

Stabilisierung von Carbenen

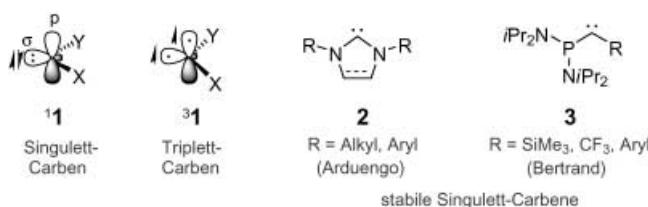
Beständige Triplett-Carbene

Wolfgang Kirmse*

Stichwörter:

Carbene · Dimerisierungen · Radikale ·
Sterische Hinderung · Substituenteneffekte

Carbene **1** sind neutrale, zweibindige Kohlenstoff-Derivate.^[1] Am Carben-Kohlenstoff sind zwei nichtbindende Elektronen lokalisiert, deren Spins gepaart (Singulett-Zustand) oder ungepaart sein können (Triplett-Zustand). In der Regel sind Carbene hoch reaktive Zwischenstufen, die bestenfalls in festen Matrices bei tiefer Temperatur isoliert werden können.^[2] Mit Substituenten wie R₂N oder R₂P erhält man jedoch Singulett-Carbene (z.B. **2** und **3**; Schema 1), die „in Flaschen abfüllbar“ sind.^[3] Einige dieser Spezies sind thermodynamisch stabiler als ihre Dimere.



Schema 1. Elektronenstruktur und Stabilität von Carbenen.

Langlebige Triplett-Carbene sind schwieriger zugänglich. Die Dimerisierungsreaktionen von Triplett-Methylen, Phenylcarben und Vinylcarben sind mit 728, 628 und 610 kJ mol⁻¹ exotherm. Aus diesen Werten geht hervor, dass Konjugation mit π -Systemen nicht zu thermodynamisch stabilen Triplett-Carbene führt. Auch sterische Überlastung der entstehenden Doppelbindung genügt nicht: Die (hypothetische) Dime-

risierung von Di(*tert*-butyl)carben ist nach Rechnungen mit 308 kJ mol⁻¹ exotherm.^[4] Daher bleibt die *kinetische Stabilisierung* der einzige aussichtsreiche Zugang zu beständigen Triplett-Carbene.

Seit über zehn Jahren erforschen Tomioka und Mitarbeiter an der Mie-Universität in Japan das Gebiet der beständigen Triplett-Carbene mit beachtlichem Erfolg.^[5] Einige besonders faszinierende Ergebnisse werden im Folgenden zusammengefasst.

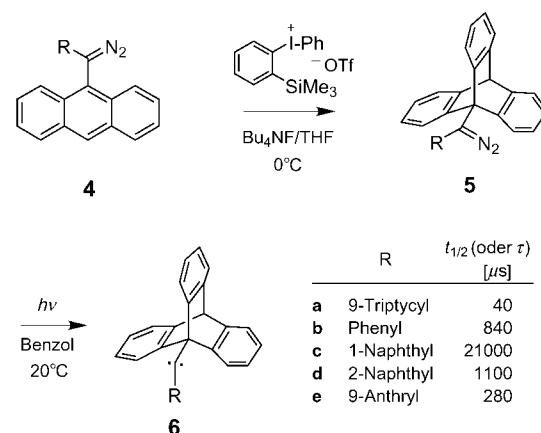
Die Abschirmung des zweibindigen Kohlenstoffatoms ist eine anspruchsvol-

le Aufgabe. Triplett-Carbene entfernen Wasserstoff aus aliphatischen C-H-Bindungen. Deshalb schützen benachbarte Alkylgruppen den zweibindigen Kohlenstoff zwar vor einem Angriff von außen, doch eröffnen sie intramolekulare Reaktionskanäle, die die Lebensdauer verkürzen. So ließ sich Di(*tert*-butyl)carben bei 20 K durch Elektronenspinresonanz (ESR) - Spektroskopie nachweisen, zerstörte sich aber oberhalb 70 K rasch.^[6] Außerdem erschwert sterische Hinderung die Synthese der Carben-Vorstufen. Carbene werden meist aus Diazover-

