

# Organische Chemie 2000

***Symbiosen aus Experiment und Theorie prägen die Entwicklung bei den reaktiven Zwischenstufen. Chiralitäts-Memory-Effekte öffnen Tore zur Kontrolle der Stereoselektivität, und unkonventionelle Synthesemethoden geben Antworten auf Fragen einer nachhaltigen Chemie. In der Kombinatorik hat die Flüssigphase der Festphase den Rang abgelaufen. Eine Vielzahl neuer zellulärer Targets stellt die Wirkstofffindung vor neue Aufgaben.***

## Reaktive Zwischenstufen, ungewöhnliche Moleküle

Nicht allen Molekülen sieht man ihre besonderen Eigenschaften auf den ersten Blick an. So ist nicht bekannt, warum sich Linus Pauling für 2-Azido-5,8-dihydroxy-1,3,4,6,7,9,9b-heptaazaphenalen (1) interessierte, das seit seinem Ableben 1994 die Tafel seines Arbeitszimmers schmückt. Für sachdienliche Hinweise, die zur Aufklärung dieser Frage beitragen, hat C&E News eine Baseball-Kappe ausgesetzt.<sup>1)</sup>

Ganz im Sinne Paulings setzt sich auch in diesem Jahr im Bereich der reaktiven Zwischenstufen der Trend einer engen Symbiose zwischen Experiment und Theorie weiter fort. Dabei sind insbesondere die Dichtefunktionalmethoden auf dem Vormarsch und dringen selbst für Systeme mit Multireferenzcharakter zunehmend in das Terrain der Ab-initio-Quantenchemie vor.<sup>2)</sup>

### Carbene

Die Hauptentwicklung in der Carbenchemie ging im Jahr 2000 in Richtung stabiler Spezies, in denen der Carbencharakter und die typische Reaktivität dennoch erhalten sind.

Auf dem Gebiet der Carbene mit Singulett-Grundzustand ist die Darstellung neuer Phosphanyl-substituierter Systeme bemerkenswert.<sup>3)</sup> Carben (2) kann in THF oder Toluol bei  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  photochemisch aus der Diazoverbindung dargestellt werden und lagert erst bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  in ein Kumulen um, während eine Dimerisierung nur bei Entfernen des Lösungsmittels stattfindet (wird (2) in Pentan oder 1-Hexan dargestellt, erfolgt die Dimerisierung schon bei  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Dennoch addiert (2) bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  glatt an Dimethylfumarat oder inseriert in die Si-H-Bindung des Triethylsilans (Abbildung 1).

Die Trifluormethylgruppe in Carben (2) wurde durch einen sterisch hoch anspruchsvollen 2,6-Bis(trifluormethyl)phenyl-Substituenten ersetzt. Das resultierende Carben (3) ist nunmehr stabil (Schmp.  $68 - 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) und konnte über eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.

Auch vom Gebiet der „stabilen“ Triplett-Carbene gibt es Neues zu vermelden. Eine Verlängerung der Lebensdauer von 2,2',6,6'-substituierten Derivaten des Diphenylcarbens gelang durch Einführung von zwei Nitrilgruppen in 4,4'-Position.<sup>4)</sup> Die kinetische Stabilisierung des Carbens ist hier auf verbesserte Delokalisation der ungepaarten Elektronen zurückzuführen. Ein ähnliches Konzept liegt der Darstellung von Phenyl-9-(10-phenylanthryl)carben (4) zugrunde.<sup>5)</sup> Während die Spindichte durch die Anthrylreste sehr effizient delokalisiert wird, reicht die kinetische Stabilisierung nicht aus, um die Lebensdauer der Carbene drastisch zu erhöhen. Auch das 9,9'-Dianthrylcarben (5) ist eine sehr kurzlebige Spezies,<sup>6)</sup> die überraschenderweise zu einem ungewöhnlichen allenischen Trimer (6) abreagiert

