

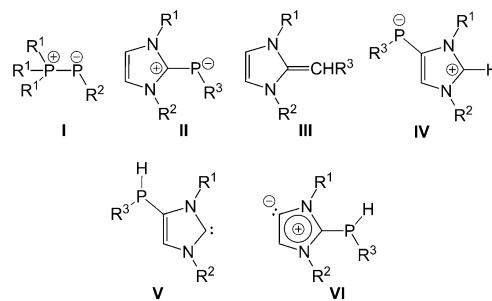
# Synthese eines Imidazolium-Phosphanid-Zwitterions und seine Umwandlung in anionische Imidazol-2-yliden-Derivate\*\*

Paresh K. Majhi, Gregor Schnakenburg, Zsolt Kelemen, Laszlo Nyulaszi,\* Derek P. Gates und Rainer Streubel\*

Professor Anthony J. Arduengo III gewidmet

Die Entwicklung isolierbarer niedervalenter Phosphorverbindungen spielt bis heute eine zentrale Rolle in der Hauptgruppenchemie, angetrieben einerseits durch die synthetische Herausforderung, begründet in der hohen Reaktivität, und andererseits durch ihr großes Synthesepotential. Obwohl über die erste zwitterionische Phosphoranylidensphosphan-Verbindung **I**,<sup>[1,2]</sup> die aus einem niederkordinierten Phosphanid- und einem Phosphonium-Zentrum besteht, bereits 1961 berichtet wurde, dauerte es trotz der offensichtlichen Ähnlichkeit mit Wittig-Yliden<sup>[3]</sup> und anderen gemischtdvalenten Verbindungen<sup>[4]</sup> drei Jahrzehnte, bis „end-on“-kordinierte Metallkomplexe von **I** in Phospha-Wittig-Reaktionen<sup>[5]</sup> als Phosphinidentransferreagentien Verwendung fanden. Ein neuerer Befund zeigte, dass Imidazolium-Einheiten,<sup>[6]</sup> abgeleitet von N-heterocyclischen Carbenen (NHCs),<sup>[7]</sup> formal die Phosphonium-Einheit in **I** unter Bildung von **II** ersetzen können; letzteres kann auch als NHC-Phosphiniden-Addukte beschrieben werden.<sup>[8]</sup> Diese neue Art der Stabilisierung führte in der Konsequenz auch zur Entdeckung einer Serie interessanter NHC-Addukte von  $P_2$ ,<sup>[9]</sup>  $Si_2$ ,<sup>[10]</sup> und  $B_2$ ,<sup>[11]</sup> und anderen niedervalenten Hauptgruppen-elementverbindungen.<sup>[12]</sup> Darüber hinaus stellt **II** das Phosphoranalogon des „Desoxy-Breslow-Intermediates“ (**III**)<sup>[13–15]</sup> dar, welches eine Schlüsselstruktur sogenannter Umpolungsreaktionen ist, z.B. bei der C-C-Bindungsbildung,<sup>[16]</sup> und insofern auch in Bezug auf **II** zusätzlich inspiriert. Im Licht des kürzlich vorgestellten Konzepts der „anomalen N-heterocyclischen Carbene“ (aNHC),<sup>[17,18]</sup> stellen auch zwitter-

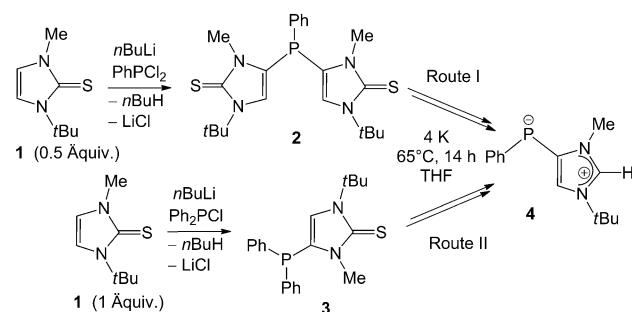
ionische Verbindungen des Typs **IV** sehr interessante Zielverbindungen dar, was gleichfalls für die tautomeren Formen **V** und **VI** gilt (Schema 1). Über die ersten Derivate von **V**<sup>[19]</sup> und den Einsatz als Brückenliganden in Übergangsmetallkomplexe<sup>[20]</sup> wurde kürzlich berichtet; vergleichbares war zuvor für  $\eta^5,\eta^1$ -NHC-Liganden gezeigt worden.<sup>[21]</sup>



Schema 1. Zwitterionische Phosphorverbindungen **I–IV** und Tautomere **V, VI** ( $R^1, R^2, R^3 = \text{organischer Substituent}$ ).

