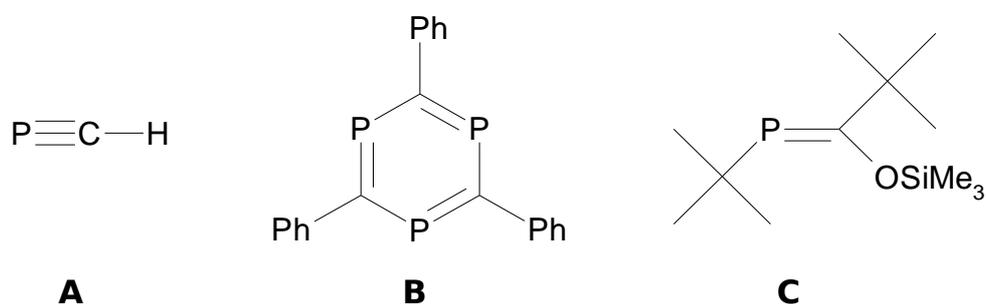


## A. Einleitung

### 1. Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindungen

Phosphor-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen heben sich von den allgegenwärtigen homologen Stickstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen (Imine, Nitrile) aufgrund ihrer geringeren thermodynamischen und kinetischen Stabilität ab. Die Überlappung der sowohl räumlich als auch energetisch unterschiedlichen 2p-Orbitale des Kohlenstoffs mit den 3p-Orbitalen des Phosphors führt nur zu einem geringen Energiegewinn und einem diffusen, leicht angreifbaren  $\pi$ -Orbital.

Das erste Beispiel eines Moleküls mit diesem Strukturelement ist das von Gier 1961 synthetisierte Phosphaethin **A**<sup>[1]</sup>; dieses ist jedoch nur bei tiefen Temperaturen stabil.



Zur Synthese isolierbarer Verbindungen war und ist es entscheidend, eine thermodynamische oder kinetische Stabilisierung der Mehrfachbindung zu gewährleisten. Die Erhöhung der thermodynamischen Stabilität wird durch den Einbau der  $(2p-3p)\pi$ -Mehrfachbindung in ein durch Resonanz stabilisiertes System erreicht. Die Synthese der ersten neutralen Verbindung mit einer delokalisierten Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindung gelang Märkl 1966 mit der Darstellung des 2,4,6-Triphenylphosphabenzols **B**<sup>[2]</sup>. Das erste Phosphaalken **C** mit einer lokalisierten Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindung wurde 1976 durch Becker dargestellt<sup>[3]</sup>.

---

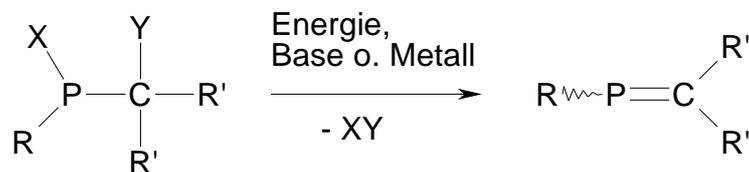
In der Folgezeit gelang die Synthese des ersten bei Raumtemperatur stabilen Phosphaethins<sup>[4]</sup> und weiterer acyclische Phosphaalkene<sup>[5]</sup>.

## 1.1 Synthese von Phosphaalkenen

Heute ist die Darstellung von Phosphaalkenen auf mehreren Synthesewegen möglich; die wichtigsten werden kurz skizziert<sup>[6][7][8]</sup>.

### 1.1.1 Eliminierung

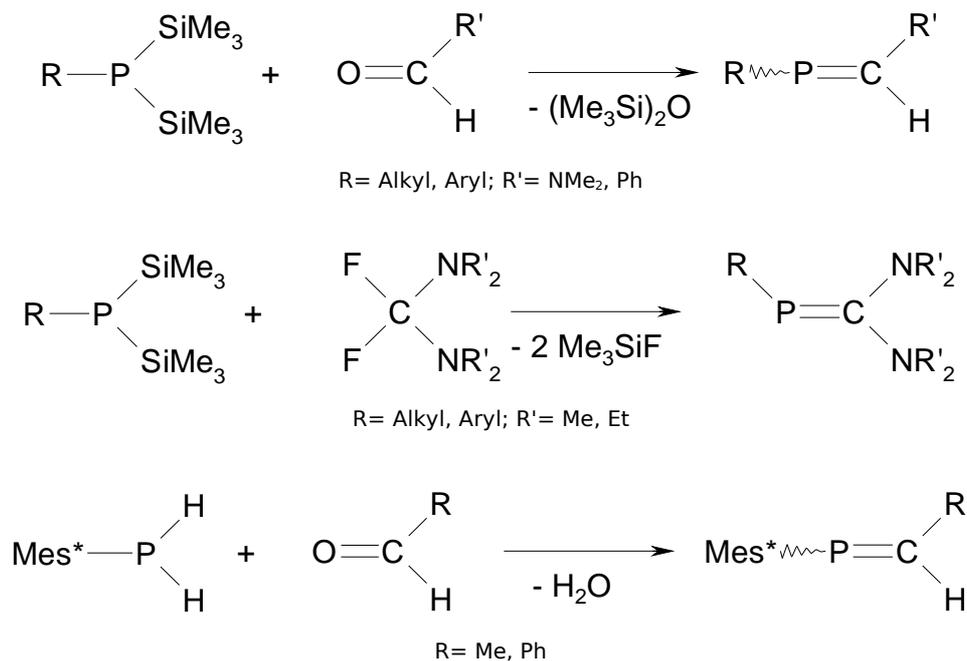
Analog zur organischen Olefinchemie lassen sich Phosphaalkene durch 1,2-Eliminierungen aus entsprechend substituierten Phosphanen gewinnen. Die Reaktion<sup>[9][10][11][12][13][14]</sup> kann durch Basen, ein Metall oder thermisch eingeleitet werden.



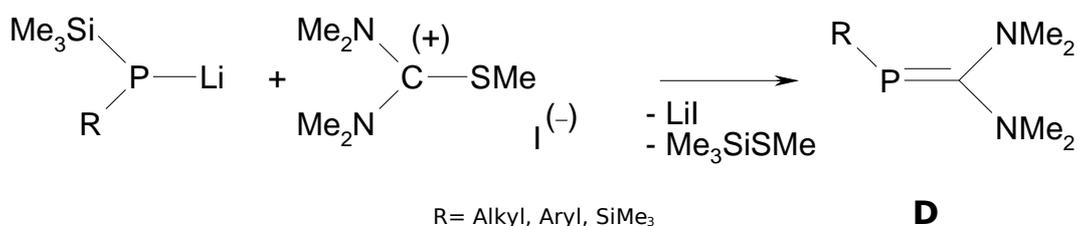
X= F, Cl, Br, I; Y= H, Cl, SiMe<sub>3</sub>; R, R'= Alkyl, Aryl

### 1.1.2 Kondensation

Die Kondensation von di-silylsubstituierten Phosphanen mit Difluormethylen- oder Carbonylverbindungen führt unter Abspaltung von zwei Molekülen Trimethylsilylfluorid bzw. einem Molekül Hexamethyldisiloxan zu Phosphaalkenen<sup>[15][16]</sup>. Sogar Kondensationen unter Abspaltung von Wasser sind möglich<sup>[17]</sup>.

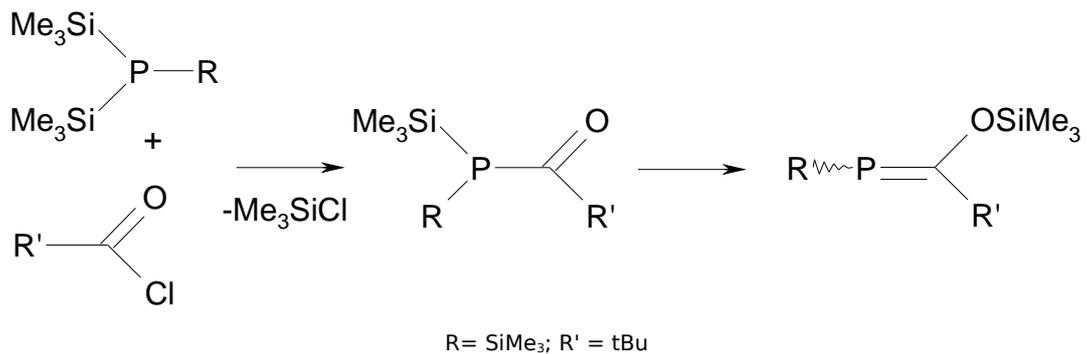


Die in dieser Arbeit verwendeten Bis(dialkylamino)methylenphosphane **D** werden aus Lithiumtrimethylsilylphosphaniden und Pentamethylthiuroniumiodid unter Abspaltung von Lithiumiodid und Methyltrimethylsilylsulfan gewonnen<sup>[18]</sup>.