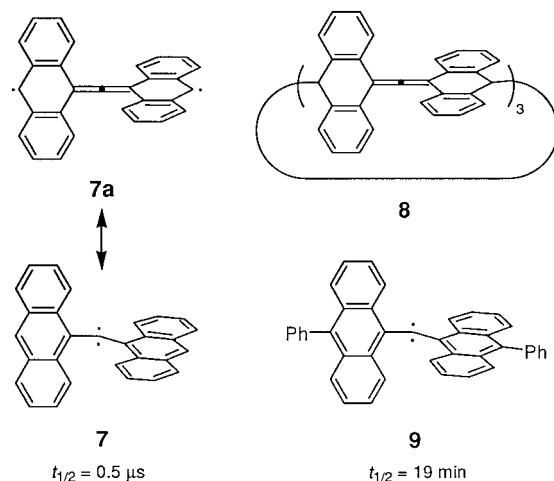
bindungen erzeugt, die aus Ketonen über Hydrazone zugänglich sind. Bei starker sterischer Hinderung verlaufen diese Umsetzungen träge oder gar nicht.

In Tomiokas Arbeiten über Triptycylcarbene (**6**; Schema 2) wurden diese Probleme elegant gelöst.^[7] Durch Addition von Dehydrobenzol an 9-Anthryldiazoalkane **4**, unter neutralen Bedingungen bei 0°C, wurden die Carben-Vorstufen **5** erhalten. Di(9-anthryl)diazomethan ergab mit 2 Äquivalenten Dehydrobenzol Di(trptycyl)diazomethan (**5a**).^[7b] Di(trptycyl)carben (**6a**), durch Photolyse aus **5a** erzeugt und durch sein ESR-Spektrum charakterisiert, erwies sich als das beständigste bisher bekannte Triplett-Dialkylcarben. Mit einer Halbwertszeit von 40 μ s bei 20°C ist **6a** aber immer noch eine ziemlich vergängliche Spezies.

Die Reaktivität des zweibindigen Kohlenstoffs von Triplett-Carbene lässt sich auch durch Delokalisierung der ungepaarten Elektronen herabsetzen. Die gegenüber **6a** längere Lebensdauer von **6b–6e** zeigt die Wirksamkeit dieser Vorgehensweise.^[7a] Jedoch kön-



Schema 2. Erzeugung und Lebensdauer von Triplett-Triptycylcarbenen (Halbwertszeiten beziehen sich auf entgastes Benzol bei Raumtemperatur).



Schema 3. Triplet-Di(9-anthryl)carben und sein 10,10'-Diphenyl-Derivat.

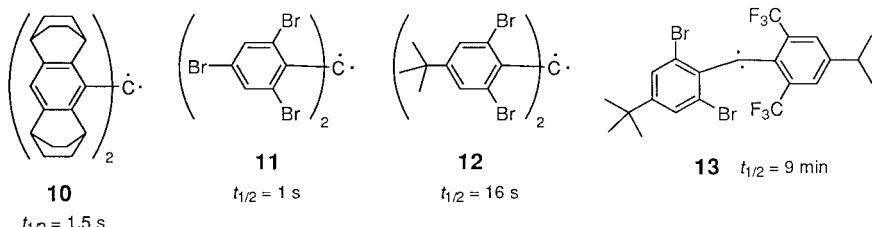
nen durch Delokalisierung zusätzliche Reaktionsorte entstehen, die ihrerseits abgeschirmt werden müssen. Dafür ist Di(9-anthryl)carben (**7**; Schema 3) ein sehr überzeugendes Beispiel: Die Halbwertszeit von **7** (0.5 µs bei 20°C) ist kürzer als die von Diphenylcarben. Die ungepaarten Elektronen von **7** befinden sich überwiegend in der 10,10'-Position, entsprechend der Resonanzstruktur **7a**. Tatsächlich ist das Hauptprodukt von **7** ein Trimer **8**, das durch Verknüpfung der 10,10'-Positionen entsteht.^[8] Werden dort Phenylgruppen eingeführt, so ändert sich das Verhalten drastisch: **9** hat eine Halbwertszeit von 19 min bei 20°C und ist zurzeit das beständigste bekannte Diarylcarben.^[9]