Wir berichten hier über die Synthese einer neuartigen zwitterionischen Verbindung des Typs **IV**, ihre Überführung in anionische Imidazol-2-ylidene sowie über Ab-initio-Studien zur Stabilität und Elektronenstruktur diverser Isomere von **II–VI**.

Die Imidazol-2-thion-4-yl-substituierten Phenylphosphanen **2** und **3**, hergestellt aus **1** nach der neuen Methode zur P-Rückgratfunktionalisierung von Imidazol-2-thionen,<sup>[22]</sup> wurden jeweils mit einem vierfachen Überschuss an Kalium umgesetzt (Schema 2). Überraschenderweise wurde in keiner der beiden Reaktionen ein freies NHC-Derivat (durch Reduktion des Thions) oder ein „normales“ Phosphanid (durch



Schema 2. Synthese des zwitterionischen Imidazoliumphosphanids **4**.

[\*] P. K. Majhi, Dr. G. Schnakenburg, Prof. Dr. R. Streubel  
Institut für Anorganische Chemie  
Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn  
Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn (Deutschland)  
E-Mail: r.streubel@uni-bonn.de  
Homepage: <http://anorganik.chemie.uni-bonn.de/akstreubel>

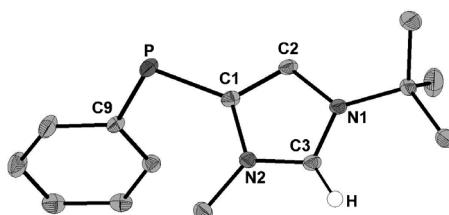
Z. Kelemen, Prof. Dr. L. Nyulaszi  
Department of Inorganic and Analytical Chemistry  
Budapest University of Technology and Economics  
Szt Gellért tér 4, 1111 Budapest (Ungarn)  
Prof. Dr. D. P. Gates  
Department of Chemistry, The University of British Columbia  
2036 Main Mall, Vancouver, British Columbia, V6T1Z1 (Kanada)

[\*\*] Wir danken dem SFB 813 „Chemistry at Spin Centers“, DAAD PPP Canada Programm (P.K.M.), OTKA K 105417, TAMOP-422B10-1-2010-0009 (L.N.) und NSERC of Canada (D.G.) für die finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201304431> zu finden.

reduktive P,C-Bindungsspaltung) erhalten (Routen I und II). Stattdessen lieferten beide Reaktionen die neuartige zwitterionische Verbindung **4**, die durch Kristallisation in guten Ausbeuten erhalten wurde.

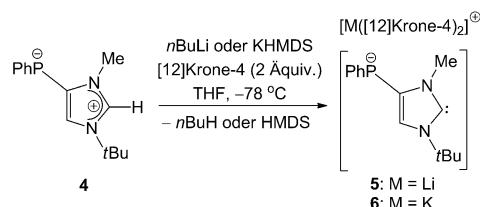
Im Fall der zweiten Route (**3**→**4**) wurde im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung eine Resonanz bei  $\delta = -9.4$  ppm beobachtet, die  $\text{K}[\text{PPh}_2]^{23}$  zugeordnet wurde. Verbindung **4** zeigte eine  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanz bei  $\delta = -73.6$  ppm (t,  $^3J_{\text{PH}} = 5.4$  Hz) und andere strukturtypische NMR-Parameter, z.B. die C2- ( $\delta = 140.8$  ppm) und C4-Resonanz ( $\delta = 138.9$  ppm; d,  $^1J_{\text{PC}} = 61.4$  Hz) und die Resonanz des C2-Protons ( $\delta = 7.02$  ppm). Eine Röntgenstrukturanalyse bestätigte die molekulare Konstitution des Zwitterions **4** (Abbildung 1), das sich aus einer Imidazolium- und einer zweifach koordinierten Phosphanid-Baugruppe zusammensetzt.