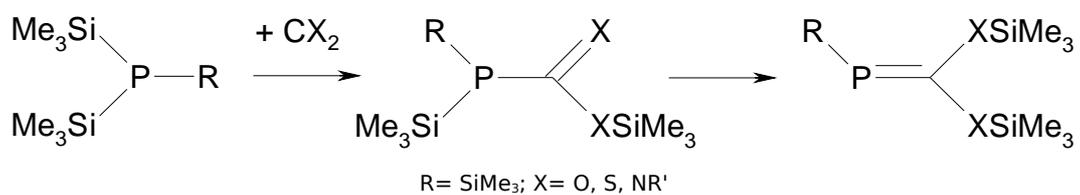
### 1.1.3 Kondensation und Umlagerung

Bei der Umsetzung von Carbonsäurechloriden mit Disilylphosphanen entsteht primär ein P-silyliertes Acylphosphan, welches unter 1,3-Umlagerung das entsprechende Phosphaalken bildet<sup>[5][19][20][21]</sup>.



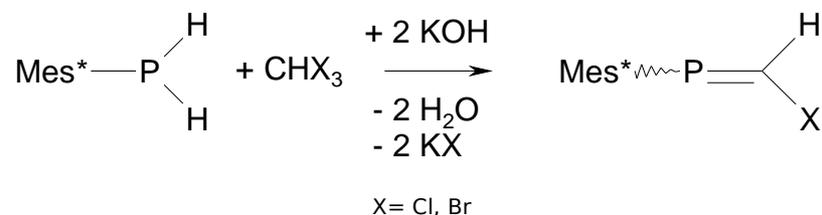
### 1.1.4 Insertion und Umlagerung

Ähnlich der unter A-1.1.3 vorgestellten Synthese ist die Insertion von Heterokumulenen (CO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>, Carbodiimide) in die Phosphor-Silicium-Bindung von Disilylphosphanen. Das entstehende Acylphosphan lagert sich in ein Phosphaalken um<sup>[22][23]</sup>.

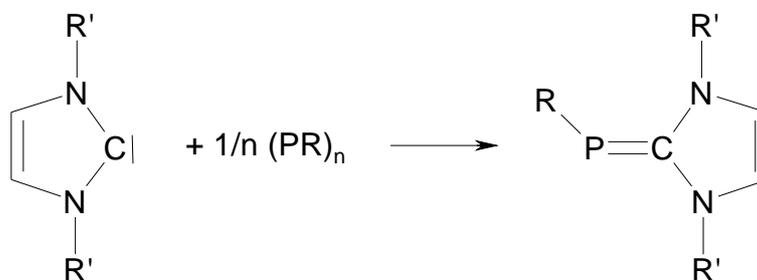


### 1.1.5 Carben-Addition

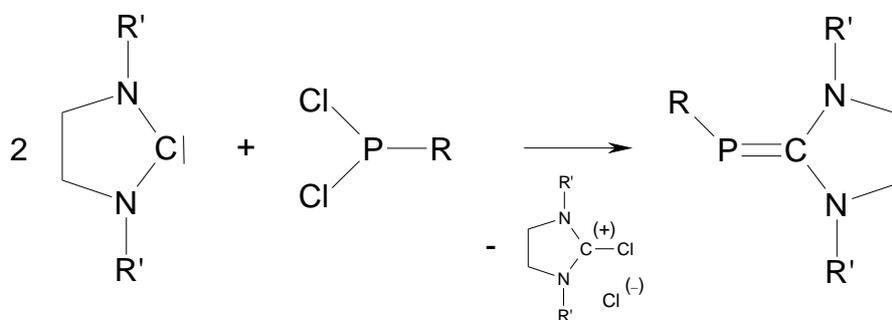
In einigen Fällen können intermediär vorliegende Carbene direkt mit Phosphanen zu Phosphaalkenen reagieren<sup>[24]</sup>.



Im Hinblick auf diese Arbeit besonders interessant ist die Synthese aus stabilen Arduengo-Carbenen und Phosphiniden-Quellen<sup>[25][26]</sup> (vgl. Abschnitt A-2.2 und Abschnitt B).



R= Ph, CF<sub>3</sub>; R'= Mes



R= Ph; R'= Mes

Im ersten Beispiel reagiert eine Carben direkt mit einem aus dem Cyclophosphan freigesetzten Phosphiniden zum formalen Kombinationsprodukt Phosphaalken; im zweiten Beispiel dient ein Äquivalent des Carbens als Elektronendonator für die Reduktion des Dihalogenphosphans zum Phosphiniden, welches mit dem zweiten Äquivalent des Carbens zum Phosphaalken abreagiert.

## 1.2 Reaktivität von Phosphaalkenen

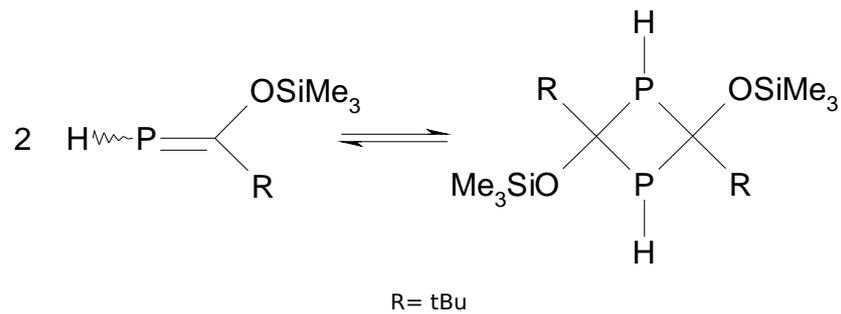
Die Reaktivität von Phosphaalkenen wird sowohl durch das freie Elektronenpaar am Phosphor als auch die Doppelbindung bestimmt. Diese

beiden reaktiven Zentren in unmittelbarer Nachbarschaft führen zu einer vielfältigen und nicht immer vorhersehbaren Folgechemie. Entscheidend für den Reaktionsweg ist das jeweils energetisch höchste besetzte Orbital (HOMO). Rechnungen zeigen, dass das  $\sigma$ -Orbital, welches das freie Elektronenpaar am Phosphor repräsentiert, und das  $\pi$ -Orbital der Doppelbindung energetisch dicht beieinander liegen<sup>[27][28]</sup>. Im berechneten Phosphaethen liegt das  $\sigma$ -Orbital nur etwa 38.5 kJ/mol unterhalb des  $\pi$ -Orbitals (HOMO). Betrachtet man einfache Alkyl-, Aryl- und Wasserstoff-substituierte Phosphaalkene, so ist allgemein das  $\pi$ -Orbital das HOMO, wie man es von Alkenen kennt. Der geringe Elektronegativitätsunterschied (P: 2.1; C: 2.5) führt zu einer unpolaren  $\pi$ -Bindung. Phosphaalkene dieses Typs lassen daher eine olefinartige Chemie erwarten.

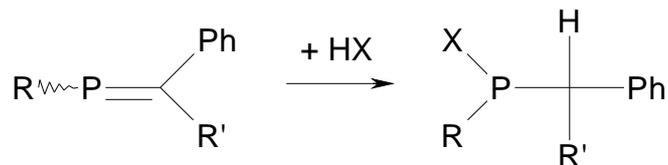
### 1.2.1 Reaktionen an der Doppelbindung

Der Literatur ist eine Vielzahl von [2+n]-Cycloadditionen an die Doppelbindung bekannt<sup>[29]</sup>. Schwefel oder Selen gehen mit Phosphaalkenen eine [2+1]-Cycloaddition zu den entsprechenden Phosphiranen ein. Mit 1,3-Dipolen sind [2+3]-Cycloadditionen unter Bildung von fünfgliedrigen Heterocyclen möglich<sup>[30][31]</sup>. Diels-Alder-Reaktionen führen analog zu sechsgliedrigen Ringsystemen<sup>[32][33][34][35]</sup>.

Die Rotationsbarriere der Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindung liegt mit 180 kJ/mol deutlich niedriger als eine typische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung mit ca. 260 kJ/mol<sup>[36]</sup>. Dies spiegelt sich auch in erhöhten Dimerisierungstendenzen wider. Deshalb ist die [2+2]-Selbstaddition sowohl thermisch als auch licht-induziert möglich. In einer Kopf-Schwanz-Reaktion bildet sich ein 1,3-Diphosphetan<sup>[37]</sup>.