Die Lebensdauer von Diphenylcarben und Di(1-naphthyl)carben wird durch Methylgruppen in *ortho*- und *para*-Position um den Faktor 10⁴–10⁵ erhöht.^[10] Die Halbwertszeiten Methylgeschützter Diarylcarbene, die im ms-Bereich liegen, steigen weiter auf das dreifach bis zehnfache, wenn *o*-CH₃ durch *o*-CD₃ ersetzt wird. Wie der Isotopeneffekt zeigt, begrenzt intramolekulare Wasserstoff-Abstraktion die Lebensdauer dieser Triplet-Carbene. Die ver-

brückte Struktur von **10** (Schema 4) verhindert die störende Bildung von *o*-Xylylenen. Im Hinblick auf seine Beständigkeit ragt **10** ($t_{1/2} = 1.5$ s) unter den Alkyl-geschützten Diarylcarbenen deutlich heraus.^[11]

Brom erwies sich als gute Schutzgruppe für die 2,6-Position von Triplet-Diarylcarbenen, während *tert*-Butyl für die 4-Position vorzuziehen ist (vergleiche **11** und **12**).^[12] Trifluormethyl eignet sich noch besser als Brom. Leider gelang die Einführung von vier *o*-CF₃-Gruppen noch nicht. Der bisher beste Kompromiss ist das Carben **13**, dessen Halbwertszeit ($t_{1/2} = 9$ min) an die von **9** heranreicht.^[13] Nach Rechnungen (B3LYP6-311G(d,p)) ist ³**13** gegenüber Triplet-Diphenylcarben um 26 kJ mol⁻¹ destabilisiert.^[14] Der enorme Anstieg der Lebensdauer – um den Faktor 10⁸! – hat ausschließlich sterische Ursachen. Es sei betont, dass auch die beständigsten Triplet-Carbene rasch mit Sauerstoff reagieren. Die oben angegebenen Halbwertszeiten sind nur bei sorgfältigem Sauerstoff-Ausschluss zu erreichen.

Triplet-Carbene lassen sich weitaus schwieriger stabilisieren als Radikale. Trotzdem gelang es Tomioka, einige



Schema 4. Beständige Derivate von Triplet-Diphenylcarben.

recht beständige Vertreter herzustellen. Die hierbei gewonnenen Einsichten sollten bei der Konstruktion von High-Spin-Polycarbogenen und molekularen Magneten^[15] von großem Nutzen sein.

- [1] Übersichten: a) *Carbene Chemistry* (Hrsg.: G. Bertrand), Marcel Dekker, New York, **2002**; b) *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4. Aufl. 1952–, Bd. E19b, **1989**; c) C. Wentrup, *Reactive Molecules*, Wiley, New York, **1984**, Kap. 4; d) R. A. Moss, M. Jones, Jr., *Carbenes (Vol. I)*, Wiley, New York, **1973**; R. A. Moss, M. Jones, Jr., *Carbenes (Vol. II)*, Wiley, New York, **1975**; e) W. Kirmse, *Carbene Chemistry*, 2. Aufl., Academic Press, New York, **1971**.
- [2] Übersichten: a) W. Sander in *Carbene Chemistry* (Hrsg.: G. Bertrand), Marcel Dekker, New York, **2002**, S. 1–25; b) G. Maier in *Advances in Carbene Chemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: U. H. Brinker), Elsevier, Amsterdam, **2001**, S. 115–157; c) H. Tomioka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 1501–1524; d) W. Sander, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1583–1621.
- [3] Übersichten: a) R. W. Alder in *Carbene Chemistry* (Hrsg.: G. Bertrand), Marcel Dekker, New York, **2002**, S. 153–176; b) G. Bertrand in *Carbene Chemistry* (Hrsg.: G. Bertrand), Marcel Dekker, New York, **2002**, S. 177–203; c) D. Bou-rissou, O. Guerret, F. P. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39–91; d) A. J. Arduengo, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913–921; e) W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2256–2282; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2162–2187.
- [4] H. M. Sulzbach, E. Bolton, D. Lenoir, P. von R. Schleyer, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9908–9914.
- [5] Übersichten: a) H. Tomioka in *Carbene Chemistry* (Hrsg.: G. Bertrand), Marcel Dekker, New York, **2002**, S. 103–152; b) H. Tomioka in *Advances in Carbene Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: U. H. Brinker), JAI Press, London, **1998**, S. 175–214; c) H. Tomioka, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 315–321.
- [6] J. E. Gano, R. H. Wettach, M. S. Platz, V. P. Senthilnathan, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2326–2327.
- [7] a) H. Tomioka, J. Nakajima, H. Mizuno, E. Iiba, K. Hirai, *Can. J. Chem.* **1999**, *77*, 1066–1076; b) E. Iiba, K. Hirai, H. Tomioka, Y. Yoshioka, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14308–14309.
- [8] Y. Takahashi, M. Tomura, K. Yoshida, S. Murata, H. Tomioka, *Angew. Chem.*

