, **1989**, S. 231–349; b) N. Coskun, S. Tuncman, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 1345–1350; c) E. Lopez-Calle, M. Keller, W. Eberbach, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 1438–1453.
- [60] a) *Reactive Intermediate Chemistry* (Hrsg.: R. A. Moss, M. S. Platz, M. Jones, Jr.), Wiley-Interscience, Hoboken, **2004**; b) *Advances in Carbene Chemistry* (Hrsg.: U. H. Brinker), Jai, Greenwich, **1994** und **1998**.
- [61] a) J. C. Scaiano in *Reactive Intermediate Chemistry* (Hrsg.: R. A. Moss, M. S. Platz, M. Jones, Jr.), Wiley-Interscience, Hoboken, **2004**, S. 847–872; b) E. M. Tippmann, M. S. Platz, I. B. Svir, O. V. Klymenko, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5750–5762; c) J. E. Jackson, M. S. Platz in *Advances in Carbene Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: U. H. Brinker), Jai, Greenwich, **1994**, S. 89.
- [62] R. S. Sheridan, R. A. Moss, B. K. Wilk, S. Shen, M. Wlostowski, M. A. Kesselmayr, R. Subramanian, G. Kmiecik-Lawrynowicz, K. Krogh-Jespersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7563–7564.
- [63] E. Despagne, H. Gornitzka, A. B. Rozhenko, W. W. Schoeller, D. Bourissou, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2959–2961; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2835–2837.
- [64] J. D. Evanseck, K. N. Houk, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5518–5523.
- [65] V. Lavallo, Y. Canac, C. Prasang, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5851–5855; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705–5709.
- [66] Neuere Übersichtsartikel über Hydroaminierungen: a) T. E. Müller, K. C. Hultsch, M. Yus, F. Foubelo, M. Tada, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3795–3892; b) R. Severin, S. Doye, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1407–1420; c) I. Aillaud, J. Collin, J. Hannedouche, E. Schulz, *Dalton Trans.* **2007**, 5105–5118; d) S. Matsunaga, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **2006**, *64*, 778–779; e) P. W. Roesky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1918–1926; f) A. L. Odom, *Dalton Trans.* **2005**, 225–233; g) N. Hazari, P. Mountford, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 839–849; h) J. F. Hartwig, *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76*, 507–516; i) S. Hong, T. J. Marks, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 673–686; j) M. Beller, J. Seayad, A. Tillack, H. Jiao, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3448–3479; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3368–3398.
- [67] a) B. Schlummer, J. F. Hartwig, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1471–1474; b) D. C. Rosenfeld, S. Shekhar, A. Takemiya, M. Utsunomiya, J. F. Hartwig, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4179–4182; c) L. L. Anderson, J. Arnold, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14542–14543; d) A. A. M. Lapis, B. A. DaSilveira Neto, J. D. Scholten, F. A. Nachtigall, M. N. Eberlin, J. Dupont, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 6775–6779; e) Z. G. Li, J. L. Zhang, C. Brouwer, C. G. Yang, N. W. Reich, C. He, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4175–4178; f) N. Seshu Babu, K. M. Reddy, P. S. S. Prasad, I. Suryanarayana, N. Lingaiah, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 7642–7645.
- [68] a) R. Jazzar, R. D. Dewhurst, J. B. Bourg, B. Donnadiou, Y. Canac, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2957–2960; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2899–2902; b) R. Jazzar, J. B. Bourg, R. D. Dewhurst, B. Donnadiou, G. Bertrand, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 3492–3499.
- [69] V. Lavallo, G. D. Frey, S. Kousar, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 13569–13573.
- [70] X. Zeng, G. D. Frey, R. Kinjo, B. Donnadiou, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8690–8696.
- [71] a) G. Altenhoff, R. Goddard, C. W. Lehmann, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3818–3821; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3690–3693; b) G. Altenhoff, R. Goddard, C. W. Lehmann, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15195–15201.
- [72] a) D. R. Anderson, V. Lavallo, D. J. O’leary, G. Bertrand, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7400–7403; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7262–7265; b) D. R. Anderson, T. Ung, G. Mkrtumyan, G. Bertrand, R. H. Grubbs, Y. Schrodi, *Organometallics* **2008**, *27*, 563–566.
- [73] Übersichtsartikel: N. M. Scott, S. P. Nolan, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1815–1828.
- [74] R. Dorta, E. D. Stevens, C. D. Hoff, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10490–10491.
- [75] a) V. Lavallo, Y. Canac, A. Dehope, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7402–7405; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7236–7239.



- [76] *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry* (Hrsg.: J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke), University Science Books, Mill Valley, **1987**.
- [77] a) P. C. Ford, T. L. Netzel, C. T. Spillett, D. B. Pourreau, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 1091–1094; b) J. A. Maguire, W. T. Boese, M. E. Goldman, A. S. Goldman, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *97*, 179–192; c) A. Vigalok, Y. Ben-David, D. Milstein, *Organometallics* **1996**, *15*, 1839–1844.
