

Auf der Suche nach stabilen Carbenen

Anthony J. Arduengo, III und Roland Kraczyk

Wann ist die richtige Zeit aufzuhören?

Die Suche nach neuen Entdeckungen und die Erforschung des Unbekannten ist eine der aufregendsten Unternehmungen des Menschen. Christopher Kolumbus entdeckte 1492 die damals unbekannte „Neue Welt“, und heute sucht man auf dem Gebiet der Astronomie und Raumfahrt neue Welten und Leben auf anderen Planeten. In der Chemie gibt es ebenfalls eine ständige Suche nach unbekanntem chemischen Verbindungen und neuartigen, ungewöhnlichen Bindungsverhältnissen. Eine Zeitlang waren Chemiker auf der Suche nach stabilen Carbenen. Doch die intensive Forschung war erfolglos, und die Meinung „Carbene sind nicht stabil“ war allgemein verbreitet*. Nach all den intensiven Studien ist es daher besonders schwierig, sich erneut auf die Suche nach stabilen Carbenen zu begeben.

Was ist ein Carben?

Kohlenstoff ist mit seinen äußeren beiden s- und seinen zwei p-Elektronen als Vertreter der Gruppe 14 im Periodensystem eingeordnet. Mit seinen insgesamt vier äußeren Elektronen vermag der Kohlenstoff vier Bindungen zu knüpfen. Es gibt aber auch die Möglichkeit, daß der Kohlenstoff nur zwei Bindungen eingeht, und die zwei nichtbindenden Elektronen am Kohlenstoff verbleiben. Solche Verbindungen werden als Carbene 1 bezeichnet. Die nichtbindenden Elektronen können einen antiparallelen (Singulett-Carben 1a) oder parallelen Spin (Triplet-Carben 1b) einnehmen** [1–4].

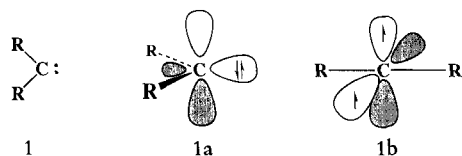
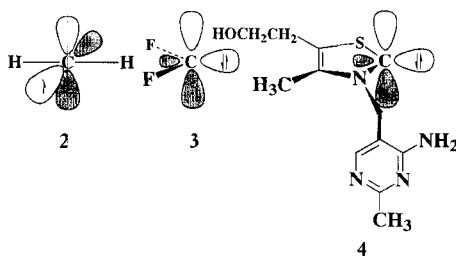


Abb. 1. Professor Helmuth Scheibler, Technische Universität Berlin, war auf der Suche nach dem Diethoxycarben [11].

In den Lehrbüchern der Organischen Chemie gelten Carbene als nichtisolierbare Intermediate. Zu den charakteristischen Carbenen dieser Art gehören Methylen 2, Difluorcarben 3 und das Thiamin-Carben 4, das vom Vitamin B₁ abgeleitet ist.

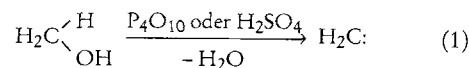


Methylen ist das einfachste Carben, da es nur aus einem Kohlenstoffatom und zwei Wasserstoffatomen besteht. Es spielt eine wichtige

Rolle in der Erdölraffinerie bei der Herstellung von Benzin hoher Octanzahl aus Methanol (MTG-Prozess) [5]. Die Besonderheit des Methylen-Carbens ist allerdings, daß es, im Gegensatz zu den Carbenen 3 und 4, einen Triplett-Grundzustand hat, der zu einer linearen Geometrie führt. Im Vergleich dazu weisen Singulett-Carbene, zum Beispiel das Difluorcarben, eine gewinkelte Struktur auf. Das Difluorcarben 3 ist das am meisten kommerziell hergestellte Carben. Jedes Stück Teflon™, sei es als Antihafbeschichtung auf einer Bratpfanne oder als Stopfen im Labor, stammt von Difluorcarben ab, das durch Dehydrohalogenierung aus Freon 22 (Chlordifluormethan) hergestellt wurde [6]. Das Carben dimerisiert zu Tetrafluorethylen, das dann zu Teflon™ polymerisiert wird. Das Thiamin-Carben 4 ist ebenfalls ein sehr wichtiges Carben im Singulett-Grundzustand. Es ist vom Vitamin B₁ abgeleitet und somit ein in der Natur vorkommendes Carben. All diese Carbene, seien es Singulett- oder Triplett-Carbene, sind instabile und nichtisolierbare Verbindungen. Bei den höheren Homologen der Gruppe 14, zum Beispiel Zinn oder Blei, ist die Oxidationsstufe II jedoch sehr stabil. Es stellt sich nun die Frage, ob es auch stabile Carbene gibt, die man in Flaschen abfüllen und aufbewahren kann.

Erste Versuche

Die ersten Überlegungen auf dem Carben-Gebiet, sicherlich kaum der Brisanz des Themas bewußt, stellte J. B. Dumas im Jahre 1835 an. [7]. Er betrachtete Methanol als ein aus Methylen und einem Äquivalent Wasser bestehendes Addukt. Die Idee war nun, mit Hilfe von stark wasserentziehenden Mitteln wie Phosphorpentoxid oder Schwefelsäure Methylen zu erzeugen (Gl. 1).

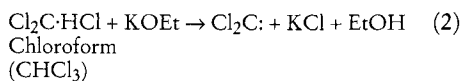


*Unter dem Begriff „stabil“ verstehen wir in diesem Fall „in Flaschen abfüllen und aufbewahren“.

**Diese Vereinfachung reicht für unsere Diskussion aus. Für detailliertere Informationen siehe Lit. [1–4].

Diese Vorstellung mag heutzutage naiv klingen, doch vor mehr als 150 Jahren war das chemische Denken viel einfacher. Kohlenmonoxid und Kohlendioxid waren zu dieser Zeit bereits bekannte Verbindungen. Es gab also Beispiele für Kohlenstoff in den Oxidationsstufen II und IV. Methan war auch bekannt, warum sollte es keine entsprechende Kohlenstoff-Wasserstoff-Verbindung mit Kohlenstoff in der Oxidationsstufe II, also Methylen, geben? Wenn man diese Reaktion durchführt, kommt es zu einer Gasentwicklung. Das ist genau, was man erwartet, da Methan ebenfalls gasförmig ist. Man weiß aber heutzutage, daß das gebildete Gas Dimethylether ist, das durch Dehydratisierung von zwei Äquivalenten Methanol entsteht. Bei der von Dumas durchgeführten Reaktion kommt es also nicht zur Bildung eines stabilen Carbens, ja noch nicht einmal zur Bildung von intermediären Carbenen. Heutzutage vermutet man bei der Dehydratisierung von Methanol in Gegenwart von Zeolithen (wie zum Beispiel im MTG-Prozeß zur Erzeugung von Benzin aus Methanol, siehe oben) neben Eliminierung von Wasser die Bildung von Methylen als Zwischenstufe in den Zeolithkäfigen.