**Abbildung 1.** Molekülstruktur von **4** im Kristall. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit (ohne Wasserstoffatome mit Ausnahme von C2-H). Ausgewählte Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°] für **4**: C1-N2 1.412(19), C2-N1 1.386(19), P-C1 1.8068(16), P-C9 1.8107(16), C1-C2 1.359(2), C3-N1 1.330(2), C3-N2 1.329(2); N2-C3-N1 108.92(14), N2-C1-C2 104.04(12), C9-P-C1 101.07(7).

Die P-C-Bindungslängen in **4** (P-C1 1.8068(16) Å und P-C<sup>Ph</sup> 1.8107(16) Å) sind mit entsprechenden Bindungslängen in **II** vergleichbar ( $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Mes}$ ,  $\text{R}^3 = \text{Ph}$ ; mit jeweils 1.763 Å bzw. 1.839 Å).<sup>[8b]</sup> Die kleine Differenz gründet sich wahrscheinlich auf die verschiedenen Rotationspositionen des Phenylsubstituenten am Phosphor (siehe hierzu auch die Hintergrundinformationen). Während in **4** die Ebene des Phenylrings (einschließlich C<sub>ipso</sub>) senkrecht zu der des Imidazoliumrings steht, ist das *ipso*-Kohlenstoffatom des Phenylrings in **II** ( $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Mes}$ ,  $\text{R}^3 = \text{Ph}$ ) in einer Ebene mit dem Imidazoliumring.<sup>[8b]</sup> Der N1-C3-N2-Bindungswinkel ist mit 108.92(14)° im für P-funktionalisierte Imidazoliumsalze typischen Bereich.<sup>[19c,d]</sup> Der N2-C1-C2-Bindungswinkel hingegen ist mit 104.04(12)° größer als der bisher für ein kristallines aNHC berichtete (101.03(17)°).<sup>[18]</sup>

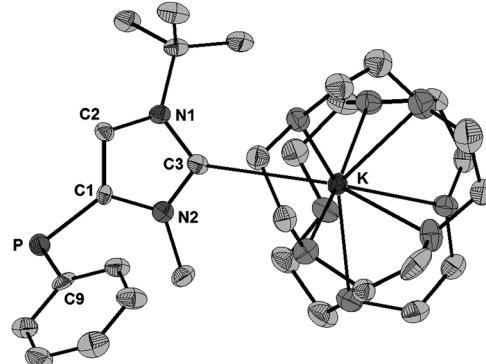
Da es ein wachsendes Interesse an struktureller Vielfalt von NHCs im Allgemeinen und von anionischen NHC-Derivaten<sup>[12e,24]</sup> im Besonderen gibt, wurde die Deprotonierungen von **4** mit *n*BuLi oder mit Kaliumhexamethyldisilazid (KHMDS) in Gegenwart von 2 Äquivalenten [12]Krone-4 untersucht (Schema 3). Die erhaltenen Produkte **5** und **6** zeigten  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale bei  $\delta = -66.1$  ppm (t,  $^3J_{\text{PH}} = 5.4$  Hz) (**5**) und  $\delta = -65.7$  ppm (t,  $^3J_{\text{PH}} = 5.1$  Hz) (**6**). Die Ergebnisse aus  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren, d.h. die Signallagen der C2-Kerne bei  $\delta = 212.8$  ppm ( $^{3+4}J_{\text{PC}} = 2.0$  Hz) (**5**) und  $\delta = 212.5$  ppm (s br) (**6**), legen nahe, dass die chemische Umge-



**Schema 3.** Synthese der P-anionischen NHC-Derivate **5,6**.

bung für die C2-Atome in den anionischen NHC-Derivaten **5** und **6** im Vergleich zu **4** nahezu unverändert ist. Signale bei  $\delta = 140.3$  ppm (d,  $^1J_{\text{PC}} = 66.5$  Hz) (**5**) und  $\delta = 140.4$  ppm (d,  $^1J_{\text{PC}} = 66.6$  Hz) (**6**) wurden den C4-Kernen zugeordnet. Insgesamt geht aus den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Lösungen hervor, dass das Kation keinen nennenswerten Einfluss auf die chemischen Verschiebungen des Carbekohlenstoff- und des Phosphanidkerns hat, was auf das Vorliegen von **5** und **6** als separierte Ionenpaare hinweist.<sup>[25]</sup>

