

Carbene

Stabile Singulett-Carbene: zahlreich und vielseitig

Wolfgang Kirmse*

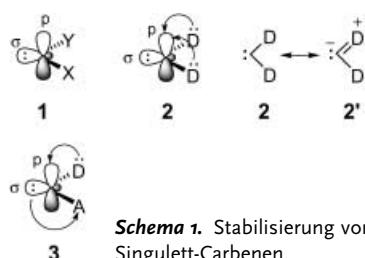
Stichwörter:

Carbene · Phosphane · Sterische Hinderung · Substituenteneffekte

Carbene sind neutrale zweibindige Derivate des Kohlenstoffs.^[1] Die nicht-bindenden Elektronen des Carben-Kohlenstoffatoms können gepaart (Singulett-Zustand, **1**) oder ungepaart sein (Triplet-Zustand). In ihrer Mehrzahl sind Carbene kurzlebige, reaktive Zwischenstufen. Die ersten „in Flaschen abfüllbaren“ Carbene wurden um 1990 bekannt. Seither haben Zahl und Bedeutung stabiler Carbene erheblich zugenommen. Anwendungen in der Komplexchemie und Katalyse entwickeln sich rasch.

Im Grundzustand eines Singulett-Carbens besetzen die gepaarten Elektronen ein σ -Orbital in der Bindungsebene; das p-Orbital bleibt leer. Donor-Substituenten stabilisieren Singulett-Carbene durch teilweise Auffüllung der Elektronenlücke (**2**). Im Sinne der Resonanz-Formulierung bedeutet dies, dass Ylid-Grenzstrukturen **2'** beteiligt sind. Auch „Push-pull“-Stabilisierung (**3**) ist denkbar (Schema 1).

Schon früh wurde mit diesen Bindungskonzepten die Reaktivität und die Elektrophilie oder Nucleophilie von

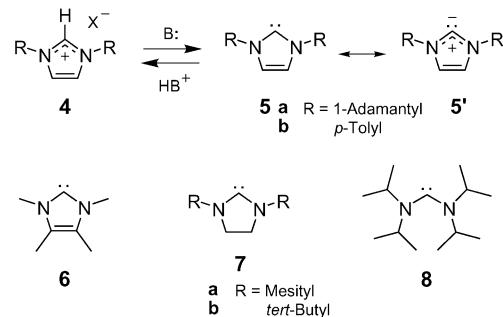


Schema 1. Stabilisierung von Singulett-Carbene.

Carbenen erklärt.^[2] In neuerer Zeit erwiesen sich Aminogruppen als besonders effiziente Donor-Substituenten.^[3] Das erste stabile und kristalline Diaminocarben, **5a**, wurde 1991 von Arduengo et al. beschrieben.^[4] Wie **5b** und **6** belegen, ist für diesen Carben-Typ keine sterische Abschirmung notwendig (Schema 2). Imidazolin-2-ylidene **7** und acyclische Diaminocarbene ohne sperrige Substituenten dimerisieren jedoch langsam.

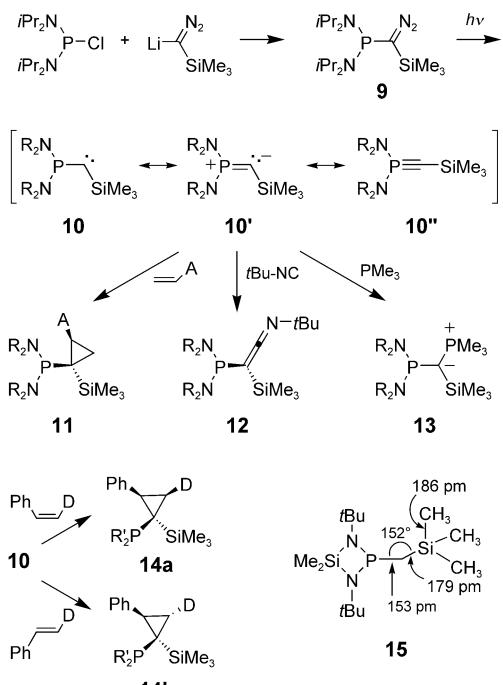
Röntgenstrukturanalysen zufolge sind die C-N-Bindungen von **5** länger als die der kationischen Vorstufen **4** (aus denen die Carbene durch Deprotonierung mit nichtnukleophilen Basen, z. B. KH, Lithiumdiisopropylamid (LDA) oder Lithiumtetramethylpiperidin (LiTMP), hergestellt werden). Die N-C-N-Bindungswinkel der Carbene sind *kleiner* als die der Iminium-Ionen, sogar bei **8** (121° statt 133°). Ein starker Beitrag der Carben-Struktur zur Struktur von **5–8** (und vielen Analoga) steht daher außer Frage. Diaminocarbene sind wertvolle Liganden für Übergangsmetalle. In katalytisch aktiven Komplexen steigerte der Ersatz von Phosphanen durch **5** oder **7** die Reaktivität und die Toleranz gegen funktionelle Gruppen.^[5]

