

In ETAS-10 wird jedenfalls bei kleinen bis mittleren Aluminiumkonzentrationen die „direkte“ Al-Ti-Nachbarschaften vermieden. Die dadurch gegebene Bevorzugung bestimmter Plätze für einzubauende Aluminiumatome wird auch bei höheren Aluminiumkonzentrationen beibehalten, obwohl die „Vermeidungsregel“ nicht mehr streng gilt.

### Experimentelles

ETAS-10 mit Si/Al = 20: Eine alkalische Lösung wurde durch Mischen von 11.78 g einer Natriumsilicat-Lösung (Na<sub>2</sub>O: 8 Gew.-%, SiO<sub>2</sub>: 27 Gew.-%) mit 2.5 g H<sub>2</sub>O, 0.48 g NaOH und 0.45 g KF hergestellt. Eine Ti/Al-Lösung wurde durch Hinzufügen von 5.72 g TiCl<sub>3</sub> (1.9 m TiCl<sub>3</sub>-Lösung in 2.0 m HCl) zu einer Lösung aus 5.08 g H<sub>2</sub>O, 0.48 g NaOH, 0.46 g KF, 0.49 g KCl und 0.36 g NaAlO<sub>2</sub> erhalten. Die alkalische Silicatlösung und die Ti/Al-Lösung wurden danach unter starkem Rühren vereinigt. Dem entstandenen Gel wurden 0.1 g ETS-10 als Impfkristalle beigegeben. Das Gel mit einem molaren Ti/Al-Verhältnis von 2 wurde in einem Autoklaven sechs Tage bei 200 °C unter dem sich aufbauenden Druck behandelt. Das kristalline Produkt wurde filtriert, bei Raumtemperatur mit destilliertem Wasser gewaschen und bei 120 °C getrocknet.

<sup>29</sup>Si-MAS-NMR:  $\delta = -90.8$  [Si(1 Al, 1 Ti)],  $-92.9$  [Si(1 Al, 1 Ti)],  $-94.8$  [Si(0 Al, 1 Ti)],  $-96.7$  [Si(0 Al, 1 Ti)],  $-104.4$  [Si(0 Al, 0 Ti)]. Die Si(1 Al, 1 Ti)- und Si(0 Al, 1 Ti)-Positionen unterscheiden sich kristallographisch.

MAS-NMR-Spektren wurden auf einem Bruker-MSL-400-Spektrometer aufgenommen. Für die <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren wurde ein 3.5  $\mu$ s-45°-Puls angewendet. Die Verweilzeit zwischen den Pulsen betrug 35 s. Für die <sup>27</sup>Al-NMR-Spektren wurde ein 0.6  $\mu$ s- $\pi$ /18-Puls verwendet. Die Verweilzeiten zwischen den Pulsen betrug 0.5 s.

Eingegangen am 17. September,  
veränderte Fassung am 18. November 1994 [Z 7325]

**Stichworte:** Aluminiumverbindungen · Mikroporosität · Siliciumverbindungen · Titanverbindungen

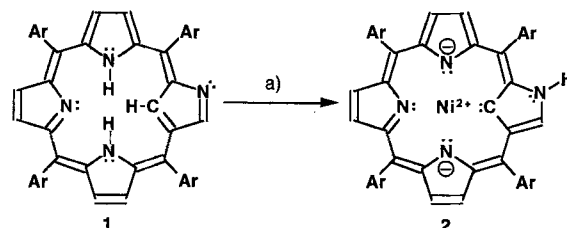
- [1] M. W. Anderson, O. Terasaki, T. Ohsuna, A. Philippou, S. P. MacKay, A. Ferreira, J. Rocha, S. Lidin, *Nature* **1994**, 367, 347.
- [2] M. W. Anderson, O. Terasaki, T. Ohsuna, P. J. O'Malley, A. Philippou, S. P. MacKay, A. Ferreira, J. Rocha, S. Lidin, *Philos. Mag.*, im Druck.
- [3] S. M. Kuznicki, US-A 4 853 202 (1989).
- [4] S. M. Kuznicki, A. K. Thrush, EP-A-0405978A1 (1990).
- [5] W. Loewenstein, *Am. Mineral.* **1953**, 39, 92.
- [6] E. Lippmaa, M. Mägi, A. Samoson, G. Engelhardt, A.-R. Grimmer, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 4889.
- [7] J. Klinowski, S. W. Carr, S. E. Tarling, P. Barnes, *Nature* **1987**, 330, 56.
- [8] P. A. Sandormiskii, N. V. Belov, *Sov. Phys. Crystallogr. (Engl. Transl.)* **1979**, 24, 686.