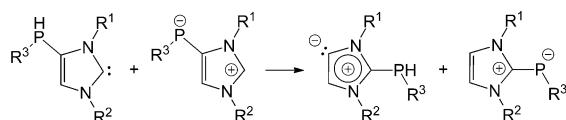
Die Röntgenkristallstruktur des Kaliumsalzes (Abbildung 2) zeigt, dass **6** im Festkörper als Monomer vorliegt,



**Abbildung 2.** Molekülstruktur von **6** im Kristall. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit (ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°] für **6**: C1-N2 1.431(8), C2-N1 1.389(8), P-C1 1.823(6), P-C9 1.800(6), C1-C2 1.369(8), C3-N1 1.385(8), C3-N2 1.354(8); N2-C3-N1 102.1(5), N2-C1-C2 103.4(5), C9-P-C1 103.3(3).

wobei das Kaliumatom sowohl an das Carbenzentrum als auch an zwei Moleküle [12]Krone-4 gebunden ist. Trotz des monomeren Vorliegens liegt der Abstand C3-K mit 3.066(6) Å im Bereich für Kalium-C<sub>Carben</sub>-Wechselwirkungen, wie sie in der Literatur für polymere Imidazol-2-yliden-Kalium-Komplexe beschrieben wurden.<sup>[26]</sup> Mit 1.823(6) Å ist die Bindung P-C1 etwas länger als P-C9 (1.800(6) Å), was hier einen größeren Unterschied als in **4** aufzeigt. Der offensichtlichste Strukturunterschied zeigt sich jedoch in der Geometrie des Imidazolrings, besonders im Bindungswinkel N1-C3-N2 102.1(5)° im Vergleich zu 108.92(14)° (in **4**), was die Bildung eines Imidazol-2-ylidens bestätigt.<sup>[8b]</sup> Die Bindungswinkel N1-C3-N2 und N2-C1-C2 von 102.1(5)° bzw. (103.4(5)° sind größer als die eines bekannten anionischen N-heterocyclischen Dicarbens (NHDC; 100.5(2)° bzw. 99.8(2)°).<sup>[12f]</sup>

Theoretische Rechnungen (Details siehe die Hintergrundinformationen) zeigen, dass für **4** mehrere, nahe beieinanderliegende Rotationsminima existieren und die P-C<sup>1m</sup>-Rotationsbarriere sehr klein ist. Dasselbe gilt auch für andere ylidische Verbindungen, wie **II**, das Desoxy-Breslow-Intermediate **III**<sup>[27,28]</sup> oder das Methylenphosphoran  $H_3P=CH_2$ .<sup>[29]</sup> Weitere Rechnungen auf verschiedenen Niveaus (siehe die Hintergrundinformationen) zeigten, dass für das Stammsystem ( $R^1, R^2, R^3 = H$ ) **II** die stabilste Struktur ist, während **V** und **IV** um 16.6 bzw. 18.6 kcal mol<sup>-1</sup> weniger stabil sind und **VI** noch instabiler ist (34.8 kcal mol<sup>-1</sup> im Vergleich zu **II**; Schema 4).



**Schema 4.** Isodesmische Reaktion zum Vergleich der Stabilität von invers-polarisierten Ylidien mit den entsprechenden NHCs.

