

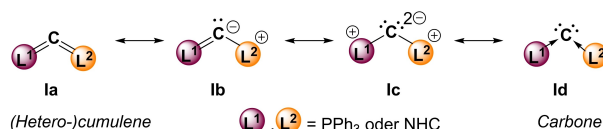
Spaltung von Carbodicarbenen mit N₂O zu stabilen Diazoalkenen: Zweifacher Ligandenaustausch an einem C(0)-Atom

Yijie He, Yichong Lyu, David Tymann, Patrick W. Antoni, und Max M. Hansmann*

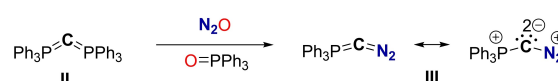
Abstract: Die Spaltung von Carbophosphinocarbenen und Carbodicarbenen mit Distickstoffmonoxid (N₂O) führt zur Bildung von raumtemperaturstabilen Diazoalkenen. Die Nützlichkeit von Ph₃P/N₂ und NHC/N₂ Ligandenaustauschreaktionen wurde durch den Zugang zu neuartigen Benzimidazol- und Benzothiazol-abgeleiteten Diazoalkenen demonstriert, die mit den derzeit üblichen Methoden nicht zugänglich sind. Die stabilen Diazoalkene ermöglichen anschließend weitere Ligandenaustauschreaktionen an einem C(0)-Zentrum mit Kohlenmonoxid, Isocyanid oder einem Diamidocarbon (DAC). Insgesamt ermöglicht die Kombination von bisher unbekannten NHC/N₂ und N₂/L (L = DAC, CO, R-NC) Ligandenaustauschreaktionen an einem C(0)-Zentrum die selektive Funktionalisierung der Carbodicarben-Ligandenstruktur, was eine neue Methode zum schnellen Aufbau neuartiger Carbodicarbene oder Cumulenverbindungen darstellt.

Im Jahr 1961 beschrieben Ramírez und Mitarbeiter die Synthese von Ph₃P=C=PPh₃, dem ersten Carbodiphosphoran (CDP), das durch eine Reihe von zwitterionischen/yli-dischen Lewis-Strukturen **1a–1c** dargestellt werden kann (Schema 1A).^[1] 2006 interpretierte Frenking die elektronische Struktur von CDPs als Kohlenstoff(0)-Verbindungen, bei denen ein C(0)-Atom von zwei neutralen Donor-Liganden (Ph₃P→C←PPh₃; **1d**) flankiert wird, in Analogie zur Ligandenkoordination an Übergangsmetallen, und etablierte den Begriff der Carbone.^[2] Auf der Grundlage dieser Bindungsanalyse und des isolobalen Austauschs von Ligandenfragmenten wurden Carbodicarbene (CDC; NHC:→C←:NHC) postuliert,^[3] die bald darauf von den Gruppen um Bertrand und Fürstner experimentell verifiziert wurden.^[4,5] Seit diesen bahnbrechenden Entdeckungen haben sich Carbodicarbene zu einer viel genutzten Ligandenklasse entwickelt, die in der Hauptgruppen- und Übergangsmetall-

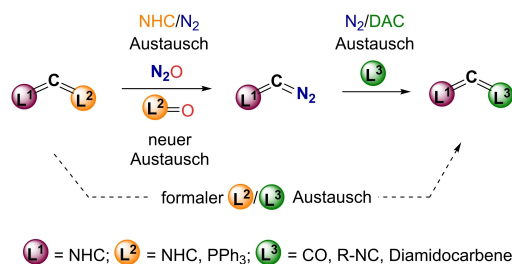
(A) Resonanzstrukturen von CDPs, CDCs und CPCs



(B) PPh₃/N₂ Austausch an einem Carbodiphosphoran



(C) Diese Arbeit: NHC/N₂ Austausch und zweifacher Ligandenaustausch am C-Atom



Schema 1. (A) Resonanzstrukturen von Carbodicarbenen (CDCs), Carbodiphosphoranen (CDPs) oder Carbophosphinocarbenen (CPCs); (B) Reaktion von CDP mit N₂O zur Bildung von Ph₃PCN₂; (C) NHC/N₂ Austausch und doppelter Ligandenaustausch, wie in dieser Arbeit beschrieben.

chemie, in der Katalyse und in den Materialwissenschaften Anwendung findet.^[6] Chelatbildende Carbodicarbene^[7] und gemischte Carbophosphinocarbene (CPC; R₂C:→C←:PPh₃) wurden beschrieben und angewandt.^[8] Studien haben sich auf die starken σ-Donoreigenschaften konzentriert,^[9] die besonders ausgeprägt sind, da das gefüllte p-artige-Orbital am Kohlenstoff eine M→L-Rückbindung verhindert, aber eine „redox-non-innocence“ ermöglicht.^[10] Frenking, Ong und Mitarbeiter zeigten, dass CDCs neben ihren starken Donoreigenschaften auch einen „versteckten π-akzeptierenden“ Charakter aufweisen,^[11] da ein tief liegendes, leeres p-artiges Orbital, das auf dem flankierenden NHC lokalisiert ist, bei 1,2-Additionsreaktionen als Akzeptor fungieren kann, was an die Reaktivität von frustrierten Lewis-Säure/Base-Paaren erinnert.

