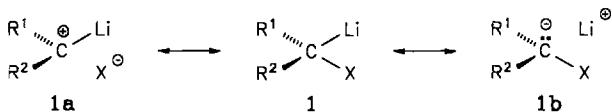


HIGHLIGHTS

Röntgenstrukturanalyse eines Alkylidencarbenoids geglückt – ein Meilenstein in der Carbenoidforschung

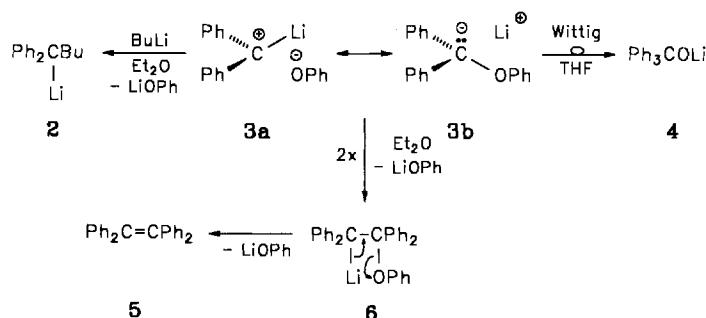
Von Adalbert Maercker*

Seit den bahnbrechenden Arbeiten des leider viel zu früh verstorbenen G. Köbrich (1929–1974)^[1] hat das Interesse an Carbenoiden^[2] nicht nachgelassen. Im Gegensatz zu Carbenen zeigen Carbenoide ambiphiles Verhalten, da an ein C-Atom sowohl ein Metallatom als auch eine Abgangsgruppe X gebunden sind, wobei für X Halogenatome, OR- oder NR₂-Substituenten in Betracht kommen, jedoch nicht Heteroatome aus höheren Perioden des Periodensystems. Mit Lithium als Metall lassen sich die typisch „carbenoiden“, d. h. elektrophilen Eigenschaften einerseits sowie die nucleophilen, „carbanionoiden“ Eigenschaften andererseits durch zwei mesomere Grenzformeln von **1** zum Ausdruck bringen.

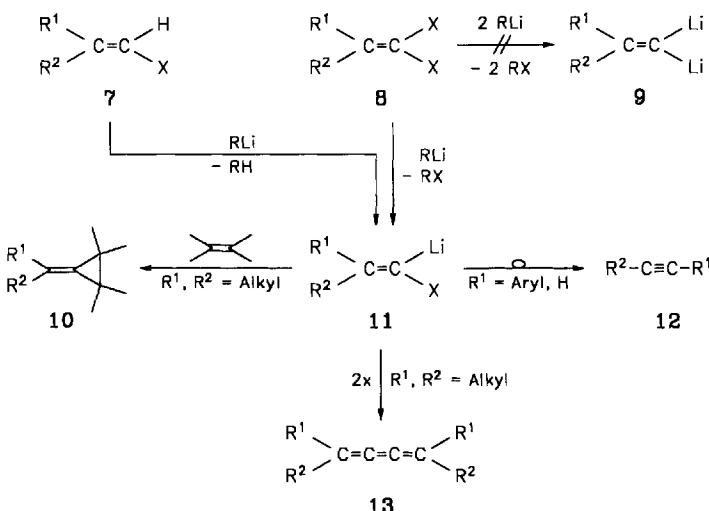


Die Lithiocarbenium-Struktur **1a** und damit der elektrophile Charakter eines Carbenoids ist nur dann besonders ausgeprägt, wenn das Li-Atom σ-gebunden ist. Sobald ein Ionenpaar vorliegt, d. h. der ionische Charakter der C-Li-Bindung überwiegt, oder die negative Ladung delokalisiert ist, geht der carbenoide Charakter verloren oder wirkt sich nur noch gegenüber stark nucleophilen Reaktionspartnern wie Alkyllithiumverbindungen aus. Ob ein Carbenoid sich wie ein „Carbanion“ (**1b**) mit typisch nucleophilen Eigenschaften verhält, hängt nicht nur von den Substituenten R¹ und R² ab, sondern auch vom Lösungsmittel. So reagiert der lithiierte Benzhydrylphenylether **3** nur in Diethylether wie ein typisches Li-OR-Carbenoid, z. B. unter Dimerisierung zu **5** oder unter Addition von Butyllithium zu **2**. In THF überwiegt dagegen der klassische Carbanionen-Charakter, und es kommt ausschließlich zur Wittig-Umlagerung unter Bildung von **4**^[3].

