

Neues über Carbene

Von Priv.-Doz. Dr. W. KIRMSE

Organisch-chemisches Institut der Universität Mainz

In einer Übersicht über die neueste Literatur wird die Bildung von Carbenen durch Zersetzungs- und Eliminierungsreaktionen besprochen. Einschlebung, Addition und innermolekulare Umsetzungen sind Haupttypen der Carben-Reaktionen. Abschließend wird auf Fragen des Elektronenzustands und Energieinhalts der Carbene eingegangen.

Einleitung

Die Chemie der Carbene (Derivate des Methylen, CH_2) wird in jüngster Zeit intensiv untersucht. Viele neue Bildungswege und Umsetzungen dieser reaktiven Zwischenprodukte sind bekannt geworden. Obwohl theoretische Deutung und praktische Anwendung erst in den Anfängen stehen, rechtfertigt das bisher Erarbeitete einen systematischen Überblick. Auf frühere Zusammenfassungen sei hingewiesen^{1,2)}. Die dort angeführte Literatur wird in dieser Arbeit nur ausnahmsweise zitiert.

Bildung von Carbenen

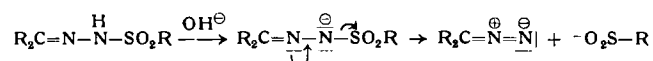
1. Zersetzungsreaktionen

a) Carbene aus Diazoverbindungen und Ketenen

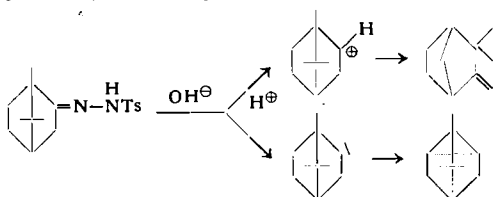
Diazomethan und Keten werden thermisch und photochemisch unter Bildung von Methylen gespalten^{1,2)}:



Aus Methylketen entsteht Äthyliden (Methylcarben) CH_3-CH ³⁾, aus Dimethylketen Isopropyliden (Dimethylcarben) $\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3$ ⁴⁾. Höhere Diazoalkane sind meist nicht in Substanz dargestellt, sondern in situ durch Einwirkung von Alkali auf die Tosylhydrazon von Aldehyden und Ketonen erzeugt worden:



Bei Mono-tosylhydrazonen von Dicarboxyl-Verbindungen verläuft diese Reaktion bereits bei Zimmertemperatur und ist zur Darstellung von Diazoketonen brauchbar⁵⁾. Bei Monocarboxyl-Verbindungen sind Bedingungen erforderlich, unter denen sich die Diazoverbindung sofort zersetzt. Der Verlauf der Zersetzung ist stark vom Lösungsmittel abhängig: in protonenhaltigen Solventien kommt es zur Bildung von Carbonium-Ionen und ihren Folgeprodukten^{6,7)}, während man in protonenfreien Medien mit einem Carben-Mechanismus rechnen kann⁷⁾. Eine empfindliche „Testsubstanz“ ist das Campher-tosylhydrazon, welches über das Carbonium-Ion in Camphen, über das Carben in Pericyclocamphan übergeht⁸⁾:



¹⁾ R. Huisgen, Angew. Chem. 67, 439 [1955].

²⁾ W. Kirmse, ebenda 71, 537 [1959].

³⁾ G. B. Kistiakowsky u. B. H. Mahan, J. Amer. chem. Soc. 79, 2412 [1957].

⁴⁾ R. A. Holroyd u. F. E. Blacet, ebenda 79, 4830 [1957].

⁵⁾ M. P. Cava, R. L. Little u. D. R. Napier, J. Amer. chem. Soc. 80, 2257 [1958].

⁶⁾ C. H. DePuy u. D. H. Froemsdorf, ebenda 82, 634 [1960].

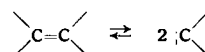
⁷⁾ L. Friedmann u. H. Shechter, ebenda 81, 5512 [1959].

⁸⁾ J. W. Powell u. M. C. Whiting, Tetrahedron 7, 305 [1959].

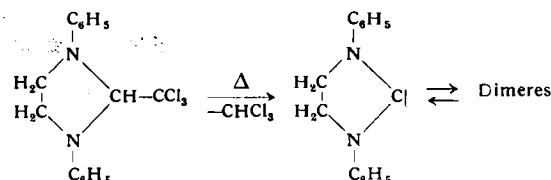
b) Carbene aus Olefinen

Tetraaryl-äthylene sind im allgemeinen gegen thermische Spaltung beständig. Tetra- α -naphthyläthylen, das eine stark „verdrillte“ Doppelbindung besitzt, zerfällt jedoch bei 200–250 °C ziemlich leicht; die Reaktionsprodukte mit Kohlenwasserstoffen, Sauerstoff und Benzylamin weisen auf Di- α -naphthylcarben als Zwischenprodukt hin⁹⁾.

Ein Gleichgewicht

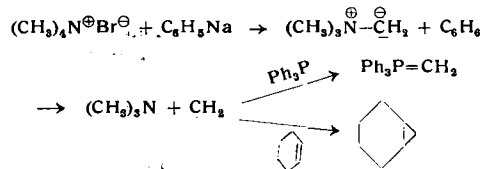


wurde für die Zersetzung von 1,3-Diphenyl-2-trichlormethylimidazolin vorgeschlagen¹⁰⁾:

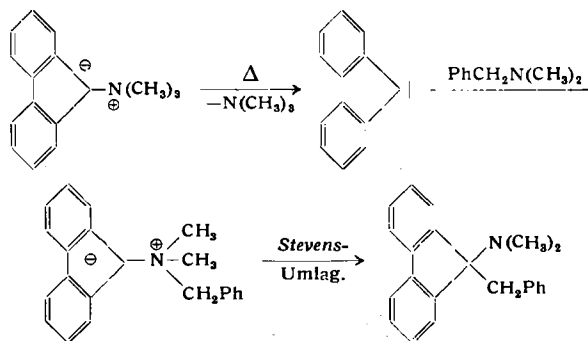


c) Carbene aus Yliden

Ein Stickstoffylid kann formal als Addukt eines Carbens an das einsame Elektronenpaar des Aminstickstoffs aufgefaßt werden. Entfernt man aus dem Trimethylammonium-methylid das stabilisierende LiBr, so zerfällt es unter Bildung von Polymethylen und Trimethylamin¹¹⁾. Bei der Umsetzung von Tetramethylammoniumbromid mit Phenylsodium konnte das entstehende Methylen durch Anlagerung an Cyclohexen oder Triphenylphosphin nachgewiesen werden¹²⁾:



Trimethylammonium-9-fluorenylid gibt beim Erhitzen in Dimethylbenzylamin einen Amin-Austausch, der für einen primären Zerfall in Fluorencarben und Trimethylamin spricht¹³⁾:



⁹⁾ V. Franzen u. H. I. Joschek, Liebigs Ann. Chem. 633, 7 [1960].

