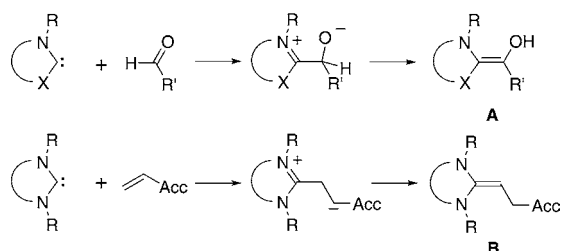


Nucleophile Reaktivitäten von Desoxy-Breslow-Intermediaten: Wie beeinflusst Aromatizität die katalytische Aktivität N-heterocyclischer Carbene?*

Biplab Maji, Markus Horn und Herbert Mayr*

Professor George A. Olah zum 85. Geburtstag gewidmet

N-Heterocyclische Carbene^[1] (NHCs, **1**) finden in der Organokatalyse vielseitige Verwendung als Umpolungsreagentien.^[2,3] Bei Benzoinkondensationen^[4] und Stetter-Reaktionen^[5] reagiert das primär gebildete Breslow-Intermediat **A**,^[6] ein Acylanion-Äquivalent, mit einem Aldehyd oder Michael-Akzeptor zu einem 1,2- oder 1,4-funktionalisierten Produkt. Kürzlich berichteten Fu, Matsuoka und Glorius unabhängig voneinander über die Umpolung der β -Position von Michael-Akzeptoren, wobei den 1,1-Diaminoalkenen **B** eine Schlüsselrolle zukommt.^[7] Wegen der engen strukturellen Verwandtschaft zu **A** wurde **B** als „Desoxy-Breslow-Intermediat“ bezeichnet (Schema 1).^[7c,8]



Scheme 1. Reaktionen von NHCs mit Aldehyden und Michael-Akzeptoren liefern die Zwischenprodukte **A** und **B**.

Als gut geeignet für derartige Reaktionen erwiesen sich 1,2,4-Triazol-5-ylidene, 1,3-Thiazol-2-ylidene und Imidazol-2-ylidene, während Imidazolidin-2-ylidene keine effektiven Umpolungsreagentien darstellen.^[3,8] Dieser Befund ist erstaunlich, da wir kürzlich zeigten, dass Imidazol-2-yliden **1a** und Imidazolidin-2-yliden **1b** fast dieselbe nucleophile Reaktivität und Lewis-Basizität besitzen, wohingegen Enders' Carben **1c** 10^3 -mal langsamer und 55 kJ mol^{-1} weniger exotherm mit C-Elektrophilen reagierte.^[9]

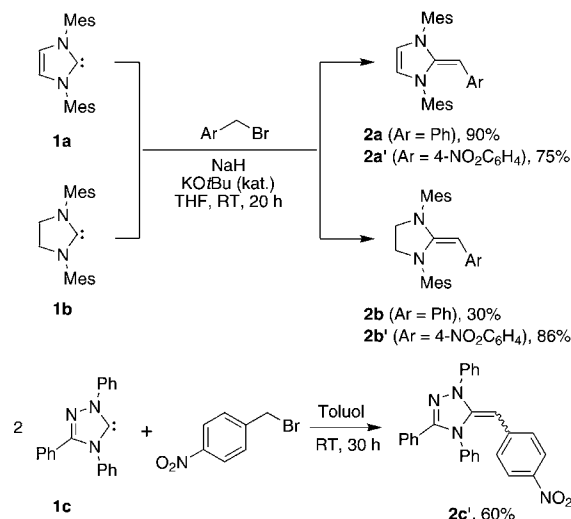
[*] M. Sc. B. Maji, Dr. M. Horn, Prof. Dr. H. Mayr
 Department Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität München
 Butenandtstraße 5–13 (Haus F), 81377 München (Deutschland)
 E-Mail: herbert.mayr@cup.uni-muenchen.de
 Homepage: <http://www.cup.lmu.de/oc/mayr>

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 749) für finanzielle Unterstützung, Dr. Peter Mayer für die Röntgenstrukturanalysen sowie Dr. Sami Lakhdar, Dr. Guillaume Berionni, Dr. Armin R. Ofial, Prof. Paul von Ragué Schleyer und Dr. Judy Wu für hilfreiche Diskussionen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201202327> zu finden.