In Anbetracht der dativen Bindungsbeschreibung NHC:→C←:NHC stellt sich die Frage, ob ein direkter Austausch des NHC-Liganden möglich ist, über den bisher noch nicht berichtet wurde. Das Konzept des Ligandenaus-

[*] M. Sc. Y. He, M. Sc. Y. Lyu, Dr. D. Tymann, Dr. P. W. Antoni, Prof. Dr. M. M. Hansmann
Fakultät für Chemie und Chemische Biologie
Technische Universität Dortmund
Otto-Hahn-Str. 6, 44227 Dortmund, Germany
E-mail: max.hansmann@tu-dortmund.de

© 2024 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

tauschs an Kohlenstoff ist ein neues, wachsendes Forschungsfeld. So wurde über $N_2/R-NC$,^[12,13a] N_2/CO ,^[13] und PPh_3/CO ^[14] Austauschreaktionen sowohl an neutralen als auch an metallierten Kohlenstoffzentren berichtet.^[15]

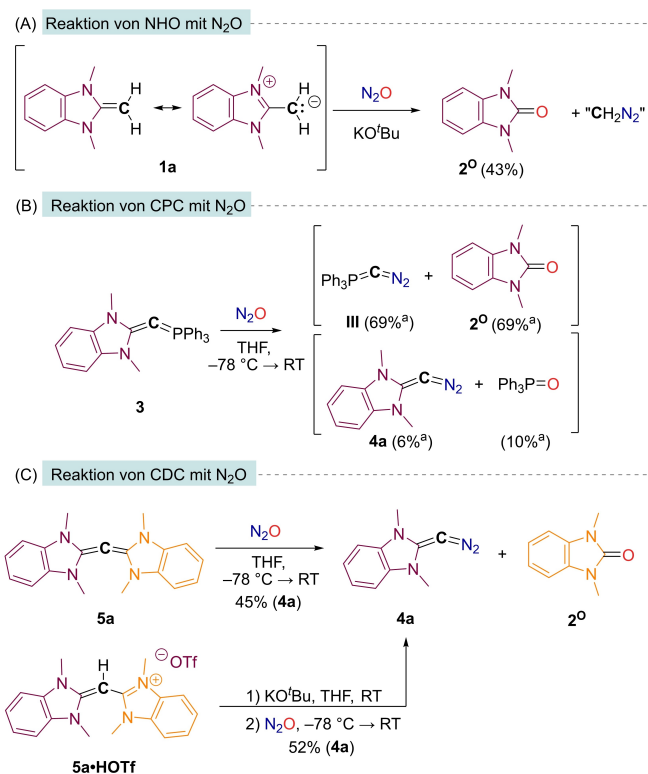
Unsere Gruppe hat kürzlich die Reaktion von Carbodiphosphoranen mit N_2O beschrieben, bei der ein formaler PPh_3/N_2 Austausch zu Ph_3PCN_2 stattfindet (Schema 1B).^[16] Es stellte sich die Frage, ob Carbophosphinocarbene und Carbodicarbene mit N_2O reagieren könnten, um Ligandenaustauschreaktionen zu ermöglichen. Hier präsentieren wir eine neue Ligandenaustauschreaktion, den NHC/ N_2 Austausch, der einen direkten Zugang zu mehreren neuen stabilen Diazoalkenen^[12,17] ermöglicht. Darüber hinaus wird gezeigt, dass Austauschreaktionen gekoppelt werden können, um Cumulene zu erhalten (Schema 1C). Unsere anfängliche Motivation, neue Synthesewege zu Diazoalkenen zu finden, war durch die Suche nach dem unbekannten, Benzimidazol-abgeleiteten Diazoalken **4a** getrieben (Schema 2).

Bislang sind die einzigen berichteten Methoden zur Gewinnung stabiler Diazoalkene der Diazotransfer mit N_2O ^[12,17] oder Aziden^[18] auf *N*-heterocyclische Olefine (NHOs).^[19] Während Severin und Mitarbeiter über eine saubere Umwandlung der strukturell verwandten NHOs auf Imidazolbasis in die entsprechenden Diazoverbindungen berichteten,^[17a] wurde im Fall von Benzimidazol-NHO **1a**

lediglich die Bildung des Harnstoffs **2°** (43 % Ausbeute) beobachtet (Schema 2a). Bei diesem Prozess handelt es sich höchstwahrscheinlich um einen (3+2)/Retro-(3+2)-Cycloaddition-Mechanismus, der von der Abspaltung von Diazomethan begleitet wird, ähnlich der Reaktivität, die für Pyridin-NHOs^[18] und substituierte Imidazol-NHOs beobachtet wurde.^[20,21] Die umgekehrte Regioselektivität im (3+2)-Cycloaddition-Mechanismus lässt sich durch die höhere Elektrophilie des C2-Atoms sowie die geringere Aromatizität des Benzimidazols im Vergleich zum Imidazolheterocyclus erklären. Die Anwendung unserer kürzlich beschriebenen Tosylazid- N_2 -Transferstrategie führte zu einer Mischung von Produkten mit lediglich Spuren des gewünschten Diazoalkens. Als wichtigste Nebenreaktionen wurden der C1-Verlust und die Bildung eines *N*-Tosylguanidins^[22] sowie eine nucleophile Substitution durch Angriff auf den Schwefel und nicht auf den Stickstoff der Tosylazideinheit festgestellt.

Auf der Grundlage unserer jüngsten Entdeckung, dass CDP **II** mit N_2O unter Spaltung der P–C-Bindung zu **III** reagiert (Schema 1B),^[16] vermuteten wir, dass Ongs unsymmetrisches CPC **3**^[8a] als idealer Vorläufer für **4a** dienen könnte, der durch die Bildung von Ph_3PO thermodynamisch günstig sein sollte.^[23] Tatsächlich zeigt die in situ NMR Analyse der Reaktion von **3** mit N_2O in THF die erwartete Bildung von Ph_3PO und dem unbekannten Diazoalken **4a**, wenn auch in geringen Mengen, während die Hauptprodukte (69 %) das Diazophosphorylid **III**^[16] und Harnstoff **2°** sind, die jeweils in einem Verhältnis von 1:1 gebildet werden (Schema 2B; Abbildung S1). DFT-Rechnungen (PBE0-D3(BJ)/def2-TZVP/SMD(THF) zeigen, dass die Spaltung der C–C-Bindung in **3** kinetisch begünstigt ist (Abbildung S143). Die geschwindigkeitsbestimmenden Übergangszustände für die (3+2)-Cycloaddition zur C–C-Bindung sind im Vergleich zur C–P-Bindung etwas energieärmer (22.7 kcal/mol vs. 24.1 kcal/mol; Abbildung S143), was die bevorzugte Bildung der Diazoverbindung **III** gegenüber **4a** erklärt (Schema 2B). Um die Bildung einer **III**/**4a**-Mischung zu vermeiden, wurde das symmetrische CDC **5a** gewählt. Nach Zugabe von N_2O zeigte das NMR-Spektrum der Reaktion eine saubere und quantitative Bildung von **4a** und **2°** (Verhältnis 1:1; Abbildung S2). **4a** kann von **2°** durch Ausfällung aus kaltem (–40 °C) THF und Waschen mit Et_2O gereinigt werden. Wichtig ist, dass die neue Strategie im Vergleich zur NHO-Route die Möglichkeit der Diazomethanbildung ausschließt und somit Sicherheitsrisiken vermeidet. Um das Reaktionsverfahren zu vereinfachen und die Isolierung von CDC **5a** zu umgehen, wurden sowohl die Deprotonierung von **5a**·HOTf als auch der NHC/ N_2 -Austausch in einer Eintopftransformation kombiniert, wobei das Diazoalken **4a** in einer ähnlichen Ausbeute (52 %) wie bei isoliertem CDC **5a** erhalten wurde (Schema 2C).