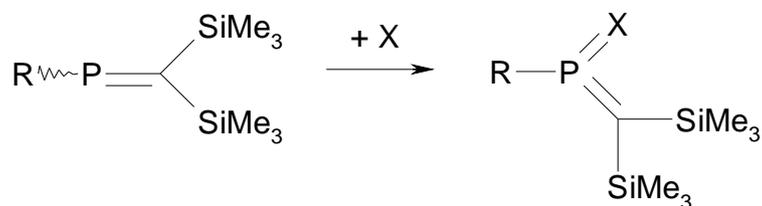
Bei der Addition von Halogenwasserstoffen, Alkoholen und Aminen entstehen Produkte<sup>[5][12][38]</sup>, bei denen das Proton gemäß dem Elektronegativitätsunterschied am Kohlenstoffatom und der negativ polarisierte Rest am Phosphoratom addiert.



R= OR''; R'= SiMe<sub>3</sub>; X= OR'' / R= NR''<sub>2</sub>; R'= SiMe<sub>3</sub>; X= NR''<sub>2</sub> / R= Aryl; R'= Ph; X= Cl

### 1.2.2 Reaktionen am Phosphoratom

Bei der oxidativen Addition von Schwefel, Selen, Ozon oder Carbenen an das Phosphoratom bleibt die Doppelbindung erhalten<sup>[39][40][41]</sup>. Das zweifach-kordinierte Phosphoratom in der Oxidationsstufe +III im Phosphaalken geht dabei in ein dreifach-kordiniertes der Oxidationsstufe +V über.

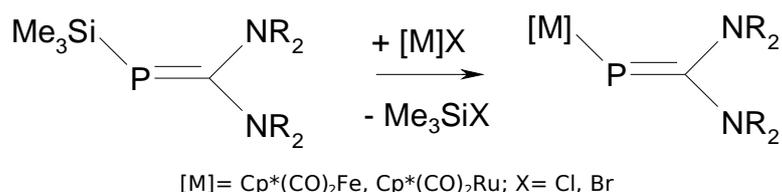


R= Mes, Mes\*; X= CPh<sub>2</sub>, C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 1/3O<sub>3</sub>, 1/8S<sub>8</sub>, Se

---

### 1.2.3 Sonstige Reaktionen

Während Phosphor-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindungen ziemlich reaktionsträge sind, lassen sich Halogen- oder Silyl-Substituenten am Phosphoratom durch eine Vielzahl von Nucleophilen bzw. Elektrophilen substituieren<sup>[42][43][44][45][46][47]</sup>. So sind z. B. Metallo-Phosphaalkene zugänglich<sup>[48]</sup>.

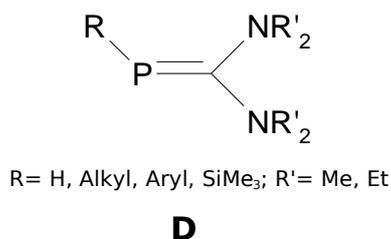


### 1.3 Invers polarisierte Phosphaalkene

Der Einbau der Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindung in ein delokalisiertes Elektronensystem kann nicht nur eine Stabilisierung (vgl. Abschnitt A-1) bewirken, sondern auch die Bindungspolarität beeinflussen.

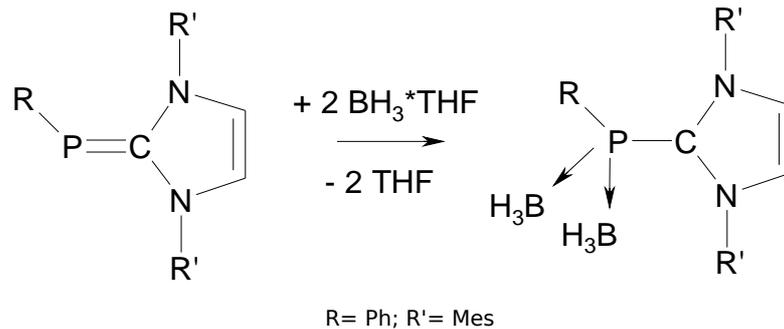
#### 1.3.1 Struktur und Elektronenverteilung

Während in Alkyl- und Aryl-substituierten Phosphaalkenen die Bindung zwar schwach, aber gemäß dem (geringen) Elektronegativitätsunterschied (P: $\delta+$ ; C: $\delta-$ ) polarisiert ist, wird in Phosphaalkenen des Typs **D** eine umgekehrte Elektronenverteilung (P: $\delta-$ ; C: $\delta+$ ) beobachtet<sup>[16][49][50]</sup>.

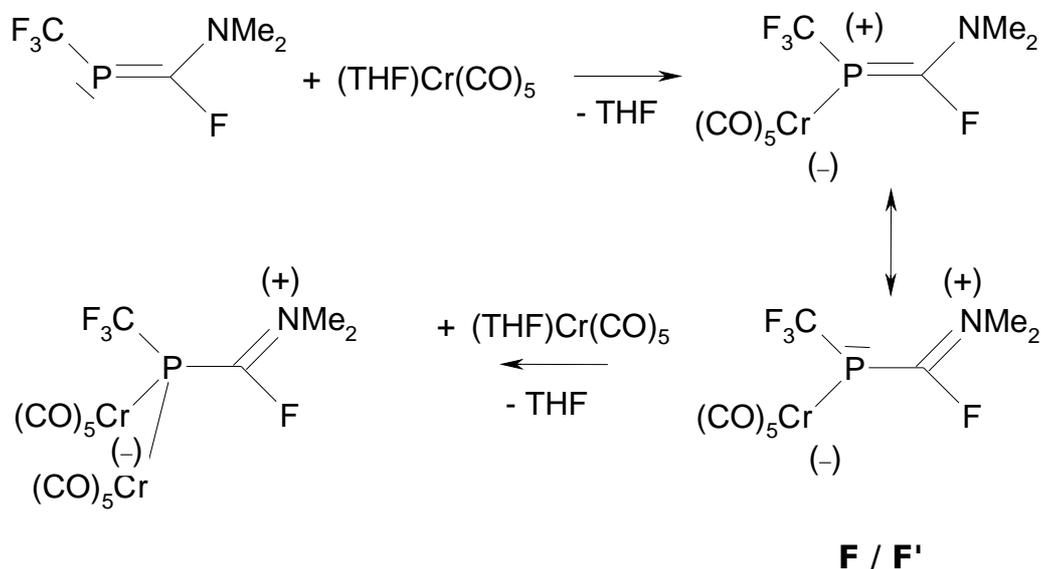




eigenen Elektronenpaar zu koordinieren. Die ursprüngliche Doppelbindung ist dabei auf die für Einfachbindungen typische Länge von 186pm aufgeweitet<sup>[55]</sup>. Reaktionen, die von der Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindung ausgehen, sind aufgrund der Elektronendelokalisation in invers polarisierten Phosphaalkenen eher untypisch.



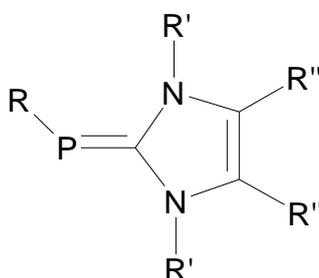
Die Komplex-Koordinationschemie von invers polarisierten Phosphaalkenen findet ausschließlich über die Elektronenpaare am Phosphoratom statt,  $\eta^2$ -Moden werden nicht beobachtet.



Schon im Fall der Koordination eines einzelnen Metallfragments wird Elektronendichte vom Stickstoffatom über die Doppelbindung zum Phosphoratom übertragen, was sich in der Aufweitung der Phosphor-Kohlenstoff-Bindung äußert. Wird auch das zweite Elektronenpaar zu Koordinationszwecken herangezogen, so hat die Phosphor-Kohlenstoff-Bindung in diesem Fall nur noch den Charakter einer Einfachbindung<sup>[56]</sup>. Im Komplex **F/F'** liegt am Phosphoratom eine trigonal pyramidale Geometrie vor. Dies weist darauf hin, dass die Grenzformel **F'** (unten) einen erheblichen Anteil an der Beschreibung der Bindung hat.

### 1.3.3 Theoretische Rechnungen zur Stabilität

Die Bindung in invers polarisierten Phosphaalkenen kann formal als Komplexbindung zwischen einem Carben und einem (Singulett-) Phosphiniden beschrieben werden (vgl. auch Abschnitt B). Rechnungen zufolge kommt es dabei zu einer  $\sigma$ -Hinbindung vom Amino-Carben zum Phosphiniden-Fragment bei gleichzeitiger  $\pi$ -Rückbindung aus der Valenzschale des Phosphoratoms zum Carben-Kohlenstoff<sup>[57][58]</sup>. Diese Rückbindung konkurriert dort mit den Elektronen der Aminosubstituenten um das leere p-Orbital. Es kann gezeigt werden, dass der Doppelbindungscharakter der Phosphor-Kohlenstoff-Bindung umso geringer ist, je größer die Elektronendelokalisation im Amino-Carben-Fragment ist.

