

Organische Chemie 2001

Hochgespannte Systeme, langlebige Carbene und extrem lange C-C-Bindungen: Die Chemie der reaktiven Zwischenstufen hat eine Reihe von Rekorden zu bieten. Weg von Zinnreagentien, hin zu ungiftigen Alternativen heißt die Devise der Radikalchemiker. Die Olefinmetathese ist aus der präparativen organischen Chemie nicht mehr weg zu denken. Im Vergleich mit ihren natürlichen Vorbildern sind supramolekulare Systeme noch zu simpel. Immer mehr therapeutisch relevante Naturstoffe werden präparativ zugänglich.

Reaktive Zwischenstufen, ungewöhnliche Moleküle

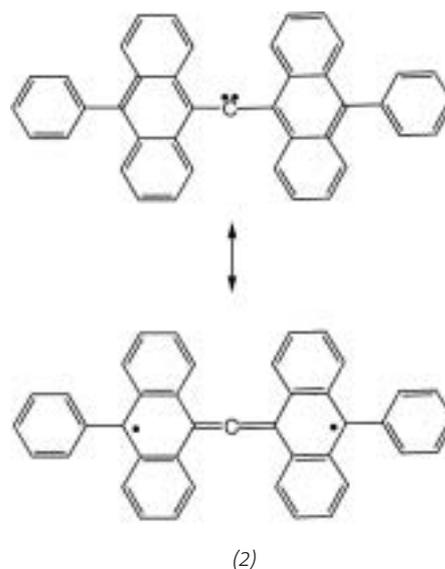
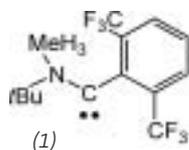
◆ Nicht erst seit den Erfolgen Michael Schumachers in der Formel 1 geht von Weltrekorden eine Faszination aus. In der Chemie tragen die Bemühungen um rekordverdächtige Strukturen und Eigenschaften seit langem dazu bei, etablierte Konzepte anhand von Extrem- und Grenzfällen kritisch zu beleuchten und zu hinterfragen.¹⁾ Gleich in mehreren Disziplinen konnte im vergangenen Jahr die Messlatte ein Stück heraufgesetzt werden. Zu erwähnen sind etwa die längste je beobachtete C-C-Bindung²⁾ oder die Isolierung des ersten, bei Raumtemperatur für längere Zeit stabilen Triplettcarbens.³⁾

Diesen synthetischen Erfolgen sind zunehmend ausgefeiltere Methoden etwa im Bereich der zeitaufgelösten Verfahren gegenüberzustellen. Allen voran ist hier die zeitaufgelöste Elektronenbeugung zu nennen,⁴⁾ die im Laufe des letzten Jahres beispiellos detaillierte Einblicke in eine Reihe von organischen Reaktionen eröffnete. Bei einer Orts- und Zeitauflösung von 0,01 Å und 1 ps ist es wohl kaum übertrieben, auch in diesem Fall von einem Rekord zu sprechen.

Carbene

◆ Wie bereits im Vorjahr ist die Carbenchemie des Jahres 2001 geprägt von den Bemühungen um langlebige und stabile Spezies. Erstmals konnten beständige Singulett-Carbene ohne stabilisierende Push-push- oder Push-pull-Substitution isoliert werden.⁵⁾ Der π -Donor- σ -Acceptor-Charakter der Aminogruppe in Amin Aryl-Carbenen des Typs (1) reicht offenbar zur Stabilisierung aus, während die Arylgruppe nur eine Zuschauerrolle einnimmt, wie aus Röntgenstrukturdaten hervorgeht: Im Kristall beträgt der NCC-Winkel $121,1^\circ$, und somit fungiert die Arylgruppe nicht als π -Acceptor. Damit ist zu erwarten, dass die Familie der stabilen Singulett-Carbene auch zukünftig um neuartige Strukturen bereichert werden wird.