Bei der Dimerisierung über **6** kommt der ambiphile Charakter der Carbenoide besonders deutlich zum Ausdruck: ein Teilchen **3** reagiert als Elektrophil (**3a**), das andere als Nucleophil (**3b**).



Ob der elektrophile Charakter eines Carbenoids überwiegt, d. h. es vorwiegend in der mesomeren Grenzstruktur **1a** vorliegt, lässt sich am besten mit Hilfe der ¹³C-NMR-Spektroskopie feststellen. D. Seebach et al.^[4] haben eine Vielzahl typischer Carbenoide bei tiefer Temperatur ¹³C-NMR-spektroskopisch untersucht und dabei festgestellt, daß der carbenoide Charakter (**1a**) unter anderem dadurch zu erkennen ist, daß das ¹³C-NMR-Signal des α-Kohlenstoffatoms besonders stark tieffeldverschoben ist. Das Ausmaß der Verschiebung Δδ geht dabei deutlich über den Wert hinaus, der beim Ersatz eines benzylischen oder vinylischen Wasserstoffatoms durch Lithium beobachtet wird. So ist einerseits bei dem zu **3** analogen metallierten Silylether (OSiMe₃ statt OPh)^[5] Δδ ≈ 34.8, d. h. um vier Einheiten kleiner als beim entsprechenden lithiierten Kohlenwasserstoff Diphenylmethan (Δδ = 38.7); damit ist diese Verbindung kein typisches Li-OR-Carbenoid. Andererseits findet man für diesen metallierten Silylether eine deutlich verlängerte C-O-Bindung, ein Befund, der ebenfalls als Kriterium für das Vorliegen eines Carbenoids angesehen wird. Die Tieffeldverschiebung des ¹³C-NMR-Signals des α-C-Atoms dürfte aber die feinere Sonde für das Vorliegen eines Carbenoids sein als der C-X-Abstand, zumal nach Rechnungen der C-O-Abstand auch bei metallierten Ethern mit Carbanionen-Charakter deutlich verlängert ist^[5].



Besonders vielfältig ist die Reaktionsweise der Alkylidencarbenoide **11**, bei denen das Carbenoid-C-Atom Teil eines ungesättigten π-Systems ist^[6]. Wegen der festeren C-X-Bindung sind diese Carbenoide stabiler als aliphatische, und die Reaktivität ist stark von den Resten R¹ und R² abhängig. Alkylidencarbenoide mit β-ständigen Arylgruppen lassen sich z. B. nicht intermolekular abfangen – etwa durch Addition an Alkene zu Alkylidencyclopropanen wie **10** (auch eine Dimerisierung zu **13** findet nicht statt) –, da die intramolekulär verlaufende Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung^[7] zu **12** wesentlich rascher ist. Dasselbe gilt für die Hydridver-

[*] Prof. Dr. A. Maercker

Institut für Organische Chemie der Universität
Adolf-Reichwein-Straße, D-57068 Siegen

schiebung von β -ständigen H-Atomen zu 1-Alkinen **12** ($R^1 = H$).

Die Alkylidencarbenoide **11** können entweder durch Deprotonierung von **7** oder durch Halogen-Metall-Austausch in **8** hergestellt werden^[11]. Interessanterweise wird der Halogen-Lithium-Austausch durch große, *cis*-ständige Reste beschleunigt^[8], während voluminöse Reste R^1 die Deprotonierung behindern^[11]. Der Bericht^[9] über eine doppelte Enthalogenierung zur geminalen Dilithioverbindung **9** ($R^1 = Ph$; $R^2 = iPrO$) konnte widerlegt werden^[10].