Einen ähnlichen Gedanken wie J. B. Dumas verfolgte A. Geuther im Jahre 1862 [8]. Man verwendet ein großes, relativ stabiles Molekül und eliminiert unter Bildung eines Carbens ein kleineres Molekül. In diesem Fall wurde Chloroform mit Kaliummethoxid umgesetzt, um unter Eliminierung von Chlorwasserstoff Dichlorcarben darzustellen. Kaliumchlorid und Ethanol waren die Nebenprodukte der Reaktion (Gl. 2).



Bemerkenswerterweise funktioniert diese Reaktion – heute wie vor 135 Jahren. Es gibt leider nur eine Komplikation: Das gebildete Dichlorcarben ist unter den Herstellungsbedingungen hochreaktiv. Wenn man die Veröffentlichung von Geuther etwas genauer betrachtet, so galt Dichlorcarben damals als eine gewöhnliche organische Verbindung, die mit Salzsäure unter Bildung von Chloroform reagiert. Man weiß heute, daß Dichlorcarben auf diese Art und Weise erzeugt und unter vorsichtiger Handhabung Chemie damit betrieben werden kann. Leider gab es zu dieser Zeit nur unzureichende Analysemethoden, so

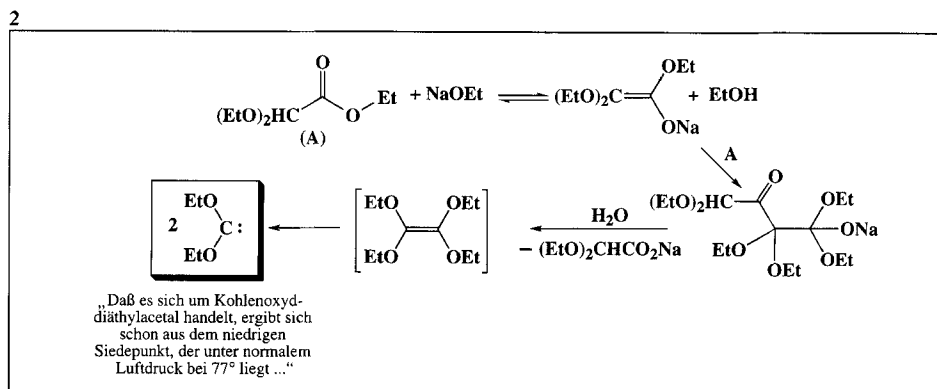


Abb. 2. Die von Helmuth Scheibler postulierte Reaktionsfolge zu Tetraethoxyethylen (\rightarrow Diethoxycarben).

daß die eigentliche Darstellung des Dichlorcarbens im Verborgenen blieb.

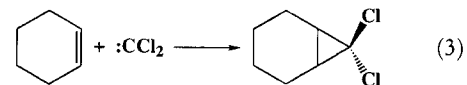
Zur Jahrhundertwende publizierte J. U. Nef eine Theorie, in der Methylen als Grundbaustein der Organischen Chemie formuliert wurde [9]. Sämtliche Substitutionsreaktionen liefen demnach über Methylen als Zwischenstufe ab. Er sagte voraus, daß Methylen im großen Maßstab herstellbar sei. Diese Theorien konnten leider nicht in die Realität umgesetzt werden.

Im Jahre 1926 erschien eine Veröffentlichung von H. Scheibler (Abbildung 1) [10]. Nach einer recht komplizierten und – wie wir heute wissen – teilweise falschen Reaktionsfolge wurde die Bildung von Tetraethoxyethylen (\rightarrow Diethoxycarben) postuliert (Abbildung 2).

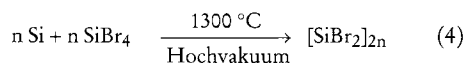
Im Jahre 1926 gab es aber auch noch nicht die heute gängigen Analysemethoden. Man verglich die Schmelz- oder in diesem Fall Siedepunkte mit denen von anderen, bereits bekannten Verbindungen und schloß dann auf das Molekgewicht. Moleküle mit hohem Molekgewicht siedeten höher als welche mit niedrigem. So erwartete man also beim monomeren Tetraethoxyethylen, dem Carben, einen tieferen Siedepunkt als beim dimeren. Scheiblers Verbindung ließ sich unter Normaldruck bei 77 °C destillieren. Das bekannte Ethylacetat hat ein ähnliches Molekgewicht und siedet ebenfalls bei dieser Temperatur. Er identifizierte seine Verbindung daher als Diethoxycarben. Wie sich später herausstellte, war diese Deutung falsch. Er hatte tatsächlich Ethylacetat hergestellt und nicht das postulierte Carben.

Im Jahre 1960 schien dann der Durchbruch auf dem Gebiet der stabilen Carbene ge-

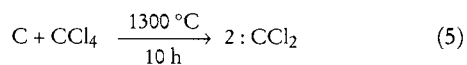
schafft zu sein. Insgesamt 13 Arbeiten erschienen allein in der Zeitschrift *Angewandte Chemie* in diesem Jahr, fünf davon bezogen sich auf Dichlorcarben. Es wurde als „hochreaktives Intermediat“ anhand von Folgeprodukten wie Dichlornorcaran erkannt (Gl. 3).



Die Darstellung und Isolierung des lange gesuchten Dichlorcarbens von M. Schmeisser stieß daher auf reges Interesse der Chemiker [12]. Die „Synthese“ war analog der des Siliciumdibromids (Gl. 4, 5) und war vom Reaktionstyp her eine Komproportionierung.



Danach entstand aus Aktivkohle und Tetrachlorkohlenstoff (Gl. 5) eine ganze Palette von Produkten. Diese wurden in einer Reihe von hintereinander geschalteten Kühlfallen abgeschieden. In der letzten Kühlfalle, die mit flüssiger Luft gekühlt war, sammelte sich eine feste gelbe Substanz.