Da die ungleichen katalytischen Aktivitäten von ungesättigten und gesättigten Carbenen demnach nicht auf die unterschiedlichen Eigenschaften der Carbene selbst zurückgeführt werden können, stellte sich die Frage, ob sie durch die verschiedenartigen Reaktivitäten der entsprechenden Breslow-Intermediate zustande kommen. Wenngleich Breslow-Intermediate schon früher durch spektroskopische und theoretische Methoden charakterisiert wurden,^[10] sind uns keine vergleichenden kinetischen Studien zur Reaktivität von 1,1-Diaminoethenen bekannt, die aus verschiedenen NHCs abgeleitet sind. Wir haben deshalb die Verbindungen **2** hergestellt^[11] und die Geschwindigkeiten ihrer Reaktionen mit Elektrophilen untersucht.

Die Reaktionen von **1a** und **1b** mit Benzyl- oder 4-Nitrobenzylbromid in THF und nachfolgende Deprotonierung der erhaltenen Amidiniumionen durch NaH in Gegenwart einer katalytischen Menge KOtBu ergaben **2a–2b'** in Ausbeuten von 30–90% (Schema 2). Während **2a** und **2a'** auch



Scheme 2. Synthese der Desoxy-Breslow-Intermediate **2**.

mit stöchiometrischen Mengen an KOtBu in Abwesenheit von NaH hergestellt werden konnten,^[8] war dies für **2b** und **2b'** nicht möglich. Versuche, **2c'** in gleicher Weise herzustellen, ergaben komplexe Produktgemische. Es gelang jedoch, **2c'** in 60% Ausbeute aus 4-Nitrobenzylbromid und zwei Äquivalenten **1c** in Toluol herzustellen, wobei das zweite Molekül **1c** als Base fungierte. Details zu den Synthesen sind in den Hintergrundinformationen zu finden.

Um die nucleophilen Reaktivitäten von **2** zu quantifizieren, haben wir die Kinetik ihrer Reaktionen mit den Benzhydryliumionen **3a–f** und den Chinonmethiden **3g,h** (Tabelle 1) untersucht, die als Referenzelektrophile zur Charakterisierung einer Vielzahl strukturell unterschiedlichster Nucleophile eingesetzt worden sind.^[12]

$$\log k = s_N(N + E) \quad (1)$$

Tabelle 1: Benzhydryliumionen **3a–f** und Chinonmethide **3g,h**, die als Referenzelektrophile verwendet wurden.

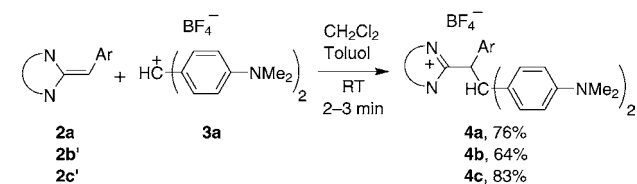
Elektrophil			$E^{[a]}$
	R = NMe ₂	3a	−7.02
	R = N(CH ₂) ₄	3b	−7.69
	n = 2	3c	−8.22
	n = 1	3d	−8.76
	n = 2	3e	−9.45
	n = 1	3f	−10.04
	R = OMe	3g	−12.18
	R = NMe ₂	3h	−13.39

[a] Elektrophilie-Parameter E für **3a–f** aus Lit. [12a], für **3g–h** aus Lit. [12b].