Computergestützte Analysen zeigten, dass die N_2O -Addition an das CDC geschwindigkeitsbestimmend ist [$\Delta G^\ddagger(TS1) = 23.1$ kcal/mol] (Abbildung 1). Anders als bei **III**^[16] lässt sich die Reaktion jedoch am besten als schrittweise (3+2)-Cycloaddition (über **Int1**) und nicht als konzertierter Prozess beschreiben. Die Bildung von **Int2** durch O-Angriff auf C2 stimmt gut mit der Beobachtung von Ongs versteckten π -akzeptierenden Eigenschaften von CDCs



Schema 2. Versuchte Synthese des Benzimidazoldiazoalkens **4a**. (A) Erfolgreicher N_2 -Transfer von N_2O zu NHO **1**; (B) Reaktion von CPC **3** mit N_2O ; (C) Reaktion von CDC **5a** oder in situ erzeugtem **5a** mit N_2O , zum gewünschten Benzimidazoldiazoalken **4a**; a) Ausbeute basierend auf 1H NMR-Analyse mit 1,3,5-Trimethoxybenzol als internem Standard.

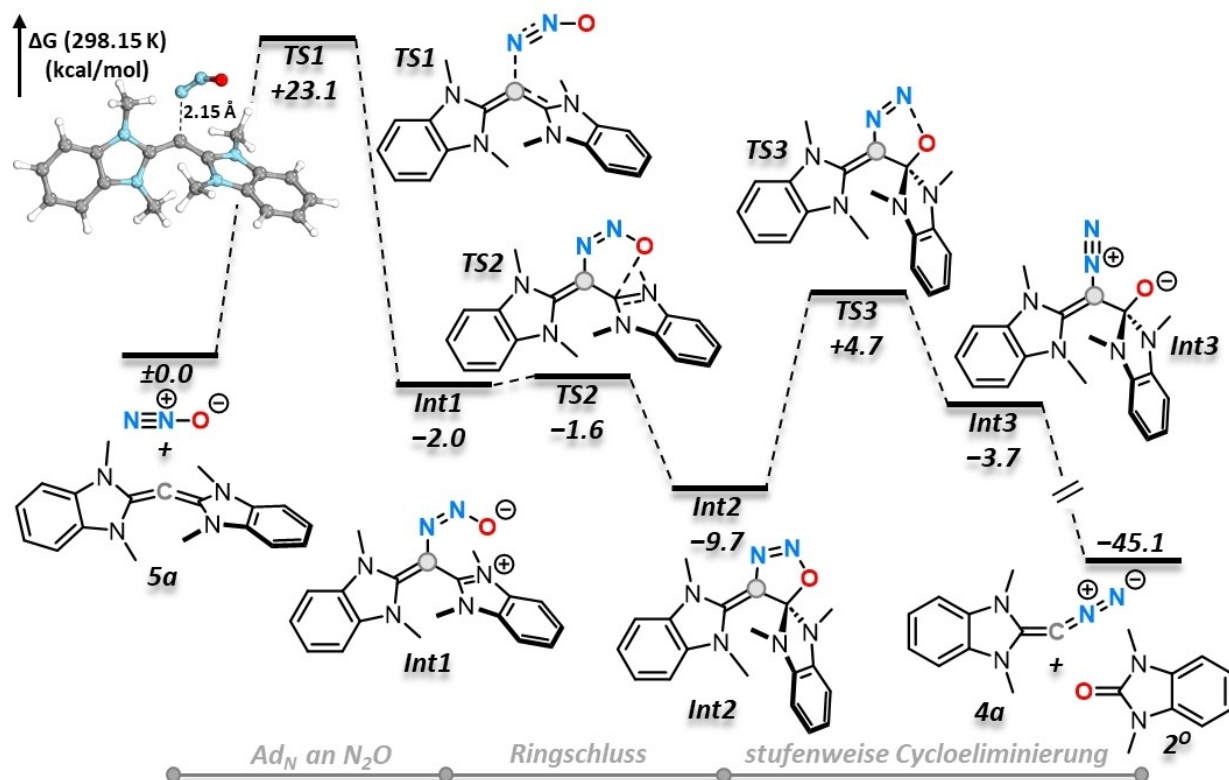
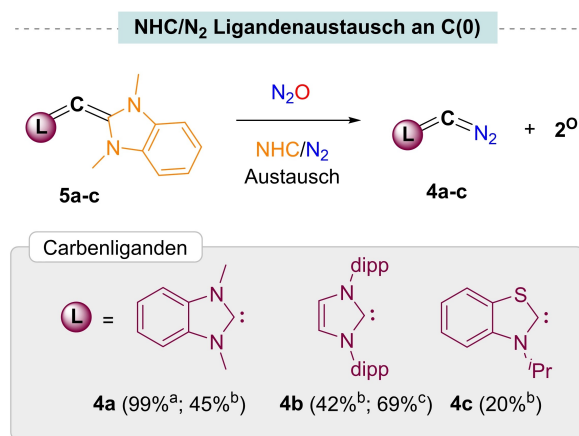


Abbildung 1. Berechnetes Energieprofil für die Bildung von **4a** durch C=C-Bindungsspaltung von **5a** mit N_2O [PBE0-D3(B)]/def2-TZVP/SMD(THF)].