- [78] a) P. Hofmann, C. Meier, W. Hiller, M. Heckel, J. Riede, M. U. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *490*, 51–70; b) H. Werner, M. Schäfer, O. Nürnberg, J. Wolf, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 27–38; c) M. Schäfer, N. Mahr, J. Wolf, H. Werner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1377–1379; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1315–1318; d) R. T. Price, R. A. Anderson, E. L. Muetterties, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *376*, 407–417; e) M. D. Fryzuk, D. H. McConville, S. J. Rettig, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *445*, 245–256.
- [79] a) G. Canepa, C. D. Brandt, H. Werner, *Organometallics* **2004**, *23*, 1140–1152; b) G. Canepa, C. D. Brandt, H. Werner, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9666–9667.
- [80] a) H. Urtel, C. Meier, F. Eisenträger, F. Rominger, J. P. Joschek, P. Hofmann, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 803–806; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 781–784; b) P. H. M. Budzelaar, N. N. P. Moonen, R. de Gelder, J. M. M. Smith, A. W. Gal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 753–769; c) Y. W. Yared, S. L. Miles, R. Bau, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7076–7078.
- [81] a) M. S. Viciu, F. K. Zinn, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2003**, *22*, 3175–3177; b) Y. Ding, R. Goddard, K. R. Pörschke, *Organometallics* **2005**, *24*, 439–445.
- [82] C. Burstein, C. W. Lehmann, F. Glorius, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 6207–6217.
- [83] M. Yamashita, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5344–5345.
- [84] G. D. Frey, R. D. Dewhurst, S. Kousar, B. Donnadieu, G. Bertrand, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 1674–1682.
- [85] J. B. Lambert, S. Zhang, C. L. Stern, J. C. Huffman, *Science* **1993**, *260*, 1917–1918.
- [86] E. Herrero-Gómez, C. Nieto-Oberhuber, S. López, J. Benet-Buchholz, A. M. Echavarren, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5581–5585; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5455–5459.
- [87] Arbeiten über kationische zweifach koordinierte  $\pi$ -Alken- und  $\pi$ -Alkinkomplexe von Gold(I): a) D. Zuccaccia, L. Belpassi, F. Tarantelli, A. Macchioni, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3170–3171; b) P. de Fremont, N. Marion, S. P. Nolan, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 551–560; c) J. A. Akana, K. X. Bhattacharyya, P. Muller, J. P. Sadighi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7736–7737; d) N. D. Shapiro, F. D. Toste, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2008**, *105*, 2779–2782; e) T. N. Hooper, M. Green, J. E. McGrady, J. R. Patel, C. A. Russell, *Chem. Commun.* **2009**, 3877–3879; f) T. J. Brown, M. G. Dickens, R. A. Widenhoefer, *Chem. Commun.* **2009**, 6451–6453.
- [88] M. Palucki, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11108–11109.
- [89] B. C. Hamann, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12382–12383.
- [90] T. Satoh, Y. Kawamura, M. Miura, M. Nomura, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1820–1822; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1740–1742.
- [91] A. Ehrentraut, A. Zapf, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 209–217.
- [92] Aufsatz: D. A. Culkin, J. F. Hartwig, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 234–245.
- [93] Das erste Beispiel einer  $\alpha$ -Arylierung von Aldehyden: Y. Terao, Y. Fukuoka, T. Satoh, M. Miura, M. Nomura, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 101–104.
- [94] Jüngere Arbeiten zu Palladium-katalysierten  $\alpha$ -Arylierungen von Ketonen mit Arylchloriden: a) M. R. Biscoe, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1773–1775; b) O. H. Winkelmann, A. Rieckstins, S. P. Nolan, O. Navarro, *Organometallics* **2009**, *28*, 5809–5813; c) G. A. Grasa, T. J. Colacot, *Org. Process Res. Dev.* **2008**, *12*, 522–529; d) L. Ackermann, R. Vicente, N. Hofmann, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4274–4276.
- [95] a) R. Martín, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7374–7377; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7236–7239; b) R. Martín, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4561–4564; c) G. D. Vo, J. F. Hartwig, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2157–2160; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2127–2130.
- [96] G. Blay, A. Monleon, J. R. Pedro, *Curr. Org. Chem.* **2009**, *13*, 1498–1539.
- [97] Neuere Übersichtsartikel über Gold-katalysierte Hydroaminierungen: a) Z. Li, C. Brouwer, C. He, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3239–3265; b) A. Arcadi, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3266–3325; c) D. J. Gorin, B. D. Sherry, F. D. Toste, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3351–3378; d) N. T. Patil, Y. Yamamoto, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3395–3442; e) R. A. Widenhoefer, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5382–5391; f) N. Krause, V. Belting, C. Deutsch, J. Erdsack, H. T. Fan, B. Gockel, A. Hoffmann-Röder, N. Morita, F. Volz, *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80*, 1063–1069; g) A. Fürstner, P. W. Davies, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3478–3519; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3410–3449; h) R. A. Widenhoefer, X. Han, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 4555–4563.
- [98] V. Lavallo, G. D. Frey, B. Donnadieu, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5302–5306; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5224–5228.
- [99] C. S. Yi, S. Y. Yun, I. A. Guzei, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5782–5783.
- [100] Y. Li, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1757–1771.
- [101] a) J. Barluenga, F. Aznar, R. Liz, R. Rodes, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1980**, 2732–2737; b) J. Barluenga, F. Aznar, *Synthesis* **1977**, 195–196.