- 2000**, **112**, 3620–3622; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, **39**, 3478–3480.
- [9] H. Tomioka, E. Iwamoto, H. Itakura, K. Hirai, *Nature* **2001**, **412**, 626–628.
- [10] a) H. Tomioka, H. Okada, T. Watanabe, K. Hirai, *Angew. Chem.* **1994**, **106**, 944–946; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, **33**, 873–875; b) H. Tomioka, H. Okada, T. Watanabe, K. Banno, K. Komatsu, K. Hirai, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, **119**, 1582–1593; c) Y.-M. Hu, K. Hirai, H. Tomioka, *J. Phys. Chem. A* **1999**, **103**, 9280–9284; d) K. Hirai, K. Yasuda, H. Tomioka, *Chem. Lett.* **2000**, 94–95; e) Y.-M. Hu, Y. Ishikawa, K. Hirai, H. Tomioka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, **74**, 2207–2218; f) K. Hirai, T. Iikubo, H. Tomioka, *Chem. Lett.* **2002**, 1226–1227; g) T. Iikubo, K. Hirai, H. Tomioka, *Org. Lett.* **2002**, **4**, 2261–2264; h) T. Koshiyama, K. Hirai, H. Tomioka, *J. Phys. Chem. A* **2002**, **106**, 10261–10274.
- [11] a) H. Tomioka, H. Mizuno, H. Itakura, K. Hirai, *Chem. Commun.* **1997**, 2261–2262; b) H. Itakura, H. Mizuno, K. Hirai, H. Tomioka, *J. Org. Chem.* **2000**, **65**, 8797–8806.
- [12] a) H. Tomioka, T. Watanabe, K. Hirai, K. Furukawa, T. Takui, K. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, **117**, 6376–6377; b) H. Tomioka, M. Hattori, K. Hirai, S. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, **118**, 8723–8724; c) H. Tomioka, T. Watanabe, M. Hattori, N. Nomura, K. Hirai, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, **124**, 474–482.
- [13] K. Hirai, H. Tomioka, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, **121**, 10213–10214.
- [14] H. L. Woodcock, D. Moran, P. von R. Schleyer, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, **123**, 4331–4335.
- [15] a) N. Koga, H. Iwamura in *Carbene Chemistry* (Hrsg.: G. Bertrand), Marcel Dekker, New York, **2002**, S. 271–296, zit. Lit.; siehe auch: b) K. Tanaka, S. Nakazawa, K. Sato, D. Shiomi, T. Takui, Y. Nozaki, K. Hirai, H. Tomioka, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2002**, **376**, 489–494; c) K. Sato, D. Shiomi, T. Takui, M. Hattori, K. Hirai, H. Tomioka, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2002**, **376**, 549–554.

**Unsere Bestseller
als limitierte Sonderausgaben
zum Jahr der Chemie**

sFr. 19,- **NUR
€ 12,50***

*Der Euro-Preis gilt nur in Deutschland

**Parfum, Portwein, PVC ...
Chemie im Alltag**
John Emsley
ISBN 3-527-30789-3

John Emsley wurde für dieses Werk mit dem renommierten Rhone-Poulenc-Preis für Wissenschaftsjournalismus ausgezeichnet.

**Die Fortsetzung des Erfolgstitels!
Sonne, Sex und Schokolade
Mehr Chemie im Alltag**
John Emsley
ISBN 3-527-30790-7

**Kaffee, Käse, Karies ...
Biochemie im Alltag**
Jan Koolmann/ Hans Moeller/
Klaus-Heinrich Röhm (Hrsg.)
F. R. Kreißl und Otto Krätz
**Feuer und Flamme,
Schall und Rauch**
Schauexperimente und
Chemiehistorisches
ISBN 3-527-30791-5

Welchen Kick erhalten wir durch unsere morgendliche Tasse Kaffee, warum lockt uns der köstliche Duft von Gewürzen oder Parfum und wie kommen die Löcher in den Käse?

www.wiley-vch.de