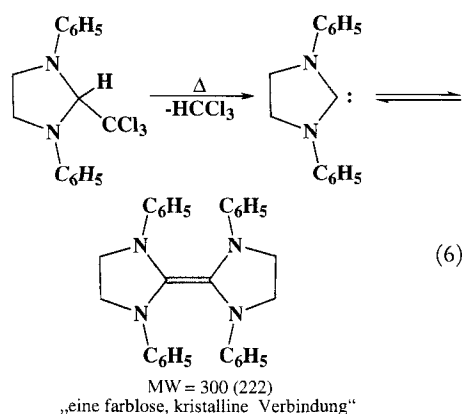
C : Cl = 1 : 1,92 (1 : 2)
MW = 84,62 (82,92)
Schmp = 114 °C; Kp = 20 °C

„ CCl_2 konnte auch bei Normaldruck destilliert werden

Analysendaten (C : Cl = 1 : 1,92 (1 : 2)) und Molmasse (84,62 bei 108 mm Hg (82,92)) deuteten auf das gesuchte Dichlorcarben hin. Als chemische Beweise wurden die Phosgenbildung an der Luft und besonders die Dichlornorcarananbildung nach Gleichung (3) genannt. Die Nacharbeitung ließ allerdings die Ergebnisse in einem anderen Licht er-

scheinen: Aktivkohle reagiert auch bei hoher Temperatur nicht mit Tetrachlorkohlenstoff; sie katalysiert aber dessen Zersetzung [13]. Die feste gelbe Substanz erwies sich als Gemisch aus Chlor und Dichloracetylen. Die früheren Analysendaten und auch das Molgewicht waren nachvollziehbar. Dichloracetylen reagiert mit Sauerstoff unter Bildung von Phosgen. Die Dichlornorcaranbildung konnte nicht wiederholt werden. Dichlorcarben wurde also nicht isoliert.

H.-W. Wanzlick (Abbildung 3) war ein Schüler von H. Scheibler. Er verfolgte die Idee der Darstellung stabiler Carbene, und im selben Jahr wie die „Isolierung des Dichlorcarbens“ veröffentlichte er eine α -Eliminierung von Chloroform unter Bildung eines Carbens (Gl. 6) [14].

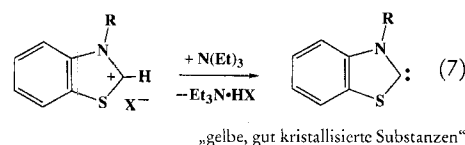


Zu diesem Zeitpunkt gab es schon eine recht moderne Analytik wie NMR- und IR-Spektroskopie. Doch die zur Unterscheidung zwischen Carben und Dimer benötigte Raman-Spektroskopie (symmetrische Schwingungen sind IR-inaktiv) stand Wanzlick nicht zur Verfügung. Eine damals gängige Analysenmethode zur Unterscheidung der beiden Verbindungen war die Molgewichtsbestimmung. Es stellte sich heraus, daß das Produkt der Reaktion ein Molgewicht aufwies, das genau zwischen dem Gewicht des Carbens und dem des Dimers lag. Es mußte also ein Gleichgewicht zwischen Carben und Dimer vorliegen. Das Carben selbst konnte nicht isoliert werden, und verschiedene Reaktionen mit dem Gemisch führten zu Produkten, die auch vom Dimer allein herrühren konnten. Drei Jahre später, im Jahre 1963, publizierte er erneut die Darstellung eines Carbens. Diesmal handelte es sich um ein Benzothiazol-Carben, analog Vitamin B₁, das sich durch Deprotonierung des entsprechenden Benzothiazoliumchlorids gebildet haben sollte (Gl. 7) [16]. Das „Car-

3

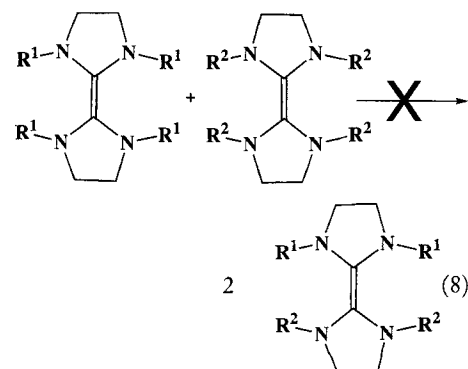


Abb. 3. Professor Hans-Werner Wanzlick, Technische Universität Berlin, glaubte, es würde ein Gleichgewicht zwischen Carben und Dimer vorliegen. In seinem Arbeitskreis wurde das System „Das doppelte Lottchen“ genannt, den Zwillingen im Roman von Erich Kästner entsprechend [15]. Nach unseren Erfahrungen liegt aber entweder das Carben oder das Dimer vor. Ein Gleichgewicht gibt es nur bei Anwesenheit eines Katalysators, zum Beispiel einer Lewis-Säure oder eines Protons.



ben“ erschien als „gelbe, gut kristallisierte Substanz“. H. Quast und S. Hünig zeigten, daß das Carben wiederum als Dimer vorliegt [17, 18].

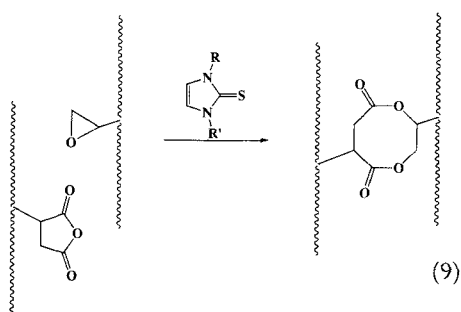
Im Jahre 1964 wurde dem Thema „Stabile Carbene“ durch eine Veröffentlichung von D. M. Lemal ein vorzeitiges Ende gesetzt [19]. Er versuchte Wanzlicks Carbenchemie auf eine andere Art und Weise zu deuten, indem er ein Gemisch von verschiedenen stickstoffsubstituierten Wanzlick-Dimeren in einem Lösungsmittel löste. Anschließend konnte er die eingesetzten Ausgangsverbindungen unverändert isolieren, es fand also keine Monomerisierung mit anschließender Bildung von gemischsubstituierten Dimeren statt (Gl. 8).



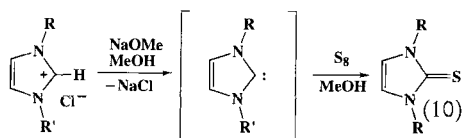
Außerdem wiederholte er eine ähnliche Reaktion, die Wanzlick mit seinen in situ dargestellten „Carbenen“ durchgeführt hatte. Lemal benutzte aber Dimere als Ausgangsverbindungen. Er hat die Dimere mit Silbernitrat oxidiert und das erhaltene 2,2'-Bis(imidazolium)-Salz charakterisiert. Es wurde nur das unvermischte 2,2'-Bis(imidazolium)-Salz beobachtet. Das heißt, die Dimere wurden nicht zu Carbenen gespalten. Lemal folgerte aus seinen Ergebnissen, daß Carbene bei diesen Reaktionen nicht im Spiel waren. Seine Ergebnisse zeigten nur, daß Reaktionen mit Dimeren zum gleichen Ergebnis führten wie mit den entsprechenden Carbenen. Man kann jedoch mit dieser Art von Untersuchung die Bildung von Carbenen etwa durch eine α -Eliminierung nicht ausschließen. Lemals Untersuchungen wurden weltweit anerkannt, sicherlich auch, weil es in dieser Zeit recht viele falsche Ansätze zum Thema „Stabile Carbene“ gab. Man wartete nur darauf, daß jemand dem Spuk ein Ende bereite.