¹⁰⁾ H. W. Wanzlick u. E. Schikora, Angew. Chem. 72, 494 [1960].

¹¹⁾ G. Wittig u. R. Polster, Liebigs Ann. Chem. 599, 1 [1956].

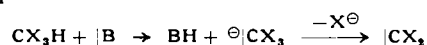
¹²⁾ V. Franzen u. G. Wittig, Angew. Chem. 72, 417 [1960].

¹³⁾ V. Franzen, Chem. Ber. 93, 557 [1960].

2. Eliminierungsreaktionen

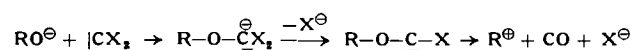
a) Dihalogen-carbene aus Trihalogen-methanen

Das älteste Verfahren zur Erzeugung von Dihalogen-carbenen

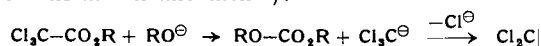


ist inzwischen auf nahezu alle Haloforme ausgedehnt worden. Bei Difluor-chlormethan und Difluor-brommethan tritt das Trihalogen-Carbanion nicht als Zwischenstufe auf, es scheint eine direkte α -Eliminierung (*concerted α -elimination*) vorzuliegen. Zusammenfassung und Literaturangaben siehe¹⁴⁾.

Bei der üblichen Verwendung von Alkoholat (meist K-tert-butylat) als Base tritt als Nebenreaktion (bei Abwesenheit von Acceptoren für das Carben Hauptreaktion) eine Anlagerung von Dihalogen-carben an das Alkoxy-Anion ein. Erneute Eliminierung von Halogenid führt schließlich zur Bildung von CO und Carbonium-Ionen bzw. deren Folgeprodukten (meist Olefine)¹⁵⁾.

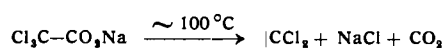


Eine präparativ vorteilhafte Variante zur Erzeugung von Dichlorcarben ist die Umsetzung von Trichlor-essigsäure-ester mit Alkoholat, auch hier ist das Trichlor-carbanion als Zwischenstufe anzunehmen¹⁶⁾:



Erstaunlicherweise bildet sich Dichlorcarben auch aus Dichloressigsäureester bei analoger Behandlung. Die Ursache scheint eine vorgelagerte Dismutation zu Chloracetat und Trichloracetat zu sein¹⁷⁾.

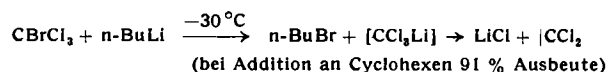
An Stelle von Trichloressigester kann mit ausgezeichnetem Resultat auch Hexachlor-aceton verwendet werden^{18, 19)}. Etwas schlechter sind die Ausbeuten beim thermischen Zerfall von Na-trichloracetat²⁰⁾. Diese Methode kann jedoch dann von Bedeutung sein, wenn Dichlorcarben unter neutralen Bedingungen erzeugt werden soll.



Bei der Thermolyse von Silber-trichloracetat läßt sich Dichlorcarben nur in bescheidener Ausbeute abfangen. Hauptprodukt ist Trichloressigsäure-anhydrid²¹⁾. Anders verläuft die Umsetzung von Trichloressigsäure mit Silbernitrat in Gegenwart von Cyclohexen. Neben 10% Dichlornorcaran entsteht als Hauptprodukt Chlorpikrin $\text{Cl}_3\text{C-NO}_2$ ²²⁾.

b) Dihalogen-carbene aus Tetrahalogenmethanen

Bei Tetrahalogen-methanen kann die α -Eliminierung durch einen Halogen-Metallaustausch mit Hilfe von Lithiumalkylen eingeleitet werden, z. B. ²³⁾:



¹⁴⁾ J. Hine: *Reaktivität und Mechanismus*; übers. von E. Benzing u. V. Vossius, Stuttgart 1960, S. 130 ff.

¹⁵⁾ P. S. Skell u. J. Starrer, J. Amer. chem. Soc. 81, 4117 [1959].

¹⁶⁾ W. E. Parham u. E. E. Schweizer, J. org. Chemistry 24, 1733 [1959].

¹⁷⁾ W. E. Parham, F. C. Loew u. E. E. Schweizer, ebenda 24, 1900 [1959].

¹⁸⁾ P. D. Kadaba u. J. O. Edwards, J. org. Chemistry 25, 1431 [1960].

¹⁹⁾ F. W. Grant u. W. B. Cassie, ebenda 25, 1433 [1960].

²⁰⁾ W. M. Wagner, Proc. chem. Soc. [London] 1959, 229.

²¹⁾ V. Joan, F. Badea, E. Cioranescu u. C. D. Nenitzescu, Angew. Chem. 72, 416 [1960].

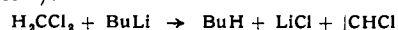
²²⁾ F. Badea u. C. D. Nenitzescu, ebenda 72, 415 [1960].

²³⁾ W. T. Miller u. Ch. S. Y. Kim, J. Amer. chem. Soc. 81, 5008 [1959].

Auch Difluorcarben wurde entsprechend aus Dibromdifluormethan und Butyllithium erhalten²⁴⁾.

c) Halogen-carbene aus Dihalogeniden

Mit K-tert-butylat gelingt beim Methylchlorid die α -Eliminierung nur sehr schlecht²⁵⁾. Besser eignen sich Lithiumalkyle²⁶⁾:



Analog wird aus 1,1-Dichloräthan Methylchlorcarben gebildet²⁷⁾. Die hier gleichfalls mögliche β -Eliminierung zu Vinylchlorid tritt nur in untergeordnetem Maße auf.