- [102] N. Nishina, Y. Yamamoto, *Synlett* **2007**, 1767–1770.
- [103] X. Zeng, G. D. Frey, S. Kousar, G. Bertrand, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3056–3060.
- [104] X. Zeng, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3166–3169.
- [105] C. Yi, S. Y. Yun, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17000–17006.
- [106] a) X. Y. Liu, P. Ding, J. S. Huang, C. M. Che, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2645–2648; b) X. Y. Liu, C. M. Che, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3865–3870; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3805–3810.
- [107] E. Mizushima, T. Hayashi, M. Tanaka, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3349–3352.
- [108] Gold(III)-katalysierte intermolekulare Hydroaminierung von terminalen Alkinen mit Arylaminen: a) C. Y. Zhou, P. W. H. Chan, C. M. Che, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 325–328; b) Y. Zhang, J. P. Donahue, C. J. Li, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 627–630.
- [109] a) N. Nishina, Y. Yamamoto, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3392–3395; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3314–3317; b) N. Nishina, Y. Yamamoto, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 1799–1808.
- [110] X. Zeng, R. Kinjo, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 954–957; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 942–945.
- [111] L. Liu, B. Xu, M. S. Mashuta, G. B. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17642–17643.
- [112] D. Weber, M. A. Tarselli, M. R. Gagne, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5843–5846; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5733–5736.
- [113] Ferner: a) G. Seidel, R. Mynott, A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2548–2551; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2510–2513.
- [114] a) J. J. Kennedy-Smith, S. T. Staben, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4526–4527; b) A. S. K. Hashmi, J. P. Weyrauch, W. Frey, J. W. Bats, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4391–4394.
- [115] a) I. Nakamura, Y. Mizushima, U. Yamagishi, Y. Yamamoto, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 8670–8676; b) T. Shimada, I. Nakamura, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10546–10547.

- [116] a) S. Cacchi, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 42–64; b) S. Cacchi, G. Fabrizi, P. Pace, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 1001–1011.
- [117] S. B. Garber, J. S. Kingsbury, B. L. Gray, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8168–8179.
- [118] M. S. Sanford, J. A. Love, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6543–6554.
- [119] M. S. Sanford, J. A. Love, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2001**, 20, 5314–5318.
- [120] K. A. Burdett, L. D. Harris, P. Margl, B. R. Maughon, T. Mokhtar-Zadeh, P. C. Saucier, E. P. Wasserman, *Organometallics* **2004**, 23, 2027–2047.
- [121] K. Vehlows, S. Maechling, S. Blechert, *Organometallics* **2006**, 25, 25–28.
- [122] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2411–2502.
- [123] G. S. Forman, A. E. McConnell, M. J. Hanton, A. M. Z. Slawin, R. P. Toose, W. J. van Rensburg, W. H. Meyer, C. Dwyer, M. M. Kirk, D. W. Serfontein, *Organometallics* **2004**, 23, 4824–4827.
- [124] L. Nyulászi, T. Veszpremi, A. Forro, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 3127–3129.
- [125] a) R. B. Woodward, D. J. Woodman, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 3169–3170; b) D. J. Woodman, A. I. Davidson, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 4288–4295.
- [126] A. Dehope, V. Lavallo, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 7047–7050; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 6922–6925.
- [127] a) S. Y. Nakafuji, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 1157–1160; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1141–1144; b) S. Y. Nakafuji, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2008**, 183, 642–643.
- [128] M. Asay, B. Donnadieu, A. Bacciredo, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 3949–3951.
- [129] A. Fürstner, M. Alcarazo, K. Radkowski, C. W. Lehmann, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 8426–8430; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 8302–8306.
- [130] J. Kobayashi, S. Y. Nakafuji, A. Yatabe, T. Kawashima, *Chem. Commun.* **2008**, 6233–6235.
- [131] a) D. Seyferth, W. B. Hughes, J. K. Heeren, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 2847–2854; b) D. Seyferth, W. B. Hughes, J. K. Heeren, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 3467–3474.
- [132] Neuere Arbeiten über Übergangsmetallkomplexe mit zwei-zähligen NHC-Yliden: a) Y. Canac, C. Duhayon, R. Chauvin, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 6429–6431; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 6313–6315; b) Y. Canac, C. Lepetit, M. Abdallah, C. Duhayon, R. Chauvin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 8406–8413; c) I. Abdallah, N. Debono, Y. Canac, C. Duhayon, R. Chauvin, *Dalton Trans.* **2009**, 7196–7220.
- [133] a) R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 5318–5318; b) R. Breslow, C. Yuan, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 5991–5994; c) R. Breslow, J. T. Groves, G. Ryang, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 5048–5048.
- [134] R. I. Kaiser, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1309–1358.
- [135] H. P. Reisenauer, G. Maier, A. Riemann, R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 596–596; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 641–641.
- [136] K. Komatsu, K. Kitagawa, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1371–1427.
- [137] R. Weiss, C. Priesner, H. Wolf, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 486–487; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 446–447.
- [138] Z. Yoshida, H. Konishi, S. Sawada, H. Ogoshi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 850–851.
