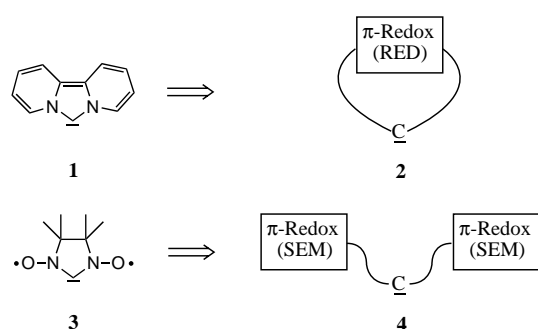


Dinitroxidcarbene, eine neue Klasse selbstumpolungsfähiger Carbene: Herstellung in Lösung und Stabilisierung in Übergangsmetallkomplexen**

Robert Weiss* und Norbert Kraut

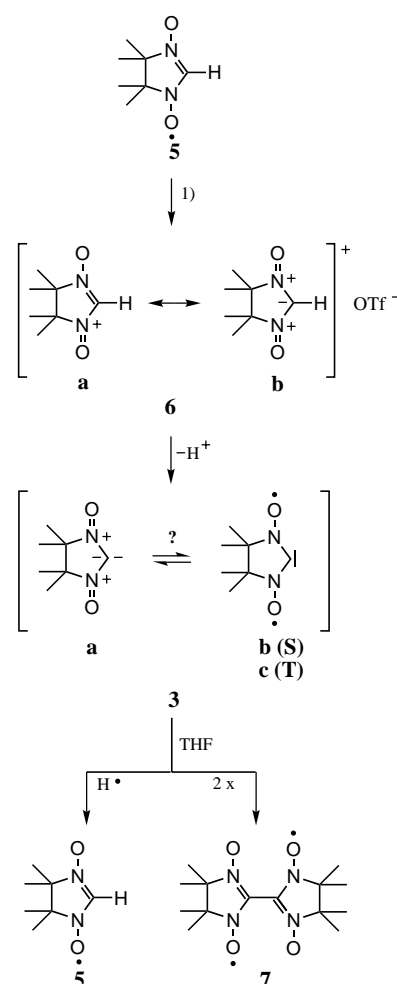
Mit der Synthese von **1** stellten wir vor einiger Zeit den Prototyp eines selbstumpolungsfähigen Carbens vor.^[1] Wie die allgemeine Struktur **2** zeigt, ist dabei ein Singulett-Carbenzentrum konjugativ mit den Termini eines zweistufigen π -Redoxsystems in der reduzierten Form (RED)^[2] verbunden. Die Elektronen in diesem Reservoir können im Sinne einer Redoxumpolung durch Koordinationspartner am Carbenzentrum in Anspruch genommen werden.^[3] Zur Erweiterung dieses Konzepts berichten wir im Folgenden über die erstmalige Synthese des Dinitroxidcarbens **3** in Lösung und dessen Stabilisierung in Übergangsmetallkomplexen.



3 ist das erste Beispiel aus einer allgemeinen Verbindungs-kategorie **4**, bei der die beiden Substituenten am Carbenzentrum als Termini zweier voneinander unabhängiger zweistufiger π -Redoxsysteme aufzufassen sind. Diese elektronische Konfiguration sollte noch flexibler als **2** auf einen Koordinationspartner am Carbenzentrum reagieren können. In **3** liegen die beiden Redoxsysteme formal in der semioxydierten Form (SEM) vor,^[4] sodass hier außer der Selbstumpolungsfähigkeit auch die Multiplizität dieser Verbindung von Bedeutung ist. Über die Synthese und die C2-Funktionalisierung des Radikalanions von **3** haben wir kürzlich berichtet.^[5]