## N-Fehlgeordnete Porphyrine und Singulett-Carbene – besteht ein Zusammenhang?\*

Abhik Ghosh\*

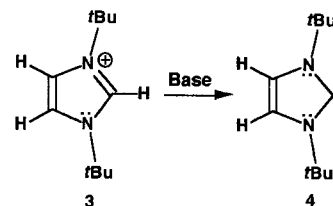
Eine bedeutende und unerwartete Entwicklung in der Porphyrinchemie war die Isolierung von 2-Aza-21-carba-5,10,15,20-tetraarylporphyrinen, die als Nebenprodukte bei einer Standardmethode zur Synthese von Tetraarylporphyrinen entstehen<sup>[1, 2]</sup>. Das Interesse an diesen neuen Verbindungen, beispielsweise **1**, die auch als N-fehlgeordnete Porphyrine (N-

confused porphyrins) bezeichnet werden, konzentriert sich auf ihre Eigenschaften als vierzähliger Ligand, der Komplexe wie **2** mit Metall-Kohlenstoff-Bindung bilden kann (Schema 1)<sup>[1]</sup>. Allerdings findet man weder in der Originalarbeit<sup>[1]</sup> noch in einer kritischen Stellungnahme<sup>[3]</sup> zu diesem Verbindungstyp eine Erklärung für die unerwartet labile zentrale C-H-Bindung in **1**.



Schema 1. Ar = *p*-Tolyl; a) NiCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O, CHCl<sub>3</sub>/EtOH, Rückfluß, 0.5 h.

Wir möchten hier auf die auffallende Analogie zwischen der bemerkenswerten C-H-Acidität N-fehlgeordneter Porphyrine und derjenigen von völlig anderen organischen Verbindungen, nämlich den von Arduengo et al. beschriebenen stabilen, „abfüllbaren“ Carbenen wie **4**, eingehen, die durch Deprotonierung von *N,N*-Dialkylimidazolium-Ionen wie **3** hergestellt werden<sup>[4]</sup>. Komplex **2** kann formal als Nickel(II)-stabilisiertes Carben betrachtet werden. Wir nehmen ferner an, daß die bisher nicht begründete C-H-Acidität von **1** oder ihrer N-protonierten Form, **1-H**<sup>+</sup>, auf die Stabilität und Aromatizität des Liganden von **2** zurückzuführen ist.