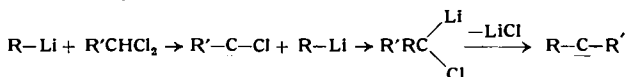
Entsprechende Primärschritte (Entzug eines Protons und Halogen-Metallaustausch) werden bei der komplexen Reaktion von Triphenylsilyl-lithium mit Methylchlorid angenommen²⁸⁾.

d) Alkylcarbene aus primären Alkylchloriden

Bei prim. Alkylchloriden wird auch durch Li-alkyle nur β -Eliminierung bewirkt. Mit Alkyl-Verbindungen des Na und K (unter den Bedingungen der Wurtz-Reaktion) tritt aber auch hier α -Eliminierung²⁹⁾ ein, meist neben β -Eliminierung (z. B. gab Isobutylchlorid + Na zu etwa 80% α - und zu etwa 20% β -Eliminierung; nachgewiesen durch Markierung mit Deuterium). Bei Alkylbromiden und sek. Alkylchloriden steht in jedem Fall die β -Eliminierung im Vordergrund.

e) Alkylcarbene und Dialkylcarbene aus Chlorcarbenen und Lithiumalkylen

Wird bei der Darstellung von Chlorcarben aus Methylchlorid kein Acceptor für das Carben zugesetzt, so lagert es sich an überschüssiges Li-alkyl an und bildet unter erneuter α -Eliminierung ein Alkylcarben³⁰⁾. Analog erhält man Dialkylcarbene aus höheren 1,1-Dichloriden³¹⁾.

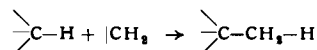


Reaktionen der Carbene

1. Einschiebungsreaktionen („insertion“)

a) Einschiebungen in C-H-Bindungen

Bei dieser Reaktion schiebt sich das Carben zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff ein, das Resultat ist eine „Alkylierung“. Von den bekannten Alkylierungen durch Substitution unterscheidet sich der Vorgang jedoch grundsätzlich, da der „verdrängte“ Wasserstoff das Molekül nicht verläßt, sondern an den Carben-Kohlenstoff tritt.



In der flüssigen Phase verläuft die „Alkylierung“ durch photochemisch erzeugtes Methylen weitgehend statistisch. Das Ergebnis der ersten grundlegenden Arbeiten³²⁾ wurde kürzlich mit höheren, verzweigten Kohlenwasserstoffen bestätigt³³⁾. In der Gasphase greift Methylen primären, sekundären und tertiären Wasserstoff etwa im Verhältnis 1:1,2:1,5 an³⁴⁾. Die Selektivität nimmt stark zu, wenn das Carben Estergruppen trägt. Beim Isobutan wird der

²⁴⁾ V. Franzen, Angew. Chem. 72, 566 [1960].

²⁵⁾ G. L. Closs, Vortrag a. d. 137. ACS-Tagung, Cleveland, April 1960.

²⁶⁾ G. L. Closs u. L. E. Closs, J. Amer. chem. Soc. 81, 4996 [1959].

²⁷⁾ W. Kirmse, Angew. Chem. 72, 716 [1960].

²⁸⁾ H. Gilman u. D. Aoki, Chem. and Ind. 1960, 1165.

²⁹⁾ W. Kirmse u. W. v. E. Doering, Tetrahedron 17, 266 [1960].

³⁰⁾ G. L. Closs u. L. E. Closs, J. Amer. chem. Soc. 81, 4996 [1959].

³¹⁾ W. Kirmse, Angew. Chem. 72, 716 [1960].

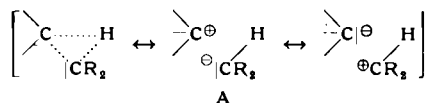
³²⁾ W. v. E. Doering, R. G. Buttery, R. G. Laughlin u. N. Chaudhuri, J. Amer. chem. Soc. 78, 3224 [1956].

³³⁾ D. B. Richardson, M. C. Simmons u. J. Dvoretzky, ebenda 82, 5001 [1960].

³⁴⁾ H. M. Frey, J. Amer. chem. Soc. 80, 5005 [1958].

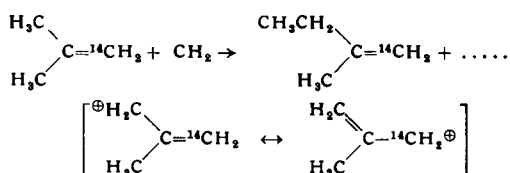
Angriff auf den tertiären Wasserstoff zunehmend begünstigt, wenn man von Diazomethan zu Diazoessigester und zu Diazomalonestern übergeht³⁵).

Diese erhöhte Selektivität kann durch die Beteiligung polarer Grenzstrukturen am Übergangszustand gedeutet werden:



Das Gewicht der Grundstruktur A wird erhöht, wenn die negative Ladung auf dem Carbenkohlenstoff durch Estergruppen stabilisiert wird. Dies wirkt sich insofern auf die Selektivität aus, als die positive Ladung den tertiären Kohlenstoff gegenüber dem primären bevorzugt (vgl. die Stabilität der entspr. Carbonium-Ionen). Ähnlich ist die erhöhte Reaktionsbereitschaft des α -Wasserstoffs in Äthern³⁶) und Aminen³⁷) zu verstehen.

Derartige Formulierungen dürfen nicht dazu verleiten, Ionen als Zwischenstufen der Einschleibsreaktion zu vermuten. Am Isobutylen wurde mit Hilfe von ^{14}C -Markierung nachgewiesen, daß die Doppelbindung während der Einschleibung von Methylen in die α -C-H-Bindung ihre Lage beibehält³⁸). Die Mesomerie eines Allyl-Kations, -Anions oder -Radikals sollte zu einer Verteilung des markierten Kohlenstoffs führen, falls ein solches Zwischenprodukt frei auftritt.

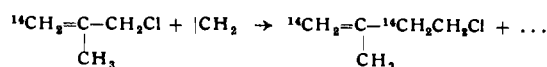


Bei Umsetzung von Bicyclo[2.2.1]heptan mit Methylen wird der Brückenkopf in normalem Ausmaß „alkyliert“³⁹). Damit ist ein Angriff des Methylen von der Vorderseite, unter Konfigurationserhaltung, wahrscheinlich. Versuche mit optisch aktiven Verbindungen stehen allerdings noch aus.