Für die Synthese von **3** sollte ein passendes Nitronylnitroxid zunächst zum entsprechenden Nitronylnitrosonium-Ion oxidiert und anschließend am zentralen C2 deprotoniert werden. Während Nitronylnitroxide aufgrund ihrer magnetischen Eigenschaften als zentrale Bausteine supramolekularer Materialien von aktuellem Interesse sind,^[6] ist über die entsprechenden Nitronylnitrosonium-Ionen wenig bekannt.^[7a] Lediglich eine Verbindung dieses Typs wurde durch eine Röntgen-

strukturanalyse zweifelsfrei charakterisiert.^[7b] Wir stellten fest, dass sich Nitronylnitroxide mit $\text{Br}_2/\text{Me}_3\text{SiOTf}$ ($\text{OTf}^- = \text{Trifluormethansulfonat}$) im Verhältnis 1:2 leicht in die entsprechenden Nitronylnitrosoniumtriflate überführen lassen.^[8] Mit dieser Methode erhielten wir aus dem rotviolett, stabilen Radikal **5**^[9] das stark oxidierende ($E_{1/2} = 0.80 \text{ V vs. SCE}$), orangefarbene Nitronylnitrosoniumsalz **6** in guter Ausbeute. Semiempirischen Rechnungen zufolge lassen sich Nitronylnitrosonium-Ionen am besten als geminal Dinitrosonium-stabilisierte Carbanionen („Dinitrosoniummethide“) auffassen. Für **6** dominiert demnach die Grenzstruktur **b** aus Schema 1 (Ladung an C2 (PM3): -0.86). Entsprechend ist nach den Rechnungen das C2-H-Atom stark positiviert (Ladung (PM3): $+0.26$); die Gründe hierfür sind vermutlich der starke $-I$ -Effekt der benachbarten Nitrosoniumfunktionen sowie Ringspannungseffekte.^[3] In Einklang damit erscheint das Signal für dieses Proton im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei $\delta = 9.52$.



Schema 1. Herstellung und Deprotonierung von **6**; 1) $\text{Br}_2/\text{TMSOTf}$ 1:2.

Erwartungsgemäß lässt sich **6** leicht deprotonieren: Gibt man $\text{KO}t\text{Bu}$ zu einer Lösung von **6** in THF, so bildet sich das von Ullman et al. auf einem alternativen Weg synthetisierte^[10] rotviolette Biradikal **7** in hoher Ausbeute (86%). Bemerkenswerterweise werden bei inverser Zugabe (d.h. bei Zu-

[*] Prof. Dr. R. Weiss, Dipl.-Chem. N. Kraut
Institut für Organische Chemie
Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, 91054 Erlangen (Deutschland)
Fax: (+49) 9131-85-25876
E-mail: robert.weiss@chemie.uni-erlangen.de

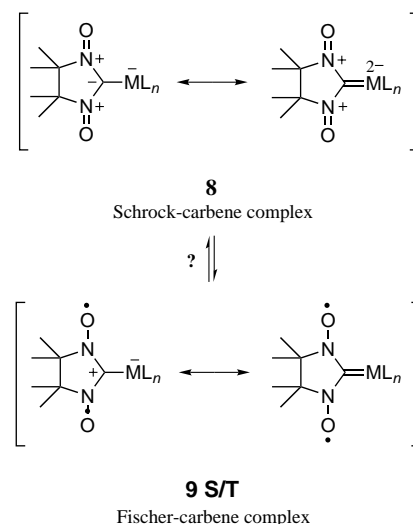
[**] Wir danken Prof. P. Audebert, ENS Cachan (Paris), für die Durchführung der cyclovoltammetrischen Messungen sowie Dr. F. Hampel, Universität Erlangen-Nürnberg, für die Anfertigung der Kristallstrukturanalyse.

gabe von **6** zu einer Lösung von KOtBu) neben 34 % **7** noch 37 % **5** erhalten. Die experimentellen Befunde lassen folgende Deutung zu:

- 1) Bei der Deprotonierung von **6** entsteht zunächst das Dinitrosoniumdiid **3a**, aus dem sich durch Selbststumpolung das Dinitroxidcarben bildet, und zwar in Form des Singulett-Biradikaloids **3b** und/oder des entsprechenden π -Triplett-Carbens **3c**.^[11] Die Bestimmung der relativen Energien der elektronischen Konfigurationen von **3** – ohnehin nur für die Gasphase möglich – ist ein schwieriges theoretisches Problem, mit dem wir uns derzeit befassen.^[12]
- 2) Die anschließenden Reaktionen, d.h. die Dimerisierung von **3** zu **7** und die Bildung von **5** aus **3** durch H-Abstraktion von einem Solvensmolekül,^[13] deuten sehr auf das Vorliegen eines Open-Shell-Systems hin, bei dem das zentrale C-Atom partiellen Radikalcharakter aufweist. Aufgrund der Spindelokalisierung im π -System tritt dies nur bei **3b/3c** auf, nicht jedoch bei **3a**.
- 3) Die beobachtete Produktverteilung in Abhängigkeit vom Zugabemodus der Reaktanten bei der Deprotonierung von **6** deutet darauf hin, dass **7** nicht nur durch direkte Dimerisierung von **3b/3c**, sondern – was energetisch günstiger ist – auch durch Rekombination der Carbene **3a–c** mit der Vorstufe **6** und anschließende Deprotonierung zugänglich ist. Diese „protonenkatalysierte“ Dimerisierung wurde auch schon bei Arduengo-Carbenen beobachtet.^[14] Bei inverser Zugabe (d.h. mit vorgelegter Base) findet **3** nur noch in geringem Umfang das Vorstufen-Kation als Reaktionspartner vor, sodass die H-Abstraktion aus dem Solvens mit der (unkatalysierten) Dimerisierung konkurrieren kann.

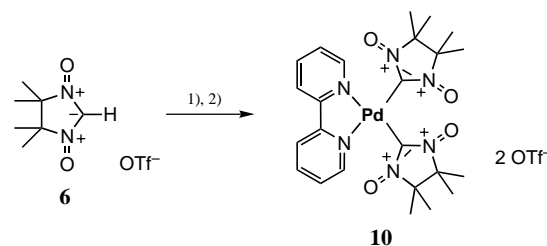
Da die Dinitroxidcarbene **3a–c** noch ein freies Elektronenpaar am zentralen C-Atom aufweisen, sollten sie als σ -Elektronen-Donorsysteme gegenüber ML_n -Einheiten auftreten können (M = Metallzentrum, L_n = Ligandensatz). Mit dem Selbststumpolungskonzept lassen sich, abhängig von der elektronischen Natur des jeweiligen ML_n -Fragments, grundsätzlich zwei elektronisch komplementäre Klassen von Carbenkomplexen konzipieren (siehe Schema 2). In **8** tritt der Carbenligand als π -Elektronen-Donor gegenüber der ML_n -Einheit auf (Schrock-Carbenkomplex), in **9** hingegen als π -Elektronen-Acceptor (Fischer-Carbenkomplex), wobei hier neben einer Singulett-Biradikaloidstruktur **9S** auch ein neuartiger Triplett-Carbenkomplex **9T** zu diskutieren ist. Die elektronischen Eigenschaften der ML_n -Einheit (Oxidationsstufe von M , Art, Zahl und räumliche Anordnung der Liganden L) dürften darüber entscheiden, welche dieser elektronischen Konfigurationen realisiert wird. Auch Gleichgewichte zwischen den Selbststumpolungsisomeren **8** und **9S/9T** können vermutet werden. Semiempirische Rechnungen (PM3) mit verschiedenen ML_n -Einheiten bestätigen zumindest qualitativ diese Annahme.