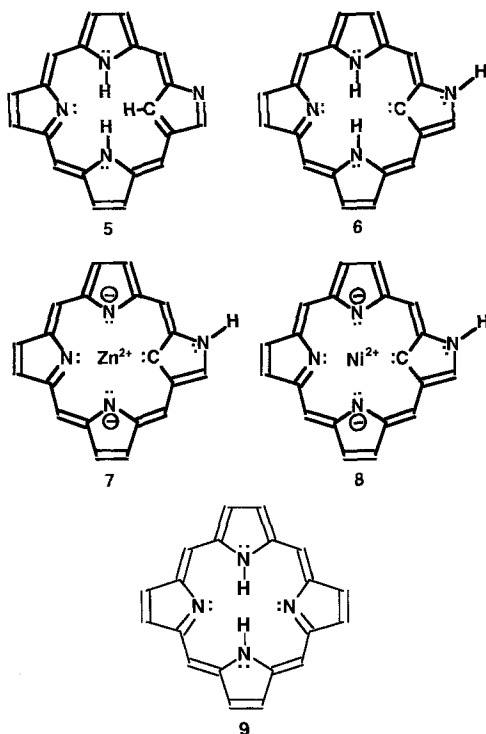


Ist unsere Annahme im wesentlichen richtig, so hat sie weitreichende Bedeutung für die Elektronenstruktur und die chemische Reaktivität N-fehlgeordneter Porphyrine. Um die Richtigkeit der hier postulierten Analogie zu prüfen und um eine erste theoretische Vorstellung von der Elektronenstruktur N-fehlgeordneter Porphyrine zu erhalten, haben wir für die Verbindungen **5–9** leistungsfähige ab-initio<sup>[5]</sup> und LDF(local density functional)-Rechnungen<sup>[6]</sup> durchgeführt. Die Verbindungen **5** und **8** sind die unsubstituierten Analoga von **1** bzw. **2**. Das Porphyrinisomer **6** ist die freie Base des Liganden von Komplex **8** und das Carbentautomer von **5**. Der Zinkkomplex **7** wurde gewählt, um die Wechselwirkung zwischen dem Carbenliganden **6** und einer Lewis-Säure mit vollbesetzter Schale, wie es Zn<sup>2+</sup>-Ionen sind, zu untersuchen. Bei den LDF-Rechnungen für **5–8** einschließlich der Geometrieoptimierungen wurden Doppel-Zeta-plus-Polarisation(DZP)-Basissätze, das Von-Barth-Hedin-Austauschkorrelationsfunktional<sup>[7]</sup> und eine C<sub>s</sub>-Symmetrieeinschränkung verwendet. Ab-initio-Rechnungen mit der Hartree-Fock(HF)-Methode und der Möller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung für die organischen Moleküle **5** und **6** sowie die freie unsubstituierte Porphyrinbase **9** wurden mit LDF-optimierten Geometrien, im allgemeinen reduzierten Doppel-Zeta(DZ)-Basissätzen<sup>[8, 9]</sup> und direkten Methoden zur Bestimmung der Elektronenstruktur<sup>[10]</sup>, die eine Datenspeicherung für die Elektronenabstoßungsintegrale überflüssig machen, durchgeführt.

In der optimierten Geometrie von **6** ist der C-C-C-Winkel am Carbenzentrum mit nur 104.2° für ein zweifach koordiniertes Kohlenstoffatom extrem klein und charakteristisch für Singu-

[\*] Dr. A. Ghosh  
Department of Chemistry and Minnesota Supercomputer Institute (MSI)  
University of Minnesota  
Minneapolis, MN 55455 (Chemistry) und 55415 (MSI) (USA)  
Neue Adresse:  
Department of Chemistry, University of California  
Riverside, CA 92521 (USA)  
Telefax: Int. + 909/787-4713  
E-mail: mf10105@sc.msc.edu oder mf10105@sk.msc.edu.

[\*\*] Für diese Arbeit wurde uns vom MSI und Prof. Jan Almlöf großzügig Rechenzeit zur Verfügung gestellt.



lett-Carbene; die C-C-Bindungen am Carbenzentrum sind in **6** (1.45 Å) im Vergleich zu denen in **5** lang (1.38 Å). Tabelle 1 zeigt die berechneten Hartree-Fock-Orbitalenergien für die sechs höchsten besetzten Molekülorbitale (MOs) der rein organischen Verbindungen **5**, **6** und **9**. In Tabelle 2 sind die berechneten LDF-Werte der kleinsten Singulett-Triplett-Energiedifferenzen ( $\Delta E_{S-T}$ ) für die  $\pi^1\pi^{*1}$ - und die  $\sigma^1\pi^{*1}$ -Triplettzustände sowie die niedrigsten  $\sigma$ - und  $\pi$ -Ionisierungspotentiale (IPs) für die Verbindungen **5–8** zusammengefaßt.

Tabelle 1. HF-Orbitalenergien [eV] mit umgekehrten Vorzeichen für die sechs höchsten besetzten MOs von **5**, **6** und **9**.