In früheren Arbeiten haben wir gezeigt, dass Gleichung (1) zuverlässig Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung k für eine Vielfalt von Elektrophil-Nucleophil-Kombinationen vorherzusagen vermag. Hierbei werden Elektrophile durch einen vom Lösungsmittel unabhängigen Parameter E und Nucleophile durch zwei lösungsmittelabhängige Parameter (N , s_N) beschrieben.^[13]

Repräsentative Produktstudien (Schema 3) belegten den Angriff des Benzhydryliumions **3a** an den exocyclischen, olefinischen C-Atomen der Desoxy-Breslow-Intermediate **2**. Die Azoliumsalze **4a–c** wurden isoliert und vollständig charakterisiert (**4c** durch Röntgenstrukturanalyse,^[14] siehe Hintergrundinformationen).

Zur Bestimmung der Kinetik der Reaktionen von **2** mit **3** verfolgten wir die Absorptionen von **3** in Abhängigkeit von der Zeit. Die Messungen erfolgten in Tetrahydrofuran (THF) oder Dimethylsulfoxid (DMSO) bei 20 °C unter Benutzung konventioneller oder Stopped-Flow-Photometer. Die bei Verwendung hoher Überschüsse von **2** resultierenden Ge-



Schema 3. Reaktionen von **2a**, **2b'** und **2c'** mit dem Referenzelektrophil **3a**.

schwindigkeitskonstanten erster Ordnung k_{obs} [s^{−1}] wurden durch Annäherung der Funktion $A_t = A_0 \exp(-k_{\text{obs}}t) + C$ an die Messkurven nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt. Die Steigungen der linearen Auftragungen von k_{obs} gegen die Konzentrationen von **2** (Abbildung S4 und Seiten S14–S24 der Hintergrundinformationen) entsprechen den in Tabelle 2 zusammengestellten Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung k .

Tabelle 2: Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung k [M^{−1}s^{−1}] für die Reaktionen der Desoxy-Breslow-Intermediate **2** mit den Referenzelektrophilen **3** (20 °C).

Nucleophil	Lösungsmittel	N , $s_N^{[a]}$	Elektrophil	k [M ^{−1} s ^{−1}]
2a	THF	17.12, 0.80	3e	1.33×10^6
			3f	4.50×10^5
	DMSO		3e	8.80×10^5
			3f	2.30×10^5
			3g	6.10×10^3
			3h	1.05×10^3
2a'	THF	14.45, 0.71	3c	2.96×10^4
			3d	7.89×10^3
			3e	5.16×10^3
			3f	1.16×10^3
2b	THF	13.91, 0.64	3b	9.60×10^3
			3c	5.95×10^3
			3d	1.53×10^3
			3e	8.88×10^2
			3f	3.01×10^2
			2b'	THF
3b	4.35×10^2			
3c	1.74×10^2			
3d	6.83×10^1			
2c'	THF	12.75, 0.71	3b	4.00×10^3
			3d	5.91×10^2
			3f	8.68×10^1

[a] N und s_N wie in Gleichung (1) definiert.

Trägt man $\log k$ gegen die Elektrophilie-Parameter E von **3** auf, ergeben sich nach Gleichung (1) Geraden (Abbildung 1), aus denen die Nucleophilie-Parameter N und s_N der Desoxy-Breslow-Intermediate **2** hervorgehen (dritte Spalte von Tabelle 2).^[12] Tabelle 2 und Abbildung 1 belegen, dass die Reaktionen in DMSO nur geringfügig langsamer ablaufen als in THF (Faktor 1.6).

Die Reihenfolge der nucleophilen Reaktivitäten der Verbindungen **2** unterscheidet sich drastisch von jener der entsprechenden Vorläufercarbene (Schema 4): Während das Carben **1a** 2.5-mal weniger reaktiv ist als **1b**,^[9] reagiert das Benzylidenimidazol **2a** 10³-mal schneller als sein gesättigtes Analogon **2b**. Der nivellierende Effekt der Nitrogruppe reduziert das Verhältnis $k_{2a}/k_{2b'}$ zu 10², und sogar das vom Triazol abgeleitete Olefin **2c'** ist um eine Größenordnung reaktiver als das Imidazolidinderivat **2b'**.