überein.^[11] **Int2** geht eine partielle Cycloreversion ein, um das Addukt **Int3** zu bilden, gefolgt von einer barrierefreien Spaltung der zentralen C–C-Bindung (–45.1 kcal/mol), die **4** und **2°** ergibt. Man beachte die mechanistische Ähnlichkeit zu der Ozonolyse von Olefinen, bei der eine C=C-Bindung über einen (3+2)/Retro-(3+2)-Cycloaddition-Mechanismus gespalten wird.

Um den Umfang und die Selektivität des NHC/ N_2 Austauschs zu untersuchen, wurden zwei heteroleptische CDCs (**5b** und **5c**) in der Reaktion mit N_2O untersucht (Schema 3). Wir stellten die Hypothese auf, dass die Selektivität des N_2 -Transfers durch die Verwendung des Benzimidazolheterocyclus als π -Akzeptor-Carben-Opferreagenz eingesetzt werden könnte.

In der Tat führt die Reaktion von Benzimidazol/Imidazol-CDC **5b**,^[8a] selektiv zum Diazoalken **4b**^[17] und **2°** ohne Hinweis auf die Bildung von Diazoalken **4a** (Abbildungen S6). Auch hier ist die Isolierung des CDC **5b** nicht erforderlich, und **5b** kann in situ erzeugt und mit N_2O umgesetzt werden, um das isolierte Diazoalken **4b** in 69 % Ausbeute zu erhalten. Die hohe Selektivität der N_2O -Cycloadditionsreaktion stimmt mit der zuvor beobachteten Selektivität für die [B]-H-Addition an **5b** überein, bei der das Hydrid in die Benzimidazol-, nicht aber in die Imidazol-C2-Position migriert.^[8a] Als Nächstes wurde die Austauschmethode mit dem in der Literatur bisher unbekannten, stabilen, gemischten Benzothiazol/Benzimidazol CDC **5c** getestet (zur Synthese siehe SI).^[24] Bei der Reaktion von **5c** mit N_2O



Schema 3. NHC/ N_2 Austausch von symmetrischen (**5a**) und unsymmetrischen (**5b/5c**) CDCs; a) Ausbeute basierend auf einer ^1H NMR-Analyse mit einem internen Standard; b) isolierte Ausbeute; c) isolierte Ausbeute ausgehend von in situ erzeugtem **5b** durch Deprotonierung mit 2 Äquivalenten KO^tBu .

entsteht selektiv ein 1:1-Gemisch aus dem bisher unbekannten Diazoalken **4c** und **2°**. Das in situ NMR Spektrum zeigt, dass **4c** quantitativ gebildet wird (Abbildung S8). Die reine Verbindung wurde lediglich in niedriger Ausbeute (20 %) isoliert, da der wiederholte Waschvorgang zur Abtrennung des Harnstoff-Nebenprodukts die Ausbeute reduziert. Interessanterweise schlugen Versuche fehl, das neue Diazoalken

4c mit den etablierten Methoden zu synthetisieren; das entsprechende, von Benzothiazol abgeleitete NHO war nicht in der Lage, N₂O zu aktivieren, während die TsN₃-Strategie ein Gemisch von Produkten ergab, was den Vorteil des selektiven NHC/N₂-Austauschs nochmals verdeutlicht.

Als nächstes untersuchten wir die elektronischen Eigenschaften der beiden neuen stabilen Diazoalkenklassen **4a** und **4c**. Sowohl für **4a** als auch für **4c** wurden Einkristalle erhalten, die sich für eine Röntgenbeugungsanalyse eigneten (Abbildung 2).^[25] Beide Diazoverbindungen weisen kurze C1–C2-Bindungslängen auf [1.3897(11) Å (**4a**); 1.375(3) Å (**4c**)], wobei **4c** den kürzesten berichteten C–C-Bindungsabstand aller bekannten stabilen Diazoalkene zeigt, was auf einen hohen C–C-Doppelbindungscharakter hinweist. Gleichzeitig ist die C–N-Bindung leicht verlängert, während die N–N-Bindung von **4c** [1.144(2) Å] deutlich kürzer ist als bei den bisher bekannten Diazoalkenen, was auf einen ausgeprägten Beitrag einer Vinylianion/Diazoniumkation-Resonanzstruktur hindeutet (für einen Strukturvergleich der Diazoalkene siehe Tabelle S1). DFT-Berechnungen zeigen, dass das *Z*-Isomer von **4c** thermodynamisch gegenüber dem *E*-Isomer bevorzugt ist ($\Delta G = +5.0$ kcal/mol; siehe Abbildung S144). Die Ergebnisse der Röntgenbeugung werden durch die IR-Spektroskopie bestätigt, die eine starke charakteristische CNN-Streckschwingung bei 1968 cm^{−1} (**4a**) und 1985 cm^{−1} (**4c**) zeigt. Das ¹³C NMR-Signal des =CN₂-Kohlenstoffs von **4c** ist deutlich tieffeldig verschoben [$\delta(^{13}\text{C}) = 69.6$ ppm (C₆D₆)], sogar im Vergleich zu den wenig polarisierten 2-Pyridindiazoalkenen ($\delta(^{13}\text{C}) = 66.0$ ppm bis 63.2 ppm;^[18] für einen Vergleich siehe Tabelle S1).