5	6	9
10.41 ( $\pi$ )	9.74 ( $\pi$ )	10.25 ( $\pi$ )
10.31 ( $\pi$ )	9.11 ( $\pi$ )	10.20 ( $\pi$ )
9.55 ( $\pi$ )	8.54 ( $\sigma$ )	9.30 ( $\pi$ )
8.99 ( $\pi$ )	8.44 ( $\pi$ )	9.07 ( $\pi$ )
6.66 ( $\pi$ )	6.54 ( $\pi$ )	6.52 ( $\pi$ )
6.40 ( $\pi$ )	5.63 ( $\pi$ )	6.20 ( $\pi$ )

Aus Tabelle 1 geht hervor, daß die HF-Orbitalenergie-Werte von **5** und **9**, zumindest für die sechs niedrigsten IPs (entsprechend dem Koopmans-Theorem, KT), sehr ähnlich sind<sup>[11]</sup>, während sich die Werte von **6** deutlich unterscheiden. Beispielsweise entspricht keines der sechs niedrigsten IPs von **5** und **9** einer  $\sigma$ -Ionisierung; das viertniedrigste HF-KT-Ionisierungspotential von **6** ist dagegen mit einem  $\sigma$ -ionisierten Endzustand in Einklang. LDF-Rechnungen (mit der ASCF-Methode) zeigen ferner, daß das niedrigste  $\sigma$ -IP von **6** mit annähernd 7.31 eV verhältnismäßig niedrig ist, verglichen mit dem niedrigsten  $\pi$ -IP von 6.65 eV und den niedrigsten  $\sigma$ -IPs von **5** und **9** (für die die in Tabelle 1 aufgeführten HF-KT-Werte als Schätzungen dienen können). Eine LDF-Rechnung für den energieärmsten  $\sigma$ -ionisierten  $^2A'$ -Zustand von **6** ergibt, daß der größte Dichteanteil (ca. 80%) ungepaarter Spins in der Nähe des freien Carbenelek-

tronenpaares lokalisiert ist. Dies ist auch für ein stabiles nucleophiles Carben des von Arduengo et al. synthetisierten Typs<sup>[12]</sup> zu erwarten. Beispielsweise beträgt das niedrigste  $\sigma$ -IP von **4**, das weitgehend einer Ionisierung am freien Carbenelektronenpaar entspricht, 7.68 eV<sup>[12]</sup> und liegt damit sehr nahe an dem LDF-Wert von 7.31 eV für **6**. Ein Unterschied zwischen **4** und **6** besteht darin, daß das aromatische Grundgerüst von **6** als großes Annulen betrachtet werden kann, dessen höchste besetzte  $\pi$ -MOs höhere Orbitalenergien (d. h. niedrigere HF-KTs) haben als die  $\pi$ -HOMOs von Imidazol. Es ist daher verständlich, daß das niedrigste LDF-Ionisierungspotential von **6** (7.31 eV, entsprechend einer  $\pi$ -Ionisierung) signifikant kleiner ist als das niedrigste IP (7.68 eV) von **4**, das einer  $\sigma$ -Ionisierung entspricht.

Die kleinsten  $\Delta E_{S-T}$ -Werte von **5–8** sind nicht direkt mit den  $\Delta E_{S-T}$ -Werten bekannter Carbene zu vergleichen, da die energieärmsten Triplettzustände von **5–8** nicht auf einer Elektronenanregung am freien Carbenelektronenpaar beruhen, sondern vielmehr  $\pi^1\pi^{*1}$ -Konfiguration haben. Die LDF-Werte für die kleinsten  $\Delta E_{S-T}$ -Elektronendifferenzen von **6–8** liegen im Bereich von 26.4–31.0 kcal mol<sup>-1</sup>. Wie Tabelle 2 zeigt, sind die

Tabelle 2. LDF-Werte für  $\Delta E_{S-T}$  [kcal mol<sup>-1</sup>] und die niedrigsten  $\sigma$ - und  $\pi$ -IPs [eV].