Carboäthoxy-carbene^{35, 40}) und Cyclopentadien-carben⁴¹) reagieren (qualitativ) wie Methylen mit C-H-Bindungen. Diphenylcarben⁴¹) und Äthynylcarben⁴²) sind dagegen nicht zur Einschleibung befähigt (über ihre Sonderstellung vgl. auch Abschn. 2a)). Halogencarbene greifen C-H-Bindungen nicht an. Alkylcarbene und Dialkylcarbene reagieren ausschließlich innermolekular (vgl. Abschn. 3).

b) Einschleibung in C-Halogen-Bindungen

Die C-F-Bindung in Alkylfluoriden reagiert nicht mit CH_2 ⁴³). In Alkylchloriden und -bromiden ist dagegen die C-Halogen-Bindung bei der Einschleibung gegenüber der C-H-Bindung bevorzugt^{43, 44}). Der Mechanismus ist jedoch ein anderer als bei der C-H-Einschleibung. An ^{14}C -markiertem Methylchlorid beobachtet man während der α -, „Alkylierung“ eine starke Verteilung der Radioaktivität⁴⁵); es muß also eine Zwischenstufe auftreten, in der die



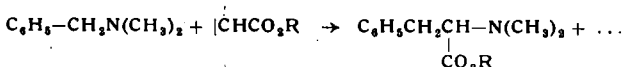
Allyl-Mesomerie wirksam zu werden vermag (wahrscheinlich das Allyl-Radikal). Bei Verwendung von optisch aktivem 2-Chlorbutan ist das Einschleibsprodukt zu 90% racemisiert.

c) Einschleibung in andere Bindungen

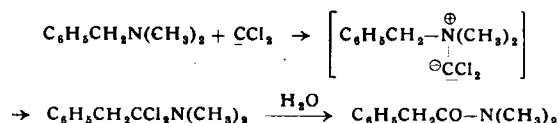
Die C-O- und C-S-Bindung wurden besonders an cyclischen Äthern³⁶) und Sulfiden⁴³) untersucht, da hier die Einschleibung als Ringerweiterung leicht festzustellen ist. Derartige Produkte fand man beim Tetrahydrofuran nicht, beim Tetrahydrothiophen nur zu etwa 1%.

Mit der normalerweise inerten C-C-Bindung war eine Reaktion vielleicht dann zu erwarten, wenn ein stark gespanntes Ringsystem vorliegt. Deshalb wurde Spiropentan mit Methylen umgesetzt⁴⁵), aber auch hier war das Ausmaß der Ringerweiterung sehr gering.

Bei Aminen findet eine Einschleibung von Carboäthoxy-carben nur zwischen N und einem Benzyl-Rest statt, der besondere kationische Beweglichkeit aufweist (Stevens-Umlagerung, z. B.³⁷):



Eine derartige Einschleibung wurde sogar mit Dichlorcarben beobachtet: aus Benzyl-dimethylamin entstand 3% Phenyllessigsäure-dimethylamid⁴⁶):



2. Additionsreaktionen

a) Anlagerung an Olefine

Die Anlagerung an Olefine ist allen bekannten Carbenen gemeinsam, soweit sie nicht innermolekular abreagieren (vgl. Abschn. 3). Umgekehrt darf jedoch nicht die Cyclopropan-Bildung kritiklos als Beweis für das Auftreten von Carbenen gewertet werden. Z. B. erhält man bei der Reaktion von Methylenjodid mit Zn/Cu⁴⁷) ein Reagens, das nach längerem Aufbewahren mit Olefinen auch Cyclopropan-Derivate liefert und daher nicht Methylen sein kann. Vermutlich handelt es sich um die metallorganische Verbindung JZnCH_2J . Letztere konnte aus Zinkjodid und Diazomethan hergestellt werden und überführt Cyclohexen in Norcaran⁴⁸). Metallorganische Verbindungen sind evtl. auch bei der Zersetzung von Diazo-Verbindungen in Gegenwart von Kupferpulver oder Kupferhalogeniden im Spiel; nach diesem Verfahren kann man – formal – auch Ketocarbene an Doppelbindungen addieren, die sich in „freiem Zustand“ stets umlagern⁴⁹).

Präparativ haben besonders die Dihalogencarbene weitere Anwendung gefunden. Im Butadien reagiert bevorzugt eine Doppelbindung; das zweifache Addukt ist nur schwierig zu erhalten⁴⁹). Die Pyrolyse des 1.1-Dichlor-2-vinylcyclopropan führt zu einer Reihe von Produkten, darunter 3-Chlorcyclopentadien⁵⁰). Beim Isopren erfolgt die Addition vorwiegend an die stärker substituierte Doppelbindung, wie auf Grund der höheren Elektronendichte zu erwarten⁴⁹).

⁴⁶) M. Saunders u. R. W. Murray, Tetrahedron 11, 1 [1960].

⁴⁷) H. E. Simmons u. R. D. Smith, J. Amer. chem. Soc. 80, 5323 [1958]; vgl. a. R. S. Shank u. H. Shechter, J. org. Chemistry 24, 1825 [1959].

⁴⁸) G. Wittig u. K. Schwarzenbach, Angew. Chem. 71, 652 [1959].

⁴⁹) M. Orchin u. E. C. Herrick, J. org. Chemistry 24, 139 [1959].

⁵⁰) N. P. Neureiter, ebenda 24, 2044 [1959].

³⁵) W. v. E. Doering u. M. Jones, jr., unveröffentl.

³⁶) W. v. E. Doering, L. H. Knox u. M. Jones, jr., J. org. Chemistry 24, 136 [1959].

³⁷) V. Franzen u. H. Kuntze, Liebigs Ann. Chem. 627, 15 [1959].

³⁸) W. v. E. Doering u. H. Prinzbach, Tetrahedron 6, 24 [1959].

³⁹) W. v. E. Doering u. R. Willcott, unveröffentl.

⁴⁰) W. v. E. Doering u. L. H. Knox, J. Amer. chem. Soc. 78, 4947 [1956].

⁴¹) W. Kirmse, L. Horner u. H. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem. 614, 19 [1958].

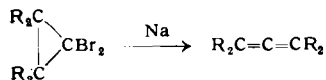
⁴²) P. S. Skell u. J. Klebe, J. Amer. chem. Soc. 82, 247 [1960].

⁴³) W. v. E. Doering u. G. Moore, unveröffentl.

⁴⁴) V. Franzen, Liebigs Ann. Chem. 627, 22 [1959].

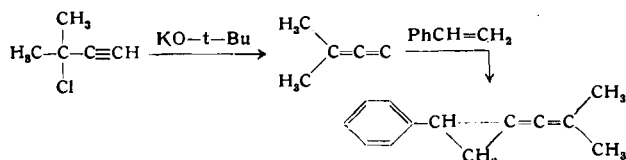
⁴⁵) W. v. E. Doering u. H. Wiegand, unveröffentl.