Die ungewöhnliche Bindungssituation spiegelt sich in der ¹⁵N NMR-Verschiebung des äußeren *N*-Atoms [$\delta(^{15}\text{N}) = 338.8$ ppm] wider, die im Vergleich zu allen anderen Dia-

zoalkenen [$\delta(^{15}\text{N}) \sim 280\text{--}289$ ppm; Tabelle S1] stark tieffeldverschoben ist.^[17b] Die ungewöhnliche ¹⁵N NMR-Verschiebung wurde durch GIAO-Berechnungen $\delta(^{15}\text{N}) = 347$ ppm (berechnet) auf dem B3LYP/6-311+G(2d,p)-Niveau bestätigt, die mit den experimentellen Daten übereinstimmt (siehe Abbildung S139). Die rechnerische Analyse der C–CN₂-Bindung zeigt einen etwas höheren Wiberg-Bindungsindex für **4c** (1.48) als für **4a** (1.42), und C1 trägt immer noch eine signifikante negative Ladung (NPA: **4a**: −0.36e; **4c**: −0.32e). Die Grenzorbitalpaare zeigen einen π -Elektronenpaarcharakter bei C1 für das HOMO und einen σ -Elektronenpaarcharakter für HOMO-1, die ähnlich verteilt sind wie bei den zuvor berichteten Diazoalkenen (Abbildung S140–141).

Zur Bewertung der Stabilität der neuen Diazoalkene wurden dynamische Differenzkalorimetrie Messungen (DSC) durchgeführt. **4a** zeigt bei der DSC-Messung ein scharfes Zersetzungssignal mit einer Anfangstemperatur bei etwa 160 °C und einer Zersetzungsenthalpie von ca. 910 J/g (Abbildung S16–17). Das Erhitzen einer Lösung von **4a** in *d*₅-Brombenzol über die Zersetzungstemperatur (165 °C für 1.5 h) hinaus führt zu einer unselektiven Reaktion. **4c** ist das erste Beispiel für ein Diazoalken mit einem klaren Schmelzpunkt in der DSC bei 57 °C. Es zeigt eine ausgeprägte Zersetzung mit einem Einsetzen bei ca. 90 °C (Abbildung S18–19), was es vergleichsweise instabil macht, ähnlich wie die schwach polarisierten, von Pyridin abgeleiteten Diazoalkene.^[18,26]

Als nächstes interessierten wir uns für die Kopplung zweier Austauschreaktionen an einem C(0)-Zentrum (Schema 4). Nach dem ersten NHC/N₂ Austausch, der zu den Diazoalkenen **4a–c** führte, konnte ein sauberer N₂/CO und N₂/R–NC Austausch durchgeführt werden, der den Zugang zu den unbekannten Cumulen, Vinylidenketen **6** (81 %) bzw. Vinylidenketenimin **7** (82 %), ermöglichte. Im Falle des Vinylidenketens **6** zeigt die Röntgenfestkörperstruktur einen stark aufgeweiteten C–C–C-Winkel [145.1(2)°] im Vergleich zum Diazoalken **4a** [121.6(1)°].^[13] Man beachte, dass ein direkter thermischer Ligandenaustausch wie NHC/R–NC beim Carbodicarbenen nicht möglich ist. Wir untersuchten die Möglichkeit eines N₂/NHC Austauschs und wählten Diamidocarbon (DAC) als Austauschpartner, das einen ausreichend starken π -Akzeptorcharakter besitzt.^[27] Tatsächlich reagieren die Diazoalkene **4a** und **4c** bei Raumtemperatur sauber mit DAC und ergeben unter N₂-Freisetzung die neuen polarisierten Carbodicarbone **8a** und **8c** (Schema 4). Im Falle des Diazoalkens **4b** fand bei Raumtemperatur keine Reaktion statt, was vermutlich auf die sterisch anspruchsvollen Substituenten der *N*-Dipp- und *N*-Mesitylgruppen zurückzuführen ist. Die zentralen C-Atome in **8a** und **8c** erscheinen im ¹³C NMR bei $\delta(^{13}\text{C}) = 121.6$ ppm und 123.2 ppm und sind im Vergleich zu CDC **5a** [$\delta(^{13}\text{C}) = 110.2$ ppm]^[4] geringfügig verschoben (für einen Vergleich der CDCs siehe Tabelle S2).^[28] Für die neuen Carbodicarbone **8a** und **8c** wurden Röntgenfestkörperstrukturen erhalten (Abbildung 3). In allen Fällen sind die Carbeneinheiten zueinander geneigt [Winkel (NCCC): **8a**: 89.5(2)°; **8c**: 138.1(2)°] und zeigen eine ausgeprägte Abwinklung des C1–C2–C3-Fragments [**8a**: 142.00(11)°; **8c**: 135.94(19)°], was