Das von Bertrand et al. beschriebene Phosphanyl(silyl)-carben **10**, erhalten durch Photolyse der Diazoverbindung **9**, war das erste – und umstrittenste – stabile Carben (Schema 3).^[6] Die Autoren befürworteten die Carben-Struktur **10**,^[6b,c] jedoch stieß dieser Vorschlag auf Vorbehalte. Mit ein-



Schema 2. Stabile Diaminocarbene.

fachen Alkenen reagiert **10** nicht, addiert aber an polare C=C-Bindungen ($A = CO_2R$, R^F , Ar)^[6c,7] und Carbonylgruppen.^[6c,8] Die Cyclopropanierung von $A-CH=CH_2$ zu **11** verläuft hochsyn-selektiv (bezogen auf die Phospha-



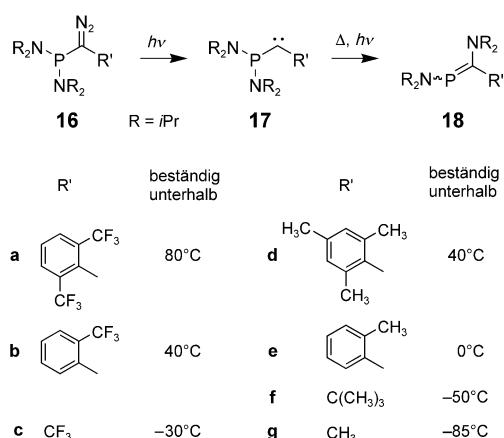
Schema 3. Stabile Phosphanyl(silyl)carbene.

[*] Prof. Dr. W. Kirmse

Fakultät für Chemie, Ruhr-Universität
Universitätsstraße 150
44780 Bochum (Deutschland)
Fax: (+49) 234-32-14353
E-mail: kirmse@xenon.orch.ruhr-uni-bochum.de

nylgruppe) und stereospezifisch (mit (Z)- und (E)-2-D-Styrol, **10** → **14a** bzw. **14b**).^[7] Offenkundig verhält sich **10** gegenüber π -Bindungen und Isonitrilen (→ **12**) als Nucleophil.^[6–8] Andererseits weist die Reaktion mit Phosphanen (→ **13**) auf ein unbesetztes Orbital am Carbenzentrum hin.^[9] Nach vielen ergebnislosen Versuchen gelang die Röntgenstrukturanalyse von **15**, einem nahen Verwandten von **10**.^[10] Die kurzen C-P- und C-Si-Bindungen sowie der P-C-Si-Winkel von 153° sprechen für eine maßgebliche Beteiligung der Ylid-Struktur **10'**, in Übereinstimmung mit dem Ergebnis von Rechnungen.^[11]

Ungeachtet der Diskussion über seine „wahre“ Natur war **10** doch der Ausgangspunkt faszinierender Entwicklungen. Die Silylgruppe von **10** wurde durch Aryl- und Alkylgruppen ersetzt, um die Beziehungen zwischen Struktur und Stabilität von Phosphanycarbene zu klären (Schema 4).^[12] Die sterische



Schema 4. Stabilität von Aryl- und Alkyl(phosphanyl)-carbenen.

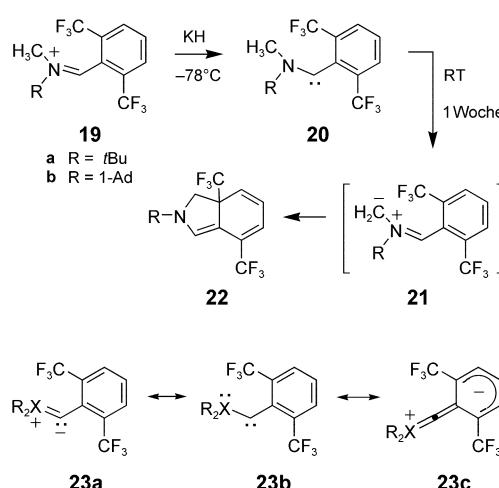
Abschirmung des Carben-Kohlenstoffatoms erwies sich als wichtiger Faktor (vergleiche **17a**/**17b**, **17d**/**17e** und **17f**/**17g**). Verbindungen mit Trifluormethyl-Substituenten (**17a–c**) sind beständiger als ihre Methyl-Analoga (**17d, e, g**), was als Push-pull-Stabilisierung gedeutet werden kann. Die Reaktivität von **17** ähnelt der von **10** – Cyclopropanierung bleibt auf elektronenarme Alkene beschränkt. 1,2-Verschiebungen von R_2N , **17**–**18**, erfolgen thermisch (bei **17f, g**)^[12b] oder photochemisch (bei **17a**).^[12d] Bei **17c** überwiegt 1,2-F-Verschiebung,^[12c] während bei **17g** 1,2-H-

und 1,2- R_2N -Verschiebungen konkurrieren.^[12b]