Die isodesmische Reaktion ist für das Stammsystem ( $R^1, R^2, R^3 = H$ ) nahezu thermoneutral, was darauf hinweist, dass hier die Energiedifferenz zwischen den Strukturen vom Typ **II** und **IV** derjenigen des isomeren NHC- und dem aNHC-Derivat entspricht. Diese Befunde weisen auch darauf hin, dass die Stärke der P-C-Bindung in den beiden invers-polarisierten Ylid-Verbindungen **II** und **IV** vergleichbar ist. Für  $R^1 = Me, R^2 = tBu, R^3 = Ph$  ist die Stabilitätsreihenfolge von **IV** und **V** umgekehrt, und **IV** ist um 0.9 kcal mol<sup>-1</sup> stabiler als **V**. Trotz dieser Stabilitätsreihenfolge wurden keine Verbindung vom Typ **V** im Reaktionsgemisch beobachtet. Bedingt durch die einfache Protonenwanderung ist zu erwarten, dass **4** auch in der tautomeren Form **V** reagieren kann, was zu einer interessanten komplexen Reaktivität führen könnte. Substituenten am Phenylring mit einem +M-Effekt stabilisieren **V** (Tabelle S2). Für den Fall sterisch anspruchsvoller Substituenten am Stickstoff sind die Produkte auf der rechten Seite der isodesmischen Reaktion destabilisiert (**II** und **VI**; Abbildung S1), anscheinend aufgrund der sterischen Behinderung durch benachbarte Substituenten.<sup>[31]</sup> Um das Ausmaß der Delokalisierung innerhalb des Imidazoliumrings zu untersuchen, wurden die NICS(1)-,<sup>[32]</sup> Bird-<sup>[33]</sup> und BDSHRT-Aromatizitätswerte<sup>[34]</sup> für **II**, **IV**, **V** und **VI** verglichen. Dabei zeigten die (zwitterionischen, ladungsseparierten) invers-polarisierten Ylid-Verbindungen **II** und **IV** dieselbe Aromatizität, welche wiederum etwas kleiner ist als die der entsprechenden Carbene **V** und **VI** (Tabelle 1).<sup>[15]</sup>

**Tabelle 1:** Aromatizität der untersuchten Verbindungen ( $R^1, R^2 = Me, R^3 = H$ ).

	<b>II</b>	<b>IV</b>	<b>V</b>	<b>VI</b>
NICS(1)	-6.7	-4.3 <sup>[a]</sup>	-5.7	-8.3
Bird-Index	59	52	67	74
BDSHRT	46	43	48	45

[a] Daten aus Lit. [28].

Folglich gehört die zwitterionische Verbindung **4** (analog zu den Typ **II** isomeren Strukturen) zu den invers-polarisierten, zwitterionischen P=C-Verbindungen, auch wenn seine Bindungssituation nicht mit herkömmlichen Einzel- und Doppelbindungen beschrieben werden kann. Die ylidische Natur tritt durch das Dipolmoment von 9.6 Debye deutlich hervor und geht mit einer extrem niedrigen Ionisierungsenergie (IE) einher, d.h. für **4** wurde eine adiabatische IE von 5.1 eV für ein Elektron aus einem Phosphor-lokalierten Orbital mit ausgeprägtem Charakter eines freien Elektronenpaares berechnet (siehe auch die Hintergrundinformationen).<sup>[35]</sup> Dies ist um 0.3 eV kleiner als für das „klassische“ Isomer **II** ( $R^1 = Me, R^2 = tBu, R^3 = PPh$ ) und sogar um 1.2 eV kleiner als für  $(H_3C)_3P=CH_2$ .

Eine neuartige zwitterionische Spezies, die formal als Addukt eines anormalen NHC-Derivates mit einem Phosphiniden beschrieben werden kann, wurde nach einer einfachen Syntheseroute erhalten. Diese Spezies konnte in das erste anionische P-funktionalisierte Imidazol-2-yliden überführt werden, das seinerseits auch als Phosphiniden-Addukt eines anionischen N-heterocyclischen Dicarbens (NHDC) beschrieben werden kann. Die hier vorgestellten Ergebnisse ermöglichen systematische Studien sowohl zu P-Derivatisierungen, als auch zu einer Vielzahl von Aspekten der Koordinationschemie und Adduktbildung.