Molekül	niedrigste $\Delta E_{S-T}$		niedrigstes IP	
	$\pi^1\pi^{*1}$ -Triplett	$\sigma^1\pi^{*1}$ -Triplett	$\sigma$	$\pi$
<b>5</b>	[a]	[a]	[a]	7.22
<b>6</b>	26.4	41.2	7.31	6.65
<b>7</b>	29.6	34.9	6.96	6.76
<b>8</b>	31.0	56.3	7.79	7.72

[a] Diese Werte sind nicht erhältlich, da Rechnungen über die entsprechenden hochangeregten Zustände nicht konvergiert werden konnten.

niedrigsten  $\sigma^1\pi^{*1}$ -Triplettzustände von **6–8** energetisch sogar höher. Diese  $\Delta E_{S-T}$ -Werte können mit den berechneten Werten von 45 kcal mol<sup>-1</sup> für CF<sub>2</sub><sup>[13]</sup>, ein typisches Singulett-Carben, und 79.4 kcal mol<sup>-1</sup> für das unsubstituierte Imidazol-2-yliden<sup>[14]</sup> verglichen werden. Danach sind die  $\Delta E_{S-T}$ -Werte von **6–8** zwar beträchtlich, aber dennoch deutlich niedriger als die der stabilen Imidazol-2-ylidencarbene. Auch dies ist auf die relativ geringe Energie der niedrigsten  $\pi^1\pi^{*1}$ -Zustände von großen Arenen wie den Porphyrinen zurückzuführen.

Obwohl **6** deutlich Struktur- und elektronische Merkmale eines stabilisierten Singulett-Carbens aufweist, ist seine Energie auf dem LDF-, HF- und MP2-Niveau mit 30.4, 32.8 bzw. 42.2 kcal mol<sup>-1</sup> beträchtlich höher als die von **5**<sup>[15]</sup>. Wie läßt sich nun in Anbetracht der signifikanten Energiedifferenz zwischen den Tautomeren **5** und **6** die Aktivierung der zentralen C-H-Bindung in **1**, dem bekannten Analogon von **5**, durch ein so mildes Reagens wie NiCl<sub>2</sub> begründen? Um diese Frage zu klären, untersuchten wir die Wechselwirkung zwischen **6** und dem Zn<sup>2+</sup>-Ion (einer Lewis-Säure mit vollbesetzter Schale) sowie dem Ni<sup>2+</sup>-Ion anhand von Berechnungen für **7** bzw. **8**<sup>[16]</sup>. Tabelle 2 zeigt, daß die niedrigsten  $\sigma$ -IPs von **6** und **7** sowie die Energien der niedrigsten  $\sigma^1\pi^{*1}$ -Triplettzustände bezogen auf die Grundzustände ähnlich sind. Anders als im energieärmsten kationischen  $^2A'$ -Zustand von **6** ist der ungepaarte Elektronenspin im niedrigsten  $^2A'$ -Zustand von **7** gleichmäßig über das Carbenkohlenstoffatom, die drei zentralen Stickstoffatome und das Zink-Ion delokalisiert, was auf eine gewisse Stabilisierung des freien Carbenelektronenpaares durch kovalente Wechselwirkungen mit dem zentralen Zink-Ion schließen läßt. Ganz andere Ergebnisse wurden für die Verbindung **8** erhalten: Die Energiewerte des niedrigsten  $\sigma^1\pi^{*1}$ -Triplett- und des kationischen  $^2A'$ -

Zustands von **8** sind, relativ zum neutralen Grundzustand, wesentlich höher als die entsprechenden Werte für **6** und **7**. Tatsächlich ist am Nickel-Ion im energieärmsten kationischen  $^2A'$ -Zustand von **8** nahezu die gesamte ungepaarte Spindichte lokalisiert, so daß am Carbenzentrum nur eine vernachlässigbare Spindichte verbleibt. Anders ausgedrückt trägt das freie Carbenelektronenpaar in **8** nicht zum höchsten besetzten  $\sigma$ -MO, sondern zu einem MO mit niedrigerer Orbitalenergie bei. Die Untersuchung der hochliegenden  $\sigma$ -MOs von **8** macht deutlich, daß die Stabilität von **2** und **8** im wesentlichen auf einer besonders günstigen, kovalenten Wechselwirkung zwischen dem freien Carbenelektronenpaar und dem unbesetzten  $d_{\pi}$ -Atomorbital des  $Ni^{2+}$ -Ions ( $d^8$ ) in einem starken quadratisch-planaren Ligandenfeld sowie einer  $\pi$ -Bindung zwischen Metall und Ligand beruht.