Ein überraschender Wiedereinstieg in das alte Thema

Im Jahre 1988 arbeiteten Chemiker der Firma DuPont an der Entwicklung neuartiger vernetzender Systeme (Crosslinker) zur Herstellung wasserlöslicher Autolacke. Diese würden den Austausch umweltgefährdender Lösungsmittel durch Wasser ermöglichen. Vom Prinzip her wurden recht kleine, gut lösliche niedermolekulare Polymere miteinander zu höhermolekularen Polymeren vernetzt, die dann als Trägersubstanz für Farbpigmente dienen. Als Brücken dienten Ester oder Lactone, die aus Epoxiden und Säureanhydriden aufgebaut wurden. Diese Vernetzung konnte allerdings nur mit Hilfe eines geeigneten Katalysators stattfinden. Als idealer Katalysator für diese Art von Polymerisation zeigten sich Imidazol-2-thione (Gl. 9) [20, 21].



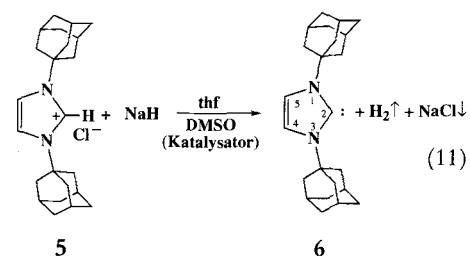
Imidazolthione waren zu diesem Zeitpunkt kommerziell nicht erhältlich, und eine ältere Vorschrift erwies sich wegen hoher Kosten für die Ausgangsverbindungen und schlechter Ausbeute als ungeeignet für den industriellen Maßstab [22]. Eine neue Synthese ausgehend von Imidazolium-Salzen mußte deshalb entwickelt werden (Gl. 10) [23].



Nun war man wieder beim alten Thema „Carbene“. Bei der Darstellung der Imid-

azolthione aus Imidazolium-Salzen werden intermediär Carbene, hier Imidazol-2-yliden, gebildet, die dann in situ mit Schwefel zum gewünschten Produkt reagieren (Gl. 10). Da Carbene als instabile, hochreaktive Verbindungen angesehen wurden, führte man die Reaktionen zur Darstellung der Imidazolthione in den Laboratorien bei DuPont unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Stickstoffatmosphäre durch. Im industriellen Maßstab (2000-Liter-Reaktor) konnte allerdings nicht so genau auf Luft- und Feuchtigkeitsausschluß geachtet werden. Die Ausgangsverbindungen wurden ohne weitere Vorsichtsmaßnahmen und nicht unter Stickstoff in den Reaktor gegeben. Die Base Natriummethoxid, die das Carben aus dem Imidazolium-Ion erzeugt, wurde in den Reaktor geschaufelt, und nachdem sich das Carben gebildet hatte, wurde Schwefel aus Säcken zugeschüttet. Bemerkenswerterweise blieb die Ausbeute wie im Labormaßstab immer noch sehr hoch. Diese Beobachtung führte zu der Annahme, daß das intermediär gebildete Carben recht stabil und unempfindlich sein mußte, da es diese Bedingungen unbeschadet überstand. Durch die Verfügbarkeit neuarti-

ger Imidazolium-Salze, die Wanzlick damals nicht zugänglich waren, konnte nun der Versuch der Darstellung und Isolierung von Imidazol-2-yliden-Carbenen unternommen werden. Der erste Versuch der Darstellung eines stabilen Carbens wurde mit sterisch anspruchsvollen 1-Adamantyl-Resten an den Stickstoffatomen des Imidazol-Gerüsts durchgeführt. Als Base wählte man Natriumhydrid mit einer katalytischen Menge an Dimethylsulfoxid (DMSO) (Erzeugung des Dimethylsulfonium-Anions), so daß die Nebenprodukte (Natriumchlorid und Wasserstoff) einfach von dem Carben in Tetrahydrofuran (thf) als Lösungsmittel abzutrennen wären (Gl. 11).



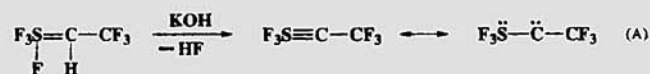
Bei der Reaktion, über die zum ersten Mal im Jahre 1991 berichtet wurde [24], achtete man sehr genau auf jede Einzelheit. So wurde die Menge an freier Wasserstoff bestimmt. Sie entsprach nach wenigen Stunden exakt der erwarteten Menge. Auch die Menge des später abfiltrierten Natriumchlorids stimmte mit der theoretisch erwarteten Menge überein. Man erhielt eine klare, farblose Tetrahydrofuran-Lösung, die nur noch einzuengen war. Beim Konzentrieren der Lösung erhielt man große, wunderschöne, farblose Kristalle. Sollte diese Verbindung das so lange gesuchte stabile Carben sein? Die Bestimmung des Schmelzpunkts sorgte für die erste Überraschung: Diese Verbindung schmolz bei 240 °C ohne Zersetzung. Konnte ein Carben so stabil sein, daß es so hohe Temperaturen unbeschadet übersteht, oder handelte es sich hier wieder um eine Dimerverbindung? Eine Röntgenstrukturanalyse der Kristalle lieferte den Beweis: Bei der Deprotonierung des Imidazolium-Salzes 5 hatte sich das Carben 6 gebildet.

Abbildung 4 zeigt die erste Kristallstruktur eines Singulett-Carbens. Als charakteristisches Merkmal ist ein recht kleiner Valenzwinkel von 102,2° am Carbenzentrum zu nennen. Dieser Wert stimmt mit zahlreichen früher berechneten Modellen für Singulett-Carbene exakt überein (102°) [25].

Versuche, bei denen carbenähnliche Verbindungen dargestellt wurden

Im Jahre 1985 wurde von K. Seppelt et al. durch eine 1,2-Eliminierung eine Verbindung synthetisiert, die wegen ihrer elektronischen Eigenschaften auch als Carben denkbar wäre (Gl. A) [B. Pötter, K. Seppelt, A. Simon, E.-M. Peters und B. Hettich, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 980].

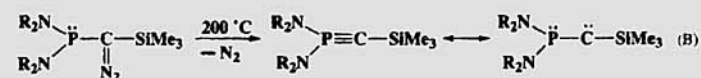
Die Verbindung schmolz bei -123 °C und zersetzte sich relativ schnell unter Bildung



des entsprechenden Dimers bei -20 °C. Eine Röntgenstrukturanalyse des Monomers zeigte jedoch eine lineare Geometrie und einen sehr kurzen Kohlenstoff-Schwefel-Abstand, was für eine Kohlenstoff-Schwefel-Dreifachbindung sprach. Für das

Carben wäre eine gewinkelte Struktur mit einem längeren Kohlenstoff-Schwefel-Abstand zu erwarten. Drei Jahre später wurde von G. Bertrand et al. durch Erhitzen einer Diazoverbindung unter Eliminierung von Stickstoff eine entsprechende Phosphorverbindung dargestellt (Gl. B) [A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo und G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 6463].