Im Bereich der hochreaktiven und kurzlebigen Carbene, für deren Untersuchung die Matrixisolationsspektroskopie erforderlich ist, verdient das 2-Benzofurylchlorcarben (7) besondere Beachtung.<sup>7)</sup> Das Singulett-Carben (7) kann durch selektive Bestrahlung ( $\lambda = 436\text{ nm}$ ) aus der matrixisolierten Diazirinvorstufe erhalten werden, lagert sich jedoch schon bei kurzer Bestrahlung mit  $\lambda = 366\text{ nm}$  quantitativ in das hochgespannte cyclische Allen (8) um. Durch langwellige Bestrahlung von (8) ließ sich Carben (7) zurückgewinnen. Bei Allen (8) handelt es sich um eine ungewöhnlich gespannte Verbindung, deren allenischer CCC-Bindungswinkel nach Rechnungen (B3LYP/6-31G\*\*)  $118^{\circ}$  beträgt. Durch kurzwellige Photolyse von Carben (7) ließ sich eine weitere interessante Spezies, das Chinonmethid (9) nachweisen. Ausgedehnte kurzwellige Photolyse ergab schließlich eine Verbindung, die vorläufig als das Acyl-Benzocyclobuten (10) identifiziert wurde (Abbildung 2).

Eines der Highlights des Jahres 1999 war die Detektion eines metastabilen Singulettzustands eines Carbens mit Triplett-Grundzustand.<sup>8)</sup> Die Arbeiten am 2-Naphthyl-carbomethoxycarben (11) wurden nun mit Femtosekunden-Zeitauflösung weitergeführt.<sup>9)</sup> Die Spinäquibrierung läuft in diesem System extrem rasch ab ( $< 10\text{ ps}$ ), viel schneller als im

Fall des Diphenylcarbens (Gleichung 1). Wahrscheinlich geht die Spinumkehr hier mit einer Rotation um die Carben-C-Acyl-Einfachbindung einher, was die enorm rasche Kinetik erklären würde.

Einige der mit den Nitrenen und Carbenen engverwandten Nitrenium- Ionen (12) wurden mittels zeitaufgelöster Infrarotspektroskopie in Lösung charakterisiert.<sup>10)</sup> Im Experiment wurden transiente Infrarotabsorptionen bei ca. 1580 – 1630  $\text{cm}^{-1}$  detektiert, die mit einer Beschreibung der Nitreniumionen als Iminocyclohexadienylkationen konsistent sind (Gleichung 2).

## Radikale

Die Ringöffnung von Cyclopropenen sollte primär zur Bildung von Diradikalen führen, die sich bis vor kurzem jedoch ihrer direkten Detektion entziehen konnten. Durch Photolyse von 1-Methylcyclopropen in einer mit Bromatomen dotierten Xenonmatrix gelang nun der experimentelle Nachweis des Triplett-2-Methylpropen-1,3-diyls (13).<sup>11)</sup> Die Tatsache, dass (13) auf thermischem Wege (Excitonentransfer) aus dem Cyclopropen entstanden ist, hat Bedeutung für die Diskussion über den Mechanismus der Ringöffnung von Cyclopropenen. Es erscheint damit sehr wahrscheinlich, dass auch in der Pyrolyse von Cyclopropen bei hohen Temperaturen solche Intermediate durchlaufen werden (Gleichung 3).

*m*-Didehydrobenzol steht immer noch etwas im Schatten seiner intensiv untersuchten Geschwister *o*-Didehydrobenzol und *p*-Didehydrobenzol. Die Gasphasenreaktivität geladener *m*-Didehydrobenzole wurde nun massenspektrometrisch untersucht.<sup>12)</sup> Nach den Ergebnissen reagiert das *m*-Didehydrobenzol (14) als starkes Elektrophil, das effizient durch Nucleophile (Pyridin, Isonitrile) abgefangen wird (Gleichung 4).