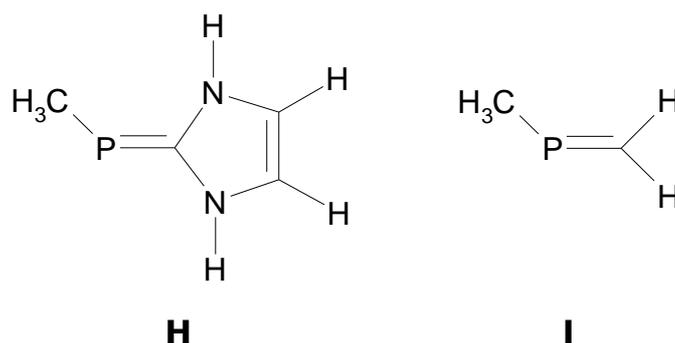


R= Alkyl, Aryl; R'= Alkyl, Aryl; R''= H, Me

**G**

In Phosphaalkenen vom Typ **G**, in denen das Kohlenstoffatom in einen Ring eingebaut ist, ist diese besonders ausgeprägt, die  $\pi$ -Bindung deshalb schwach und die Elektronendichte am Phosphoratom besonders hoch.

Die berechnete Dissoziationsenergie im Molekül **H** ist mit 227.7 kJ/mol weniger als halb so groß, wie im - nicht invers polarisierten, hypothetischen - Molekül **I** (473.6 kJ/mol)<sup>[58]</sup>.



Weitergehende Rechnungen<sup>[58]</sup> zeigen, dass die Stärke der  $\sigma$ -Hinbindung maßgeblich von der Elektrophilie des Phosphinidens, und damit von der Elektronegativität des Substituenten am Phosphoratom abhängt: Elektronenziehende Gruppen verstärken die  $\sigma$ -Bindung. Gleichzeitig führt eine hohe Elektronegativität des Substituenten zu einer geringeren Tendenz, eine  $\pi$ -Rückbindung zum Kohlenstoffatom einzugehen: Elektronenziehende Gruppen schwächen die  $\pi$ -Bindung. In der Summe überwiegt allerdings der erste Effekt (die  $\sigma$ -Bindung trägt mehr als die  $\pi$ -Bindung zur Gesamtbindungsenergie bei), so dass die Dissoziationsenergie mit zunehmender Gruppenelektronegativität des Phosphor-Substituenten steigt.

Ersetzt man die Methylgruppe am Phosphoratom von **H** durch eine stärker Elektronenziehende Trifluormethylgruppe so steigt die Dissoziationsenergie der Doppelbindung von 227.7 kJ/mol auf 279.5 kJ/mol.

## 2. Phosphinidene

Phosphinidene (Phosphandiyle, Phosphanylidene)  $PR$  sind instabile Sechselektronen-Teilchen, die formal den Carbenen  $CR_2$  und den homologen Nitrenen  $NR$  analog sind<sup>[59]</sup>. Bei Raumtemperatur stabile Vertreter dieser Substanzklasse sind derzeit noch nicht bekannt; sie treten vielmehr als kurzlebige, reaktive Zwischenstufen bei geeigneten Reaktionen auf. Eine spektroskopische Identifizierung während der Reaktion ist dabei bislang nur selten möglich, in den meisten Fällen kann nur aus der Zusammensetzung der Reaktionsprodukte auf die Existenz von Phosphiniden geschlossen werden. Dabei sind jedoch häufig auch alternative Reaktionsmechanismen denkbar, für die freie Phosphinidene nicht erforderlich sind. Gerade um in solchen Fällen mehr Erkenntnisse zu gewinnen, ist die Forschung an diesen reaktiven Sextett-Teilchen von Interesse.

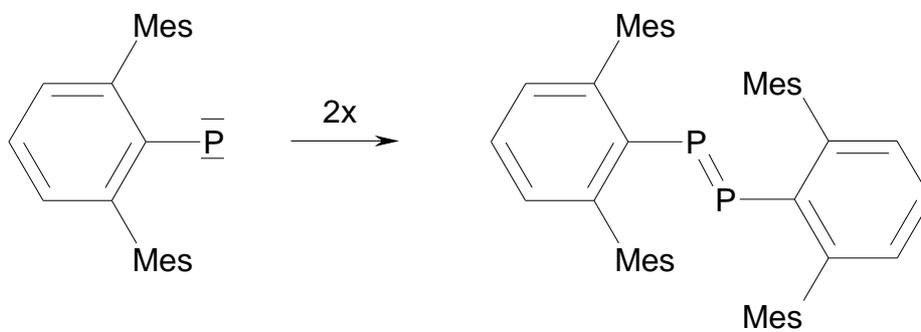
### 2.1 Struktur und Reaktivität von Phosphiniden<sup>[59]</sup>

Analog den Carbenen sind für Phosphinidene zwei Grundzustände möglich: Alle freien Elektronen am Phosphoratom gepaart, dazu ein leeres Orbital (Singulett) oder zwei gepaarte und zwei ungepaarte Elektronen (Triplett).

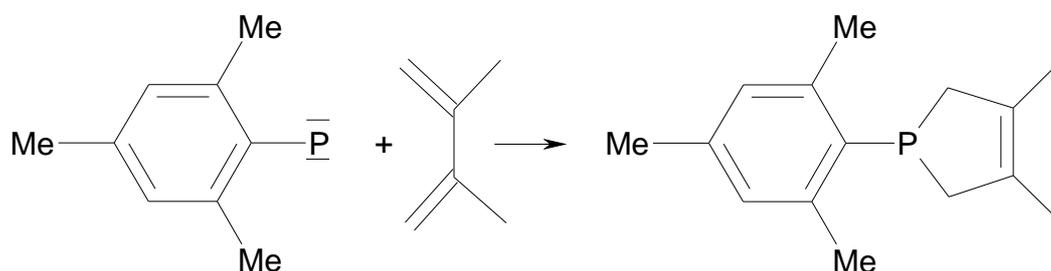


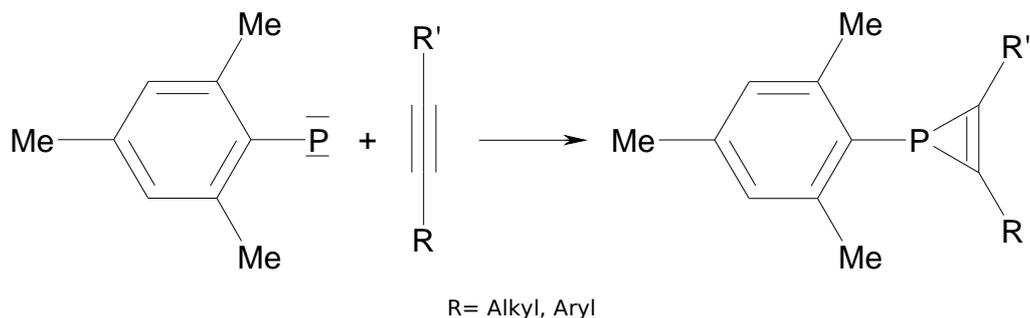
Das Stamm-Phosphiniden PH nimmt Rechnungen zufolge den Triplett-Zustand ein; der energetische Abstand zum Singulett-Zustand beträgt ca. 92 kJ/mol. Wie von den Carbenen bekannt, verringert sich der Energieabstand in Anwesenheit von  $\pi$ -Donator-Substituenten.

Typische Folgereaktionen von Phosphinidenen sind Oligomerisierungen zu Cyclopolyphosphanen. Die Größe der entstehenden Ringe ist abhängig vom Substituenten und ist meistens nicht einheitlich. Bei entsprechend großem sterischen Anspruch des Substituenten kommt es lediglich zur Dimerisierung der Phosphinidene unter Bildung von Diphosphenen<sup>[60][61]</sup>.



In Gegenwart ungesättigter Verbindungen gehen Phosphinidene Cycloadditionen ein, so bilden sich mit Butadienen Phospholene und mit Alkinen Phosphirene<sup>[62]</sup>. Abfangreaktionen diesen Typs sind die wichtigste Nachweisreaktion für Phosphinidene.



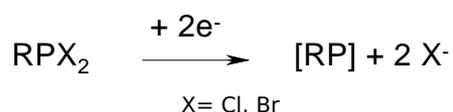


Zur Insertion von Phosphinidenen in Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen vergleiche Abschnitt A-2.2.4.