Die Synthese von Übergangsmetallkomplexen von **3** durch direkte Umsetzung von Übergangsmetallverbindungen mit dem in situ gebildeten Dinitroxidcarben scheiterte aufgrund dessen Kurzlebigkeit. Die Synthese gelang allerdings durch S_E -Reaktion am elektronenreichen C2-Zentrum von **6**. So erhielten wir durch die Umsetzung von **6** mit Palladium(II)-



Schema 2. Möglichkeiten zur Selbststumpolung bei Übergangsmetallkomplexen von **3**.

acetat/2,2'-Bipyridin in Acetonitril unter milden Bedingungen und in guter Ausbeute (85 %) den ersten Dinitroxidcarbenkomplex **10** (Schema 3, siehe auch *Experimentelles* sowie Lit. [15]).



Schema 3. Herstellung von **10**: 1) Pd(OAc)₂, CH₃CN, Rückfluss, 12 h; 2) 2,2'-Bipyridin, THF, RT, 1 h.

Abbildung 1 zeigt die Struktur des Kations von **10** im Kristall.^[16] Die nahezu senkrecht zur Koordinationsebene des Palladiums angeordneten Carbenliganden haben den elek-

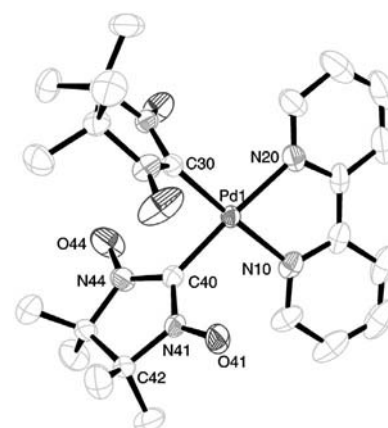


Abbildung 1. Struktur des Kations von **10** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pd1–N20 2.066(4), Pd1–C40 1.977(4), C40–N41 1.341(6), C40–N44 1.351(6), N44–O44 1.231(5), N41–O41 1.243(4); N20–Pd1–N10 79.8(16), C40–Pd1–C30 85.44(17), N44–C40–N41 104.6(4), C40–N41–C42 117.0(3), C40–N41–O41 122.8(3).

tronischen Charakter von Nitronylnitrosoniumsystemen. Dies geht aus spektroskopischen Messungen sowie aus den Strukturparametern des Fünfrings in **10** hervor, die denen einer beschriebenen C2-phenylierten Nitronylnitrosoniumverbindung ähnlich sind. Insbesondere die N-O-Bindungslängen in **10** (124 pm) entsprechen ungefähr denen der Referenzverbindung (ca. 122.5 pm).^[7b] Darüber hinaus ist **10** diamagnetisch. Offenbar wird in diesem Komplex die umgepolte Singulettstruktur **3a** eines Dinitroxidcarbans entsprechend dem allgemeinen Strukturtyp **8** stabilisiert (siehe Schema 2). Die vielseitige elektronische Natur der Dinitroxidcarbene prädestiniert diesen Ligandentyp als elektronisch flexiblen, neuartigen Koordinationspartner sowohl für metallische als auch für nichtmetallische Zentren.

Auf ähnliche Weise, jedoch ohne 2,2'-Bipyridin, konnten 2:1-Carbenkomplexe von Hg^{II}, Ag^I und Au^I in guten Ausbeuten als stabile orangefarbene Salze gewonnen und charakterisiert werden. Diese Salze sind, ähnlich wie **10**, stark oxidierend und scheinen auch hinsichtlich ihrer elektronischen Konfiguration **10** zu entsprechen. Laufende Untersuchungen befassen sich mit der kontrollierten Reduktion dieser diamagnetischen Systeme zu den entsprechenden homoleptischen Nitronylnitroxidkomplexen, einer bislang unbekannten Verbindungsklasse.