## Fullerene

Ebenfalls in der Gasphase wurde erstmals  $\text{C}_{20}$ , das kleinste mögliche Fulleren, dargestellt.<sup>13)</sup> Dieses Kohlenstoffallotrop wurde durch Debromierung von partiell bromiertem Dodecahedran ( $\text{C}_{20}\text{HBr}_{13}$ ) in einer Gasentladung erzeugt und konnte massenspektrometrisch und photoelektronenspektroskopisch charakterisiert werden. Eine mögliche Umlagerung des Fulleren  $\text{C}_{20}$  in ein Pentadehydrocorannulen mit gleicher Summenformel konnte durch unabhängige Darstellung dieses Isomers ausgeschlossen werden.

## Kationen

Die Stabilisierung von extrem aciden Kationen setzt voraus, dass praktisch nicht-basische oder -nucleophile Gegenionen anwesend sind oder Gegenionen völlig fehlen. Beide Vorgehensweisen wurden im vergangenen Jahr wiederholt angewandt. Durch Umsetzung von Fulleren  $\text{C}_{60}$  mit einer neuen Supersäure,  $\text{H}(\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{X}_6)$  ( $\text{X} = \text{Cl}$  oder  $\text{Br}$ ), deren konjugates Anion ein extrem stabiler Carborancluster ist, konnte erstmalig  $\text{HC}_{60}^+$  als bei Raumtemperatur in Substanz oder in Lösung stabile Spezies dargestellt werden.<sup>14)</sup> Die Verwendung des  $\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{X}_6^-$ -Anions erlaubte auch die Darstellung der Radikalkationen von  $\text{C}_{60}$ .  $\text{C}_{60}^{\bullet+}$  konnte allerdings nicht in Substanz isoliert werden, da beim Konzentrieren der Lösung möglicherweise  $\text{C}_{60}^{\bullet+}$  in  $\text{C}_{60}$  und  $\text{C}_{60}^{2+}$  disproportioniert.

Nur in Argonmatrix beständig ist das Phenylkation (15), das erstmals durch Bestrahlung von Iodobenzol oder Brombenzol mit einer Argonresonanzentladung dargestellt werden konnte.<sup>15)</sup> Als weiteres Produkt entstand hierbei das Phenylradikal. Charakteristische Reaktionen, so die Umsetzung mit Stickstoff zum Benzoldiazoniumion, dienen neben umfangreichen Isotopenmarkierungsexperimenten zur Charakterisierung von (15), von dem nur sehr wenige Banden detektiert werden konnten (Gleichung 5).

## Gespannte Systeme

Ein ungewöhnliches  $\pi$ -System findet sich in [1.1]Paracyclophan. Stabile Derivate dieser hochgespannten Verbindungsklasse wurden nun veröffentlicht.<sup>16)</sup> Es stellt keine Überraschung dar, dass diese Derivate wegen der notwendigen sterischen Abschirmung hochgradig substituiert sein müssen. Die Darstellung erfolgte aus den entsprechenden Dewarbenzol-Analoga. Photochemisch ließen sich die [1.1] Paracyclophane, wie (16), reversibel in Spirocyclopropane umsetzen (Gleichung 6).

Noch mehr Dreiringe (fünfzehn!) enthält das hochgespannte Triangulan (17), das aus Bicyclopropylen durch sequentielle Dibromcarben-Addition/ $\text{CuCl}_2$ -assistierte Kopplung mit BuLi erhalten werden konnte (Abbildung 3).<sup>17)</sup> Bemerkenswert ist, dass die zentrale Spiropentaneinheit wegen der sterischen Überfrachtung des Moleküls ihre  $\text{C}_2$ -Symmetrie verloren hat.

Interessante Bindungsverhältnisse liegen in den Radikalanionen und Dianionen von Bisdiazenen vor, deren Azofunktionalitäten räumlich benachbart sind.<sup>18)</sup> Hier wird eine cyclische Delokalisierung von fünf oder sechs Elektronen über vier Stickstoffatome beobachtet ( $\sigma$ -Bishomoaromatizität). Nach kurzem Kontakt mit Alkalimetallen bilden sich die grünen Radikalanionen (18), während längere Reaktionszeiten zu den roten Dianionen (19) führen (Gleichung 7).

