

## Stabilisierung von Carbenen

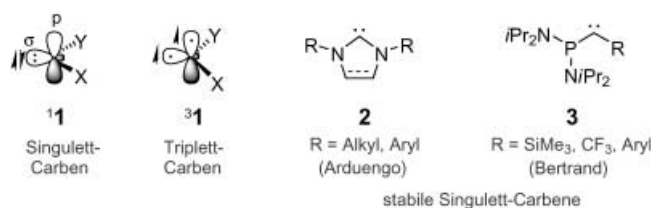
## Beständige Triplett-Carbene

Wolfgang Kirmse\*

## Stichwörter:

Carbene · Dimerisierungen · Radikale · Sterische Hinderung · Substituenteneffekte

Carbene **1** sind neutrale, zweibindige Kohlenstoff-Derivate.<sup>[1]</sup> 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.<sup>[2]</sup> Mit Substituenten wie  $R_2N$  oder  $R_2P$  erhält man jedoch Singulett-Carbene (z. B. **2** und **3**; Schema 1), die „in Flaschen abfüllbar“ sind.<sup>[3]</sup> 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<sup>-1</sup> exotherm. Aus diesen Werten geht hervor, dass Konjugation mit  $\pi$ -Systemen nicht zu thermodynamisch stabilen Triplett-Carbonen 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<sup>-1</sup> exotherm.<sup>[4]</sup> Daher bleibt die *kinetische Stabilisierung* der einzige aussichtsreiche Zugang zu beständigen Triplett-Carbonen.

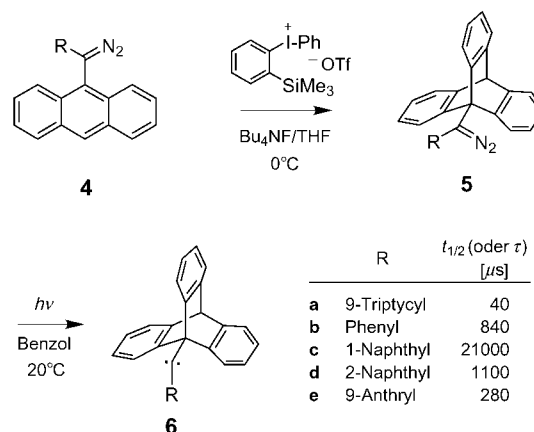
Seit über zehn Jahren erforschen Tomioka und Mitarbeiter an der Mie-Universität in Japan das Gebiet der beständigen Triplett-Carbene mit beachtlichem Erfolg.<sup>[5]</sup> Einige besonders faszinierende Ergebnisse werden im Folgenden zusammengefasst.

Die Abschirmung des zweibindigen Kohlenstoffatoms ist eine anspruchsvol-

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

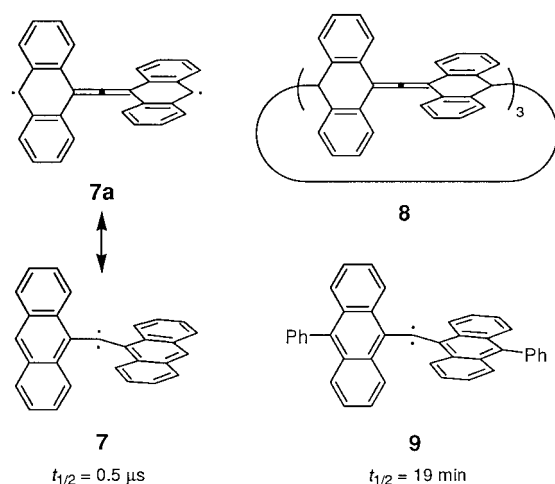
In Tomiokas Arbeiten über Triptycylcarbene (**6**; Schema 2) wurden diese Probleme elegant gelöst.<sup>[7]</sup> Durch Addition von Dehydrobenzol an 9-Anthryldiazoalkane **4**, unter neutralen Bedingungen bei 0°C, wurden die Carben-Vorstufen **5** erhalten. Di(9-anthryl)diazomethan ergab mit 2 Äquivalenten Dehydrobenzol Di(triptycyl)diazomethan (**5a**).<sup>[7b]</sup> Di(triptycyl)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  $\mu$ s bei 20°C ist **6a** aber immer noch eine ziemlich vergängliche Spezies.