Die Reaktivitätsabstufungen **2a** \gg **2b** und **2a'** $>$ **2c'** $>$ **2b'** stimmen mit den relativen Ladungsdichten an den nucleo-

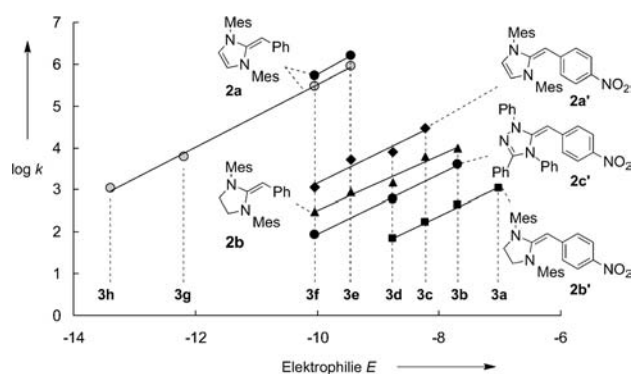
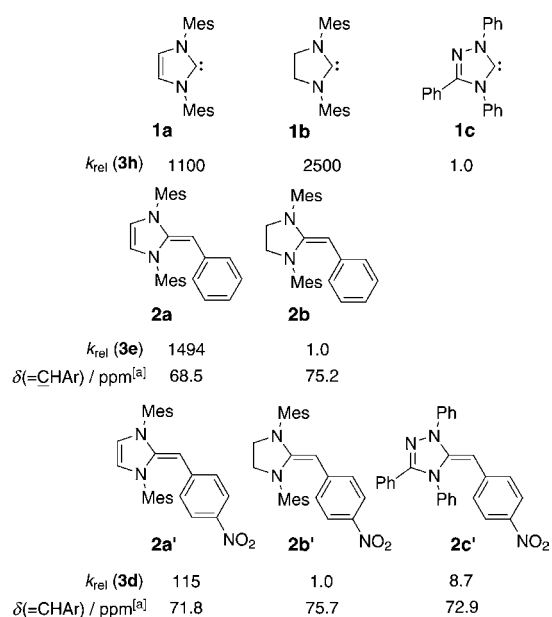


Abbildung 1. Auftragungen von $\log k$ für die Reaktionen von **2** mit den Elektrophilen **3** (THF, 20 °C) gegen deren Elektrophilie-Parameter E (offene Kreise: Lösungsmittel ist DMSO).



Schema 4. Relative Reaktivitäten der NHCs **1** gegenüber Benzhydryliumionen (aus Lit. [9]) im Vergleich mit den entsprechenden Reaktivitäten der Desoxy-Breslow-Intermediate **2** (THF, 20 °C). [a] In C_6D_6 .

philen Zentren überein, die sich aus ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten (Schema 4) und quantenchemischen Berechnungen ergeben (Schema S1, Hintergrundinformationen).

Wie kann man nun das Reaktivitätsverhältnis $k_{2a}/k_{2b} = 1494$ erklären, welches im Gegensatz zu $k_{1a}/k_{1b} = 0.44$ steht? Aus den Kristallstrukturen von **2a** und **2b** (Abbildung 2)^[14] ergibt sich, dass die exocyclische Doppelbindung in **2a** gegenüber **2b** nur geringfügig verlängert ist ($\Delta = 0.7$ pm), sodass die aromatischen Grenzstrukturen in Schema 5 nur einen kleinen Beitrag zum Grundzustand von **2a** leisten können.