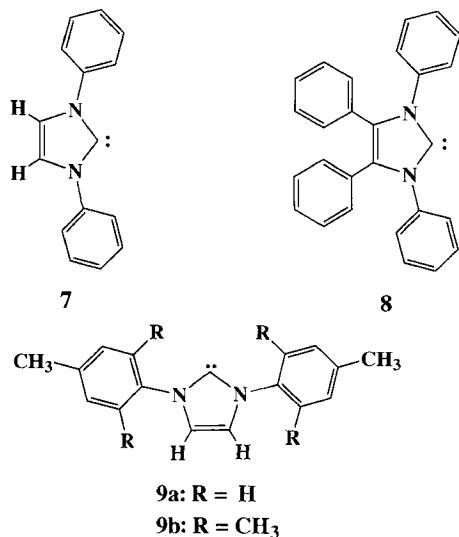
Diese Verbindung lag als rotes Öl vor und zeigte carbenähnliche Eigenschaften. Ihre NMR-spektroskopischen Daten sprachen aber eindeutig für die Anwesenheit einer Phosphor-Kohlenstoff-Dreifachbindung (Phosphaacetylen).



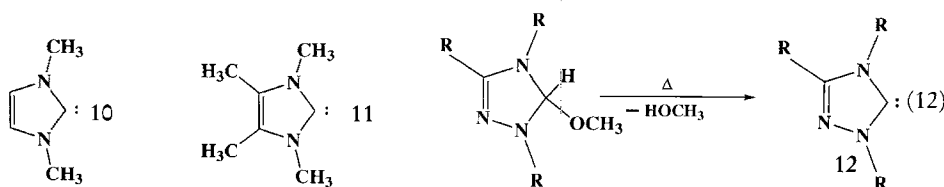
R = Isopropyl (iPr)

Was benötigt man, um stabile Carbene darzustellen?

Nachdem das 1-Adamantyl-substituierte Carben vollständig charakterisiert und erste Versuche zur Ermittlung seiner Eigenschaften unternommen worden waren, richtete man die Aufmerksamkeit auf Wanzlicks Arbeiten. Da das Carben **6** eine so stabile Verbindung ist, stellt sich die Frage, warum Wanzlick nicht eines seiner beiden studierten Imidazol-2-ylidene (**7** und **8**) isolieren konnte [26, 27]. Wanzlicks Verbindungen hatten Phenyl-Substituenten an den Stickstoffatomen. Diese Reste könnten wegen ihrer elektronischen Eigenschaften eine unglückliche Wahl gewesen sein. Doch mit der Darstellung ähnlicher arylsubstituierter Carbene (**9a**, **9b**) konnte diese Annahme widerlegt werden [28].



Die Verbindungen 1,3-Di-*p*-tolylimidazol-2-ylidene **9a** und 1,3-Dimesitylimidazol-2-ylidene **9b** sind ebenfalls stabile Carbene, die in einer Stickstoffatmosphäre unbegrenzt haltbar sind. Sie haben allerdings einen Zersetzungspunkt bei 150 °C. Betrachtet man die Kristallstrukturen der Carbene **6**, **9a** und **9b**, dann sieht man, daß das Carbenzentrum doch recht offen und ungehindert anderen Molekülen zur Verfügung steht. Selbst relativ große Atome wie Iod können mit diesen Carbene Addukte bilden. Benötigt man überhaupt sterisch anspruchsvolle Reste, um ein Imidazol-2-ylidene-Carben zu stabilisieren?



3

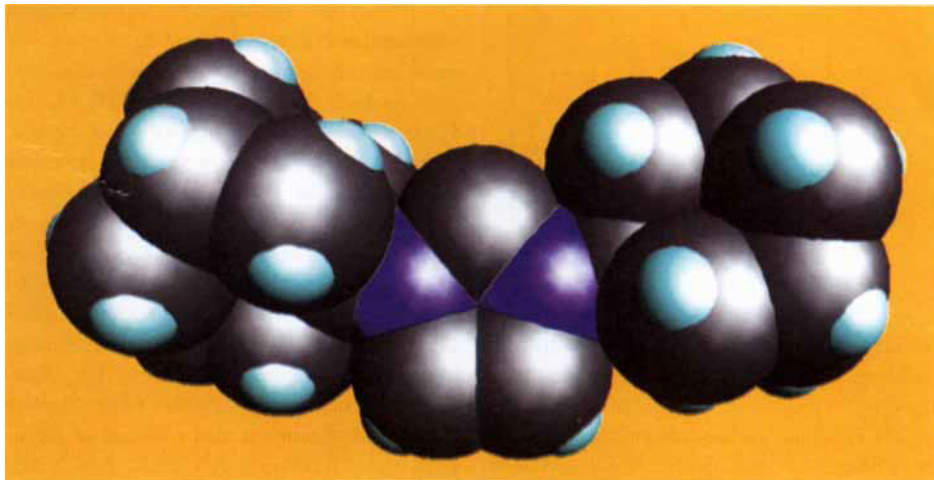
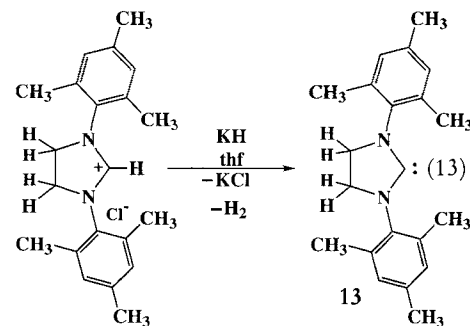


Abb. 4. Kalottenmodell von Verbindung **6**, dem ersten kristallinen, stabilen Carben. (Die Abbildungen wurden mit Hilfe des Programms „Unichem 4.0“ von Oxford Molecular erstellt.)

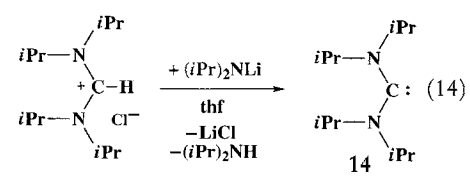
Mit der Isolierung der Carbene **10** und **11** konnte gezeigt werden, daß auch mit kleinen Substituenten an den Stickstoffatomen stabile Carbene zugänglich sind. 1,3-Dimethylimidazol-2-ylidene **10** ist bei Raumtemperatur ein mäßig stabiles Öl, doch 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-ylidene **11** ist eine kristalline Verbindung mit ähnlichen physikalischen Eigenschaften wie **6** und **9a**, **b** [28]. Sehr günstige Packungsverhältnisse im Kristall von **11** ließen eine detaillierte Untersuchung der Elektronen- und Neutronenbeugungsexperimenten konnte eine regelrechte Landkarte über die tatsächliche Elektronendichte in diesem recht einfachen Carben angefertigt werden. Die σ -Valenzelektronenverteilung für **11** zeigt eindeutig das freie Elektronenpaar am Carbenzentrum (Abbildung 5). [29].