Pyrolyse von Dichlor-norcaran (aus Cyclohexen und Dichlorcarben) bei 500 °C führt in 57% Ausbeute zu einem Gemisch von 65% Toluol und 35% Cycloheptatrien⁵¹). 1.1-Dibrom-cyclopropane können mit Natrium auf Al₂O₃ in Allene überführt werden⁵²):



Aus Ketenacetalen und Carbenen wurden Cyclopropanon-acetale dargestellt; ausgegangen wurde von Dichlorcarben⁵³) und Diazo-Verbindungen in Gegenwart von CuBr⁵⁴). Die weiteren Umsetzungen der erhaltenen Produkte waren meist von Ringöffnung begleitet.

Durch Umsetzung von substituierten Propargylchloriden mit K-tert-butylat in Gegenwart von Olefinen wurden Alkenyliden-cyclopropane erhalten⁵⁵), z. B.:

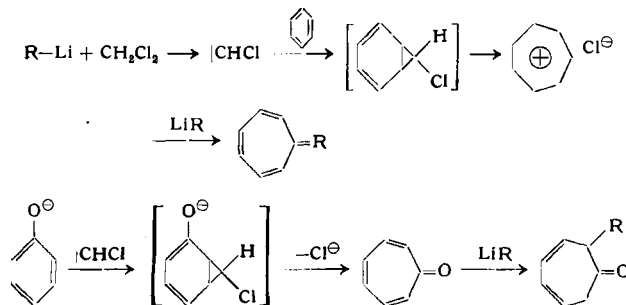


Im allgemeinen verläuft die Addition der Carbene an Doppelbindungen stereospezifisch. Bemerkenswerte Ausnahmen sind Diphenylcarben⁵⁶) und Äthynylcarben⁴²), die etwa bei Anlagerung an cis-2-Buten sowohl cis- als auch trans-1.2-Dimethylcyclopropane geben.

b) Anlagerung an Aromaten

Methylen und Carboäthoxy-carben reagieren glatt mit Aromaten, vorwiegend zu Cycloheptatrien-Derivaten (vgl. 1, 2)). Der Ort des Angriffs von Carboäthoxy-carben auf verschiedene Alkyl- und Halogenbenzole wurde untersucht⁵⁷). Sterische Einflüsse (Raumerfüllung der Substituenten) herrschen vor, polare Effekte spielen kaum eine Rolle. Belichtung von Diazomethan in Pyridin liefert 2-Methylpyridin in 83% Ausbeute⁵⁸).

Dihalogencarbene sind zu einer derartigen Addition nicht fähig. Chlorcarben nimmt eine Zwischenstellung ein. Es liefert mit Benzol in mäßiger Ausbeute primär Tropyliumchlorid (infolge Anwesenheit von überschüssigem Li-alkyl werden als Endprodukte substituierte Cycloheptatriene gefaßt⁵⁹). Leichter gelingt die Anlagerung an Phenolat, sie führt zu substituierten Troponen²⁵):



⁵¹) H. E. Winberg, ebenda 24, 264 [1959].

⁵²) W. v. E. Doering u. P. LaFlamme, Tetrahedron 2, 75 [1958].

⁵³) S. M. McElvain u. Ph. L. Weyna, J. Amer. chem. Soc. 81, 2579 [1959].

⁵⁴) M. F. Dull u. P. G. Abend, ebenda 81, 2588 [1959].

⁵⁵) H. D. Harzler, ebenda 81, 2024 [1959].

⁵⁶) R. M. Etter, H. S. Skovronek u. P. S. Skell, ebenda 81, 1008 [1959].

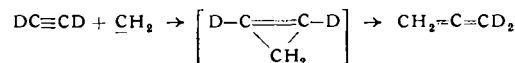
⁵⁷) K. Alder, W. Munders, W. Krane u. P. Wirtz, Liebigs Ann. Chem. 627, 59 [1959].

⁵⁸) R. Daniels u. O. LeRoy Salerni, Proc. chem. Soc. [London] 1960, 286.

⁵⁹) G. L. Closs u. L. E. Closs, Tetrahedron Letters No. 10, 38 [1960].

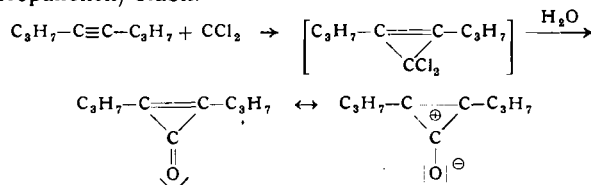
c) Anlagerung an Acetylene

Die Einwirkung von Methylen (aus Diazomethan) auf Acetylen liefert kein Cyclopropen, sondern Methylacetylen und Allen. Durch Verwendung von Dideutero-acetylen ließ sich jedoch nachweisen, daß Allen über Cyclopropen als Zwischenstufe entsteht⁶⁰):



Aus Dimethylacetylen ließ sich 1.2-Dimethyl-cyclopropen in Substanz erhalten⁶¹). Weitere Cyclopropene wurden von Breslow im Rahmen seiner Untersuchungen über das Cyclopropenyl-Kation erhalten. Als Carben-Generatoren dienten Diazophenylacetonitril⁶²), Diazoessigester⁶³) und Benzalchlorid⁶⁴).

Auch Dibromcarben⁶⁵) und Dichlorcarben⁶⁶) lagern sich an die Dreifachbindung an; auf diesem Weg wurden 1.2-Diphenyl-cyclopropenon⁶⁵) und 1.2-Dipropyl-cyclopropenon⁶⁶) dargestellt. Die Cyclopropenone sind den Troponen vergleichbar. Sie enthalten das pseudoaromatische Cyclopropenium-Ion und sind daher (im Gegensatz zu Cyclopropanonen) stabil.



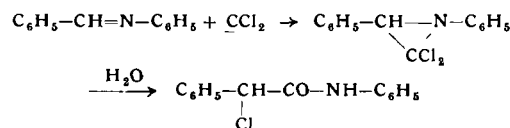
d) Weitere Additionsreaktionen

Die Kombination von Methylen mit Kohlenmonoxyd zu Keten wurde bereits von Staudinger⁶⁷) beobachtet und war einer der ersten Hinweise für das Auftreten von Carbenen. Die Anlagerung tritt sogar bei 20 °K ein, muß also eine sehr geringe Aktivierungsenergie haben⁶⁸). Die Carbonylierung von Diphenylcarben ist dagegen auch neuerdings mißlungen⁶⁹). Sie gelingt zwar mit Nickeltetracarbonyl, verläuft dann aber wahrscheinlich nicht über Carbene⁶⁹).