- [139] a) H. Konishi, S. Matsumoto, Y. Kamitori, H. Ogoshi, Z. Yoshida, *Chem. Lett.* **1978**, 241–244; b) Z. Yoshida, *Pure Appl. Chem.* **1982**, 54, 1059–1074; c) S. Miki, T. Ohno, H. Iwasaki, Z. Yoshida, *J. Phys. Org. Chem.* **1988**, 1, 333–349.
- [140] a) M. Tamm, A. Grzegorzewski, F. E. Hahn, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 501, 309–313; b) H. Schumann, M. Glanz, F. Girgsdies, F. E. Hahn, M. Tamm, A. Grzegorzewski, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2328–2330; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2232–2234.
- [141] a) R. Gompper, E. Bartmann, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 490–491; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 456–457; b) R. Gompper, U. Wolf, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 1406–1425; c) R. Weiss, H. Wolf, *Chem. Ber.* **1980**, 113, 1746–1753.
- [142] a) C. A. Taatjes, S. J. Klippenstein, N. Hansen, J. A. Miller, T. A. Cool, J. Wang, M. E. Lawd, P. R. Westmoreland, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 806–813; b) E. V. Patterson, J. F. Stanton, R. J. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5847–5856; c) G. Maier, T. Preiss, H. P. Reisenauer, B. A. Hess Jr., L. J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2014–2018.
- [143] Neuere Computerstudien zur Stabilität von Cyclopropenen: a) L. E. Johnson, D. B. Dupre, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 11066–11073; b) W. Scherer, M. Tafipolsky, K. Ofele, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, 361, 513–520; c) W. W. Schoeller, G. D. Frey, G. Bertrand, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 4711–4718; d) L. E. Johnson, D. B. Dupre, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 112, 7448–7454.
- [144] C. Heinemann, W. Thiel, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 217, 11–16.
- [145] V. Lavallo, Y. Ishida, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 6804–6807; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 6652–6655.
- [146] a) G. Boche, C. Hilfe, K. Harms, M. Marsch, J. C. W. Lohrenz, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 509–511; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 487–489; b) C. Hilf, F. Bosold, K. Harms, J. C. W. Lohrenz, M. Marsch, M. Schimeczek, G. Boche, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 1202–1212; c) C. Hilf, F. Bosold, K. Harms, M. Marsch, G. Boche, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 1213–1221; d) A. J. Arduengo III, M. Tamm, J. C. Calabrese, F. Davidson, W. J. Marshall, *Chem. Lett.* **1999**, 1021–1022; e) R. Fränkel, C. Birg, U. Kernbach, T. Habereeder, H. Nöth, W. P. Fehlhammer, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1961–1964; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1907–1910; f) P. L. Arnold, S. A. Mungur, A. J. Blake, C. Wilson, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 6163–6166; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5981–5984; g) P. L. Arnold, M. Rodden, K. M. Davis, A. C. Scarisbrick, A. J. Blake, C. Wilson, *Chem. Commun.* **2004**, 1612–1613.
- [147] Lit. [33a].
- [148] V. Lavallo, Y. Canac, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2006**, 312, 722–724.
- [149] D. Holschumacher, C. G. Hrib, P. G. Jones, M. Tamm, *Chem. Commun.* **2007**, 3661–3663.
- [150] J. T. DePinto, W. A. Deprophetis, J. L. Menke, R. J. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 2308–2315.
- [151] R. Kinjo, Y. Ishida, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 525–528; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 517–520.
- [152] Sogar Triäfulvalene mit thermodynamisch stabilisierenden Benzosubstituenten konnten lediglich durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert werden: a) R. Neidlein, V. Poignée, W. Kramer, C. Glück, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 735–736; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 731–732; b) B. Halton, M. J. Cooney, C. S. Jones, R. Boese, D. Bläser, *Org. Lett.* **2004**, 6, 4017–4020.
- [153] Neuere Aufsätze über Fulvalene: a) B. Halton, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 3391–3414; b) H. Hopf, *Classics in Hydrocarbon Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [154] a) R. Breslow, P. Gal, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 4747–4748; b) R. Breslow, P. Gal, H. W. Chang, L. J. Altman, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 5139–5144.
- [155] a) R. W. Alder, M. E. Blake, *Chem. Commun.* **1997**, 1513–1514; b) F. E. Hahn, L. Wittenbecher, D. Le Van, R. Fröhlich, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 551–554; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 541–544; c) Y. Liu, P. E. Lindler, D. M. Lemal, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10626–10627.
- [156] Beispiele für die nichtkatalysierten Dimerisierung von Carbenen: a) M. K. Denk, A. Hezarkhani, F. L. Zheng, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3527–3534; b) V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann,

- Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4200–4202; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4036–4038; c) J. Warkentin in *Advances in Carbene Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: U. H. Brinker), Jai, London, **1998**, S. 245.
- [157] Weitere Studien zur Dimerisierung von Carbenen: a) D. C. Graham, K. J. Cavell, B. F. Yates, *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, *18*, 298–309; b) Y. Liu, D. M. Lemal, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 599–602; c) D. M. Lemal, R. A. Lovald, K. I. Kawano, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2518–2519; d) R. W. Alder, L. Chaker, F. P. V. Paolini, *Chem. Commun.* **2004**, 2172–2173.