Das erste eindeutig charakterisierte Li-Cl-Carbenoid war 1-Chlor-1-lithio-2,2-diphenylethen **11** ($R^1 = R^2 = Ph$; $X = Cl$); es wurde von G. Köbrich^[11] durch Deprotonierung des entsprechenden Vinylchlorids **7** hergestellt. Die von G. Boche et al.^[11] soeben publizierte Struktur im Kristall (Abb. 1) eines solchen Carbenoids – mit *p*-Chlorphenyl- statt Phenylsubstituenten – ist ohne Zweifel der vorläufige Höhepunkt der Carbenoidforschung.

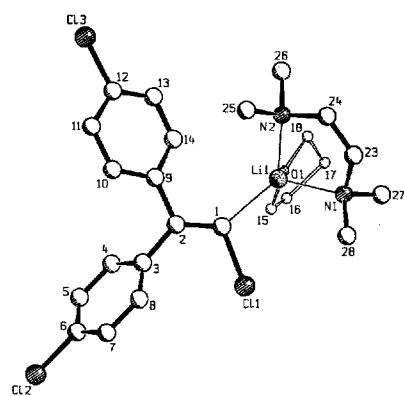
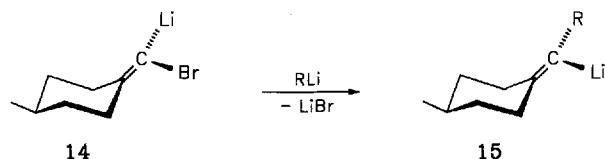


Abb. 1. Struktur von 1-Chlor-2,2-bis(4-chlorphenyl)-1-lithioethen · TMEDA · 2 THF ohne das zweite THF-Molekül, das einen freien Gitterplatz einnimmt und nicht an Li1 gebunden ist.

Schon G. Köbrich^[11] hatte eine Umhybridisierung am Carbenoid-Kohlenstoffatom vorhergesagt, und zwar sollte der s-Anteil der C-Li-Bindung und der p-Anteil der C-X-Bindung größer werden. Genau das wurde nun in dieser spektakulären Röntgenstrukturanalyse (bei -115°C !) gefunden: Der Winkel Li1-C1-C2 ist von 120° auf 137.1° vergrößert, während C11-C1-C2 nur noch 112.6° beträgt. Darüber hinaus ist der C1-Cl1-Abstand mit 185.5 pm erwartungsgemäß deutlich verlängert, und zwar um 12 pm gegenüber dem Mittelwert für $C_{sp^2}-Cl$ -Bindungen. Dies ist in Einklang mit ^{13}C -NMR-Messungen^[4] und Berechnungen^[12] an Li-Halogen-Carbenoiden. Im Widerspruch zu den Rechnungen^[12] ist die C1-Cl1-Bindung *nicht* durch das Lithiumatom überbrückt, was mit der Solvatation von Li1 durch Tetramethylmethylenediamin (TMEDA) und durch THF erklärt wird^[11]. Eine weitere Besonderheit der Struktur besteht in den Bindungswinkeln an C2. Während der zu Cl1 *cis*-ständige Arylrest erwartungsgemäß vom Chloratom wegtdient (C1-C2-C3 129.5°), biegt sich der *trans*-ständige etwas zu C1 hin (C1-C2-C9 116.5°), so daß die Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung^[7] schon vorprogrammiert scheint. Rätselhaft ist allerdings der Befund, daß gerade dieser Arylrest weniger aus der Olefinebene herausgedreht ist (39°) als der bezüglich des Chloratoms *cis*-ständige (57°), so daß die Überlappung des aromatischen π -Systems mit dem