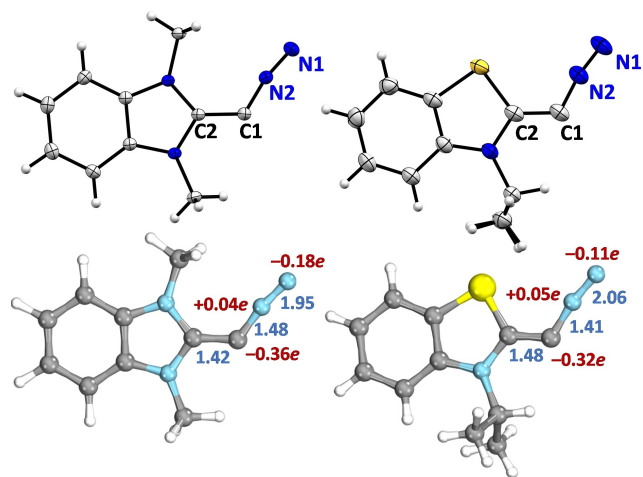
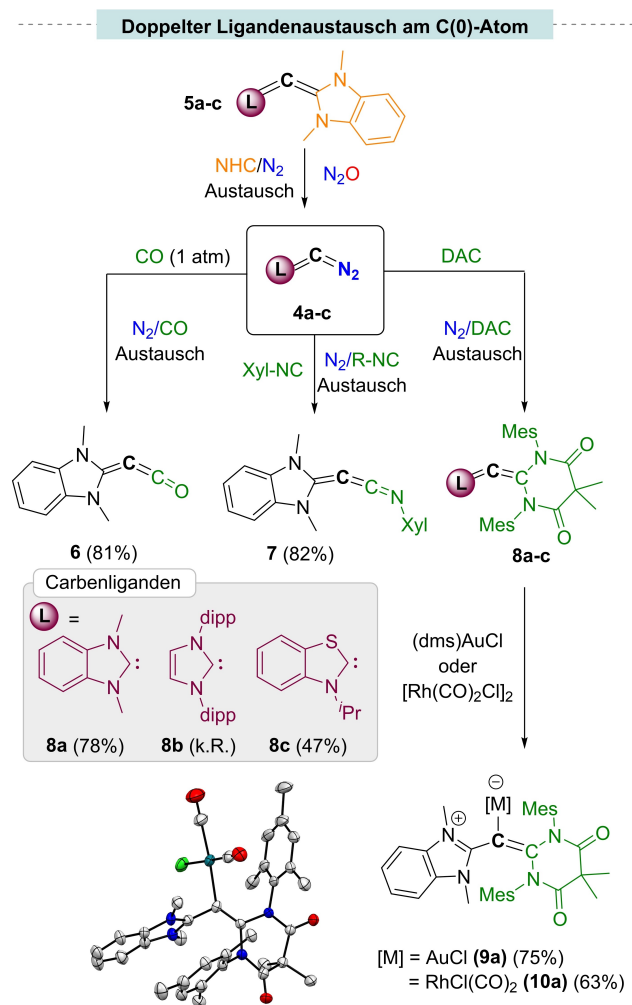


Abbildung 2. Oben: Röntgenfestkörperstrukturen von **4a** (links) und **4c** (rechts). Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **4a/4c** in [Å] und [°]: C1–C2: 1.3897(11)/1.375(3); C1–N2: 1.2811(10)/1.293(2); N1–N2: 1.1520(10)/1.144(2); N2–C1–C2: 121.58(8)/118.53(17); C1–N2–N1: 168.69(9)/169.55(19); C2–C1–N2–N1: 178.6(4)/171.1(9). Unten: Berechnete Strukturen in PBE0-D3(BJ)/def2-TZVP/SMD(THF) mit Wiberg-Bindungsindizes (blau) und „natural atomic charges“ (rot).



Schema 4. Abfolge von Zweifach-Ligandenaustauschreaktionen an C(0). Xyl: 2,6-Dimethylphenyl; dms: Dimethylsulfid.

für eine Beschreibung als Carbodicarben und nicht als klassisches Allen spricht. Die Röntgenfestkörperstrukturen (**8a** und **8c**) zeigen eine deutlich kürzere C1–C2-Bindungslänge [1.312(2)–1.360(3) Å] als die C2–C3-Bindung [1.358(2)–1.443(2) Å] in Übereinstimmung mit den π -Akzeptoreigenschaften der jeweiligen Carbene.^[28]

Interessanterweise haben Severin und Mitarbeiter vor kurzem eine Synthese von metallierten Carbodicarbenen durch die Reaktion von Diazoalkenen mit einem Cr-basierenden Fischer-Carbenkomplex beschrieben.^[29] Die hier beschriebene metallfreie N₂/DAC-Austauschstrategie ermöglicht die Reaktion des freien Carbodicarbenliganden mit einem beliebigen Metallkomplex. Um diese Hypothese zu untermauern, wurde das neue CDC **8a** mit (dms)AuCl oder [RhCl(CO)₂]₂ umgesetzt und die entsprechenden Koordinationskomplexe **9a** (75 %) bzw. **10a** (63 %) erhalten, wobei letzterer durch Röntgenbeugung bestätigt wurde. In **10a** ist die Länge der DAC–C-Bindung [1.351(5)/1.362(5) Å; zwei unabhängige Moleküle in der Einheitszelle] deutlich kürzer als die verlängerte Benzimidazol–C-Bindung [1.459(5)/1.447(5) Å], was für einen stärkeren Donor-Einfluss des Benzimi-

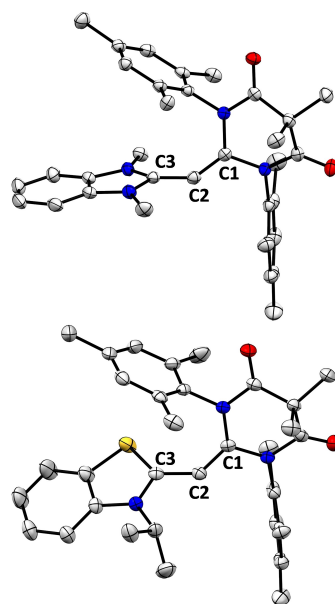


Abbildung 3. Röntgenfestkörperstrukturen von **8a** (oben) und **8c** (unten). H-Atome zur Verdeutlichung entfernt. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **8a/8c** in [Å] und [°]: C1–C2: 1.3115(15)/1.360(3); C2–C3: 1.3576(15)/1.443(3); C1–C2–C3: 142.00(11)/135.94(19).

dazolfragments spricht (für einen Vergleich siehe Tabelle S3). Interessanterweise geht bei der Koordination mit Rh die freie Rotation des neuen CDC-Liganden verloren, was zu separaten NMR-Signalen der ansonsten identischen Teile des CDC-Liganden führt. Die IR-Banden (in CH₂Cl₂ Lösung) der CO-Liganden in Komplex **10a** erscheinen bei 2060 cm^{−1} und 1979 cm^{−1}. Die gemittelte IR-Frequenz (ν_{av} = 2020 cm^{−1}; TEP = 2035.8 cm^{−1})^[30] ist größer als die von CDC **5a** (ν_{av} = 2014 cm^{−1})^[4], was mit einer geringeren Gesamtdonorfähigkeit übereinstimmt und die Variabilität der elektronischen Eigenschaften zeigt. Man beachte, dass **5a** im Vergleich zu typischen fünfgliedrigen NHCs (ν_{av} ~ 2058–2036 cm^{−1})^[4] immer noch ein deutlich stärkerer Donor darstellt.