- [158] a) G. Trinquier, J. P. Malrieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5303–5315; b) J. P. Malrieu, G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5916–5921; c) H. Jacobsen, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3667–3679.
- [159] K. Öfele, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 1032–1033; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 950–950.
- [160] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *22*, C9–C11.
- [161] K. Öfele, E. Tosh, C. Taubmann, W. A. Herrmann, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3408–3444.
- [162] G. Kuchenbeiser, B. Donnadieu, G. Bertrand, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 899–904.
- [163] Beispiele: a) W. A. Herrmann, J. Fischer, K. Öfele, G. R. J. Artus, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *530*, 259–262; b) J. A. Mata, E. Peris, C. Incarvito, R. H. Crabtree, *Chem. Commun.* **2003**, 184–185; c) M. Alcarazo, S. J. Roseblade, A. R. Cowley, R. Fernandez, J. M. Brown, J. M. Lassaletta, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3290–3291; d) N. Stylianides, A. A. Danopoulos, N. Tsoureas, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5948–5958.
- [164] a) T. Schaub, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5024–5030; b) T. Schaub, M. Backes, U. Radius, *Organometallics* **2006**, *25*, 4196–4209.
- [165] a) A. J. Arduengo, S. F. Gamper, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4391–4394; b) P. L. Arnold, G. N. Cloke, T. Geldbach, P. B. Hitchcock, *Organometallics* **1999**, *18*, 3228–3233; c) N. D. Clement, K. J. Cavell, C. Jones, C. J. Elsevier, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1297–1299; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1277–1279; d) S. Caddick, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, A. K. de K. Lewis, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5948–5951; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5824–5827.
- [166] S. Miki, T. Ohno, H. Iwasaki, Y. Maeda, Z. Yoshida, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *44*, 55–60.
- [167] D. F. Wass, M. F. Haddow, T. W. Hey, A. G. Orpen, C. A. Russell, R. L. Wingad, M. Green, *Chem. Commun.* **2007**, 2704–2706.
- [168] D. F. Wass, T. W. Hey, J. Rodriguez-Castro, C. A. Russell, I. V. Shishkov, R. L. Wingad, M. Green, *Organometallics* **2007**, *26*, 4702–4703.
- [169] W. A. Herrmann, K. Öfele, C. Taubmann, E. Herdtweck, S. D. Hoffmann, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 3846–3854.
- [170] C. Taubmann, E. Tosh, K. Öfele, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 2231–2236.
- [171] W. A. Herrmann, V. P. W. Böhm, C. W. K. Gstöttmayr, M. Grosche, C. P. Reisinger, T. Weskamp, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617–618*, 616–628.
- [172] Analoge Komplexe mit einem anderen carbocyclischen Carben, nämlich Cycloheptatrienyliden, zeigen ebenfalls keine Induktionsperiode: W. A. Herrmann, K. Öfele, S. K. Schneider, E. Herdtweck, S. D. Hoffmann, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3943–3947; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3859–3862.
- [173] M. Green, C. L. McMullin, G. J. P. Morton, A. G. Orpen, D. F. Waas, R. L. Wingad, *Organometallics* **2009**, *28*, 1476–1479.
- [174] *Modern Allene Chemistry* (Hrsg.: N. Krause, A. S. K. Hashmi), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [175] E. Weber, W. Seichter, B. Hess, G. Will, H. J. Dasting, *J. Phys. Org. Chem.* **1995**, *8*, 94–96.
- [176] Übersichten über Ylide und Carbodiphosphorane: a) O. I. Kolodiaznyy, *Phosphorus Ylides: Chemistry and Application in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**; b) H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 980–1000; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 907–927.
- [177] Bezüglich einer Debatte zu anderen Verbindungen mit Kohlenstoff(0): a) R. Tonner, F. Öxler, B. Neumüller, W. Petz, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8206–8211; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8038–8042; b) H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3042–3043; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2984–2985; c) G. Frenking, B. Neumüller, W. Petz, R. Tonner, F. Öxler, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3044–3045; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2986–2987.
- [178] R. Tonner, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8850–8853; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8695–8698.
- [179] Neuere Abhandlungen über atomaren Kohlenstoff: a) P. B. Shevlin in *Reactive Intermediate Chemistry* (Hrsg.: R. A. Moss, M. S. Platz, Jr., M. Jones), Wiley, New York, **2004**, S. 463–500; b) H. Joo, P. B. Shevlin, M. L. McKee, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6220–6230.
- [180] Neuere Computerstudien über divalente Element(0)-Verbindungen: a) N. Takagi, T. Shimizu, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8593–8604; b) G. Frenking, R. Tonner, *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81*, 597–614; c) N. Takagi, T. Shimizu, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3448–3456; d) R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3260–3272; e) R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3273–3289; f) M. M. Deshmukh, S. R. Gadre, R. Tonner, G. Frenking, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 2298–2301.
- [181] C. A. Dyker, V. Lavallo, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3250–3253; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3206–3209.
- [182] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, S1–S19.
- [183] R. Tonner, G. Heydenrych, G. Frenking, *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 1474–1481.