## 2.2 Phosphiniden-Quellen

### 2.2.1 Reduktion von Dihalogenphosphanen

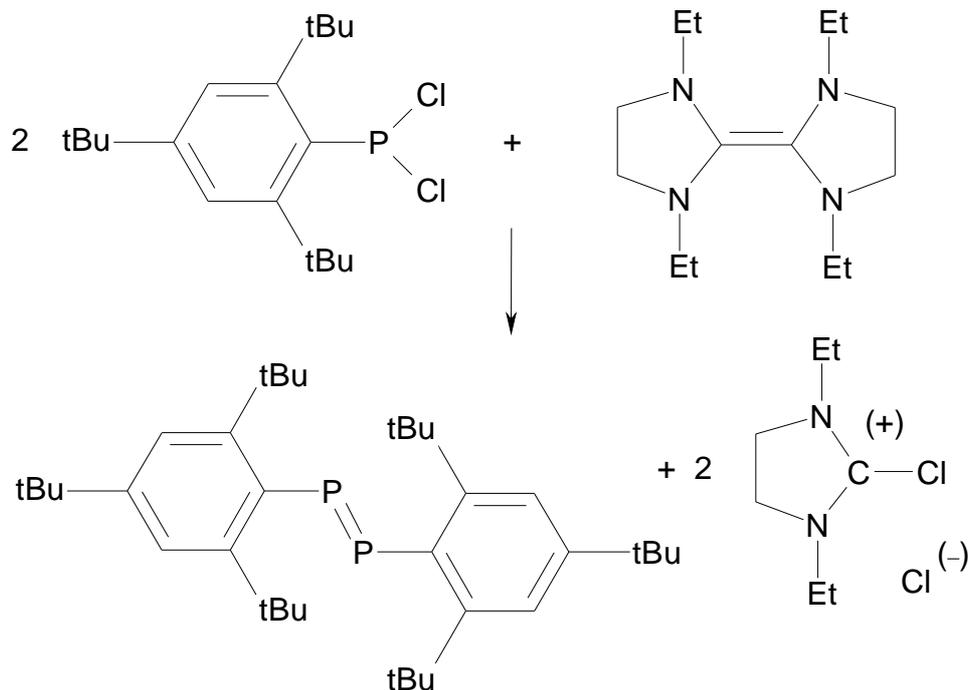
Die einfachste Möglichkeit, Phosphinidene zu gewinnen, besteht in der Reduktion von Dihalogenphosphanen.



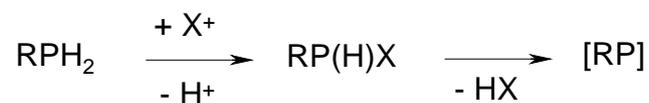
Als Reduktionsmittel dienen vorwiegend unedle Metalle (Lithium, Magnesium, Zink)<sup>[63][64]</sup>, aber auch Stannylene oder Germylene<sup>[65]</sup>.

Im Hinblick auf diese Arbeit besonders interessant ist die Reduktion mit Bis-Imidazolidinen<sup>[66]</sup>.

Gerade im Fall aromatischer Phosphane ist die Existenz freier Phosphinidene umstritten, radikalische Zwischenstufen können ebenso wahrscheinlich sein.



Ähnlich verläuft die kontrollierte Oxidation von primären Phosphanen<sup>[67][68]</sup>.

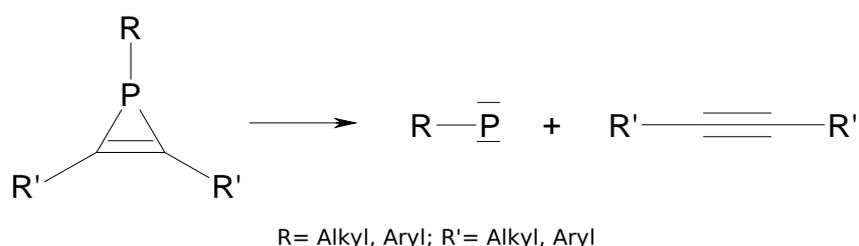


### 2.2.2 Spaltung von Cyclophosphanen

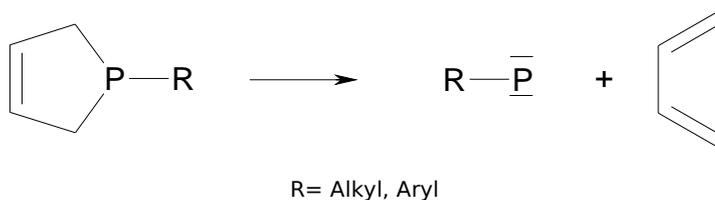
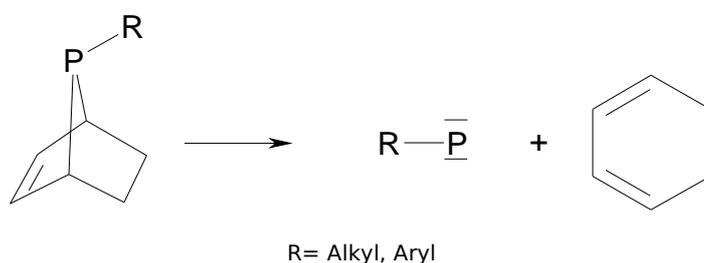
Cyclopolyphospane wie  $(\text{PhP})_5$  oder  $(\text{MeP})_5$  können zu Phosphiniden pyrolysiert werden. In Abwesenheit von Reaktionspartnern gelang der Nachweis bislang allerdings nur bei hohen Temperaturen ( $>400^\circ\text{C}$ ) in der Gasphase. In kondensierter Phase (Schmelze) kommt es bei niedrigeren Temperaturen ( $>150^\circ\text{C}$ ) zu Ringerweiterungen und -verengungen, die durch Bildung und anschließende Oligomerisierung von Phosphiniden erklärt werden können<sup>[69][70]</sup>.

### 2.2.3 Cycloreversion von Phospholen

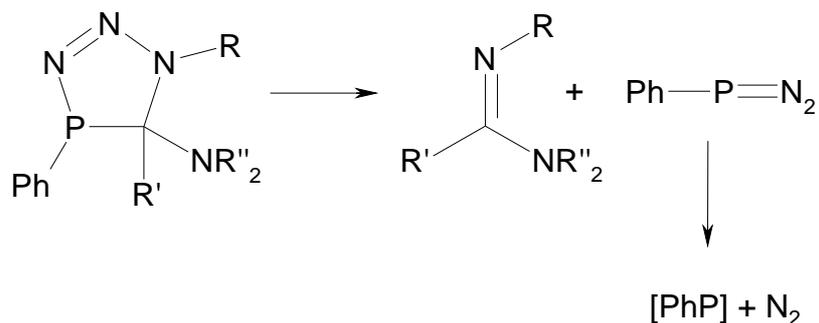
Als Ausgangsmaterial bieten sich hier gespannte Phosphor-Heterocyclusen an, die in einer [2+1]-Cycloreversion in ein (Hetero-)Alken und ein Phosphiniden zerfallen. Verläuft der Prozess konzertiert, sollten sich die (energetisch ungünstigeren) Singulett-Phosphinidene bilden<sup>[71][72][73]</sup>.



7-Phosphanorbornene und -norbornadiene sowie Phospholene haben sich als Phosphiniden-Quellen durch [4+1]-Cycloreversion bewährt<sup>[62][74]</sup>.