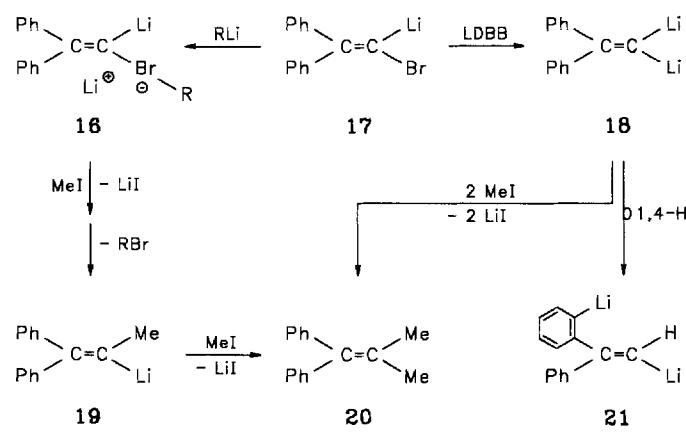
σ^* -Orbital der zu lösenden C1-Cl1-Bindung wenig begünstigt sein dürfte. Ursache und Wirkung müssen daher für die Umhybridisierung an C2^[11] möglicherweise vertauscht werden, d. h. die sterische Wechselwirkung zwischen dem großen Chloratom und der dazu *cis*-ständigen Arylgruppe könnte der auslösende Faktor sein.

In diesem Zusammenhang ist auch die Reaktivität der Alkylidencarbenoide gegenüber Alkylolithiumverbindungen interessant, die wiederum stark von den Substituenten R^1 und R^2 abhängt. Aliphatisch substituierte Carbenoide reagieren besonders leicht^[13], wobei die Metall-unterstützte (metal-assisted) nucleophile Substitution des Halogenatoms (beispielsweise **14** \rightarrow **15**) unter Inversion stattfindet^[14].



Eine entsprechende Reaktion mit Aryl-substituierten Alkylidencarbenoiden konnte bisher nicht beobachtet werden, auch nicht bei der Umsetzung mit *tert*-Butyllithium^[10]. Statt dessen bildet sich bei dieser Reaktion ein Komplex, der möglicherweise in der Struktur **16** vorliegt und in Analogie zu ähnlichen Komplexen^[15] als Quasi-Dianion-Komplex (QUADAC) bezeichnet werden kann, zumal er mit Elektrophilen – allerdings stufenweise – zu den gleichen Produkten wie die entsprechende geminale Dilithioverbindung **18** führt^[10].

1,1-Dilithio-2,2-diphenylethylen **18** lässt sich aus Carbenoid **17** durch Umsetzung mit Lithium-4,4'-di-*tert*-butylbiphenyl (LDBB)^[16] herstellen^[10], eine Methode, die auch schon zur Synthese aliphatischer, geminaler Dilithioverbindungen mit Erfolg angewendet wurde^[17]. Im Gegensatz zum QUADAC **16** lagert sich **18** schon bei -70°C unter *intramolekularer* 1,4-Protonenverschiebung zu **21** um^[10].



Noch wenig untersucht sind Li-OR- und vor allem Li-NR₂-Carbenoide. Es ist zu erwarten, daß sich zukünftige Untersuchungen schwerpunktmäßig auch mit der Struktur und Reaktivität dieser Verbindungen beschäftigen werden.

[1] a) G. Köbrich, *Angew. Chem.* 1967, **79**, 15–27; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1967, **6**, 41; b) *ibid.* 1972, **84**, 557–570 bzw. 1972, **11**, 473; c) *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1969, 2712–2720.