Stabile Amino(aryl)carbene **20** sind durch Deprotonierung der Iminium-Salze **19** zugänglich (Schema 5).^[13] Sehr aufschlussreich ist ein Vergleich der Strukturen von Aminocarbene **20a** und Phosphanycarbene **17a**. Die Carben-Aryl-Bindung von **20a** (145.3 pm) ist länger als die von **17a** (139.0 pm), und der Bindungswinkel am zweibindigen Kohlenstoffatom von **20a** (121°) ist kleiner als der von **17a** (162°). Demnach ist die Resonanzstruktur **23c** (die den Push-pull-Effekt beschreibt) an **20a** nicht signifikant beteiligt, im Unterschied zu

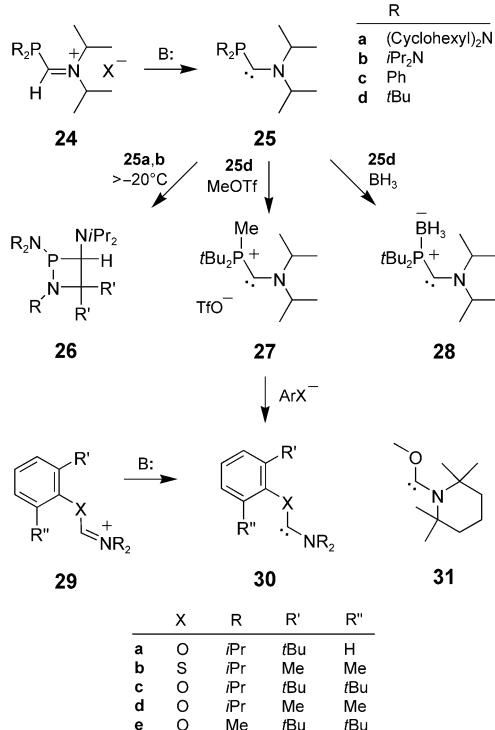
17a. Die C-N-Bindung ist in **20a** (128.3 pm) deutlich kürzer als in Diaminocarbene (7: 135 pm, 8: 136 pm). Folglich kommen die Bindungsverhältnisse in **20a** der Grenzstruktur **23a** nahe. Trotzdem sind die zweibindigen Kohlenstoffatome von **20** entschirmt (^{13}C -NMR: $\delta = 299$ –303 ppm) im Vergleich zu denen von Diaminocarbene (7a: $\delta = 245$ ppm, 7b: $\delta = 238$ ppm, 8: $\delta = 256$ ppm). Die kurze C-N-Bindung von **20** kompensiert das Fehlen einer zweiten Aminogruppe nur teilweise. Die Lebensdauer von **20** wird begrenzt durch intramolekulare Cyclisierung zu **22**, die vermutlich über das Azomethin-Ylid **21** verläuft.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen kuppelten Bertrand et al. Amino- und Phosphanylgruppen an das Carben-Kohlenstoffatom. Deprotonierung der Phosphanyliminium-Salze **24** mit $(Me_3Si)_2NLi$ ergab eine Reihe von Amino(phosphanyl)carbenen **25** (Schema 6).^[14] Die thermische Stabilität von **25a, b** wird durch intramolekulare C-H-Insertion (→ **26**, $>-20^\circ C$) begrenzt, die von **25d** durch Eliminierung von Propen ($40^\circ C$). Wie die lange C-P-Bindung (185 pm) und die kurze C-N-Bindung (129 pm) von **25a** anzeigen, fungiert vorwiegend –



Schema 5. Stabile Amino(aryl)carbene.

wenn nicht ausschließlich – die Aminogruppe als Elektronendonator. Die Carbene **25** verhalten sich deshalb bifunktionell. Harte Lewis-Säuren (BF_3) werden am Carben-Kohlenstoffatom gebunden, weichere (BH_3 , S) dagegen am Phosphoratom (siehe **28**). Alkylierung von **25d** mit Methyltriflat lieferte das Phosphonium-Salz **27**, das in festem Zustand bei Raumtemperatur stabil ist.^[15] Die Phosphonium-Gruppe von **27** wird durch Nucleophile verdrängt



Schema 6. Stabile Amino(phosphanyl)carbene, Amino(oxy)carbene und Amino(thio)carbene.

unter Bildung des Amino(oxy)carbens **30a** und des Amino(thio)carbens **30b**. Diese Route ist wegen ihrer Flexibilität bemerkenswert: Eine einzige Vorstufe, **27**, führt zu einer Vielzahl von Carbenen. Einige dieser Carben sind auch aus den Iminium-Salzen **29** zugänglich, wie Alder et al. für **30b–e** gezeigt haben.^[16] Sogar das rein aliphatische Amino(oxy)carben **31** wurde durch Deprotonierung hergestellt.