Sowohl Carbene des Arduengo-Typs als auch Carbentautomere von *N*-fehlgeordneten Porphyrinen zeichnen sich durch ein freies Carbenelektronenpaar in der Knotenebene eines sehr stabilen aromatischen  $\pi$ -Systems aus. Diese stereoelektronische Eigenschaft führt zu einer deutlichen Singulett-Triplett-Energiedifferenz. Wie bei den Carbenen des Arduengo-Typs befinden sich in den niedrigsten  $\sigma$ -ionisierten Zuständen von **6** und **7** beträchtliche Anteile der ungepaarten Spindichte am Carbenzentrum. Auch die niedrigsten  $\sigma$ -IPs von **6** und **7** liegen nahe bei den niedrigsten  $\sigma$ -IPs von Imidazol-2-ylidencarbenen. Unsere Rechnungen stützen daher stark den Vorschlag, daß **6** tatsächlich ein aromatisches Carben vom Arduengo-Typ ist. Die besonders bevorzugten kovalenten Wechselwirkungen zwischen **6** und dem  $Ni^{2+}$ -Ion machen verständlich, warum Metall-Kohlenstoff-Bindungen mit *N*-fehlgeordneten Porphyrinen so überraschend leicht gebildet werden.

Eingegangen am 24. November 1994 [Z 7496]

**Stichworte:** Ab-initio-Rechnungen · Carbene · LDF-Rechnungen · Porphyrinoide

- [1] P. J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, K. Rachlewicz, T. Glowiak, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 779.
- [2] H. Furuta, T. Asano, T. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 767.
- [3] J. Sessler, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1410; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1348.
- [4] a) A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361; b) A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *ibid.* **1992**, *114*, 5530; c) N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561.
- [5] Verwendetes Computerprogramm: J. Almlöf, K. Faegri, M. W. F. Feyerisen, T. Fischer, K. Korsell, H. P. Lüthi, DISCO, a direct SCF and MP2 code.
- [6] Die LDF-Rechnungen wurden mit dem Programmsystem DMOL und den bei a) B. Delley, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 508; b) *ibid.* **1991**, *94*, 7245 beschriebenen Methoden durchgeführt.
- [7] U. von Barth, L. Hedin, *J. Phys. C Solid State Phys.* **1972**, *5*, 1629.
- [8] Allgemeine Einschränkungen: a) R. C. Raffanetti, *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*, 4452; b) M. W. Schmidt, K. Ruedenberg, *ibid.* **1979**, *71*, 3951.
- [9] Die Basissätze für C-, N- und H-Atome waren (6s3p)/[3s2p], (6s3p)/[3s2p] bzw. (3s)/[2s] und wurden aus F. B. van Duijneveldt, *IBM Research Report RJ945*, **1971**, entnommen. Wasserstoffexponenten wurden mit dem Skalierungsfaktor 1.44 multipliziert.
- [10] a) Direkte SCF-Rechnung: J. Almlöf, K. Faegri, K. Korsell, *J. Comput. Chem.* **1982**, *3*, 385; b) direkte MP2-Rechnung: S. Saebø, J. Almlöf, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *154*, 521.
- [11] Neuere ab-initio-Rechnungen über porphyrinähnliche Moleküle: a) A. Ghosh, J. Almlöf, P. G. Gassman, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *186*, 113; b) P. G. Gassman, A. Ghosh, J. Almlöf, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9990; c) A. Ghosh, J. Almlöf, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *213*, 519; d) J. Almlöf, T. Fischer, P. G. Gassman, A. Ghosh, M. Häser, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 10964; e) A. Ghosh, P. G. Gassman, J. Almlöf, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1932; f) M. Merchán, E. Orti, B. Roos, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *221*, 136; g) *ibid.* **1994**, *226*, 27; h) A. Ghosh, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11004; i) A. Ghosh, J. Fitzgerald, P. G. Gassman, J. Almlöf, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 6057; j) A. Ghosh, J. Almlöf, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 1073; k) A. Ghosh, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, im Druck.