- [184] a) H. Schmidbaur, F. Sherbaum, B. Huber, G. Müller, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 441–443; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 419–421; b) H. Schmidbaur, O. Gasser, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 542–543; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 502–503; c) J. Vicente, A. R. Singhal, P. G. Jones, *Organometallics* **2002**, *21*, 5887–5890; d) I. Romeo, M. Bardaji, M. C. Gimeno, M. Laguna, *Polyhedron* **2000**, *19*, 1837–1841.
- [185] a) A. Fürstner, M. Alcarazo, R. Goddard, C. W. Lehmann, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3254–3258; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3210–3214; b) M. Alcarazo, C. W. Lehmann, A. Anoop, W. Thiel, A. Fürstner, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 295–301.
- [186] Siehe auch: C. A. Dyker, G. Bertrand, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 265–266.
- [187] a) M. Christl in *Modern Allene Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: N. Krause, A. S. K. Hashmi), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 243–358; b) R. P. Johnson, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1111–1124.
- [188] a) R. Warmuth, M. A. Marvel, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1168–1171; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1117–1119; b) R. Warmuth, M. A. Marvel, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1209–1220.
- [189] J. D. Price, R. P. Johnson, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 4679–4682.
- [190] a) Y. Pang, S. A. Petrich, V. G. Young, Jr., M. S. Gordon, T. J. Barton, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2534–2536; b) J. B. Lin, Y. Pang, V. G. Young, T. J. Barton, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3794–3795; c) T. Shimizu, F. Hojo, W. Ando, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3111–3115.
- [191] M. A. Hofmann, U. Bergstrasser, G. J. Reiss, L. Nyulaszi, M. Regitz, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1318–1320; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1261–1263.
- [192] a) J. Ugolotti, G. Dierker, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, G. Erker, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2662–2665; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2622–2625; b) U. Rosenthal, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5196–5199; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5118–5121.



- [193] Neuere Beispiele: a) J. Wang, R. S. Sheridan, *Org. Lett.* **2007**, 9, 3177–3180; b) A. Azizoglu, O. Demirkol, T. Kilic, Y. K. Yildiz, *Tetrahedron* **2007**, 63, 2409–2413; c) M. Christl, M. Braun, H. Fischer, S. Groetsch, G. Müller, D. Leusser, S. Deuerlein, D. Stalke, M. Arnone, B. Engels, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 5045–5058; d) A. F. Nikitina, R. S. Sheridan, *Org. Lett.* **2005**, 7, 4467–4470; e) M. Ceylan, S. Yalcin, H. Secen, Y. Sutbeyaz, M. Balci, *J. Chem. Res.* **2003**, 21–23.
- [194] K. J. Daoust, S. M. Hernandez, K. M. Konrad, I. D. Mackie, J. Winstanley, R. P. Johnson, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 5708–5714.
- [195] A. I. Eid, M. A. Kira, H. H. Fahmy, *J. Pharm. Belg.* **1978**, 33, 303–311.
- [196] a) A. M. Gilbert, A. Failli, J. Shumsky, Y. Yang, A. Severin, G. Singh, W. Hu, D. Keeney, P. J. Petersen, A. H. Katz, *J. Med. Chem.* **2006**, 49, 6027–6036; b) H. A. Shueb, M. Ibrahim, O. K. Kamel, *Egypt. J. Chem.* **1972**, 15, 603–608; c) M. A. Kira, A. I. Osman, H. H. Fahmy, *Egypt. J. Chem.* **1978**, 21, 341–348.
- [197] V. Lavallo, C. A. Dyker, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 5491–5494; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 5411–5414.
- [198] a) R. W. Saalfrank, H. Maid, *Chem. Commun.* **2005**, 5953–5967; b) R. W. Saalfrank, *Isr. J. Chem.* **1985**, 26, 181–190.
- [199] a) M. Christl, B. Engels, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 1566–1567; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 1538–1539.
- [200] V. Lavallo, C. A. Dyker, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 1568–1570; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 1540–1542.
- [201] M. M. Hänninen, A. Peuronen, H. M. Tuononen, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 7287–7291.
- [202] I. Fernández, C. A. Dyker, A. DeHope, B. Donnadieu, G. Frenking, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 11875–11881.
- [203] J. S. Brand, B. C. de Candole, J. A. Brown, *Org. Lett.* **2003**, 5, 2343–2346.
- [204] M. Melaimi, P. Parameswaran, B. Donnadieu, G. Frenking, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 4886–4889; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 4792–4795.
- [205] H. Schmidbaur, T. Costa, B. Milewski-Mahrla, U. Schubert, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 557–558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 555–556.
- [206] S. Marrot, T. Kato, H. Gornitzka, A. Baceiredo, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 2660–2663; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 2598–2601.
- [207] S. Marrot, T. Kato, F. P. Cossio, H. Gornitzka, A. Baceiredo, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 7607–7610; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 7447–7450.
- [208] J. Tejada, R. Reau, F. Dahan, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7880–7881.
- [209] H. M. Cristau, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1299–1313.
- [210] H. J. Bestmann, K. Roth, R. W. Saalfrank, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 915–916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 877–878.
- [211] M. Asay, T. Kato, N. Saffon-Merceron, F. P. Cossio, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 7640–7643; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 7530–7533.