Zusammenfassend, wurden die ersten PPh₃/N₂ und NHC/N₂ Ligandenaustauschreaktionen von Carbophosphinocarbenen und Carbodicarbenen zu neuartigen Diazoalkenen präsentiert. Ähnlich wie bei der Ozonolyse spaltet N₂O in einem (3+2)/Retro-(3+2)-Cycloaddition-Mechanismus die C–C-Bindung, was durch DFT-Berechnungen untermauert wurde. Bemerkenswert ist, dass die neu erhaltenen Diazoalkene auf Benzothiazolbasis die bisher kürzeste C–C-Bindung und die kürzeste N–N-Bindung aufweisen, unterstützt durch die am stärksten tieffeldverschobenen ¹³C NMR- und ¹⁵N NMR-Resonanzen für stabile Diazoalkene. Solche Diazoalkene sind durch die bisherigen etablierten Synthesewege nicht zugänglich, und somit erweitert die NHC/N₂ Austauschmethode den verfügbaren chemischen Raum an stabilen Diazoalkenen. Darüber hinaus haben wir den Nutzen der Kombination von Ligandenaustauschreaktionen an einem C(0)-Atom demonstriert. Wenn zwei Lig-

andenaustauschreaktionen gekoppelt werden, können Vinylidenketene und Vinylidenketenimine sowie polarisierte Carbodicarbene erhalten werden, die alle als neue Ligan­denklassen dienen können. Die zweistufige Austauschreaktion (NHC/N₂ und N₂/L) führt insgesamt zu einem formalen NHC/L (L = CO, R–NC, DAC) Austausch, der ein neues Feld der Carbodicarbenchemie eröffnet.

Danksagung

Wir danken Dr. Julian Holstein für die Hilfe bei der Verfeinerung der Röntgendaten und Dr. Taichi Koike für hilfreiche Diskussionen. Prof. Dr. Sebastian Henke danken wir für den Zugang zu den TGA- und DSC-Geräten, Dr. Bastian Grabe für die ¹⁵N NMR-Experimente und Dr. Thomas Seidensticker für die Bereitstellung von Kohlenmonoxid. Y.H. und Y.L. danken dem Chinese Scholarship Council (CSC; 202206190032 und 202304910053) für die Förderung. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen der deutschen Exzellenzstrategie – EXC2033 – Projekt­nummer 390677874-RESOLV. Die Rechenressourcen wurden von LIDO3, dem Hochleistungsrechenzentrum der TU Dortmund, bereitgestellt (DFG-Projekt 271512359; NMR: DFG-Projekt 452669591). Das Projekt wurde durch den Europäischen Forschungsrat (ERC-StG „CC-CHARGED“ 101077332) gefördert. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Erklärung zur Datenverfügbarkeit

Die Daten, die die Ergebnisse dieser Studie unterstützen, sind in den Hintergrundinformationen zu diesem Artikel verfügbar.

Stichwörter: Diazoalkene • Carbodicarbene • Ligandenaustausch • Distickstoffmonoxid • Diazoverbindungen

- [1] F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen, N. McKelvie, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 3539–3540.
- [2] a) R. Tonner, F. Öxler, B. Neumüller, W. Petz, G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 8038–8042; b) S. Klein, R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 10160–10170.
- [3] R. Tonner, G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8695–8698.
- [4] C. A. Dyker, V. Lavallo, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3206–3209.
- [5] a) A. Fürstner, M. Alcarazo, R. Goddard, C. W. Lehmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3210–3214; b) M. Alcarazo, C. W. Lehmann, A. Anoop, W. Thiel, A. Fürstner, *Nat. Chem.* **2009**, 1, 295–301.