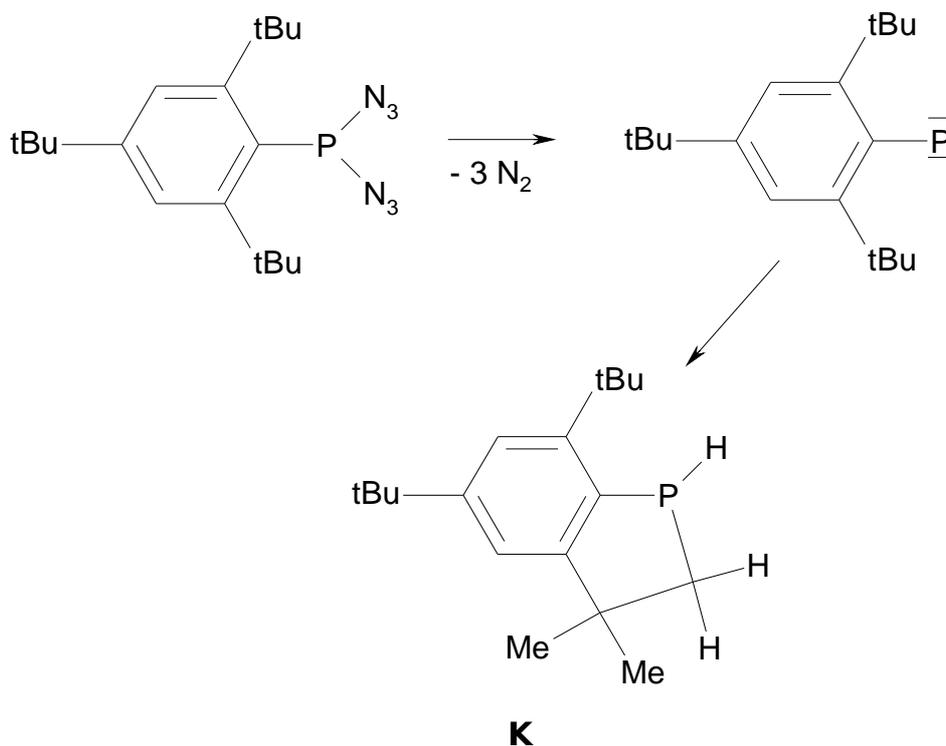
Auf ähnliche Weise können 1,3-dipolare Cycloadditionen umgekehrt werden, um aus Fünfringheterocyclusen Phosphinidene zu gewinnen<sup>[75]</sup>.



R = Ph, Benzyl; R' = H, Me; R'' = Me

### 2.2.4 Weitere photochemische Methoden

Die Photolyse von  $\text{Mes}^*\text{-P}(\text{N}_3)_2$  mit UV-Licht liefert das Phosphaindan **K**, welches aus dem Phosphiniden durch Insertion des Phosphoratoms in eine CH-Bindung einer ortho-ständigen tert-Butylgruppe resultiert<sup>[76]</sup>.



Die Verbindung **K** entsteht auch bei UV-Bestrahlung von  $\text{Mes}^*\text{-P=C=O}$  bzw.  $\text{Mes}^*\text{-P=P-Mes}^*$ , sowie von 3,4-Dimethyl-1-supermesityl-3-phospholen und 1-Supermesitylphosphiran. In den letzten beiden Fällen kommt es zur Phosphinidenbildung durch photochemische Cycloreversion (vgl. Abschnitt A-2.2.3) unter Abspaltung von 2,3-Dimethylbutadien bzw. Ethen.

Werden gefrorene Lösungen von 1-Mesityl-2,3-dimethyl-phosphiran in Alkanen bei  $-196^\circ\text{C}$  mit UV-Licht bestrahlt, so ergibt sich eine gelbe Färbung. ESR-Messungen zeigen die Anwesenheit von ungepaarten Elektronen<sup>[77]</sup>, die dem Mesitylphosphiniden zugeordnet werden. Beim Auftauen der Lösung bildet sich Trimesitylcyclotriphosphan.

### 2.3 Phosphiniden-Komplexe

Eine der Carbenkomplex-Chemie analoge Phosphorchemie ist zur Zeit Gegenstand aktueller Forschung. Phosphinidene werden zur Stabilisierung als Liganden an d-Block-Metallkomplexe gebunden. In der Koordinationssphäre können dann spektroskopische Eigenschaften und Reaktivität studiert werden. Sowohl in der Synthese als auch bei Folgereaktionen muss jedoch der gegenüber Carbenen erhöhten Reaktivität Rechnung getragen werden.

Phosphinidene können sowohl als 2-Elektronen- als auch als 4-Elektronenliganden wirken. Im ersten Fall liegt aufgrund des verbleibenden Elektronenpaars eine gewinkelte Geometrie am Phosphoratom vor, während im zweiten Fall das Phosphiniden linear koordiniert ist. In Abhängigkeit vom Zentralatom und den übrigen Komplexliganden kann das Phosphiniden sowohl nucleophil als auch elektrophil reagieren<sup>[78]</sup>. Frühe Übergangsmetalle mit elektronenreichen Liganden (z. B.  $\text{Cp}_2(\text{PMe}_3)\text{Zr=P-Mes}^*$ )<sup>[79]</sup> führen zu einer negativen Polarisierung am Phosphoratom und entsprechend nucleophilem Verhalten. Typische Reaktionen sind Phosphor-Wittig-Reaktionen mit Ketonen zu Phosphaalkenen und Insertionen von Mehrfachbindungssystemen in die

Metall-Phosphor-Bindung. Koordination an Fragmente  $[M(CO)_5]$  ( $M = Cr, Mo, W$ ) führt zu elektrophilem Verhalten des Phosphinidenliganden<sup>[80][81]</sup>. Es liegen also dative Metall-Phosphor-Einfachbindungen mit nur geringem  $\pi$ -Rückbindungsanteil vor. Ähnlich den nicht komplexierten Phosphinidenen reagieren sie mit Alkinen zu Phosphirenkomplexen<sup>[82]</sup>.

### 3. Carbene

Die zu den Phosphinidenen isoelektronischen Carbene gehören zu den am besten untersuchten reaktiven Zwischenstufen in der organischen Chemie. Als kurzlebige Intermediate wurden sie bereits in der Frühzeit der organischen Chemie u. a. von Curtius und Meerwein postuliert. Arbeiten zur alkalischen Hydrolyse von Chloroform unter Bildung von Dichlorcarben haben die moderne Carbenforschung eingeleitet. Im Gegensatz zu den Phosphinidenen sind bei Raumtemperatur stabile und lagerfähige Carbene bekannt (vgl. Abschnitt A.3.2).

#### 3.1 Struktur und Reaktivität von Carbenen

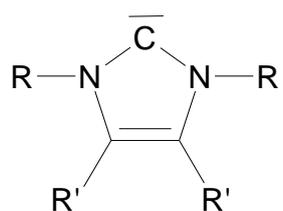
Analog den Phosphinidenen sind für Carbene zwei Grundzustände möglich: Beide freien Elektronen am Kohlenstoffatom in einem  $sp^2$ -Orbital gepaart, dazu ein leeres p-Orbital (Singulett) oder zwei ungepaarte Elektronen (Triplett)<sup>[83]</sup>.



In donor-substituierten Carbenen ist die Singulett-Form durch die dann mögliche Wechselwirkung der freien Elektronenpaare am Substituenten mit dem leeren Orbital am Carbenzentrum begünstigt. Carbene diesen Typs reagieren aufgrund des freien Elektronenpaars am Kohlenstoffatom nucleophil. Alle für dieser Arbeit relevanten Carbene besitzen zwei Aminosubstituenten und liegen deshalb bevorzugt im Singulett-Zustand vor.

### 3.2 Arduengo-Carbene<sup>[84][85]</sup>

Aufgrund der theoretisch vorhergesagten erhöhten Stabilität von donor-substituierten Carbenen - besonders dann, wenn sie in eine pseudo-aromatisches Ringsystem eingebunden sind - hat sich die Forschung auf Imidazolderivate konzentriert<sup>[86]</sup>. Die Überlappung der Orbitale der freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen mit dem leeren Orbital am Kohlenstoffatom bringt einen Energiegewinn von ca. 290 kJ/mol, die 4n+2-Elektronensituation von ca. 110 kJ/mol mit sich. Bezüglich der tatsächlichen Delokalisation stimmen spektroskopische Untersuchungen und verschiedene Rechnungen untereinander allerdings nicht immer überein<sup>[87]</sup>.



R= Alkyl, Aryl; R'= H, Me

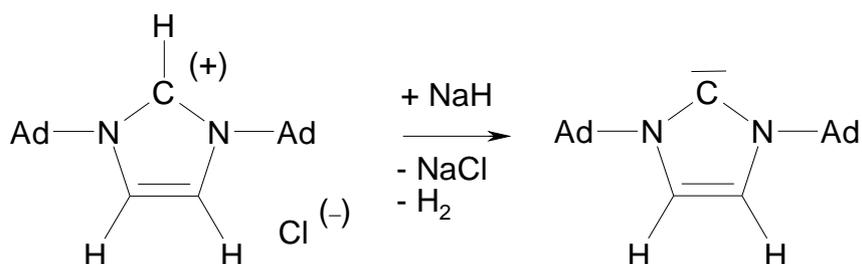
**L**

Zu Beginn der 1990er Jahre konnte erstmals ein stabiles Carben durch Arduengo synthetisiert werden<sup>[88]</sup> (vgl. Abschnitt A-3.2.1). Moleküle vom Typ **L** (IUPAC: Imidazol-2-ylidene) werden seit dem als Arduengo-Carbene bezeichnet.