Experimentelles

6: Zu einer auf -40°C gekühlten Lösung von 383 mg (2.44 mmol) **5** in 10 mL Dichlormethan gibt man tropfenweise eine Lösung von 0.06 mL (1.22 mmol) Br₂ und 0.48 mL (2.68 mmol) Me₃SiOTf in 5 mL Dichlormethan. Nach Einengen der Lösung werden 60 mL Diethylether hinzugefügt. Der orangefarbene Niederschlag wird abfiltriert, mit wenig Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 516 mg (69.1 %); korrekte C,H,N,S-Analyse; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃NO₂, 32 °C): δ = 1.88 (s, 12H; CH₃), 9.52 (s, 1H; CH); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃NO₂, 32 °C): δ = 24.6 (s; CH₃), 93.2 (s; C), 122.2 (q, ¹J(C,F) = -318.9 Hz ; CF₃), 153.5 (s; CH); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3166m, 3060w, 1756w, 1627w, 1490s, 1410w, 1391m, 1381m, 1272s, 1229s, 1160s, 1034s, 813w, 757w, 640s, 575m, 540m, 519m cm⁻¹; EI-MS (70eV): *m/z* (%): 157 (40) [*M*⁺ – OTf], 83 (55) [C₆H₁₁⁺], 69 (100) [CF₃⁺]; FAB-MS (NBA): *m/z* (%): 463 (100) [2*M*⁺ – OTf].

10: Eine Lösung von 331 mg (1.08 mmol) **6** und 121 mg (0.54 mmol) Pd(OAc)₂ in 20 mL Acetonitril wird 12 h zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wird die Lösung auf wenige mL eingengt und mit Diethylether versetzt. Der orangefarbene Feststoff wird abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Man suspendiert in 10 mL THF, versetzt mit 84 mg (0.54 mmol) 2,2'-Bipyridin und rührt 1 h bei Raumtemperatur. Nach Zugabe von 30 mL Diethylether wird der fahlosafarbene Niederschlag abfiltriert, mit wenig Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 401 mg (85 %); korrekte C,H,N,S-Analyse; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃NO₂, -20°C): δ = 1.74 (s, 12H; CH₃), 1.86 (s, 12H; CH₃), 7.68 (m, 4H; CH), 8.45 (m, 4H; CH); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃NO₂, -20°C): δ = 25.2 (br.s; CH₃), 92.2 (br.s; C), 122.4 (q, ¹J(C,F) = -319.8 Hz ; CF₃), 125.7 (s; CH), 129.6 (s; CH), 144.0 (s; CH), 152.8 (s; CH), 157.5 (s; CH), 212.2 (s; CPd); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1637mb, 1450m, 1422s, 1384m, 1263s, 1225w, 1158m, 1033s, 860w, 772m, 637s, 549m, 519m cm⁻¹; FAB-MS (NBA): *m/z* (%): 727 (10) [*M*⁺ – OTf + 4H], 574 (90) [*M*⁺ – 2 OTf + H], 262 (100) [bipyPd⁺].

Deprotonierung von **6:** 1) Zu einer Lösung von 71 mg (0.63 mmol) KOtBu in 10 mL THF wird bei -78°C eine Lösung von 193 mg (0.63 mmol) **6** in 5 mL THF tropfenweise zugegeben. Anschließend wird zur Trockne eingengt und der Rückstand chromatographisch über Silicagel getrennt (CH₂Cl₂/Ethylacetat 4:1). Ausbeuten: 34 mg **7** (34 %), 37 mg **5** (37 %). 2) Zu einer Lösung von 160 mg (0.52 mmol) **6** in 10 mL THF gibt man bei -78°C langsam 58 mg (0.52 mmol) KOtBu. Anschließend wird zur Trockne eingengt und der Rückstand chromatographisch über Silicagel

getrennt (CH₂Cl₂/Ethylacetat 4:1). Ausbeuten: 70 mg **7** (86 %). **5** und **7** sind in der Literatur beschrieben und konnten anhand spektroskopischer Daten (aus EI-MS-, ESR- und UV-Messungen) eindeutig identifiziert werden.^[9, 10]

Eingegangen am 1. August 2001 [Z17648]