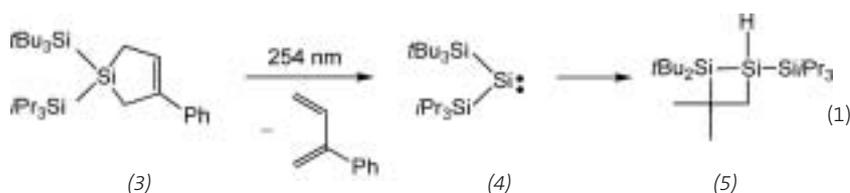
Der Durchbruch bei den langlebigen Triplettcarbenen gelang mit dem Phenyl-substituierten Bisanthrylcarben (2), das in Lösung eine Lebensdauer von 19 Minuten aufweist (Ab-



bildung 1).³⁾ Die Stabilisierung ist auf die effiziente Delokalisierung der ungepaarten Elektronen über die Substituenten zurückzuführen.

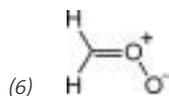
Erstmalig wurden experimentelle Hinweise auf ein carbenanaloges Silylen mit Triplett-Grundzustand erhalten.⁶⁾ Durch Photolyse des Silacyclopentens (3) wird das Silylen (4) erzeugt, das in Abwesenheit geeigneter Reaktionspartner durch intramolekulare CH-Bindungsinsertion zum Disilacyclobutan (5) reagiert (Gleichung 1). Das Verhalten von (4) in

Abb. 1. Beispiel für ein langlebiges Triplett-Carben.



Abfangreaktionen (H-Abstraktionen, H-Si-Insertionen, Additionen an Diene) ist mit einem Triplett-Silylen vereinbar. Leider liegen bisher weder verlässliche Rechnungen zum Singulett-Triplett-Abstand noch ein ESR-Spektrum von (4) vor.

Eine charakteristische Reaktion von Carbenen ist die Bildung von Carbonyl-O-oxiden mit Sauerstoff.⁷⁾ Das unsubstituierte Formaldehyd-O-oxid (6) konnte bisher jedoch nicht direkt nachgewiesen und spektroskopisch charakterisiert werden. Um so bemerkenswerter ist daher die Matrixisolation des homologen Thioformaldehyd-S-sulfids (7).⁸⁾ Durch thermische Cycloreversion des



1,2,4-Trithiolans (8) gelangt man nicht nur zum Thiosulfin (7), sondern durch photochemische Umlagerung auch zum Dithiiran (9) sowie zur Dithioameisensäure (10) (Abbildung 2).

Diradikale

◆ Didehydroaromaten erfreuen sich nach wie vor anhaltenden Interesses. Aus der Vielzahl wichtiger Beiträge

sollen an dieser Stelle nur einige Arbeiten erwähnt werden. Perfluoriertes *para*-Didehydrobenzol (11) konnte durch Photolyse von 1,4-Diod-2,3,5,6-tetrafluorbenzol (12) in einer Neon-Matrix bei 3 K erzeugt und IR-spektroskopisch charakterisiert werden (Abbildung 3).⁹⁾ Nach CASPT2/cc-pVDZ-Rechnungen weist (11) einen Singulett-Grundzustand auf, das niedrigste Triplett-Niveau liegt jedoch nur 0,5 kcal·mol⁻¹ höher

in der Energie. Experimentell lässt sich anhand der IR-Spektren und in Ermangelung eines ESR-Spektrums nur schwer zwischen beiden Zuständen unterscheiden. Bemerkenswerterweise lässt sich bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 260 bis 320 nm eindeutig eine Retro-Bergman-Cyclisierung von (11) zum Endiin (13) beobachten. Dies ist um so erstaunlicher, wenn man berücksichtigt, dass die hohe Elektronegativität der Fluorsubstituenten zu einer Destabilisierung des Endiins gegenüber dem Diradikal führt. Dadurch ist die Umwandlung von (11) in (13) mit 7,9 kcal·mol⁻¹ endotherm, und es ergibt sich mit 37,5 kcal·mol⁻¹ (UB3LYP/6-311++G(d,p)) eine fast doppelt so hohe Barriere wie für das