Sterische Effekte spielen also keine wesentliche Rolle bei der Stabilisierung von Imidazol-2-ylidene-artigen Carbene. Während die zuvor genannten Carbene durch Deprotonierung von Imidazolium-Ionen erzeugt wurden, konnte ein neuartiges Triazolcarben **12** mit ähnlichen Eigenschaften in bezug auf Struktur und Stabilität durch eine α -Eliminierung, analog zu Wanzlicks Reaktionen, dargestellt werden (Gl. 12; R = Phenyl) [30].

An diesem Beispiel wird deutlich, daß ein weiteres Stickstoffatom im Fünfring keinen negativen Einfluß auf die Stabilität des Carbens hat. Benötigt man überhaupt eine Doppelbindung im fünfgliedrigen Imidazolring? Mit der Darstellung und Isolierung des gesättigten 1,3-Dimesitylimidazol-2-ylidene **13** durch Deprotonierung des entsprechenden Imidazolium-Ions kann diese Frage verneint werden (Gl. 13) [31].

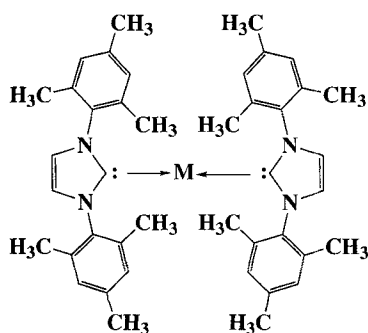


Das gesättigte Carben **13** hat ähnliche physikalische Eigenschaften wie das entsprechende ungesättigte Carben **9b**, beide Kristallstrukturen sind sogar isomorph. Es stellte sich kurze Zeit später heraus, daß sogar das Ringsystem unwichtig ist. R. Alder et al. synthetisierten 1996 das erste offene (acyclische) stabile Carben **14** (Gl. 14) [32].



Anwendungen der Carbene in der Industrie

In der heutigen industriellen Chemie spielen katalytische Prozesse eine wesentliche Rolle. Man versucht ständig, neue Katalysatoren zu entwickeln und alte Prozesse zu verbessern. Viele katalytische Cyclen werden heute mit Metallkomplexen durchgeführt, die Phosphan-Liganden haben, da sich ein freies Elektronenpaar am Phosphoratom vorzüglich zur Koordination an Metallzentren eignet. Kohlenmonoxid ist ebenfalls zu den wichtigen Liganden in der Katalyse zu zählen. Carbene



17a: M = Ni
17b: M = Pt

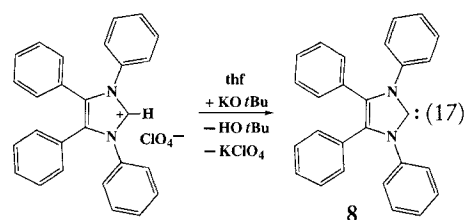
haben als charakteristisches Merkmal auch ein freies Elektronenpaar am Kohlenstoffatom, über das sie an Metalle koordinieren können. Bereits im Jahre 1968 wurden entsprechende Carbenkomplexe mit M=C-Bindung durch Spaltung von Dimeren oder durch In-situ-Darstellung von Carbenen synthetisiert [35–38]. Die ersten Carbenkomplexe mit niederkoordiniertem Nickel und Platin, 17, wurden 1994 bei DuPont direkt aus einem isolierten Carben dargestellt [39].

Sie zeigen gegenüber kleinen Molekülen wie Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Ethylen und Tetrafluorethylen, katalytisch interessante Reaktivität. Andere Carbenkomplexe können in der Aminierung als Katalysatoren genutzt werden [40]. Carbene in der Übergangsmetallkatalyse fanden später in der Heck-Reaktion und bei der Hydroformylierung Anwendung [41–43]. Carbene dienen in der Katalyse nicht nur als am Metall koordinierte Liganden, sie zeigen auch selbst wichtige katalytische Aktivität. Analog der Chemie von Vitamin B₁ wird durch ein Thiazol-Carben die Kondensation von Formaldehyd katalysiert. Diese Reaktion wird zum Aufbau höherer Carbonylverbindungen wie Glycolaldehyd und Dihydroxyaceton aus Formaldehyd an-

gewandt [44–46]. Vor kurzer Zeit hat die BASF AG ein Triazolcarben entwickelt, das ebenfalls die Kondensation von Formaldehyd katalysiert [47].

Wanzlicks Traum wird wahr

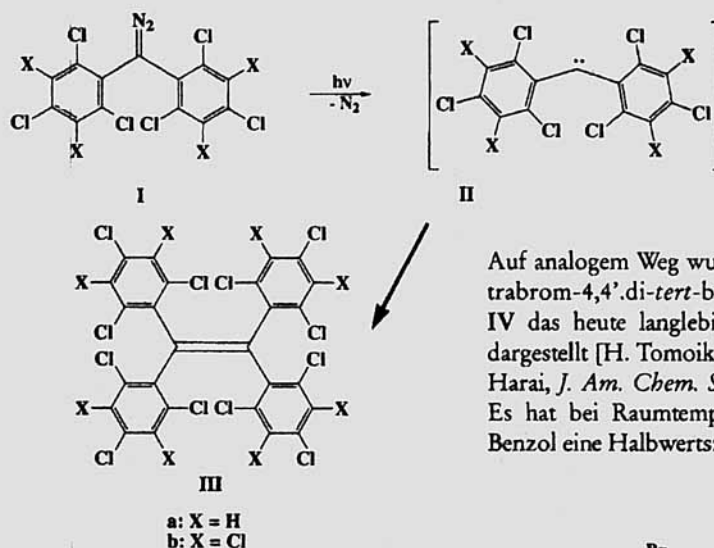
Im Jahre 1970 postulierte H.-W. Wanzlick die Bildung des Carbens 1,3,4,5-Tetraphenylimidazol-2-yliden **8** durch Deprotonierung des entsprechenden Imidazolium-Salzes (Gl. 17) [27].



Er vermutete, daß es aus sterischen Gründen als Carben und nicht als Dimer vorliegen müßte. Leider isolierte er das Carben nicht, sondern setzte es in situ mit anderen Verbindungen um und charakterisierte dann die entsprechenden Addukte.