Eingegangen am 22. Mai 2013  
Online veröffentlicht am 8. August 2013

**Stichwörter:** Anormale NHCs · Anionische Imidazol-2-ylidene · N-heterocyclische Carbene · Phosphanide · Zwitterionen

- [1] A. B. Burg, W. Mahler, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2388–2389.
- [2] a) A. H. Cowley, M. C. Cushner, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 515–518; b) S. Shah, G. P. A. Yap, J. D. Protasiewicz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1998**, 1585–1586; c) G. Fritz, T. Vaahs, H. Fleischer, E. Matern, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 324–325; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 315–316; d) G. Fritz, T. Vaahs, H. Fleischer, E. Matern, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *570*, 54–66; e) J. D. Protasiewicz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 4539–4549.
- [3] O. I. Kolodiaznyi, *Phosphorus Ylides: Chemistry and Application in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [4] Übersichten zu gemischtvaleenten Verbindungen: a) D. G. Gilheany, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1339–1374; b) G. Fritz, P. Scheer, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3341–3402; c) R. C. Fischer, P. P. Power, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3877–3923; d) J. Olkowska-Oetzel, J. Pikes, *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, *17*, 28–35.
- [5] a) P. Le Floch, F. Mathey, *Synlett* **1990**, 171–172; b) P. Le Floch, A. Marinetti, L. Ricard, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2407–2410; c) A. Marinetti, S. Bauer, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **1990**, *9*, 793–798.
- [6] Eine aktuelle Übersicht zu Imidazoliumsalzen: a) L. Benhamou, E. Chardon, G. Lavigne, S. Bellemain-Lapoumaz, V. Cesar, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2705–2733.
- [7] Die aktuellsten Übersichten zu NHCs: a) S. D. Gonzalez, *N-Heterocyclic Carbenes: From Laboratory Curiosities to Efficient Synthetic Tools*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2011**; b) M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8992–9032; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8810–8849; c) T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7094–7107; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6940–6952; d) D. Martin,