In Gegenwart von Sauerstoff oxydieren sich einige Carbene zu Ketonen^{10, 41, 56}). Mit sekundären Aminen bildet Dichlorcarben Dialkylformamide⁷⁰),

Triphenylphosphin reagiert mit Dichlorcarben zu Triphenyl-phosphin-dichlormethylen, das zu Wittig-Olefinierungen dienen kann⁷¹). Ebenso lassen sich Difluorcarben²⁴) und Methylen (aus Trimethyl-ammonium-methylen¹²) anlagern.

Dichlorcarben addiert sich an Benzalanilin, das faßbare Äthylenimin hydrolysiert leicht unter Umlagerung zu α-Chlorphenylacetanilid⁷²):



⁶⁰) H. M. Frey, Chem. and Ind. 1960, 1266.

⁶¹) W. v. E. Doering u. T. Mole, Tetrahedron 10, 65 [1960].

⁶²) R. Breslow u. Ch. Yuan, J. Amer. chem. Soc. 80, 5991 [1958].

⁶³) I. A. Dyakonow et al., J. allgem. Chem. (russ.) 29, 3848 [1959].

⁶⁴) R. Breslow, R. Haynie u. J. Mirra, J. Amer. chem. Soc. 81, 247 [1959].

⁶⁵) M. E. Volpin, Y. D. Koreschkov u. D. N. Kursanov, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1959, 560; C. A. 53, 21 799 [1959].

⁶⁶) R. Breslow u. R. Peterson, J. Amer. chem. Soc. 82, 4426 [1960].

⁶⁷) H. Staudinger u. O. Kupfer, Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 501 [1912].

⁶⁸) Th. D. Goldfarb u. G. C. Pimentel, J. Amer. chem. Soc. 82, 1865 [1960].

⁶⁹) C. Rüchardt u. G. N. Schrauzer, Chem. Ber. 93, 1840 [1960].

⁷⁰) M. Saunders u. R. W. Murray, Tetrahedron 6, 88 [1959]; 11, 1 [1960]; vgl. a. M. B. Frankel, H. Feuer u. J. Bank, Tetrahedron Letters No. 7, 5 [1959].

⁷¹) A. J. Speziale, G. J. Marco u. R. W. Watts, J. Amer. chem. Soc. 82, 1260 [1960].

⁷²) E. K. Fields u. J. M. Sandri, Chem. and Ind. 1959, 1216.

3. Intramolekulare Reaktionen

Alkylcarbene und Dialkylcarbene stabilisieren sich durch intramolekulare Reaktionen: a) durch Hydrid-Verschiebung zu Olefinen, b) durch Einschlebung in γ -C-H-Bindungen zu Cyclopropan-Derivaten. Bei höheren Alkylcarbenen nimmt das Ausmaß der Cyclopropan-Bildung mit wachsender α -Verzweigung zu. Die Ergebnisse bei der alkalischen Spaltung von Tosylhydrazonen⁷⁾ und bei der Umsetzung von Alkylchloriden mit Natrium²⁹⁾ sind sehr ähnlich, z. B.:

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH} \rightarrow$ 1-Buten	92 % ⁷⁾	86 % ²⁹⁾
trans-2-Buten	2	4
cis-2-Buten	1	3
Methyl-cyclopropan	5	7
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH} \rightarrow$ Isobutylen	55	65
Methyl-cyclopropan	45	35
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH} \rightarrow$ 1.1-Dimethyl-cyclopropan	> 95	> 95

In jüngster Zeit wurde mehrfach über die Cyclisierung von Carbonium-Ionen zu Cyclopropan-Derivaten berichtet⁷³⁻⁷⁵⁾. Man kann zumindest bei der Zersetzung der Tosylhydrazone einen solchen Reaktionsweg nicht a priori ausschließen. Jedoch nimmt bei den Carbonium-Ionen die Cyclopropan-Bildung mit zunehmender Verzweigung ab; beim Neopentyl-carboniumion kann nicht einmal mit Hilfe von Isotopen ein protoniertes Cyclopropan als Zwischenstufe der *Wagner-Meerwein*-Umlagerung nachgewiesen werden^{76, 77)}. Bei den Carben-Reaktionen ist dagegen gerade beim Neopentyl-System 1.1-Dimethyl-cyclopropan einziges Reaktionsprodukt.

Aus (+)1-Chlor-2-methylbutan und Na wurden erhalten⁷⁸⁾: 2-Methylbuten-1 (53%), Äthyl-cyclopropan (21%) und (–)trans-1.2-Dimethyl-cyclopropan (26%), $[\alpha]_D^{25} = -45^\circ \pm 2^\circ$. Bei dieser intramolekularen Einschlebung reagiert der Methylen-wasserstoff etwa 2-mal schneller als der Methylwasserstoff.

Dialkylcarbene zeigen wesentlich stärkere Auswahl zugunsten von sekundärem Wasserstoff, z. B.:

$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \rightarrow$ 1-Buten	7 % ²⁷⁾	5 % ⁷⁾
cis-2-Buten	49	23
trans-2-Buten	44	71

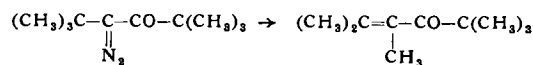
Die Abweichung im cis/trans-Verhältnis bei der Zersetzung⁷⁾ und der Eliminierung²⁷⁾ kann auf die höhere Temperatur bei der ersteren zurückzuführen sein.

Umlagerungen des Kohlenstoff-Skeletts in Alkylcarbenen treten nur selten auf⁷⁹⁾. Aus Cyclopropyl-carben wurde Cyclobuten (67%) erhalten, aus Cyclopropyl-methylcarben 1-Methyl-cyclobuten (92%). Trimethylen-carben gab Methylen-cyclopropan (80%) neben Cyclobuten (20%).