- [1] a) R. Weiss, S. Reichel, M. Handke, F. Hampel, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 352–354; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 344–347; b) R. Weiss, S. Reichel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1935–1939.
- [2] K. Deuchert, S. Hünig, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 927–938; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *12*, 875–886.
- [3] S. Reichel, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, **1998**.
- [4] Die vorstellbaren, noch stärker elektrophilen Oxidationsprodukte SEM/OX und OX/OX werden in der nachfolgenden Diskussion nicht angesprochen.
- [5] R. Weiss, N. Kraut, F. Hampel, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617*, 473–482.
- [6] a) A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Lalioti, C. Sangregorio, R. Sessoli, G. Venturi, A. Vindigni, A. Rettori, M. G. Pini, M. A. Novak, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1810–1813; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1760–1763; b) S. Pillet, M. Souhassou, Y. Pontillon, A. Caneschi, P. Gatteschi, C. Leconte, *New J. Chem.* **2001**, *25*, 131–143.
- [7] a) E. F. Ullman, J. H. Osiecki, D. G. B. Boocock, R. Darcy, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7049–7059; b) A. Caneschi, J. Laugier, P. Ray, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1987**, 1077–1079.
- [8] Hierüber wird an anderer Stelle berichtet.
- [9] D. G. B. Boocock, R. Darcy, E. F. Ullman, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5945–5946.
- [10] E. F. Ullman, D. G. B. Boocock, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1969**, *20*, 1161–1162.
- [11] Die konventionelle Triplettverbindung mit σ - π -Konfiguration kann hier außer Betracht bleiben, weil das freie Elektronenpaar am C2 nicht nur durch Ringspannungseffekte, sondern auch induktiv und hyperkonjugativ durch die NO-Funktion stark stabilisiert wird.^[12]
- [12] R. Weiss, N. Kraut, T. Clark, N. J. R. Eikema Hommes, R. Puchta, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [13] In einem Kontrollexperiment konnte gezeigt werden, dass **5** nicht einfach durch Reduktion von **6** durch die Base entstanden ist: Setzt man anstelle von **6** das entsprechende C2-deuterte Salz ein, so erhält man bei inverser Basenzugabe neben dem Dimer **7** ebenfalls ausschließlich das Radikal **5** (MS-Analyse).
- [14] a) A. J. Arduengo, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *Liebigs Ann.* **1997**, *365*; b) R. W. Alder, M. E. Blake, *Chem. Commun.* **1997**, 1513.
- [15] a) D. Enders, H. Gielen, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1483–1488; b) W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2602–2605; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2371–2374.
- [16] Kristallstrukturanalyse von **10**: C₂₆H₃₂F₆N₆O₁₀PdS₂, *M_r* = 873.10, monoklin, Raumgruppe C2/c, *a* = 40.219(8), *b* = 7.5618(15), *c* = 23.737(5) Å, β = 108.16(3)°, *V* = 6859(2) Å³, *Z* = 8, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.691 Mg m⁻³, Kristallabmessungen: 0.20 × 0.20 × 0.10 mm, MoK α -Strahlung (λ = 0.71073 Å), *T* = 173(2) K, *F*(000) = 3536; die Datensammlung erfolgte auf einem Nonius-KappaCCD-Area-Detektor im Bereich 2.13° < θ < 25.02° (11453 Reflexe gemessen, davon 6004 unabhängige und 4783 mit *I* > 2 σ (*I*)). Die Absorptionskorrektur wurde mit dem Programm Scalepack (Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymol.* **1997**, *276*, 307) durchgeführt. Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden (SHELXS97); Strukturverfeinerung gegen *F*² (SHELXL97). Die Wasserstoffatome wurden auf idealisierten Positionen fixiert (Reiter-Modell). *R*-Werte der Verfeinerung: *R*1 = 0.0477 für *I* > 2 σ (*I*), *wR*2 = 0.1420 für alle Daten. Restelektroendichte 1.665/–0.890 e Å⁻³. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-164924 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).