- [6] a) S. Liu, W.-C. Chen, T.-G. Ong, in *Modern Ylide Chemistry*, Ed. V. H. Gessner, Springer; b) S.-K. Liu, W.-C. Shih, W.-C. Chen, T.-G. Ong, *ChemCatChem* **2018**, 10, 1483–1498; c) C.-L. Deng, A. D. Obi, S. K. Sarkar, B. Y. E. Tra, D. A. Dickie, R. J. Gilliard Jr., *Nat. Chem.* **2024**, 16, 437–445; d) K. K. Hollister, A. Molino, J. E. Walley, G. Breiner, K. E. Wentz, A. M. Conley, D. A. Dickie, D. J. D. Wilson, R. J. Gilliard Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 590–598; e) L. Zhao, C. Chai, W. Petz, G. Frenking, *Molecules* **2020**, 25, 4943; für einen Vergleich an Carben/Carbone Basizitäten, siehe: f) F. Vermersch, S. Yazdani, G. P. Junor, D. B. Grotjahn, R. Jazzar, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 27253–27257.
- [7] a) Y.-C. Hsu, J.-S. Shen, B.-C. Lin, W.-C. Chen, Y.-T. Chan, W.-M. Ching, G. P. A. Yap, C.-P. Hsu, T.-G. Ong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 2420–2424; b) C. H. Yu, K. C. Au-Yeung, R. Liu, C. H. Lee, D. Jiang, B. S. Aweke, C. H. Wu, Y.-J. Wang, T.-H. Wang, K. V. Kong, G. P. A. Yap, W.-C. Chen, G. Frenking, L. Zhao, T.-G. Ong, *Chem. Eur. J.* **2023**, 29, e202302886.
- [8] a) W. Chen, J. Shen, T. Jurca, C. Peng, Y. Lin, Y. Wang, W. Shih, G. P. A. Yap, T. Ong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 15207–15212; b) M. Alcarazo, R. M. Suárez, R. Goddard, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 9746–9749; c) S. Liu, W.-C. Chen, G. P. A. Yap, T.-G. Ong, *Organometallics* **2020**, 39, 4395–440; d) W.-C. Chen, Y.-C. Hsu, C.-Y. Lee, G. P. A. Yap, T.-G. Ong, *Organometallics* **2013**, 32, 2435–2442.
- [9] a) C. C. Roberts, D. M. Matías, M. J. Goldfogel, S. J. Meek, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 6488–6491; b) A. L. Liberman-Martin, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2017**, 36, 4091–4094.
- [10] a) S.-C. Chan, Z. Z. Ang, P. Gupta, R. Ganguly, Y. Li, S. Ye, J. England, *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 4118–4128; b) S. Chan, P. Gupta, X. Engelmann, Z. Z. Ang, R. Ganguly, E. Bill, K. Ray, S. Ye, J. England, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 15717–15722.
- [11] W.-C. Chen, W.-C. Shih, T. Jurca, L. Zhao, D. M. Andrada, C.-J. Peng, C.-C. Chang, S. Liu, Y.-P. Wang, Y.-S. Wen, G. P. A. Yap, C.-P. Hsu, G. Frenking, T.-G. Ong, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 12830–12836.
- [12] P. W. Antoni, C. Golz, J. J. Holstein, D. A. Pantazis, M. M. Hansmann, *Nat. Chem.* **2021**, 13, 587–593.
- [13] a) P. W. Antoni, J. Reitz, M. M. Hansmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 12878–12885; b) W. Feuerstein, P. Varava, F. Fadaei-Tirani, R. Scopelliti, K. Severin, *Chem. Commun.* **2021**, 57, 11509–11512; c) R. Wei, X. Wang, D. A. Ruiz, L. L. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202219211.
- [14] a) M. Jörges, F. Krischer, V. H. Gessner, *Science* **2022**, 378, 1331–1336; b) F. Krischer, M. Jörges, T. Leung, H. Darmandeh, V. H. Gessner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202309629.
- [15] Ein Überblick über den Ligandenaustausch an Kohlenstoff findet sich in: F. Krischer, V. H. Gessner, *JACS Au* **2024**, 4, 1709–1722.
- [16] a) T. Koike, J.-K. Yu, M. M. Hansmann, *Science* **2024**, 385, 305–311; Für eine Übersicht über N₂O Chemie, siehe: b) K. Severin, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 6375–6386; c) A. Genoux, K. Severin, *Chem. Sci.* **2024**, 15, 13605–13617.
- [17] a) P. Varava, Z. Dong, R. Scopelliti, F. Fadaei-Tirani, K. Severin, *Nat. Chem.* **2021**, 13, 1055–1060; Eine Übersicht über Diazoalkene, siehe: b) M. M. Hansmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202304574.
- [18] J. Reitz, P. W. Antoni, J. J. Holstein, M. M. Hansmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202301486.
- [19] Für Übersichtsartikel über NHOs, siehe: a) R. D. Crocker, T. V. Nguyen, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 2208–2213; b) M. M. D. Roy, E. Rivard, *Acc. Chem. Res.* **2017**, 50, 2017–2025; c) S. Naumann, *Chem. Commun.* **2019**, 55, 11658–11670.
- [20] J. Ariai, J. Becker, U. Gellrich, *Eur. J. Org. Chem.* **2024**, 27, e202301252.

- [21] Interessanterweise konnten wir in Gegenwart von KO^tBu ein festes Nebenprodukt isolieren, das charakteristische IR-Banden bei 2163 cm⁻¹ und 2036 cm⁻¹ zeigt (siehe Abbildung S12), bei dem es sich vermutlich nach um metalliertes Diazomethan oder wahrscheinlicher um ein metalliertes N-Aminoisonitril handelt, siehe: J.-P. Anselme, *J. Chem. Educ.* **1977**, *54*, 296–298.
- [22] a) M. Regitz, G. Himbert, *Liebigs Ann. Chem.* **1970**, *734*, 70–85; b) H. Quast, S. Ivanova, E.-M. Peters, K. Peters, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 507–520.
- [23] Für die Reaktion von Ph₃P=CH₂ mit N₂O, siehe: W. Rundel, P. Kästner, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1965**, *686*, 88–91.
- [24] Das verwandte Bisbenzoxazol abgeleitete Carbodicarben dimmerisiert bei Temperaturen über –20 °C, siehe: D. A. Ruiz, M. Melaimi, G. Bertrand, *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 2940–2942.
- [25] Deposition Numbers 2376649 (**4a**), 2376651 (**4c**), 2376650 (**6**), 2376652 (**8a**), 2376653 (**8c**) und 2376654 (**10a**) enthält die ergänzenden kristallographischen Daten für diesen Artikel. Diese Daten werden kostenlos vom gemeinsamen Dienst des Cambridge Crystallographic Data Centre und des Fachinformationszentrums Karlsruhe Access Structures zur Verfügung gestellt.
- [26] Das Erhitzen von **4c** in Lösung (C₆D₆, 85 °C) führt zu einer vollständigen Umwandlung des Diazoalkens in einer relativ sauberen Reaktion, die Gegenstand aktueller Untersuchungen ist.
- [27] a) T. W. Hudnall, C. W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16039–16041; b) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39–92.
- [28] Für Carbodicarbene basierend auf Akzeptoreinheiten, siehe: R. Dolai, R. Kumar, B. J. Elvers, P. K. Pal, B. Joseph, R. Sikari, M. K. Nayak, A. Maiti, T. Singh, N. Chrysochos, A. Jayaraman, I. Krummenacher, J. Mondal, U. D. Priyakumar, H. Braunschweig, C. B. Yildiz, C. Schulzke, A. Jana, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202202888.
- [29] B. Kooij, D. W. Chen, F. Fadaei-Tirani, K. Severin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202407945.
- [30] H. V. Huynh, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9457–9492.
- Manuskript erhalten: 9. August 2024
Akzeptierte Fassung online: 6. September 2024
Endgültige Fassung online: 30. Oktober 2024