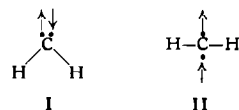
Da alle diese Carbene aus Tosylhydrazonen erzeugt wurden, ist wegen der möglichen Beteiligung von Carbonium-Ionen Vorsicht bei der Beurteilung dieser Umlagerungen geboten. Auf die Umlagerungen der Ketocarbene sei hingewiesen^{1, 2, 80)}. Einige Ausnahmen sind bemerkenswert: Trifluor-diazoacetessigester, $\text{CF}_3-\text{CO}-\text{CN}_2-\text{CO}_2\text{R}$, lagert sich bei Belichtung⁸¹⁾ nicht um (wie Diazoacetessigester),

sondern das entspr. Carben verhält sich „starr“ und greift das Lösungsmittel an. Bei dem stark sterisch gehinderten Diazo-pivaloin bildete sich Di-tert-butylketen nur in Spuren, das Hauptprodukt war das Ergebnis einer Methyl-Wanderung⁸²⁾. Auch hier ist eine Säurekatalyse nicht völlig ausgeschlossen.



Zum Elektronenzustand der Carbene

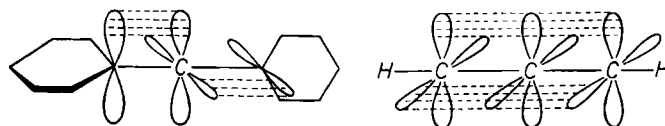
Bis heute besteht keine Klarheit darüber, ob im Grundzustand des Methylen die beiden nichtbindenden Elektronen parallelen oder antiparallelen Spin haben (Triplettzustand oder Singulettzustand). Im Singulettzustand ist eine gewinkelte Anordnung der Atomkerne zu erwarten (I), im Triplettzustand sollten die Atomkerne linear angeordnet sein (II).



Am ergebnisreichsten war die Blitzlichtphotolyse von Diazomethan mit anschließender Spektroskopie im Vakuum-UV⁸³⁾. Herzberg nimmt auf Grund dieser Versuche an, daß Methylen unmittelbar nach seiner Bildung aus Diazomethan im Singulettzustand vorliegt und rasch in den Triplettzustand übergeht. Die Photolyse von Diazomethan in festem Krypton bei 4,2°K⁸⁴⁾ und in festem Stickstoff bei 20°K brachte keine eindeutigen Resultate⁸⁵⁾.

Ein „chemischer Nachweis“ des Singulett-Triplett-Übergangs beim Methylen wurde kürzlich veröffentlicht⁸⁵⁾: Die Anlagerung von Methylen an cis-2-Buten in der Gasphase erfolgt nicht mehr stereospezifisch, wenn man unter hohem Inertgasdruck arbeitet. Dieses Resultat wird so gedeutet, daß stereospezifisches Singulett-Methylen durch Kollisionen vor der Reaktion mit dem Olefin in nicht-stereospezifisches Triplett-Methylen umgewandelt wird.

Skell^{42, 58)} erklärt das abweichende Verhalten von Diphenylcarben und Äthynyl-carben (keine Einschlebung-Reaktionen, Anlagerung an Doppelbindungen nicht stereospezifisch) damit, daß diese Carbene im Gegensatz zu anderen als Diradikale (Triplettzustand) vorliegen. Durch Überlappung der p-Orbitale des Carben-Kohlenstoffs (sp-Hybrid) mit den π -Bahnen der aromatischen Kerne (bzw. der Dreifachbindung) soll das Energieniveau des Triplettzustandes soweit gesenkt werden, daß dieser zum Grundzustand wird.



A 115.1

Abb. 1. Triplettzustand

Die „Festlegung“ des Grundzustandes durch chemische Reaktionen ist nicht unbedenklich, zumindest setzt sie voraus, daß der Singulett \rightleftharpoons Triplett-Übergang im Vergleich zur chemischen Umsetzung langsam eintritt. Das Er-

⁷³⁾ P. S. Skell u. J. Starrer, J. Amer. chem. Soc. 82, 2971 [1960].

⁷⁴⁾ M. S. Silver, ebenda 82, 2971 [1960].

⁷⁵⁾ O. E. Edwards u. M. Lesage, Chem. and Ind. 1960, 1107.

⁷⁶⁾ P. S. Skell, J. Starrer u. A. P. Krapcho, J. Amer. chem. Soc. 82, 5257 [1960].

⁷⁷⁾ G. J. Karabatsos u. J. D. Graham, ebenda 82, 5250 [1960].

⁷⁸⁾ W. v. E. Doering u. W. Kirmse, Tetrahedron 17, 272 [1960].

⁷⁹⁾ L. Friedmann u. H. Shechter, J. Amer. chem. Soc. 82, 1002 [1960].

⁸⁰⁾ F. Weygand u. H. J. Bestmann, Angew. Chem. 72, 535 [1960].

⁸¹⁾ F. Weygand, W. Schwenk u. H. J. Bestmann, ebenda 70, 506 [1958].

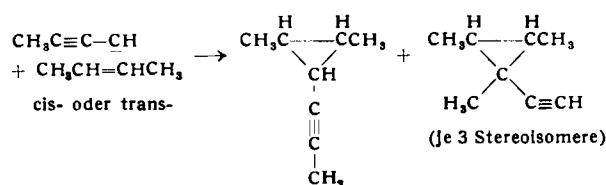
⁸²⁾ M. S. Newman u. A. Arkell, J. org. Chemistry 24, 385 [1959].

⁸³⁾ G. Herzberg, Vortrag vor der R. A. Welsh Foundation, Conference on Chemical Research, Nov. 1959; vgl. G. Herzberg u. J. Shoomsmith, Nature [London] 183, 1801 [1959].

⁸⁴⁾ G. W. Robinson u. M. McCarthy, J. Amer. chem. Soc. 82, 1859 [1960].

⁸⁵⁾ F. A. L. Anet, R. F. W. Bader u. A. M. v. d. Auwera, ebenda 82, 3217 [1960].