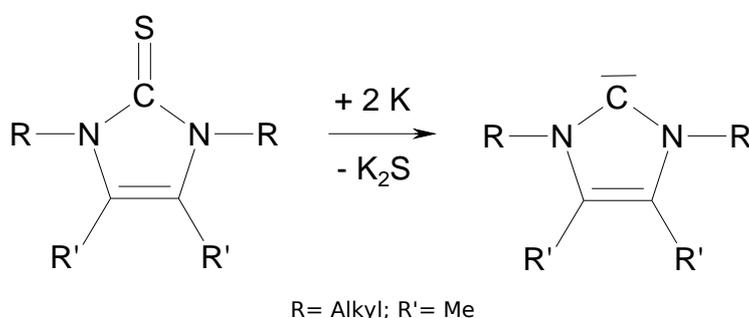
---

### 3.2.1 Darstellung

Dieses erste Carben wurde durch Deprotonierung von 1,3-Di(1'-adamantyl)-imidazoliumchlorid mit Natriumhydrid unter Katalyse von Dimethylsulfoxid gewonnen<sup>[88]</sup>. Für die Stabilität sind die sperrigen Adamantylgruppen jedoch nicht nötig, denn wenig später wurden ähnliche Moleküle mit kleineren Resten am Stickstoff gewonnen<sup>[89]</sup>.

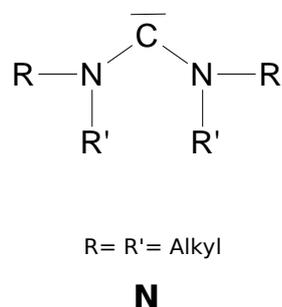
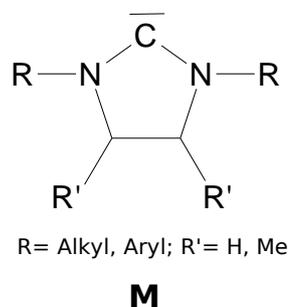


Unabhängig davon können Imidazol-2-thione mit Kalium zu den entsprechenden Carbenen reduziert werden<sup>[90]</sup>.



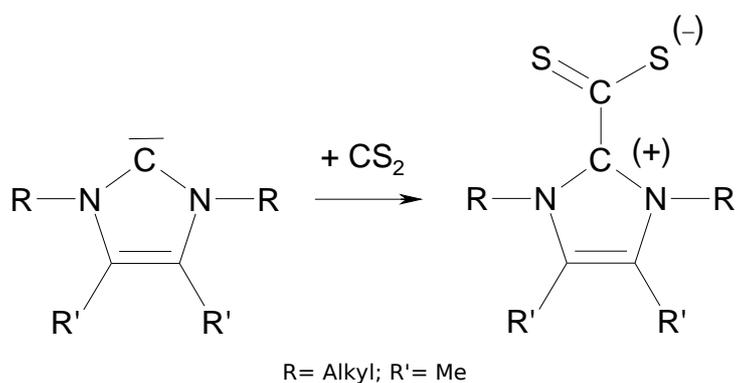
Mittlerweile sind auch vom Imidazolidin abgeleitete Carbene **M** mit gesättigtem Fünfring bekannt. Aufgrund der geringeren elektronischen Stabilisierung sind hier große Substituenten am Stickstoff erforderlich<sup>[91]</sup>. Ganz auf einen Ring verzichtet wird in Carbenen vom Typ **N**<sup>[92]</sup>. Damit ist auch experimentell gezeigt, dass weder aromatische Elektronendelokalisation noch Ringgeometrien essentiell für stabile Carbene sind.

Beide Moleküle sind ebenfalls durch Deprotonierung von Imidazolium- bzw. Formamidiniumsalzen, bevorzugt mit sperrigen Basen wie Lithiumdiisopropylamid (LDA), zugänglich.



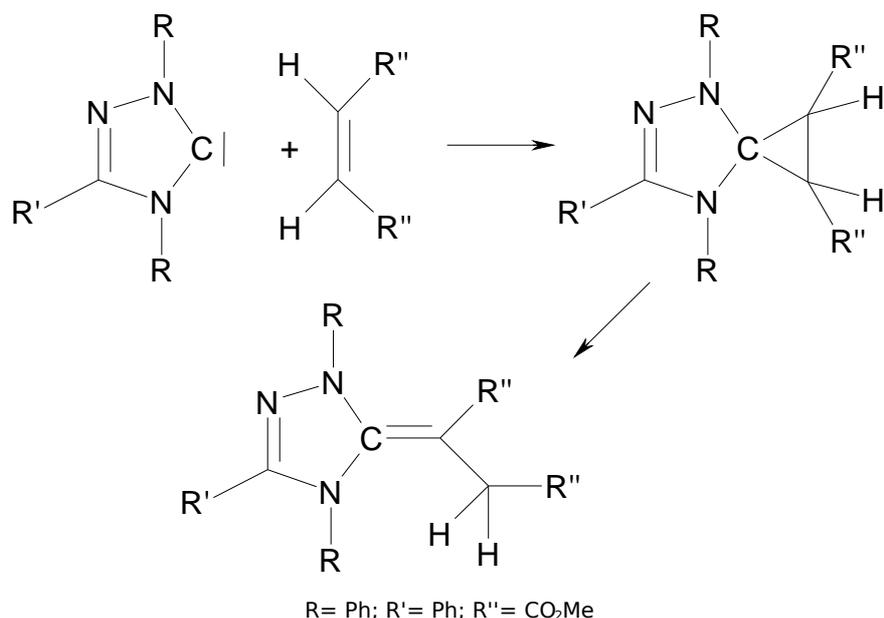
### 3.2.2 Reaktivität

Nucleophile Arduengo-Carbene zeigen trotz ihrer thermodynamischen Stabilität eine unverkennbare Tendenz zur Erhöhung der Koordinationszahl und Bindigkeit. Elementares Selen<sup>[93]</sup> oder Tellur<sup>[94]</sup> werden zu Imidazolium-chalcogeniden addiert. Mit dem Kohlenstoffelektrophil CS<sub>2</sub> bilden sich zwitterionische Produkte<sup>[95]</sup>.



Mit aktivierten Alkenen kommt es zu einer Cyclopropanierung mit anschließender Ringöffnung unter [1,2]-H-Verschiebung zu Diaminoalkenen<sup>[96]</sup>.

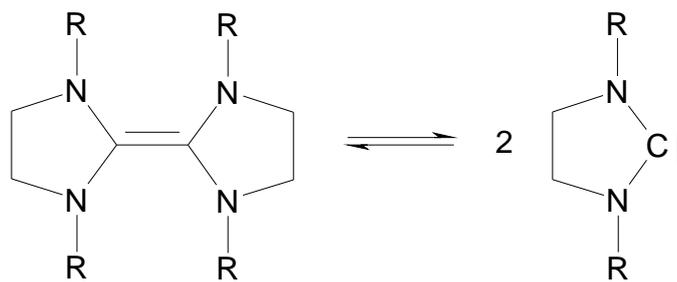
---



Darüber hinaus wirken Arduengo-Carbene als starke Brönsted-Basen. Die pKs-Werte der korrespondierenden Säuren wurden für einige stabile Vertreter experimentell bestimmt (z. B.: 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-imidazol-2-yliden: Lösung in 35% wässrigem DMSO: pKs= 16.1)<sup>[97]</sup>; für andere, instabile berechnet (z. B.: Bis-dimethylamino-carben: pKs= 27.9)<sup>[98]</sup>. Diese Daten bestätigen, dass cyclische, ungesättigte Carbene leichter zugänglich sind, als acyclische, für die deutlich stärkere Basen benötigt werden.

### 3.3 Wanzlick-Gleichgewichte<sup>[99][100]</sup>

In den 1960er Jahren berichtete Wanzlick, dass Tetraaminoethen-Derivate vom Typ **O** (mit gesättigtem Fünfring) reversibel unter Bildung der entsprechenden Carbene **M** zerfallen. Damit sollten ihre Reaktionen mit Elektrophilen erklärt werden, deren Produkte offensichtlich von einem Carben abstammen<sup>[101][102][103]</sup>.