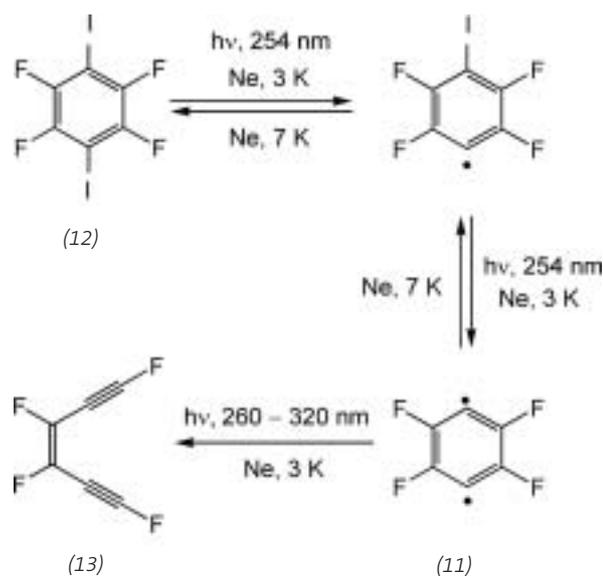


Abb. 3. Das perfluorierte *para*-Didehydrobenzol (11) lagert photochemisch zum Endiin (13) um.

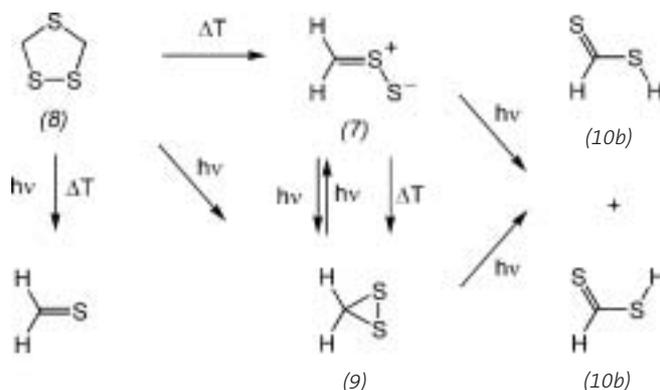
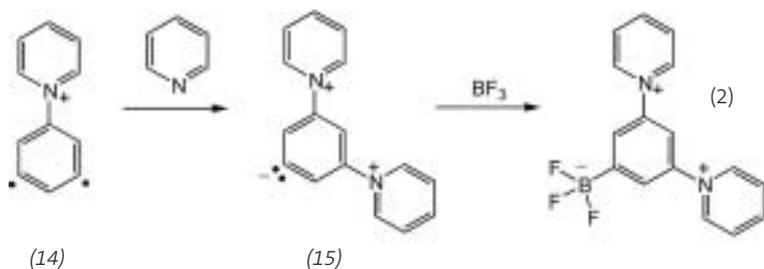


Abb. 2. Synthese des Carbonyl-O-oxid-homologen Thioformaldehyd-S-sulfids (7).

unfluorierte Didehydrobenzol. Ein perfluoriertes *meta*-Didehydrobenzol konnte analog aus 1,3-Diiod-2,4,5,6-tetrafluorbenzol gebildet werden.¹⁰⁾

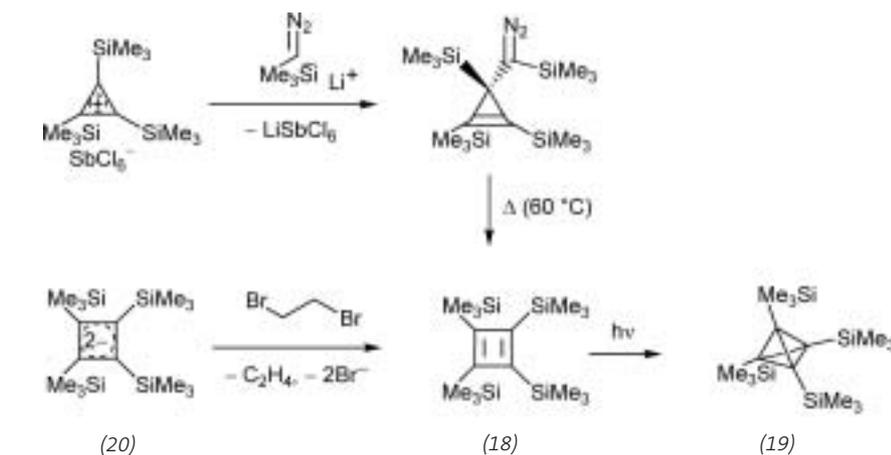
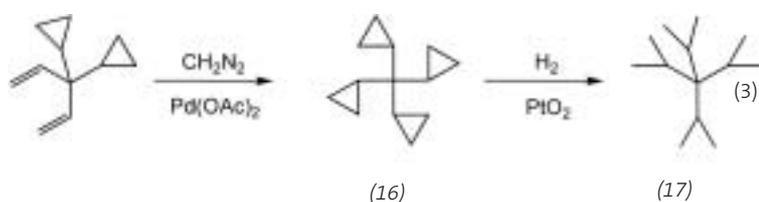
Die Gasphasenreaktivität von kationischen Derivaten des *meta*-Didehydrobenzols war Gegenstand einer umfangreichen Untersuchung mit den Methoden der FT-Ionencyclotronresonanz-Massenspektrometrie und des Flowing Afterglow.¹¹⁾ Wegen der starken Kopplung der ungepaarten Elektronen zeigen diese Singulett-