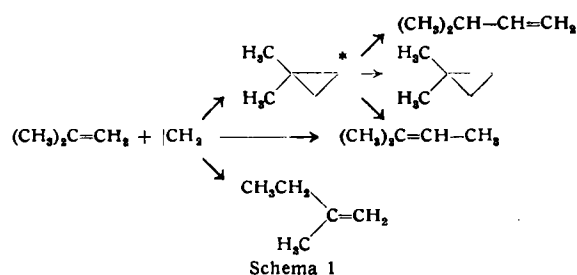
gebnis der Reaktion läßt sich auch grundsätzlich anders deuten⁴¹⁾. Als einen weiteren Beleg für seine Theorie wertet Skell die Tatsache, daß beim Propinyl-carben Addition nicht nur an C₁, sondern auch an C₃ erfolgt⁴⁶⁾:



Energieinhalt der Carbene

Bei der Zersetzung von Diazoverbindungen wird ein bedeutender Energiebetrag frei. Dieser muß zunächst von den Molekülfragmenten in Form zusätzlicher Translations-, Rotations- und Schwingungsenergie aufgenommen werden. Bei der Photolyse kommt noch die Energie des eingestrahlichten Lichtquants hinzu. Die so erzeugten Carbene sind also nicht im thermischen Gleichgewicht mit ihrer Umgebung, sie sind — im Sprachgebrauch der Radiationschemie — „heiße“ Moleküle. Dieser Umstand ist vor allem für den Verlauf von Reaktionen in der Gasphase bedeutsam. Wir haben zwei Möglichkeiten zu beachten: 1. Das „heiße“ Carben trifft auf einen Reaktionspartner; das Reaktionsprodukt entsteht dann ebenfalls in angeregter Form. Es kann durch Zusammenstöße desaktiviert werden und so erhalten bleiben, oder es kann vor weiteren Kollisionen zerfallen. 2. Das „heiße“ Carben trifft auf inerte Moleküle (Stickstoff, Edelgase). Hierdurch wird seine überschüssige Energie abgeführt (es wird „abgekühlt“) und seine Reaktionsfähigkeit kann sich ändern.

Als Beispiel sei die Umsetzung von photochemisch erzeugtem Methylen mit Isobutylen in der Gasphase⁴⁷⁾ besprochen (Schema 1). Die Primärreaktion liefert Dimethylcyclopropan (durch Addition), 3-Methylbuten-2 und 2-Methylbuten-1 (durch Einschiebung). Alle diese Verbindungen entstehen zunächst in angeregtem Zustand, doch haben die Olefine keine Zerfallsneigung. Das angeregte Dimethylcyclopropan dagegen liefert durch Desaktivierung „kaltes“ Dimethylcyclopropan, durch Zerfall vor der Desaktivierung 3-Methylbuten-1 und 3-Methylbuten-2.



Die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte ist in charakteristischer Weise druckabhängig. (Wir diskutieren zunächst ein System ohne Inertgas). Bei niedrigen Drucken ist die Ausbeute an Dimethylcyclopropan sehr gering, da

wegen der großen freien Weglänge fast alle Moleküle vor einem Zusammenstoß zerfallen. Mit wachsendem Gesamtdruck steigt die Ausbeute an Dimethylcyclopropan und nähert sich asymptotisch einem Grenzwert, der bei etwa 1 atm weitgehend erreicht ist. Nun werden alle angeregten Moleküle vor dem Zerfall desaktiviert. Entsprechend fällt die Ausbeute an 3-Methylbuten-1 mit wachsendem Druck gegen Null, die Ausbeute an 3-Methylbuten-2 dagegen bis zu einem endlichen Grenzwert, da diese Verbindung auch durch Einschiebung entsteht. Die Ausbeute an 2-Methylbuten-1 ist druckunabhängig, da es nur durch Einschiebung gebildet wird.

Zusatz von Inertgas erhöht die Ausbeute an Dimethylcyclopropan und erniedrigt die Ausbeute an 2-Methylbuten-1; d. h. durch „Abkühlung“ des Methylen wird das Verhältnis Addition/Einschiebung erhöht. Derselbe Effekt wird beobachtet, wenn man Licht größerer Wellenlänge (geringerer Energie) zur Zersetzung verwendet.

Entsprechende Beobachtungen wurden bei der Umsetzung von cis- und trans-2-Buten mit Methylen gemacht⁴⁸⁾. Hier tritt zusätzlich cis-trans-Isomerisierung der angeregten Olefine und Cyclopropan-Derivate auf.

Butler und Kistiakowski⁴⁹⁾ haben angeregtes Methylcyclopropan sowohl aus Cyclopropan und Methylen (Einschiebung), als auch aus Propylen und Methylen (Addition) erzeugt. Aus den kinetischen Daten konnte die mittlere Lebensdauer der angeregten Moleküle und daraus die überschüssige Energie berechnet werden. Letztere war mit Cyclopropan als Ausgangsmaterial höher als mit Propylen; sie war mit Diazomethan als Methylen-Quelle höher als mit Keten, und sie war höher bei Verwendung von Licht kürzerer Wellenlänge. Dies ist interessant im Zusammenhang mit der früheren Beobachtung, daß Methylen aus Keten etwas selektiver reagiert als Methylen aus Diazomethan^{50, 51)}.

Offensichtlich sind in der flüssigen Phase die Verhältnisse einfacher: wir kennen keine gegen Methylen inerten organischen Flüssigkeiten (ausgenommen evtl. perfluorierte Kohlenwasserstoffe), so daß jeder Stoß zur Reaktion führt. Angeregte Reaktionsprodukte werden sofort desaktiviert. Trotzdem bleibt die Frage, ob die Einschiebung in C—H-Bindungen nur mit „heißen“ Carbenen gelingt. Durch α -Eliminierung erzeugte Carbene haben keine überschüssige Energie und sind im thermischen Gleichgewicht mit ihrer Umgebung. Alkylcarbene zeigen unabhängig von ihrer Bildungsweise (Zersetzung von Diazoalkanen oder α -Eliminierung von Alkylchloriden) intramolekulare Einschiebungsreaktionen⁵²⁾. Inter-molekulare Einschiebung scheint dagegen mit Carbenen niederen Energieinhalts nicht zu gelingen. Versuche zur abschließenden Klärung dieser Frage sind im Gang.

Prof. Dr. W. v. E. Doering danke ich für anregende Diskussionen und für die Kenntnis unveröffentlichter Arbeiten.

Eingegangen am 13. September 1960 [A 115]

⁴⁶⁾ P. S. Skell, Vortrag auf d. 137. Amer. chem. Soc.-Tagung, Cleveland, April 1960.

⁴⁷⁾ H. M. Frey, Proc. Roy. Soc. [London] A 250, 409 [1959].

⁴⁸⁾ H. M. Frey, ebenda A 251, 575 [1959].

⁴⁹⁾ J. N. Butler u. G. B. Kistiakowski, J. Amer. chem. Soc. 82, 759 [1960].

⁵⁰⁾ H. M. Frey u. G. B. Kistiakowski, ebenda 79, 6373 [1957].

⁵¹⁾ J. H. Knox u. A. F. Trotman-Dickenson, Chem. and Ind. 1957, 731, 1039.