Um die Thermodynamik dieser Reaktionen zu vergleichen, haben wir die Protonenaffinitäten der 1,1-Diaminoethene **2a''**, **2b''** und **2c''** in der Gasphase auf dem Niveau MP2/6-31 + G(2d,p)//B98/6-31G(d) unter Verwendung des Programmpakets Gaussian 09 berechnet.^[15]

Nach Schema 6 ist die Protonenaffinität des vom gesättigten Arduengo-Carben **1b'** abgeleiteten **2b''** um 60 kJ mol^{-1}

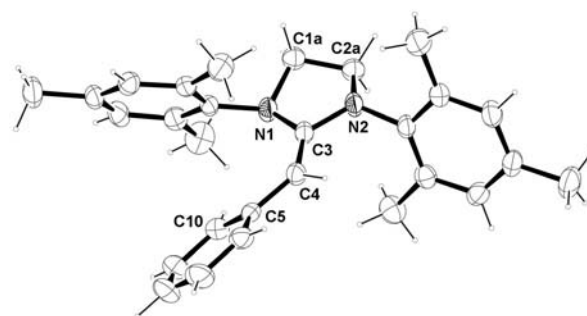
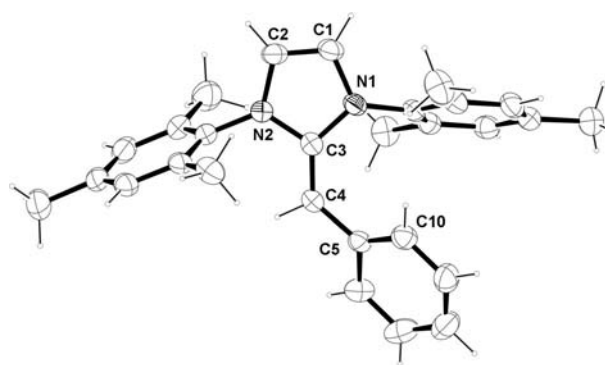
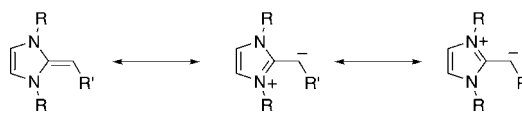


Abbildung 2. Kristallstrukturen von **2a** (oben) und **2b** (unten). Nur jeweils eine Position der ungeordneten Atome C1 und C2 in **2b** ist gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel [°]: **2a**: C3-C4 136.1; N1-C3-C4-C5 9.9, C3-C4-C5-C10 32.1; **2b**: C3-C4 135.4; N1-C3-C4-C5 11.6, C3-C4-C5-C10 26.7.

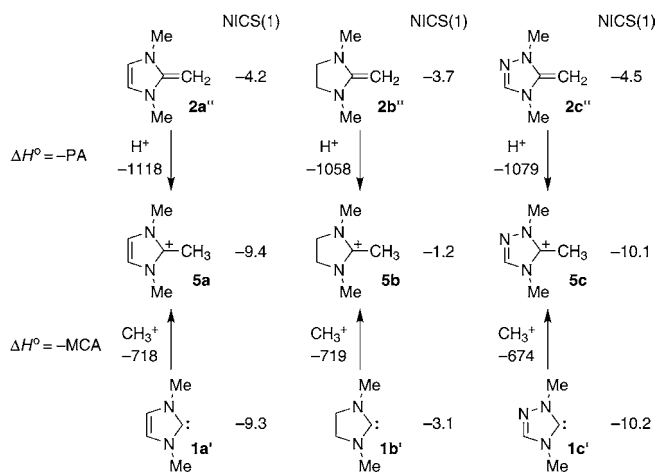


Schema 5. Resonanzstrukturen für 2-Alkyldenimidazole.