lett-Diradikale nur wenig Neigung, typische Reaktionen freier Radikale wie etwa Wasserstoffabstraktionen einzugehen. Sehr leicht finden jedoch Reaktionen mit Nucleophilen statt. Durch Reaktion des 1-(3,5-Dihydrophenyl)pyridiniumions (14) mit Pyridin als Nucleophil konnte das 3,5-Bis-pyridiniumphenid-Kation (15) dargestellt werden, das wiederum mit BF_3 oder CO_2 abgefangen werden konnte (Gleichung 2).

Gespannte Systeme, Aromaten und Antiaromaten

◆ Als das Highlight bei den „ungewöhnlichen Molekülen“ darf die Darstellung von Tetracyclopropylmethan (16) (S_4 -Symmetrie) und Tetraisopropylmethan (17) bezeichnet werden (Gleichung 3).¹² Kohlenstoff entzog sich bislang den gängigen Methoden zur Peryclopropanierung. Der Schlüsselschritt in der Synthese von Tetracyclopropylmethan besteht in der zweifachen Cyclopropanierung von Dicyclopropyldiethenylmethan mit einem großen Überschuß von Diazomethan in Gegenwart von Palladiumacetat. Um zum Dicyclopropyldiethenylmethan zu gelangen, waren mehrere Schritte vonnöten, die eine elegante Orthoester-Claisen-Umlagerung einschlossen. Durch Hydrierung von (16) schließlich konnte in quantitativer Ausbeute das sterisch hochgehinderte Tetraisopropylmethan

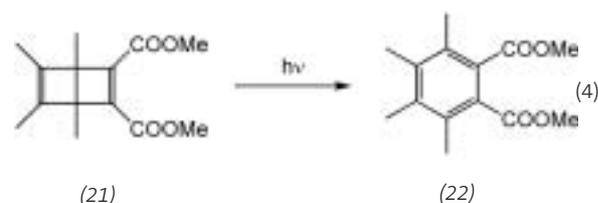


(17) hergestellt werden.

Ebenfalls sterisch stark überfrachtet ist das Tetrakis(trimethylsilyl)cyclobutadien (18), das durch Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)cyclopropenium-hexachloroantimonat mit Lithiumtrimethylsilyldiazomethanid, gefolgt von einer Thermolyse der resultierenden Diazoverbindung gewonnen wurde (Abbildung 4).¹³ Die Photolyse von (18) ergab schließlich das Tetrakis(trimethylsilyl)tetrahydrodran (19), das NMR-spektroskopisch charakterisiert werden konnte. Eine andere Synthese von (18) geht von dem stabilen Dianion (20) aus, das durch Oxidation mit Dibromethan zum Cyclobutadien umgesetzt werden konnte.¹⁴ Besonders interessant sind die stark basischen Eigenschaften substituierter Tetrahedrane.¹⁵

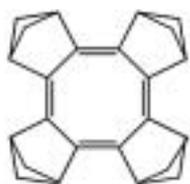
Valenzisomere des Benzols gelten gemeinhin als Domäne der Grundlagenforschung. Daher überrascht es, wenn Derivate des Dewarbenzols wie (21) Eingang in so anwendungsnahe Forschungsgebiete wie das der Photolithographie finden.¹⁶ Im Gegensatz zum isomeren Tetramethylphthalsäuredimethylester (22) zeigt (21) praktisch keine Kristallisations-

neigung. Wird ein Film von (21) durch eine Maske hindurch mit UV-Licht bestrahlt, findet in den Regionen, die der Strahlung ausgesetzt sind, Isomerisierung zu (22) (Gleichung 4) und Kristallisation statt, was zur Erzeugung von Kristalldomänen auf einer Oberfläche genutzt werden konnte.