- M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Organometallics* **2011**, *30*, 5304–5313.
- [8] a) A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, J. C. Calabrese, *Chem. Lett.* **1997**, *26*, 143–144; b) A. J. Arduengo III, J. C. Calabrese, A. H. Cowley, H. V. R. Dias, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, B. Riegel, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2151–2158; c) A. J. Arduengo III, C. J. Carmalt, J. A. C. Clyburne, A. H. Cowley, R. Pyati, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1997**, 981–982; d) ein NHC-Addukt von PH: Y. Wang, Y. Xie, M. Y. Abraham, R. J. Gilliard, Jr., P. Wei, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *Organometallics* **2010**, *29*, 4778–4780; e) zur Verwendung (typischer) Carbene-Phosphiniden-Addukte als Indikator für die  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften von Carbenen: O. Back, M. Henry-Ellinger, C. D. Martin, D. Martin, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3011–3015; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2939–2943.
- [9] a) Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14970–14971; b) Y. Wang, G. H. Robinson, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12326–12327.
- [10] Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *Science* **2008**, *321*, 1069–1071.
- [11] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420–1422.
- [12] Einige ausgewählte Beispiele: a) R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5793–5796; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5683–5686; b) A. C. Filippou, O. Chernov, G. Schnakenburg, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5797–5800; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5687–5690; c) O. Back, M. A. Celik, G. Frenking, M. Melaimi, B. Donna-dieu, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10262–10263; d) M. Y. Abraham, Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 432–435; e) zu anionischen Dicarbenen: Y. Wang, Y. Xie, M. Y. Abraham, P. Wei, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14370–14372; f) Y. Wang, G. H. Robinson, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 337–345; g) A. P. Singh, P. P. Samuel, K. C. Mondal, H. W. Roesky, N. S. Sidhu, B. Dittrich, *Organometallics* **2013**, *32*, 354–357; h) A. Higelin, S. Keller, C. Görhringer, C. Jones, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5041–5044; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4941–4944.
- [13] A. T. Biju, M. Padmanaban, N. E. Wurz, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8562–8565; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8412–8415.
- [14] C. E. I. Knappke, A. J. Arduengo III, H. Jiao, J. M. Neudörfl, A. Jacobi von Wangelin, *Synthesis* **2011**, 3784–3795.
- [15] B. Maji, M. Horn, H. Mayr, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6335–6339; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6231–6235.
- [16] a) C. Fischer, S. W. Smith, D. A. Powell, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1472–1473; b) S.-i. Matsuoka, Y. Ota, A. Washio, A. Katada, K. Ichioka, K. Takagi, M. Suzuki, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3722–3725; c) J. H. Gong, Y. J. Im, K. Y. Lee, J. N. Kin, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 1247–1251.
- [17] a) P. L. Arnold, S. Pearson, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 596–609; b) O. Schuster, L. Yang, H. G. Raubenheimer, M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3445–3478.
- [18] Ein freies anomales Carben konnte kürzlich isoliert werden: E. Aldeco-Perez, A. J. Rosenthal, B. Donnadieu, P. Parameswaran, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2009**, *326*, 556–559.
- [19] a) J. Bates, P. Kennepohl, D. P. Gates, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 10028–10031; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9844–9847; b) D. Mendoza-Espinosa, B. Donnadieu, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7264–7265; c) P. K. Majhi, S. Sauerbrey, G. Schnakenburg, A. J. Arduengo III, R. Streubel, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 10408–10416; d) J. Ruiz, A. F. Mesa, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4485–4488.
- [20] a) J. Bates, D. P. Gates, *Organometallics* **2012**, *31*, 4529–4536; b) D. Mendoza-Espinosa, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 1099–1103.
- [21] a) A. J. Arduengo III, T. P. Bannenberg, D. Tapu, W. J. Marshall, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 6847–6850; b) A. J. Arduengo III, D. Tapu, W. J. Marshall, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7406–7410; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7240–7244.
- [22] a) S. Sauerbrey, P. K. Majhi, G. Schnakenburg, T. G. Moga, A. J. Arduengo III, R. Streubel, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 5368–5376; b) S. Sauerbrey, P. K. Majhi, S. Schwieger, A. J. Arduengo III, R. Streubel, *Heteroat. Chem.* **2012**, *23*, 513–519.
- [23] F. Dornhaus, M. Bolte, H. W. Lerner, M. Wagner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1777–1785.
- [24] a) V. César, N. Lughan, G. Lavigne, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11286–11287; b) L. Benhamou, V. Cesar, H. Gornitzka, N. Lughan, G. Lavigne, *Chem. Commun.* **2009**, 4720–4722; c) S. Kronig, E. Theuergarten, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3294–3298; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3240–3244.
- [25] Es wurde gezeigt, dass unterschiedliche Alkalimetallkomplexe von Imidazol-2-ylidenen unterschiedliche Carbenkohlenstoff-Resonanzen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigen: R. W. Alder, M. E. Blake, C. Bortolotti, S. Bufali, C. P. Butts, E. Linehan, J. M. Oliva, A. G. Orpen, M. J. Quayle, *Chem. Commun.* **1999**, 241–242.
- [26] Ausgewählte Imidazol-2-ylid-Kalium-Wechselwirkungen: a) P. L. Arnold, M. Rodden, C. Wilson, *Chem. Commun.* **2005**, 1743–1745; b) S. P. Downing, A. A. Danopoulos, *Organometallics* **2006**, *25*, 1337–1340; c) P. L. Arnold, S. T. Liddle, *Organometallics* **2006**, *25*, 1485–1491; d) M. S. Hill, G. K. Köhn, D. J. MacDougall, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5234–5241; e) R. A. Musgrave, R. S. P. Turberville, M. Irwin, J. M. Goicoechea, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10990–10993; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10832–10835.
- [27] R. Benassia, C. Bertarinia, E. Kleinpeterb, F. Taddei, *J. Mol. Struct.* **2000**, *498*, 217–225.
- [28] O. Hollóczki, L. Nyulászi, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 2634–2640.
- [29] L. Nyulászi, T. Veszprémi, J. Réffy, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 10142–10146.
- [30] Hier ist festzuhalten, dass sich die beiden Verbindungen durch Wasserstoffwanderung ineinander umwandeln können. Während jedoch ein monomolekularer Pfad eine hohe Energie benötigt, sollte die Barriere für eine bimolekulare doppelte Wasserstoffwanderung oder eine Protonierung-De protonierungs-Sequenz niedrig sein.
- [31] Es konnte gezeigt werden, dass die Wechselwirkung dreier benachbarter, sterisch anspruchsvoller Substituenten (in NHCs) zu einer deutlichen Destabilisierung führen: L. Nyulászi, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 2597–2602.
- [32] P. von R. Schleyer, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, V. G. Malkin, O. L. Malkina, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12669–12670.
- [33] C. W. Bird, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 1409–1414.
- [34] L. Nyulászi, P. Várnai, P. T. Veszprémi, *J. Mol. Struct.* **1995**, *358*, 55–61.
- [35] Für die IE von **V** ( $\text{R}^1 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^2 = t\text{Bu}$ ,  $\text{R}^3 = \text{PPh}$ ) wurden 7.2 eV auf demselben Niveau berechnet.