- [2] Weitere Zusammenfassungen: a) W. Kirmse, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 1–10; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 1; b) W. Kirmse, *Carbene Chemistry*, 2. Aufl., Academic Press, New York, 1971; *Carbene, Carbenoide und Carbenanaloge*, Verlag Chemie, Weinheim, 1969; c) H. Siegel, *Top. Curr. Chem.* **1982**, *106*, 55–78.
- [3] G. Wittig, E. Stahnecker, *Liebigs Ann. Chem.* **1957**, *605*, 69–93.
- [4] a) D. Seebach, H. Siegel, K. Müllen, K. Hiltbrunner, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 844–845; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 784; b) H. Siegel, K. Hiltbrunner, D. Seebach, *ibid.* **1979**, *91*, 845–846 bzw. **1979**, *18*, 785; c) D. Seebach, H. Siegel, J. Gabriel, R. Hässig, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 2046–2053; d) D. Seebach, R. Hässig, J. Gabriel, *ibid.* **1983**, *66*, 308–337.
- [5] G. Boche, A. Opel, M. Marsch, K. Harms, F. Haller, J. C. W. Lohrenz, C. Thümmler, W. Koch, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2265–2273.
- [6] Zusammenfassungen: a) P. J. Stang, *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 383–405; b) *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 348–354.
- [7] a) A. A. Bothner-By, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3293–3296; b) D. Y. Curtin, E. W. Flynn, R. F. Nystrom, *ibid.* **1958**, *80*, 4599–4601; c) G. Köblich, H. Trapp, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 680–688.
- [8] a) T. Harada, T. Katsuhira, A. Oku, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5805–5807; b) D. Grandjean, P. Pale, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1155–1158.
- [9] J. Barluenga, M. A. Rodriguez, P. J. Campos, G. Asensio, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5567–5568.
- [10] a) A. Maercker, B. Bös, *Main Group Met. Chem.* **1991**, *14*, 67–71; b) *6th IUPAC Symp. on Organomet. Chem. directed towards Org. Synth.*, August 25–29, 1991, Utrecht, The Netherlands, Abstract A 11; c) B. Bös, *Über Bildungstendenzen, Folgereaktionen und Simulationen von 1,1-Dilithio-1-alkenen*, Shaker, Aachen, 1992; d) A. Maercker in *Lithium Compounds: Principles and Applications* (Hrsg.: P. von R. Schleyer, A.-M. Sapce), Wiley, New York, im Druck.
- [11] G. Boche, M. Marsch, A. Müller, K. Harms, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1081; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, Nr. 7.
- [12] a) T. Clark, P. von R. Schleyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 883–884; b) *Tetrahedron Lett.* **1979**, *4963–4966*; c) *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7747–7748, zit. Lit.; d) P. von R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, C. Rohde, D. Arad, K. N. Houk, N. G. Rondan, *ibid.* **1984**, *106*, 6467–6475, zit. Lit.
- [13] H. Günther, A. A. Bothner-By, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 3112–3119.
- [14] a) M. Duraisamy, H. M. Walborsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5035–5037; b) M. Topolski, M. Duraisamy, J. Rachofí, J. Gawronska, K. Gawronska, V. Goedken, H. M. Walborsky, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 546–555.
- [15] a) P. J. Crowley, M. R. Leach, O. Meth-Cohn, B. J. Wakefield, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2909–2912; b) W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1424–1425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1392.
- [16] P. K. Freeman, L. L. Hutchinson, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 1849.
- [17] a) N. J. R. van Eikema Hommes, F. Bickelhaupt, G. W. Klumpp, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* **1987**, *106*, 514–515; b) *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 5237–5240; c) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 438–440; d) C. P. Vlaar, G. W. Klumpp, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 2951–2952.