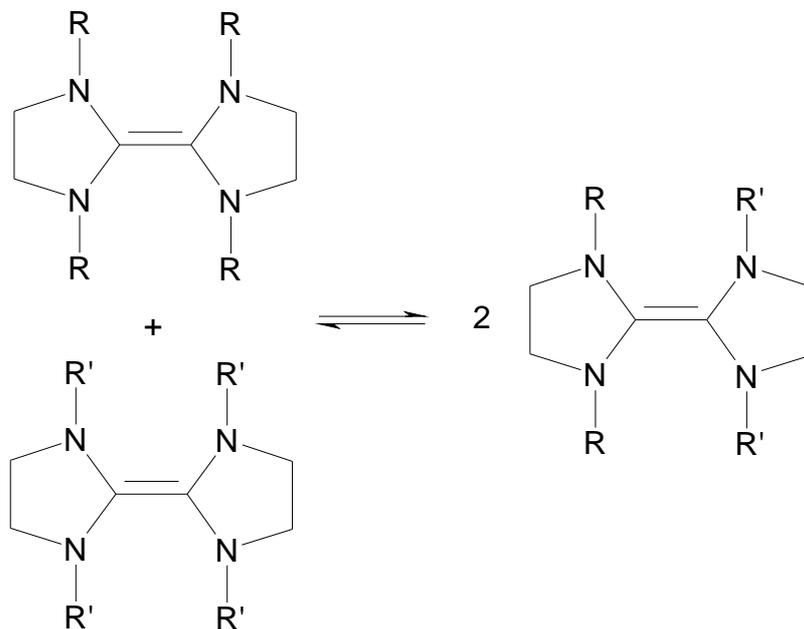
R= Aryl

**O**

**M**

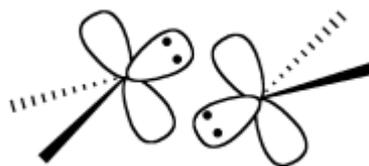
Mechanismus I

Kreuzungsexperimente mit zwei unterschiedlichen Tetraaminoethenen, die bei Vorliegen freier Carbene auch das gemischte Alken liefern sollten, schlugen jedoch fehl<sup>[104]</sup>. Obwohl die Existenz dieses Gleichgewichts ungeklärt und umstritten war, wurde dieses Problem nicht weiter verfolgt.

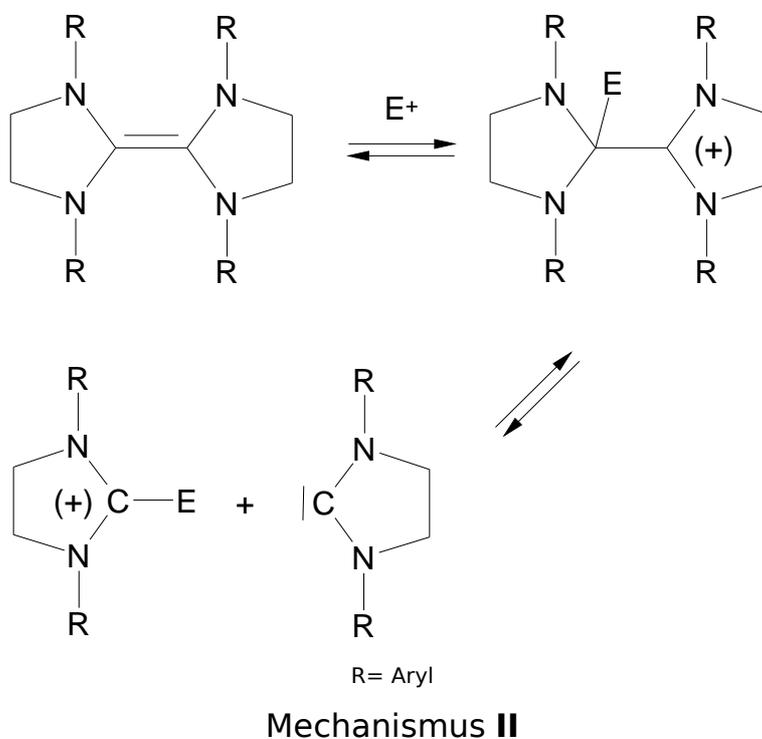


R= Aryl; R'= Aryl

Weitere analoge, im ersten Augenblick widersprüchlich erscheinende Untersuchungen wurden in jüngster Vergangenheit durchgeführt<sup>[105][106]</sup>. Es zeigt sich, dass zwar das Kreuzungsprodukt nachgewiesen werden kann, dieses jedoch nicht auf dem Weg des monomolekularen Zerfalls des Tetraaminoalkens in Carbene mit anschließender Rekombination (Mechanismus I) gebildet wird. Bei der Reaktion von Singulett-Carbenen untereinander muss das besetzte  $sp^2$ -Orbital jeden Moleküls mit dem formal nicht besetzten p-Orbital des jeweils anderen in Wechselwirkung treten.

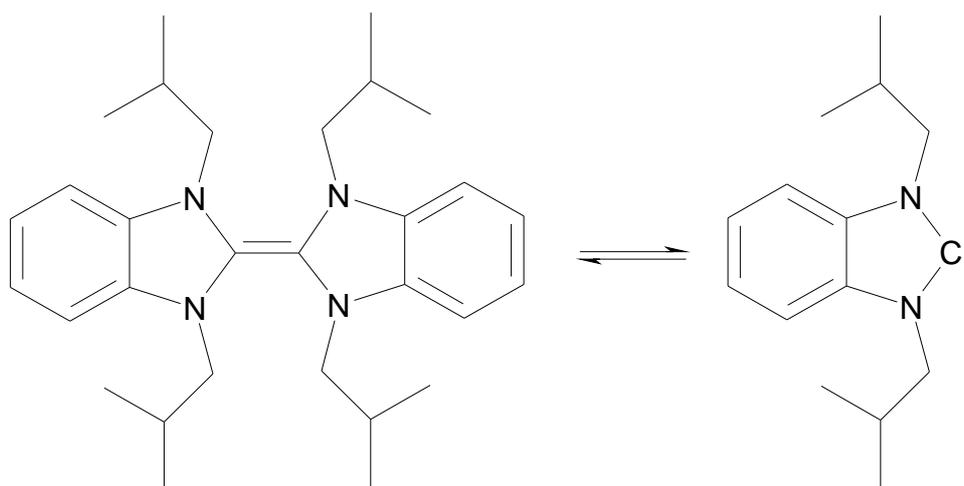


Vielmehr wird ein neuer, durch Elektrophile (insbesondere Protonen und Metallionen) katalysierter Mechanismus zur Einstellung des Gleichgewichts vorgeschlagen (Mechanismus II).



Letztendlich können auch [2+2]-Cycloadditionen mit anschließender Cycloreversion zu Kreuzungsprodukten (Mechanismus III) nicht ausgeschlossen werden<sup>[105]</sup>. Kreuzungsexperimente können daher die Existenz von Carbenen nicht belegen.

Im Jahr 1999 gelang erstmals der Nachweis freier Carbene als Spaltungsprodukt elektronenreicher Olefine. Dabei wurden Lösungen von Dibenzotetraazafulvenen <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch untersucht<sup>[107][108]</sup>. Diese liegen je nach Substituent und Temperatur mehr oder weniger stark in Carbene dissoziiert vor. Dabei wird eine monomolekulare, unkatalysierte Spaltung angenommen.



Umgekehrt stellt sich die Frage, ob sich aus instabilen Carbenen über das Wanzlick-Gleichgewicht Tetraaminoethene bilden können. Bei bisherigen Untersuchungen<sup>[109][110]</sup> konnten zwar die entsprechenden Olefine erhalten werden, aber es konnte nicht sichergestellt werden, dass diese der Wanzlick-Gleichgewichtsreaktion entspringen. Alder et al. haben durch Deprotonierung von Tetraethyl-formaminidinium-hexafluorophosphat mit Kalium-di-tert-butyl-tetramethyl-disilazan Lösungen erhalten, in denen sowohl das Bis-(diethylamino)carben als auch Tetrakis(diethylamino)ethen enthalten sind<sup>[99]</sup>. Obwohl dieses Carben gegenüber seinem Dimer thermodynamisch instabil ist,

bleibt sein Anteil bei Raumtemperatur über mehrere Tage konstant, eine weitere Dimerisierung nach Mechanismus I wird nicht beobachtet. Sie ist offensichtlich kinetisch gehemmt. Im Vergleich hierzu kann durch Reaktion des Carbens mit seinem protonierten Precursor, dem Formamidiniumsalz, das Dimer erhalten werden. Dies zeigt ebenfalls, dass Mechanismus II in Bezug auf das Wanzlick-Gleichgewicht (zumindest bei acylischen oder gesättigten Carbenen) gegenüber Mechanismus I bevorzugt ist.

Nach derzeitigem Kenntnisstand ist das Wanzlick-Gleichgewicht demzufolge auf sperrige, elektronenreiche Carbene ähnlich den von Hahn verwendeten<sup>[107][108]</sup> beschränkt, andere Systeme zeigen zwar Reaktionen, die den Anschein freier Carbene erwecken, jedoch über andere Reaktionswege verlaufen.