kleiner als jene von **2a''**. Verbindung **2b''** ist sogar eine schwächere Brønsted-Base als das Triazololderivat **2c''** ($\Delta\text{PA} = 21 \text{ kJ mol}^{-1}$), das ein zusätzliches elektronegatives Stickstoffatom enthält. Die Nucleophilie-Reihe **2a'' > 2c'' > 2b''** (Schema 4, untere Zeile) entspricht damit der Abfolge der Protonenaffinitäten **2a'' > 2c'' > 2b''** (Schema 6, obere Zeile). Entsprechend wird die völlig andersartige Reihung der nucleophilen Reaktivitäten der NHCs (**1a** \approx **1b** \gg **1c**, Schema 4, obere Zeile) durch die Reihung der Methylkation-Affinitäten der NHCs (**1a'** \approx **1b'** \gg **1c'**, Schema 6, untere Zeile) widerspiegelt.^[9] Wie in Tabelle S29 der Hintergrundinformationen gezeigt, erhielten wir analoge Daten für 1,1-Diaminoethene, in denen die Methylgruppen in **2a''–2c''** durch *tert*-Butyl, Phenyl oder Mesityl ersetzt sind.

Da die Carbene **1** von Elektrophilen am nichtbindenden Elektronenpaar in der Ebene des heterocyclischen Rings angegriffen werden, wird das π -System nicht betroffen, und die unterschiedlichen Reaktivitäten der NHCs **1** können durch induktive Effekte erklärt werden.^[9] Demgegenüber erfolgen die elektrophilen Additionen an **2** am konjugierten π -System, sodass Resonanzeffekte wichtig werden.

Aus den ähnlichen NICS(1)-Werten^[16] von **2a''**, **2b''** und **2c''** lässt sich entnehmen, dass Aromatizität im Grundzustand



Schema 6. Vergleich der Protonenaffinitäten (PA) der Diaminoethylene **2** mit den Methylkation-Affinitäten (MCA, aus Lit. [9]) der entsprechenden NHCs **1** (in kJ mol⁻¹, MP2/6-31 + G(2d,p)//B98/6-31G(d)) sowie den NICS(1)-Werten von **1**, **2** und **5** (B3LYP/6-311 + G(d)).

dieser Verbindungen keine Rolle spielt, was oben bereits aus den Röntgenstrukturdaten von **2a** und **2b** abgeleitet wurde (Abbildung 2, Schema 5). Die elektrophilen Additionen an die nichtaromatischen Verbindungen **2a''** und **2c''** führen zur Bildung der aromatischen Azoliumionen **5a** und **5c** (große NICS(1)-Werte, Schema 6), was die hohe Protonenaffinität von **2a''** und **2c''** erklärt.^[17] Demgegenüber zeigen die NICS(1)-Parameter in Schema 6, dass sich der aromatische Charakter nicht ändert, wenn **5a** und **5c** durch Addition eines Methylkations an die Carbene **1a'** und **1c'** erzeugt werden. Aus diesem Grund haben weder die ungesättigten Carbene **1a'** und **1c'** eine größere Lewis-Basizität als das gesättigte Carben **1b'** (Schema 6), noch haben **1a** und **1c** eine höhere Nucleophilie als **1b** (Schema 4). Die Berechnung von NICS(0)_{zzz}-Werten^[18a] führte zu denselben Schlussfolgerungen.^[18b]

Wir schließen somit, dass die unterschiedlichen katalytischen Aktivitäten von gesättigten (z. B. **1b**) und ungesättigten NHCs (z. B. **1a,c**) nicht durch die unterschiedlichen Eigenschaften der Carbene selbst zu erklären sind, sondern dass einer der Folgeschritte für den Unterschied verantwortlich sein muss. Hier haben wir gezeigt, dass Breslow-Intermediate aus ungesättigten NHCs (z. B. **2a**) deutlich nucleophiler sind als solche aus gesättigten NHCs (z. B. **2b**). Die Zunahme an Aromatizität beim elektrophilen Angriff auf Breslow-Intermediate aus ungesättigten NHCs sehen wir daher als wichtigen Grund für die bevorzugte Verwendung ungesättigter NHCs als Umpolungs-Katalysatoren an. In der Koordinations- und Übergangsmetallchemie, wo es auf die σ -Donor-Fähigkeit der Carbene ankommt, erwiesen sich dagegen gesättigte und ungesättigte NHCs gleichermaßen als Liganden geeignet.^[19]