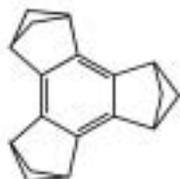


Cyclooctatetraen weist im Energieminimum Wannenkonformation auf. Nach neueren Arbeiten hat aber auch diese Regel ihre Ausnahmen: Vierfache Annelierung mit Bicyclo[2.2.1]hex-2-en führt zu einem planaren Achtring, wie sowohl aufgrund von Rechnungen prognostiziert wurde¹⁷ als auch experimentell gezeigt¹⁸ werden konnte. Nach der für (23) erfolgreichen Synthesestrategie ließ sich auch das – Benzolderivat oder Cyclohexatrien? – (24) darstellen, das zuvor nur in sehr geringer

Abb. 4. Synthese des sterisch stark überfrachteten Tetrakis(trimethylsilyl)cyclobutadiens (18).



(23)



(24)

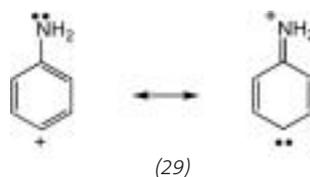
Ausbeute zugänglich war.¹⁹⁾ Nach den berechneten NICS-Werten (NICS = Nuclear Independent Chemical Shift) weist (24) trotz der Bindungslängenalternanz aromatischen Charakter auf, während (23) zwar antiaromatisch ist, dies jedoch weniger ausgeprägt als planares (D_{4h} -symmetrisches) Cyclooctatetraen.

Neues gibt es aus der Chemie hochgespannter Dreifachbindungssysteme zu vermeiden. Die Woodward-Hoffmann verbotene [2+2]-Cycloaddition von Cyclopentin an Alkene ist seit langem bekannt. Jetzt konnte gezeigt werden, dass die formale Dreifachbindung in Norbornin (25) neben dieser Reaktion eine eher

carbentypische Chemie zeigt und dieses gespannte Molekül somit als Dicarben beschrieben werden kann. So liefert die Reaktion mit 2,3-Dihydropyran neben dem Additionsprodukt (26) auch (27). Beide Reaktionsprodukte sind mit dem Auftreten der Spirocarbenzwischenstufe (28) in Einklang (Abbildung 5).²⁰⁾

Weitere reaktive Intermediate und ungewöhnliche Moleküle

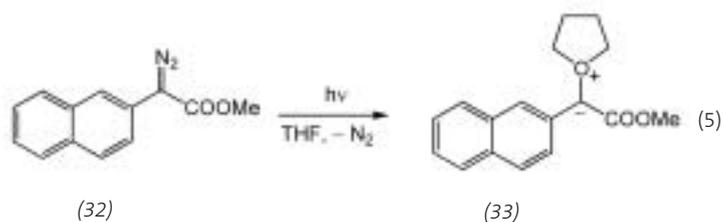
◆ Das 4-Aminophenylkation (29) weist einen Triplett-Grundzustand auf, was auf carbenähnliche Eigenschaften hindeuten könnte.²¹⁾ Die Darstellung und Charakterisierung dieser Reaktionszwischenstufe gelang durch Laser-Blitzlichtphotolyse



(29)