Sehr viele Stickstoffatome enthält auch das Octanitrocuban (20), das aus Heptanitrocuban in einer ungewöhnlichen Reaktion durch Nitrosierung und nachfolgender Oxidation mit Ozon erhalten wurde (Gleichung 8).<sup>19)</sup> Die Dichte von Octanitrocuban ist mit 1,979 g·cm<sup>-3</sup> zwar hoch, liegt aber dennoch am unteren Ende der Erwartungen, was für eine explosive Anwendung dieser Verbindung wahrscheinlich „bad news“ bedeutet.

*Götz Bucher, Michael Winkler, Ruhr-Universität Bochum, E-Mail goetz.bucher@orch.ruhr-uni-bochum.de*

- 1) Chem. Eng. News, 7.8.2000, 62.
- 2) a) J. Gräfenstein, D. Cremer, Phys. Chem. Chem. Phys. 2000, 2, 2091; b) E. Kraka, D. Cremer, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 8245.
- 3) C. Buron, H. Gornitzka, V. Romanenko, G. Bertrand, Science 2000, 288, 834.
- 4) Y. Hu, K. Hirai, H. Tomioka, Chem. Lett. 2000, 94.
- 5) H. Itakura, H. Tomioka, Org. Lett. 2000, 2, 2995.
- 6) Y. Takahashi, M. Tomura, K. Yoshida, S. Murata, H. Tomioka, Angew. Chem. 2000, 112, 3620.
- 7) T. Khasanova, R. S. Sheridan, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 8585.
- 8) a) Zhu, T. Bally, L.L. Stracener, R. J. McMahon, J. Am. Chem. Soc. 1999, 111, 2863; b) Y. Wang, T. Yuzawa, H. Hamaguchi, J. P. Toscano, J. Am. Chem. Soc. 1999, 111, 2875; c) J. Wang, I. Likhovorik, M. S. Platz, J. Am. Chem. Soc. 1999, 111, 2883.
- 9) G. C. Hess, B. Kohler, I. Likhovorik, J. Peon, M. S. Platz, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 8087.
- 10) S. Srivastava, P. H. Ruane, J. P. Toscano, M. B. Sullivan, C. J. Cramer, D. Chiapperino, E. C. Reed, D. E. Falvey, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 8271.
- 11) G. Maier, C. Lautz, S. Senger, Chem. Eur. J. 2000, 6, 1467.
- 12) E. D. Nelson, A. Artau, J. M. Price, H. I. Kenttämäa, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 8781.
- 13) H. Prinzbach, A. Weiler, P. Landenberger, F. Wahl, J. Wörth, L. T. Scott, M. Gelmont, D. Olevano, B. von Issendorff, Nature 2000, 407, 60.
- 14) C. A. Reed, K.-C. Kim, R. D. Bolskar, L. J. Mueller, Science 2000, 289, 101.
- 15) M. Winkler, W. Sander, Angew. Chem. 2000, 112, 2091.
- 16) H. Kawai, T. Suzuki, M. Ohkita, T. Tsuji, Chem. Eur. J. 2000, 6, 4177.
- 17) M. von Seebach, S. I. Kozhushkov, R. Boese, J. Benet-Buchholz, D. S. Yufit, J. A. K. Howard, A. de Meijere, Angew. Chem. 2000, 112, 2617.
- 18) K. Exner, O. Cullmann, M. Vögtle, H. Prinzbach, B. Grossmann, J. Heinze, L. Liesum, R. Bachmann, A. Schweiger, G. Gescheidt, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 10650.
- 19) M.-X. Zhang, P. E. Eaton, R. Gilardi, Angew. Chem. 2000, 112, 422.

Abb. 1. **Einführung von Phosphanylsubstituenten durch Reaktion mit Carben (2).**

Abb. 2. **Reaktionswege des hochreaktiven und kurzlebigen 2-Benzofurylchlorcarbens (7).**

Abb. 3. **Synthese des hochgespannten Triangulans (17), das fünfzehn Dreiringe enthält.**