- [12] A. J. Arduengo III, H. Bock, H. Chen, M. Denk, D. A. Dixon, J. C. Green, W. A. Herrmann, N. L. Jones, M. Wagner, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6641.
- [13] H. F. King, A. Komornicki, *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 5465.
- [14] D. A. Dixon, A. J. Arduengo III, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4180.
- [15] Verbindung **5** ist auf dem LDF-Niveau um ca. 16.5 kcal mol<sup>-1</sup> energiereicher als **9**. Diese Energiedifferenz ist eine obere Grenze, die **5** unter Beschränkung auf  $C_{\infty}$ -Symmetrie optimiert wurde.
- [16] Eine umfangreiche Liste von Literaturzitaten über Lewis-Säure-Komplexe von Carbenen des Arduengo-Typs findet sich bei: A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, D. A. Dixon, R. L. Harlow, W. T. Klooster, T. F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6812.

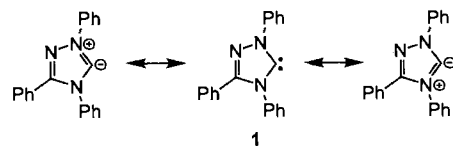
## Darstellung, Struktur und Reaktivität von 1,3,4-Triphenyl-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-yliden, einem neuen stabilen Carben\*\*

Dieter Enders\*, Klaus Breuer, Gerhard Raabe, Jan Runsink, J. Henrique Teles\*, Johann-Peter Melder, Klaus Ebel und Stefan Brode

Carbene gehören zu den am besten untersuchten reaktiven Spezies der Organischen Chemie<sup>[1]</sup>. Ihre divalente Natur übt auf den gewöhnlich mit der Vierbindigkeit des Kohlenstoffs vertrauten Chemiker seit vielen Jahrzehnten eine starke Faszination aus. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, Carbene herzustellen und „in Flaschen zu füllen“<sup>[2]</sup>. Lange Zeit blieb dem Synthetiker der Zugang zu dieser Verbindungsklasse jedoch wegen deren hoher Reaktivität verwehrt; die Isolierung von Carbenen gelang nur vereinzelt in inerten Matrices bei tiefen Temperaturen.

Kürzlich berichteten jedoch Bertrand et al.<sup>[3]</sup> und Arduengo et al.<sup>[4]</sup> über die Darstellung bei Raumtemperatur stabiler Verbindungen, für die sich Carbenstrukturen formulieren lassen<sup>[5]</sup>. Zweifel wurden jedoch besonders am Carbencharakter von Bertrands Phosphinocarbon geäußert<sup>[6]</sup>, da dieses wie ein Phosphaacetylen reagiert<sup>[7]</sup>.

Wir berichten nun über ein neues heterocyclisches Carben, 1,3,4-Triphenyl-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-yliden **1** (Schema 1), welches bis 150 °C stabil ist – nach DSC/TG-Untersuchungen (DSC/TG = Differential Scanning Calorimetry/Thermogravimetrie) setzt bei 150 °C unspezifische Zersetzung ein – und eine für ein in 1,3-Stellung Heteroatom-stabilisiertes nucleophiles Carben typische Reaktivität hat<sup>[1, 8]</sup>.



Schema 1. Das Triazolin-yliden **1** und dessen mesomere Grenzstrukturen.

[\*] Prof. Dr. D. Enders, Dipl.-Chem. K. Breuer, Dr. G. Raabe, Dr. J. Runsink  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
Professor-Pirlet-Straße 1, D-52074 Aachen  
Telefax: Int. + 241/8888-127

Dr. J. H. Teles, Dr. J.-P. Melder, Dr. K. Ebel, Dr. S. Brode  
BASF AG, Ammoniaklaboratorium  
D-67056 Ludwigshafen  
Telefax: Int. + 621/6056116

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 380, Leibniz-Preis) gefördert. Wir danken Dr. Nigel Walker, BASF AG, für die Röntgenstrukturanalyse von **3**.