- [212] a) D. Birney, T. K. Lim, J. H. P. Koh, B. R. Pool, J. M. White, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 5091–5099; b) M. Avenati, O. Pilet, P. A. Carrupt, P. Vogel, *Helv. Chim. Acta* **1982**, 65, 178–187.
- [213] a) A. H. Cowley, R. A. Kemp, J. G. Lasch, N. C. Norman, C. A. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 7444–7445; b) A. H. Cowley, R. A. Kemp, J. G. Lasch, N. C. Norman, C. A. Stewart, B. R. Whittlesey, T. C. Wright, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 740–749.
- [214] a) H. J. Cristau, J. Grenier, P. Lexouret, E. Torrealles, *Heteroat. Chem.* **1996**, 7, 471–480; b) H. Grützmacher, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 721–723; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 709–710; c) U. Heim, H. Pritzkow, H. Schoenberg, H. Grützmacher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 673–674.
- [215] J. C. J. Bart, *J. Chem. Soc. B* **1969**, 350–365.
- [216] H. Burzlaff, U. Voll, H. J. Bestmann, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 1949–1956.
- [217] Übersichten zu Übergangsmetall-Allen-Komplexen: a) T. L. Jacobs in *The Chemistry of the Allenes*, Vol. 2 (Hrsg.: S. R. Landor), Academic Press, New York, **1982**, S. 277–347; b) B. L. Shaw, A. J. Stringer, *Inorg. Chim. Acta Rev.* **1973**, 7, 1–10.
- [218] R. Corberan, S. Marrot, N. Dellus, N. Merceron-Saffon, T. Kato, E. Peris, A. Baceiredo, *Organometallics* **2009**, 28, 326–330.
- [219] C. Munro-Leighton, E. D. Blue, T. B. Gunnoe, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1446–1447.
- [220] Y. Han, H. V. Huynh, G. K. Tan, *Organometallics* **2007**, 26, 6581–6585.
- [221] Y. Han, L. J. Lee, H. V. Huynh, *Organometallics* **2009**, 28, 2778–2786.
- [222] Beispiele: a) Y. Canac, D. Bourissou, A. Baceiredo, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **1998**, 279, 2080–2082; b) D. Scheschke, H. Amii, W. W. Schoeller, D. Bourissou, G. Bertrand, *Science* **2002**, 295, 1880–1881; c) D. Scheschke, H. Amii, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, D. Bourissou, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 595–597; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 585–587; d) A. Rodriguez, R. A. Olsen, N. Ghaderi, D. Scheschke, F. S. Tham, L. J. Mueller, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 4988–4991; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4880–4883; e) V. Gandon, J. B. Bourg, F. S. Tham, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 161–165; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 155–159.
- [223] a) S. Gründemann, A. Kovacevic, M. Albrecht, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Chem. Commun.* **2001**, 2274–2275; b) S. Gründemann, A. Kovacevic, M. Albrecht, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10473–10481.
- [224] Übersichtsartikel: a) P. L. Arnold, S. Pearson, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 596–609; b) M. Albrecht, *Chem. Commun.* **2008**, 3601–3610; c) O. Schuster, L. Yang, H. G. Raubenheimer, M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3445–3478; d) M. Albrecht, *Chimia* **2009**, 63, 105–110.
- [225] Neuere Arbeiten über aNHCs: a) M. Viciano, M. Feliz, R. Corberán, J. A. Mata, E. Clot, E. Peris, *Organometallics* **2007**, 26, 5304–5314; b) M. Baya, B. Eguillor, M. A. Esteruelas, M. Oliván, E. Oñate, *Organometallics* **2007**, 26, 6556–6563; c) B. Eguillor, M. A. Esteruelas, M. Oliván, M. Puerta, *Organometallics* **2008**, 27, 445–450; d) J. Wolf, A. Labande, J.-C. Daran, R. Poli, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3024–3030; e) L. N. Appelhans, C. D. Incarvito, R. H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 2761–2766; f) M. R. Crittall, C. E. Ellul, M. F. Mahon, O. Saker, M. K. Whittlesey, *Dalton Trans.* **2008**, 4209–4211; g) D. Holschumacher, T. Bannenberg, C. G. Hrib, P. G. Jones, M. Tamm, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 7538–7542; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 7428–7432; h) M. Heckenroth, E. Kluser, A. Neels, M. Albrecht, *Dalton Trans.* **2008**, 6242–6249; i) C. Y. Tang, W. Smith, D. Vidovic, A. L. Thompson, A. B. Chaplin, S. Aldridge, *Organometallics* **2009**, 28, 3059–3066; j) L. Maron, D. Bourissou, *Organometallics* **2009**, 28, 3686–3690; k) M. Albrecht, *Science* **2009**, 289, 532–533.
- [226] M. Heckenroth, A. Neels, M. G. Garnier, P. Aebi, A. W. Ehlers, M. Albrecht, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 9375–9386.
- [227] R. Tonner, G. Heydenrych, G. Frenking, *Chem. Asian J.* **2007**, 2, 1555–1567.
- [228] A. M. Magill, K. J. Cavell, B. F. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8717–8724.
- [229] A. M. Magill, B. F. Yates, *Aust. J. Chem.* **2004**, 57, 1205–1210.