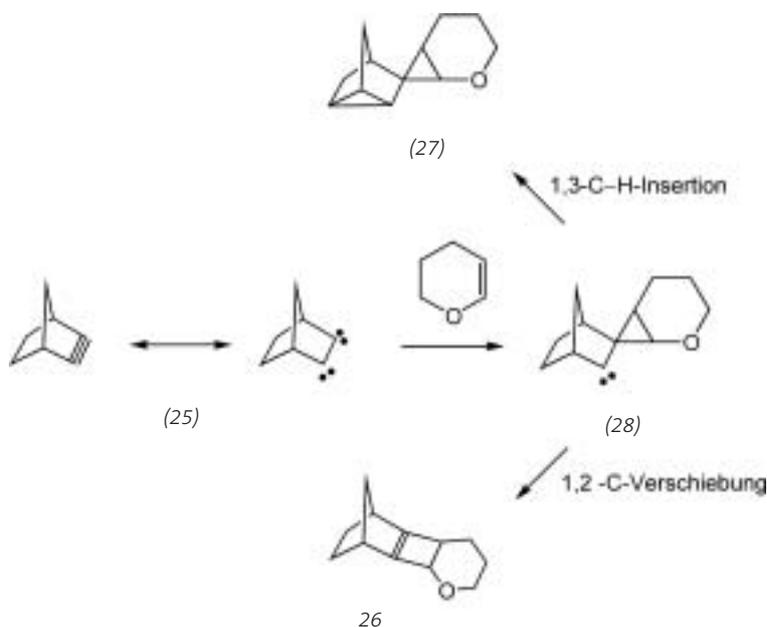


(31)



(32)

(33)



(27)

(25)

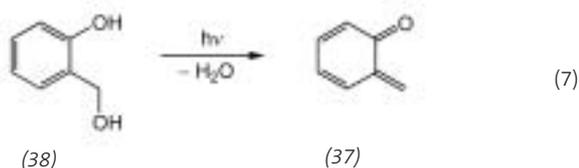
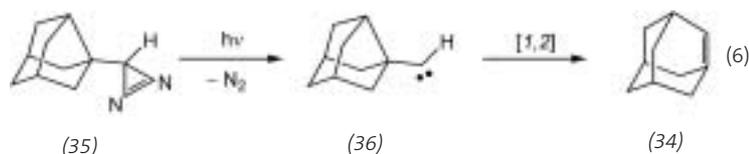
(28)

26

Abb. 5.
Norbornin (25)
zeigt ein für Carben-
typisches Reakti-
onsverhalten.

von 4-Chloranilin in polaren Medien wie Acetonitril. Das 2,2,4,4-Tetramethyl-3-thietan-1-yliden (30) ist ein ungewöhnlich reaktives Singulett-Carben, das nach Resultaten aus Ab-initio-Rechnungen besser als bicyclisches Sulfoniumylid (31) beschrieben wird.²²⁾ Die Reaktion von Carbenen mit Ethern führt zu Oxoniumyriden, die nun erstmalig nachgewiesen werden konnten. Laser-Blitzlichtphotolyse von Carbomethoxy-2-naphthyl diazomethan (32) in THF führt zur Bildung eines Transienten mit $\lambda_{\max} = 330$ und 375 nm, der als THF-Ylid (33) identifiziert wurde (Gleichung 5).²³⁾ Oxoniumylide wurden auch als Reaktionszwischenstufen in Rhodium-katalysierten Heterocyclensynthesen postuliert.²⁴⁾

Bei den reaktiven Mehrfachbindungen ist die Charakterisierung des Adamantens (34) zu erwähnen, die sowohl mit Matrixisolation als auch per Laser-Blitzlichtphotolyse gelang.²⁵⁾ Adamanten (34) wurde durch Photolyse von Noradamantyl diazirin (35) erzeugt (Gleichung 6). Das primär erzeugte Noradamantylcarben (36) lagert sich so schnell in Adamanten (34) um, dass (36) nur in reinem Piperidin in Spuren abgefangen werden kann.²⁶⁾ Wegen der großen Spannung des Anti-Bredt-Olefins (34) wird eine effiziente Löschung mit Nucleophilen wie Methanol, aber auch mit Dienen wie 1,3-Cyclohexadien und Radikalfängern wie Tributylstannan sowie mit Sauerstoff beobachtet. Unter den reaktiven chinoiden Verbindungen war das ortho-Chinonmethid (37) Gegenstand



mehrerer Untersuchungen. Durch Laser-Blitzlichtphotolyse von 2-Hydroxybenzylalkohol (38) (Gleichung 7) oder 2-Hydroxybenzyltriammoniumiodid in wässriger Lösung dargestellt, addiert es sowohl Wasser in einer säuren- oder basenkatalysierten Reaktion,²⁷⁾ als auch sehr effizient Thiole oder Thiolatanionen.²⁸⁾