„Nichtkoordinierende“ Anionen

Von Konrad Seppelt*

Ein Anion, welches keinerlei Fähigkeit zur Koordination hat, ist in kondensierter Phase ebenso unmöglich wie ein freies Proton oder ein nacktes Fluorid-Ion. Aber in genau gleicher Weise wie es in den beiden letztgenannten Fällen gelingt, Zustände zu approximieren, bei denen die chemische Umgebung vernachlässigt werden kann, so können auch zunehmend schwächer koordinierende Anionen erhalten werden^[1]. Dies ist ein lohnendes Ziel: Zahlreiche Verbindungen mit Elementen in ungewöhnlichen Bindungssituationen wie R_3Si^+ , $Fe(Porphyrin)^+$, überhaupt viele Arten koordinativ ungesättigter Metall-Ionen könnten realisiert werden. Da kationische Alkylkomplexe von Metallen der Gruppe 4 (Ti, Zr, Hf) als Einkomponentenkatalysatoren bei der Olefinpolymerisation fungieren, sind solche Systeme nicht zuletzt auch von großem technischem Interesse^[2].

Jedes Anion konkurriert in Lösung mit dem Lösungsmittel um die Kationenkoordination. So kann ein Anion in einem bestimmten System bereits dann als nichtkoordinierend gelten, wenn es schwächer koordiniert als das Lösungsmittel selbst. Aber die Grenzfälle der gänzlich unpolaren Lösungsmittel wie Alkane, perfluorierte Alkane und sogar Xenon zeigen, daß wir von nichtkoordinierenden Anionen in diesem Lösungsmittel noch weit entfernt sind, und schließlich sind bereits 1975 sogar in Komplexe des Typs $[M(CO)_5Xe]$ ($M = Cr, Mo, W$) mit dativer $Xe \rightarrow M$ -Bindung nachgewiesen worden^[3].

Es ist offensichtlich, daß bei einem schwach koordinierenden Anion die negative Ladung – von Sonderfällen abgesehen, wird man nur einfach geladene Anionen betrachten –

möglichst über eine große Zahl von Ligandenatomen verteilt sein sollte. Außerdem sollten die peripheren Atome möglichst Fluor- oder Wasserstoffatome sein, und nicht etwa besser koordinierende Sauerstoff- oder Chloratome. Die Löslichkeit der Salze mit schwach koordinierendem Anion in unpolaren Lösungsmitteln ist ebenfalls eine wichtige Voraussetzung.

Eine weitere Bedingungen ist die kinetische Stabilität gegen Ligandenabstraktion: Die immerhin nur mäßig stark koordinierenden Anionen BF_4^- , PF_6^- und SbF_6^- sind gegenüber elektrophilem Angriff instabil und spalten dabei F^- ab. Schließlich sollten die Anionen stabil gegenüber einem oxidativen Angriff sein. Dies schließt z.B. das Anion C_6O^- von der weiteren Betrachtung aus; von seiner mittlerweile vielfach belegten Fähigkeit, über die Sechsring-Sechsring-oppelbindungen an Metalle zu koordinieren, ganz zu schweigen.

B(C_6H_5)₄⁻ und verwandte Anionen: Tetraarylborate als Liganden sind erst kürzlich Gegenstand eines Highlights^[1a] gewesen, so daß man sich hier auf eine Ergänzung beschränken kann.

In der Reihenfolge $ClO_4^- > BF_4^- > PF_6^- > B(C_6H_5)_4^-$ nimmt die Koordinationsfähigkeit ab. Als Koordinationsstelle von $B(C_6H_5)_4^-$ verbleibt das aromatische Ringsystem der Phenylgruppen, das an Metallatome zumeist η^6 koordiniert ist. Koordination über die C-H-Bindungen der Phenylringe ist jedoch noch nicht gefunden worden. Die Stärke der π -Wechselwirkung eines Phenylrings des Anions $B(C_6H_5)_4^-$ mit Metallen ähnelt der eines neutralen Benzolliganden, wenn man die Metall-C-Bindungslängen zum Maßstab nimmt^[4]. Da C_6F_6 ein weitaus schlechterer Komplexligand als C_6H_6 ist, wurden auch $B(C_6F_5)_4^-$ oder substituierte und partiell fluorierte Tetraphenylborate eingesetzt. Salze dieser

[*] Prof. Dr. K. Seppelt

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität
Fabeckstraße 34–36, D-14195 Berlin
Telefax: Int. + 30/838-2424