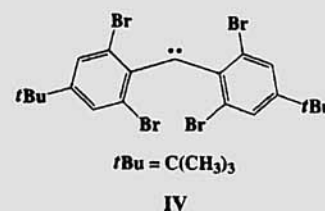
Persistente Triplett-Carbene

Wie bei den Singulett-Carbenen begab man sich auch bei den Triplett-Carbenen auf die Suche nach einer stabilen und isolierbaren Form [H. Tomoika, *Acc. Chem. Res.* 1997, 30, 315], da besondere magnetische Eigenschaften von ihnen zu erwarten sind. Im Gegensatz zu den gewinkelten Singulett-Carbenen wird für Triplett-Carbene eine lineare Struktur vorausgesagt. Elektronische Effekte spielen keine große Rolle bei der Stabilisierung dieser Spezies. Nur durch sterisch anspruchsvolle Gruppen am Carben-Zentrum und der damit erzeugten Winkelvergrößerung, ist eine Stabilisierung des Carbens zu erreichen. So wurde im Jahre 1964 (2,2',4,4',6,6'-Hexachlordiphenyl)carben **IIa** durch Bestrahlung der entsprechenden Diazoverbindung **Ia** erzeugt [H. E. Zimmermann und D. H. Paskovich, *J. Am. Chem. Soc.* 1964, 86, 2149]. Das Triplett-Carben dimerisierte aber mit einer Halbwertszeit von 18 Millisekunden zum Dimer **IIIa**. Das entsprechende (Perchlordi-phenyl)carben **IIb** mit sterisch noch anspruchsvolleren Substituenten [H. Tomoi-



ka, K. Harai und C. Fujii, *Acta Chem. Scand.* 1992, 46, 680], [H. Tomoika, K. Harai und T. Nakayama, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 1285] erwies sich als etwas langlebigere Spezies ($t_{1/2} = 28$ ms), dimerisierte aber ebenfalls.

Auf analogem Weg wurde mit (2,2',6,6'-Tetrabrom-4,4'-di-*tert*-butyldiphenyl)carben **IV** das heute langlebigste Triplett-Carben dargestellt [H. Tomoika, M. Hattori und K. Harai, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 8723]. Es hat bei Raumtemperatur in entgastem Benzol eine Halbwertszeit von 16 s.



7

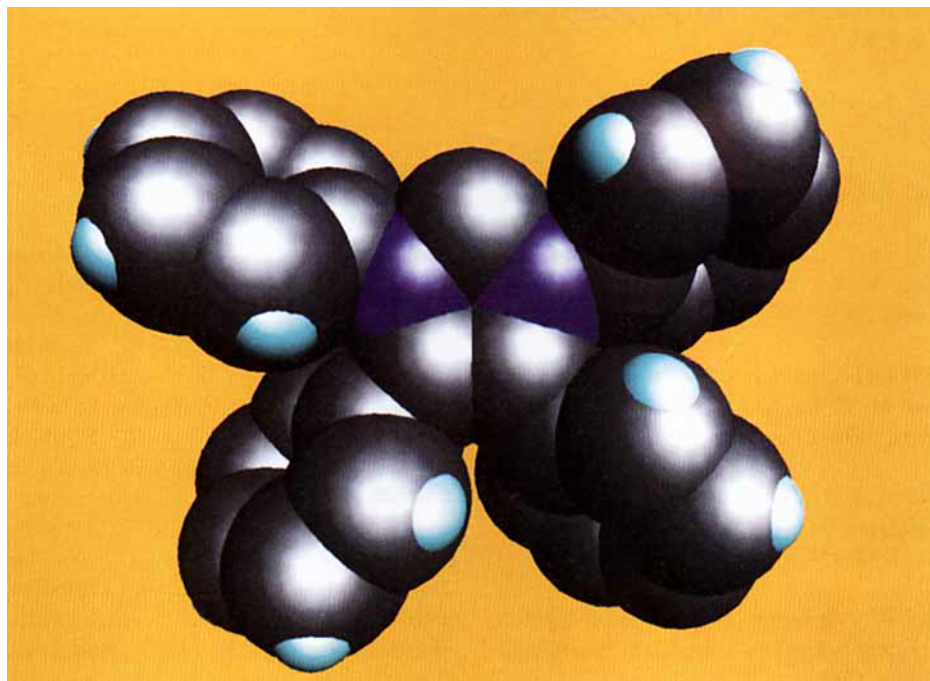


Abb. 7. Kalottenmodell des von Wanzlick gesuchten Tetraphenylimidazol-2-yliden 8.

Vor kurzem konnte genau dieses Carben 8 auf ähnliche Art und Weise isoliert und charakterisiert werden, und wie man der Kristallstruktur in Abbildung 7 entnehmen kann, liegt es wirklich als Carben und nicht als Dimer vor [48].

Wanzlick hatte also letztendlich recht – es gab im Jahre 1970 das erste Carben, das stabil genug war, um es isolieren zu können; doch nach all den schlechten Erfahrungen mit Falschmeldungen war die chemische Fachwelt zu dieser Zeit nicht mehr bereit, die Existenz eines stabilen Carbens zu akzeptieren.

Summary

This article follows a thread through the history of the quest for stable carbenes. The story begins in 1835 with the attempts by Dumas to dehydrate methanol to produce methylene. It continues through modern times to a point where the accumulation of many false starts in stable carbene synthesis led to the conventional wisdom that carbenes are so highly reactive that they exist only as labile, short-lived molecules. The report of the isolation of the first stable crystalline carbene in 1991 began a renaissance in the chemistry of isolable carbenes. Much of the older chemistry is currently being revisited and reinterpreted with the aid of modern analyti-

cal techniques. Easily handled carbenes are opening many new opportunities in both exploratory chemistry and industrial applications.

Danksagung

Wir danken Professor Reinhard Hoffmann für die freundliche Leihgabe des Fotos von Professor Hans-Werner Wanzlick sowie Dr. Hanß-Jerg Kleiner, Professor David M. Lema und Professor Helmut Quast für hilfreiche persönliche Mitteilungen. A. J. A. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für einen Humboldt-Preis, der die Vervollständigung dieser Veröffentlichung ermöglichte. R. K. dankt Professor Reinhard Schmutzler für die Ermöglichung des Auslandsaufenthaltes bei DuPont (USA).

Diese Übersicht ist DuPont Contribution No. 7677.