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



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

[\*] Prof. Dr. W. Kirmse  
Fakultät für Chemie  
Ruhr-Universität Bochum  
Universitätsstraße 150  
44780 Bochum (Deutschland)  
Fax: (+49) 234-32-14353  
E-mail: kirmse@xenon.orch.ruhr-uni-bochum.de



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

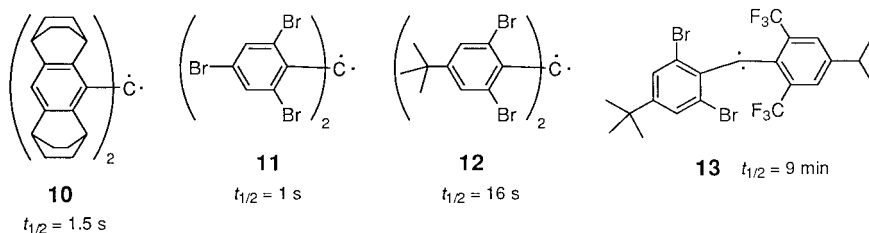
nen durch Delokalisierung zusätzliche Reaktionsorte entstehen, die ihrerseits abgeschirmt werden müssen. Dafür ist Di(9-anthryl)carben (**7**; Schema 3) ein sehr überzeugendes Beispiel: Die Halbwertszeit von **7** ( $0.5 \mu\text{s}$  bei  $20^\circ\text{C}$ ) ist kürzer als die von Diphenylcarben. Die 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.<sup>[8]</sup> Werden dort Phenylgruppen eingeführt, so ändert sich das Verhalten drastisch: **9** hat eine Halbwertszeit von 19 min bei  $20^\circ\text{C}$  und ist zurzeit das beständigste bekannte Diarylcarben.<sup>[9]</sup>

Die Lebensdauer von Diphenylcarben und Di(1-naphthyl)carben wird durch Methylgruppen in *ortho*- und *para*-Position um den Faktor  $10^4$ – $10^5$  erhöht.<sup>[10]</sup> Die Halbwertszeiten Methylgeschützter Diarylcarbene, die im ms-Bereich liegen, steigen weiter auf das drei- bis zehnfache, wenn *o*-CH<sub>3</sub> durch *o*-CD<sub>3</sub> ersetzt wird. Wie der Isotopeneffekt zeigt, begrenzt intramolekulare Wasserstoff-Abstraktion die Lebensdauer dieser Triplett-Carbene. Die ver-

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

Brom erwies sich als gute Schutzgruppe für die 2,6-Position von Triplett-Diarylcarbenen, während *tert*-Butyl für die 4-Position vorzuziehen ist (vergleiche **11** und **12**).<sup>[12]</sup> Trifluormethyl eignet sich noch besser als Brom. Leider gelang die Einführung von vier *o*-CF<sub>3</sub>-Gruppen noch nicht. Der bisher beste Kompromiss ist das Carben **13**, dessen Halbwertszeit ( $t_{1/2} = 9 \text{ min}$ ) an die von **9** heranreicht.<sup>[13]</sup> Nach Rechnungen (B3LYP6-311G(d,p)) ist **13** gegenüber Triplett-Diphenylcarben um  $26 \text{ kJ mol}^{-1}$  destabilisiert.<sup>[14]</sup> Der enorme Anstieg der Lebensdauer – um den Faktor  $10^8$ ! – hat ausschließlich sterische Ursachen. Es sei betont, dass auch die beständigsten Triplett-Carbene rasch mit Sauerstoff reagieren. Die oben angegebenen Halbwertszeiten sind nur bei sorgfältigem Sauerstoff-Ausschluss zu erreichen.

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



**Schema 4.** Beständige Derivate von Triplett-Diphenylcarben.

recht beständige Vertreter herzustellen. Die hierbei gewonnenen Einsichten sollten bei der Konstruktion von High-Spin-Polycarbenen und molekularen Magneten<sup>[15]</sup> 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. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, 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

NUR  
€ 12,50\*

sFr. 19,-

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

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

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

Jan Koolmann/ Hans Moeller/  
Klaus-Heinrich Röhm (Hrsg.)  
**Kaffee, Käse, Karies ...**  
**Biochemie im Alltag**  
ISBN 3-527-30792-3

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?

F. R. Kreißl und Otto Krätz  
**Feuer und Flamme,  
Schall und Rauch**  
**Schauxperimente und  
Chemiehistorisches**  
ISBN 3-527-30791-5






\*Der Euro-Preis gilt nur in Deutschland

www.wiley-vch.de



WILEY-VCH · Postfach 10 11 61 · D-69451 Weinheim