- [230] a) S. Bambirra, D. V. Leusen, A. Meetsma, B. Hessen, J. H. Teuben, *Chem. Commun.* **2003**, 522–523; b) M. I. Korotkiy, A. V. Kislov, T. M. Pekhtereva, O. P. Shvaika, *Ukr. Khim. Zh.* **2001**, 67, 97–103.
- [231] a) L. N. Appelhans, D. Zuccaccia, A. Kovacevic, A. R. Chianese, J. R. Miecznikowski, A. Macchioni, E. Clot, O. Eisenstein,



- R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16299–16311; b) A. Kovacevic, S. Gründemann, J. R. Miecznikowski, E. Clot, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *Chem. Commun.* **2002**, 2580–2581.
- [232] E. Aldeco-Perez, A. J. Rosenthal, B. Donnadieu, P. Parameswaran, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2009**, *326*, 556–559.
- [233] H. Lebel, M. K. Janes, A. B. Charette, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5046–5047.
- [234] A. John, M. M. Shaikh, P. Ghosh, *Dalton Trans.* **2009**, 10581–10591.
- [235] M. Heckenroth, E. Kluser, A. Neels, M. Albrecht, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6409–6412; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6293–6296.
- [236] L. Yang, A. Krüger, A. Neels, M. Albrecht, *Organometallics* **2008**, *27*, 3161–3171.
- [237] Übersichtartikel: a) J. S. M. Samec, J. E. Backvall, P. G. Andersson, P. Brandt, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 237–248; b) R. H. Morris, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2282–2291; c) C. Wang, X. F. Wu, J. L. Xiao, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 1750–1770; d) S. Gladiali, E. Alberico, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 226–236.
- [238] A. Prades, R. Corberan, M. Poyatos, E. Peris, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11474–11479.
- [239] A. Prades, R. Corberan, M. Poyatos, E. Peris, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4610–4613.
- [240] A. Prades, M. Viciano, M. Sanau, E. Peris, *Organometallics* **2008**, *27*, 4254–4259.
- [241] A. P. da Costa, M. Viciano, M. Sanau, S. Merino, J. Tejada, E. Peris, B. Royo, *Organometallics* **2008**, *27*, 1305–1309.
- [242] a) C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348.
- [243] Eine weitere Methode zur Einordnung der Donorstärke innerhalb einer Ligandenfamilie ist die Cyclovoltammetrie von [LRhCl(cod)]-Komplexen: S. Wolf, H. Plenio, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1487–1492.
- [244] A. R. Chianese, X. W. Li, M. C. Janzen, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2003**, *22*, 1663–1667.
- [245] R. Tonner, G. Frenking, *Organometallics* **2009**, *28*, 3901–3905.
- [246] D. G. Gusev, *Organometallics* **2009**, *28*, 763–770.
- [247] A. Fürstner, M. Alcarazo, H. Krause, C. W. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12676–12677.
- [248] C. A. Dyker, V. Lavallo, G. Bertrand, **2009**, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [249] A. R. Chianese, A. Kovacevic, B. M. Zeglis, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2004**, *23*, 2461–2468.
- [250] G. Song, Y. Zhang, X. Li, *Organometallics* **2008**, *27*, 1936–1943.
- [251] a) S. Leuthäuffer, D. Schwarz, H. Plenio, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7195–7203; b) R. A. Kelly III, H. Clavier, S. Giudice, N. M. Scott, E. D. Stevens, J. Bordner, I. Samardjiev, C. D. Hoff, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2008**, *27*, 202–210.
- [252] P. Bazinet, T. G. Ong, J. S. O'Brien, N. Lavoie, E. Bell, G. P. A. Yap, I. Korobkov, D. S. Richeson, *Organometallics* **2007**, *26*, 2885–2895.
- [253] C. Präsang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10182–10183.
- [254] M. Mayr, K. Wurst, K. H. Ongania, M. R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1256–1266.
- [255] a) M. D. Sanderson, J. W. Kamplain, C. W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16514–16515; b) D. M. Khranov, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2007**, *26*, 6042–6049.
- [256] M. Srebro, A. Michalak, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5361–5369.
- [257] H. V. Huynh, Y. Han, R. Jothibasu, J. A. Yang, *Organometallics* **2009**, *28*, 5395–5404.
- [258] A. A. Tukov, A. T. Normand, M. S. Nechaev, *Dalton Trans.* **2009**, 7015–7028.
- [259] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, *316*, 439–441.
- [260] V. Lavallo, Y. Canac, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3568–3571; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3488–3491.
- [261] CAACs und NHCs zeigen auch sehr verschiedene Reaktivitäten gegenüber elementarem Phosphor, siehe: a) J. D. Masuda, W. W. Schoeller, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7182–7185; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7052–7055; b) J. D. Masuda, W. W. Schoeller, B. Donnadieu, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14180–14181; c) O. Back, G. Kuchenbeiser, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5638–5641; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5530–5533.
- [262] G. Guisado-Barrios, J. Bouffard, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4869–4872; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4759–4762.
- [263] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342–1363; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290–1309.
- [264] a) K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P42–43; b) D. J. Cardin, B. Cetinkaya, M. F. Lappert, *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 545–574.
- [265] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2602–2605; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2371–2374.