Literatur

- [1] J. Hine, *Divalent Carbon*, The Ronald Press, New York, 1964.
- [2] W. Kirmse, *Carbene Chemistry*, Academic Press, New York, 1971.
- [3] W. J. Baron, N. R. Bertoniere, M. R. DeCamp, G. W. Griffin, M. E. Hendrick, M. Jones Jr., R. H. Levin, R. A. Moss und M. B. Sohn, *Carbenes* (Hrsg.: M. Jones Jr. und R. A. Moss), Wiley, New York, 1973.
- [4] G. L. Closs, P. P. Gaspar, G. S. Hammond, H. D. Hartzler, C. Mackay, D. Seyferth, A. M. Trozzolo und E. Wassermann, *Carbenes* (Hrsg.: R. A. Moss und M. Jones Jr.), Wiley, New York, 1975.
- [5] C. D. Chang, *Natural Gas Conversion* (Hrsg.: A. Holmen, K. Jens und S. Kolboe), Elsevier, New York, 1991, S. 393.
- [6] A. E. Feiring, *Organofluorine Chemistry: Principles and Commercial Applications* (Hrsg.: R. E. Banks, B. E. Smart und J. C. Tatlow), Plenum Press, New York, 1994, S. 339.
- [7] J. B. Dumas und E. Péligot, *Ann. chim. Phys.* **1835**, *58*, 5.
- [8] A. Geuther, *Ann. chem. Pharm.* **1862**, *123*, 121.
- [9] J. U. Nef, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1897**, *298*, 202.
- [10] H. Scheibler, *Chem. Ber.* **1926**, *59*, 1022.
- [11] H.-W. Wanzlick, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, XXVII–XXXIX.
- [12] M. Schmeisser und H. Schröter, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 349.
- [13] M. Schmeisser, H. Schröter, H. Schilder, J. Massonne und F. Roskopf, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 1648.
- [14] H.-W. Wanzlick und E. Schikora, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 494.
- [15] H.-J. Kleiner, persönliche Mitteilung. Siehe E. Kästner, *Das doppelte Lottchen*, Atrium Verlag, Zürich, 1949.
- [16] H.-W. Wanzlick und H.-J. Kleiner, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 1204.

- [17] H. Quast und S. Hünig, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 989.
- [18] H. Quast und S. Hünig, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 2017.
- [19] D. M. Lemal, R. A. Lovald und K. I. Kawano, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2518.
- [20] A. J. Arduengo, III, R. J. Barsotti und P. H. Corcoran (Du Pont), U. S. Patent 5091498, **1992**; *Chem. Abstr.* **1992**, *115*, 94480.
- [21] A. J. Arduengo, III und P. H. Corcoran (Du Pont), U. S. Patent 5084542, **1992**; *Chem. Abstr.* **1992**, *116*, 131249.
- [22] B. L. Benac, E. M. Burgess und A. J. Arduengo III, *Org. Synth.* **1986**, *64*, 92.
- [23] A. J. Arduengo, III (Du Pont), U. S. Patent 5104993, **1992**; *Chem. Abstr.* **1992**, *117*, 50846.
- [24] A. J. Arduengo, III, R. L. Harlow und M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.
- [25] D. A. Dixon und A. J. Arduengo, III, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4180.
- [26] H.-W. Wanzlick und H. Schönherr, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 154.
- [27] H.-W. Wanzlick und H. Schönherr, *Liebigs Ann.* **1970**, *731*, 176.
- [28] A. J. Arduengo, III, H. V. R. Dias, R. L. Harlow und M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530.
- [29] A. J. Arduengo, III, H. V. R. Dias, D. A. Dixon, R. L. Harlow, W. T. Klooster und T. F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6812.
- [30] D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, J.-P. Melder, K. Ebel und S. Brode, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1119.
- [31] A. J. Arduengo, III, J. R. Goerlich und W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11 027.
- [32] R. W. Alder, P. R. Allen, M. Murray und A. G. Orpen, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1211.
- [33] A. J. Arduengo, III, J. R. Goerlich und W. J. Marshall, *Liebigs Ann.* **1997**, 365.
- [34] A. J. Arduengo, III, F. Davidson, H. V. R. Dias, J. R. Goerlich, D. Khasnis, W. J. Marshall und T. K. Prakasha, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12742.
- [35] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P42.
- [36] K. Öfele, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 1032.
- [37] M. F. Lappert, D. J. Cardin, B. Cetinkaya, M. L. Manojlovic und K. W. Muir, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 1971, 400.
- [38] D. J. Cardin, B. Cetinkaya, E. Cetinkaya und M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 1973, 514.
- [39] A. J. Arduengo, III, S. F. Gamper, J. C. Calabrese und F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4391.
- [40] A. J. Arduengo, III, R. T. Baker und S. S. Kristjansdottir (Du Pont), U. S. Patent angemeldet, **1997**.
- [41] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher und G. R. J. Artus, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2602.
- [42] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer und C. Köcher, Ger. Patent 4447068, **1994**; *Chem. Abstr.* **1994**, *125*, 167571.
- [43] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer und C. Köcher, Ger. Patent 4447067, **1994**; *Chem. Abstr.* **1994**, *125*, 167338.
- [44] S. Inoue und T. Matsumoto (Nippon Kasei K. K.) Jap. Patent 60184038, **1984**; *Chem. Abstr.* **1984**, *104*, 129501.
- [45] T. Matsumoto, M. Ohishi und S. Inoue, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 603.
- [46] R. G. Beevor (British Petrol) Eur. Patent 86307824, **1986**; *Chem. Abstr.* **1986**, *107*, 77313.
- [47] J. H. Teles, J.-P. Melder, K. Ebel, R. Schneider, E. Gehrler, W. Harder, S. Brode, D. Enders, K. Breuer und G. Raabe, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 61.
- [48] A. J. Arduengo, III, J. R. Goerlich, R. Krafczyk und W. J. Marshall, *Angew. Chem.* **1998**, zur Veröffentlichung eingereicht.



Dr. Anthony J. Arduengo, III, geboren 1952 in Tampa, Florida (USA), studierte Chemie am The Georgia Institute of Technology. B. S. 1974, Ph. D. 1976. Ein Jahr als Chemiker in der Industrie (DuPont 1976–1977), 1977–1984 Mitglied der Fakultät für Organische Chemie der University of Illinois-Urbana, seit 1984 Chemiker bei Du Pont, zur Zeit Research Leader – Research Fellow. 1996–1997 Aufenthalt als Alexander-von-Humboldt-Preisträger an der TU Braunschweig, 1996 Goldmedaille für „Excellence in Main Group Chemistry“ der ICMGC. Mitglied des Editorial Boards von *Chemical Reviews* und *Heteroatom Chemistry*. Forschungsinteressen: ungewöhnliche Bindungsanordnungen, Hauptgruppenchemie, Carbenchemie. Hobbies: Trompetespielen und Fahrradfahren.



Roland Krafczyk, geboren 1970 in Hildesheim. 1990 bis 1996 Chemiestudium an der TU Braunschweig; 1993 bis 1994 Auslandsaufenthalt an der University of Leicester, England; Diplomarbeit bei R. Schmutzler (TU Braunschweig). Anschließend dreimonatiges Praktikum bei der Hoechst AG in Frankfurt. Seit 1996 Promotion bei R. Schmutzler (TU Braunschweig) und A. J. Arduengo, III, über die Chemie nucleophiler Carbene. 1997 Auslandsaufenthalt bei DuPont, Wilmington, USA. Forschungsinteressen: Organometallchemie, Carbenchemie. Hobbies: Fotografie und Rudern.

Korrespondenzadresse:

Prof. Anthony J. Arduengo, III, DuPont Science and Engineering Laboratory, Experimental Station E328/225, Wilmington, DE 19880-0328 (USA); Telefax Int. +3 02/6 95-96 94. E-mail: ajarduengo@aol.com