Anwendungen der neuen Carben als Komplex-Liganden von Übergangsmetallen befinden sich noch in ihren Anfängen. Berichtet wurde über Rhodiumkomplexe des Aryl(phosphanyl)-carbens **17a**,^[17] jedoch nicht über deren katalytische Aktivität. Verfügbar sind jetzt viele potenzielle Carbenliganden, auch zweizähnige Vertreter wie **25**, bei denen sich die sterischen und elektronischen Einflüsse auf das Carbenzentrum variieren lassen. Neueste Dichtefunktional-Studien von Rh¹-Carben-Komplexen weisen auf die (gegenüber Aminocarbenen) hohe strukturelle Vielfalt von Phosphanylcarbenen hin.^[18] Daher bestehen hervorragende Möglichkeiten zum Entwurf selektiver Katalysatoren.

- [1] Übersichten: a) *Carbene Chemistry* (Hrsg.: G. Bertrand), Marcel Dekker, New York, **2002**; b) *Carben(oide), Carbene* (Hrsg.: M. Regitz), Houben-Weyl, Vol. E19b, Thieme, Stuttgart, **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) R. A. Moss in *Carbene Chemistry* (Hrsg.: G. Bertrand), Marcel Dekker, New York, **2002**, S. 57–101; b) R. A. Moss, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 15–21; c) R. A. Moss, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 58–64.
- [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. 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] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [5] Übersichten: a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1343–1363; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290–1309; b) W. A. Herrmann, T. Weskamp, V. P. W. Böhm, *Adv. Organomet. Chem.* **2001**, *48*, 1–69; c) T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18–29.
- [6] a) A. Baceiredo, G. Bertrand, G. Sicard, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4781–4783; b) A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463–6466; c) A. Igau, A. Baceiredo, G. Trinquier, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 617–618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 621–622.
- [7] a) G. R. Gillette, A. Igau, A. Baceiredo, G. Bertrand, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 393–400; b) S. Goumri-Magnet, T. Kato, H. Gornitzka, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4464–4470.
- [8] a) O. Illa, H. Gornitzka, V. Branchadell, A. Baceiredo, G. Bertrand, R. M. Ortuño, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 3147–3152; b) O. Illa, H. Gornitzka, A. Baceiredo, G. Bertrand, V. Branchadell, R. M. Ortuño, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 7707–7710.
- [9] S. Goumri-Magnet, O. Plishchuk, H. Gornitzka, C. J. Marsden, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3938–3941; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 3727–3729.
- [10] T. Kato, H. Gornitzka, A. Baceiredo, A. Savin, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 998–999.
- [11] D. A. Dixon, K. D. Dobbs, A. J. Arduengo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9782–9785.
- [12] a) C. Buron, H. Gornitzka, V. Romanenko, G. Bertrand, *Science* **2000**, *288*, 834–836; b) E. Despagnet, H. Gornitzka, A. B. Rozhenko, W. W. Schoeller, D. Bourissou, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2959–2961; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2835–2837; c) E. Despagnet-Ayoub, S. Solé, H. Gornitzka, A. B. Rozhenko, W. W. Schoeller, D. Bourissou, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 124–130; d) E. Despagnet-Ayoub, H. Gornitzka, D. Bourissou, G. Bertrand, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 2039–2042.
- [13] a) S. Solé, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, D. Bourissou, *Science* **2001**, *292*, 1901–1903; b) X. Cattoën, S. Solé, C. Pradel, H. Gornitzka, K. Miqueu, D. Bourissou, G. Bertrand, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 911–914.
- [14] N. Merceron, K. Miqueu, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6806–6807.
- [15] N. Merceron-Saffon, A. Baceiredo, H. Gornitzka, G. Bertrand, *Science* **2003**, *301*, 1223–1225.
- [16] R. W. Alder, C. P. Butts, A. G. Orpen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11526–11527.
- [17] E. Despagnet, K. Miqueu, H. Gornitzka, P. W. Dyer, D. Bourissou, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11834–11835.
- [18] K. Miqueu, E. Despagnet-Ayoub, P. W. Dyer, D. Bourissou, G. Bertrand, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5858–5864.