Eingegangen am 23. März 2012
Online veröffentlicht am 9. Mai 2012

Stichwörter: Azoliumionen · Lewis-Basizität · Lineare-Freie-Energie-Beziehungen · Reaktionskinetik · Umpolung

- [1] a) Erste Isolierung: A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363; b) zur Charakterisierung von NHCs: T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7094–7107; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6940–6952.
- [2] Umpolung: a) D. Seebach, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 259–278; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 239–258; b) X. Bugaut, F. Glorius, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3511–3522.
- [3] Übersichtsartikel zu NHC-katalysierten Reaktionen: a) D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606–5655; b) N. Marion, S. Díez-González, S. P. Nolan, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3046–3058; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2988–3000; c) V. Nair, S. Vellalath, B. P. Babu, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2691–2698; d) P.-C. Chiang, J. W. Bode in *N-Heterocyclic Carbenes: From Laboratory Curiosities to Efficient Synthetic Tools* (Hrsg.: S. S. Díez-González), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2010**, S. 399–435; e) K. Zeitler, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7674–7678; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7506–7510; f) J. L. Moore, T. Rovis, *Top. Curr. Chem.* **2010**, *291*, 77; g) V. Nair, R. S. Menon, A. T. Biju, C. R. Sinu, R. R. Paul, A. Jose, V. Sreekumar, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5336–5346; h) A. T. Biju, N. Kuhl, F. Glorius, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 1182–1195.
- [4] a) T. Ukai, R. Tanaka, T. Dokawa, *J. Pharm. Soc. Jpn.* **1943**, *63*, 296–300; b) eine exzellente Übersicht über asymmetrische Benzoinkondensationen (von 1966 bis 2003) bietet: D. Enders, T. Balensiefer, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 534–541.
- [5] H. Stetter, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 695–704; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 639–647.
- [6] R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3719–3726.
- [7] a) C. Fischer, S. W. Smith, D. A. Powell, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1472–1473; b) S. Matsuoka, Y. Ota, A. Washio, A. Katada, K. Ichioka, K. Takagi, M. Suzuki, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3722–3725; c) A. T. Biju, M. Padmanaban, N. E. Wurz, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8562–8565; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8412–8415; d) R. L. Atienza, H. S. Roth, K. A. Scheidt, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1772–1776; e) Y. Zhang, E. Y. X. Chen, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2515–2519; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2465–2469.
- [8] C. E. I. Knappke, A. J. Arduengo III, H. Jiao, J.-M. Neudörfel, A. J. von Wangelin, *Synthesis* **2011**, 3784–3795.
- [9] B. Maji, M. Breugst, H. Mayr, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7047–7052; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6915–6919.
- [10] a) A. Berkessel, S. Elfert, K. Etzenbach-Effers, J. H. Teles, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7275–7279; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7120–7124; b) R. Breslow, R. Kim, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 699–702; c) Y.-T. Chen, G. L. Barletta, K. Haghjoo, J. T. Cheng, F. Jordan, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7714–7722; d) M. J. White, F. J. Leeper, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5124–5131; e) W. Schrader, P. P. Handayani, C. Burstein, F. Glorius, *Chem. Commun.* **2007**, 716–718; f) J. H. Teles, J.-P. Melder, K. Ebel, R. Schneider, E. Gehrler, W. Harder, S. Bode, D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 61–83; g) F. Jordan, Z. H. Kudzin, C. B. Rios, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4415–4416; h) L. Pignataro, T. Papalia, A. M. Z. Slawin, S. M. Goldup, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1643–1646; i) D. A. DiRocco, K. M. Oberg, T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6143–6145.
- [11] Zur Synthese derartiger Verbindungen siehe: a) N. Kuhn, H. Bohnen, J. Kreutzberg, D. Bläser, R. Boese, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1136–1137; b) A. J. Arduengo III, F. Davidson, H. V. R. Dias, J. R. Goerlich, D. Khasnis, W. J. Marshall, T. K. Prakasha, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12742–12749; c) O. Kaufhold, F. E. Hahn, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4122–4126;

- Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4057–4061; d) A. Fürstner, M. Alcarazo, R. Goddard, C. W. Lehmann, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3254–3258; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3210–3214; e) K.-P. Hartmann, M. Heuschmann, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1288–1290; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1267–1268; f) M. Ernd, M. Heuschmann, H. Zipse, *Helv. Chim. Acta* **2005**, *88*, 1491–1518; g) H. Quast, M. Ach, M. K. Kindermann, P. Rademacher, M. Schindler, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 503–516; h) H. Quast, M. Ach, J. Balthasar, T. Hergenröther, D. Regnat, J. Lehmann, K. Banert, *Helv. Chim. Acta* **2005**, *88*, 1589–1609; i) C. E. I. Knappke, J.-M. Neudörfl, A. J. von Wangelin, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 1695–1705; j) D. Enders, K. Breuer, J. Runsink, J. H. Teles, *Liebigs Ann.* **1996**, 2019–2028.
- [12] a) H. Mayr, T. Bug, M. F. Gotta, N. Hering, B. Irrgang, B. Janker, B. Kempf, R. Loos, A. R. Ofial, G. Remennikov, H. Schimmel, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9500–9512; b) R. Lucius, R. Loos, H. Mayr, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 97–102; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 91–95; c) H. Mayr, B. Kempf, A. R. Ofial, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 66–77; d) H. Mayr, A. R. Ofial, *Pure Appl. Chem.* **2005**, *77*, 1807–1821; e) H. Mayr, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3692–3698; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3612–3618.
- [13] Über die Webseite <http://www.cup.lmu.de/oc/mayr/DBintro.html> ist eine umfassende Zusammenstellung der Reaktivitätsparameter E , s_N und N erreichbar.
- [14] CCDC 879115 (**2a**), 879114 (**2b**) und 879116 (**4c**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [15] Gaussian09, Revision A.02, M. J. Frisch et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [16] NICS(1) (nucleus independent chemical shift, 1 Å über der Ring-Ebene) wurden auf dem B3LYP/6-311 + G(d)-Niveau mit Gaussian09 berechnet. Zum allgemeinen Überblick über das Konzept der Aromatizität siehe: a) P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van E. Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317–6318; b) P. v. R. Schleyer, M. Manoharan, Z.-X. Wang, B. Kiran, H. Jiao, R. Puchta, N. J. R. van E. Hommes, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2465–2468; c) Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. v. R. Schleyer, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3842–3888; d) P. v. R. Schleyer in *Chemical Reactivity Theory* (Hrsg.: P. K. Chattaraj), Taylor & Francis/CRC Press, Boca Raton, **2009**, S. 419–438; e) J. A. N. F. Gomes, R. B. Mallion, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1349–1383; f) G. Merino, T. Heine, G. Seifert, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4367–4371.
- [17] R. A. Kunetskiy, S. M. Polyakova, J. Vavřík, I. Císařová, J. Saame, E. R. Nerut, I. Koppel, I. A. Koppel, A. Kütt, I. Leito, I. M. Lyapkalo, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 3621–3630.
- [18] a) H. Fallah-Bagher-Shaidaei, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. v. R. Schleyer, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 863–866; b) J. Wu, P. v. R. Schleyer, persönliche Mitteilung.
- [19] a) S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612–3676; b) *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis* (Hrsg.: S. P. Nolan), Wiley-VCH, Weinheim, **2006**; c) V. César, S. Bellemin-Laponnaz, L. H. Gade, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 619–636; d) S. Würtz, F. Glorius, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1523–1533; e) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166–3216; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122–3172; f) G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1746–1787; g) M. J. Fuchter, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12286–12294; h) K. Lee, A. R. Zhugralin, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7253–7255; i) J. M. O'Brien, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7712–7715.