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

- 1) R. Faust, G. Knaus, U. Siemeling, *World Records in Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
- 2) J. J. Novoa, P. Lafuente, R. E. Del Sesto, J. S. Miller, *Angew. Chem.* 2001, 113, 2608.
- 3) H. Tomioka, E. Iwamoto, H. Itakura, K. Hirai, *Nature* 2001, 412, 626.
- 4) H. Ihee, V. A. Lobastov, U. M. Gomez, B. M. Goodson, R. Srinivasan, C.-Y. Ruan, A. H. Zewail, *Science* 2001, 291, 458.
- 5) S. Solé, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, D. Bourissou, G. Bertrand, *Science* 2001, 292, 1901.
- 6) P. Jiang, P. P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 8622.
- 7) W. Sander, *Angew. Chem.* 1990, 102, 362.
- 8) G. Mloston, J. Romanski, H. P. Reisenauer, G. Maier, *Angew. Chem.* 2001, 113, 401.
- 9) H. H. Wenk, A. Balster, W. Sander, D. A. Hrovat, W. T. Borden, *Angew. Chem.* 2001, 113, 2356.
- 10) H. H. Wenk, W. Sander, *Chem. Eur. J.* 2001, 7, 1837.
- 11) E. D. Nelson, A. Artau, J. M. Price, S. E. Tichy, L. Jing, H. I. Kenttämää, *J. Phys. Chem. A* 2001, 105, 10155.
- 12) S. I. Kozhushkov, R. R. Kostikov, A. P. Molchanov, R. Boese, J. Benet-Buchholz, P. R. Schreiner, C. Rinderspacher, I. Ghiviriga, A. de Meijere, *Angew. Chem.* 2001, 113, 179.
- 13) G. Maier, J. Neudert, O. Wolf, *Angew. Chem.* 2001, 113, 1719.
- 14) A. Sekiguchi, M. Tanaka, T. Matsuo, H. Watanabe, *Angew. Chem.* 2001, 113, 1721.
- 15) R. Notario, O. Castano, J. L. Andrés, J. Elguero, G. Maier, C. Hermann, *Chem. Eur. J.* 2001, 7, 342.
- 16) M. J. Marsella, M. M. Meyer, F. S. Tham, *Org. Lett.* 2001, 3, 3847.
- 17) K. K. Baldrige, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 1755.
- 18) A. Matsuura, K. Komatsu, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 1768.
- 19) N. L. Frank, K. K. Baldrige, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 2102.
- 20) D. W. Laird, J. C. Gilbert, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 6704.
- 21) B. Guizzardi, M. Mella, M. Fagnoni, M. Freccero, A. Albini, *J. Org. Chem.* 2001, 66, 6353.
- 22) J. R. Snoonian, M. S. Platz, *J. Phys. Chem. A* 2001, 105, 2106.
- 23) J.-L. Wang, T. Yuzawa, M. Nigam, I. Likhovrik, M. S. Platz, *J. Phys. Chem. A* 2001, 105, 3752.
- 24) Y. Sawada, T. Mori, A. Oku, *Chem. Commun.* 2001, 1086.
- 25) E. L. Tae, Z. Zhu, M. S. Platz, *J. Phys. Chem. A* 2001, 105, 3803.
- 26) E. L. Tae, C. Ventre, Z. Zhu, I. Likhovrik, F. Ford, E. Tippmann, M. S. Platz, *J. Phys. Chem. A* 2001, 105, 10146.
- 27) Y. Chiang, A. J. Kresge, Y. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 8089.
- 28) E. Modica, R. Zanaletti, M. Freccero, M. Mella, *J. Org. Chem.* 2001, 66, 41.

GDCh

Beruf- und Karriere- Service

der GDCh



Information
Arbeitsvermittlung
Fördermaßnahmen

Gesellschaft Deutscher Chemiker
Karriereservice
Postfach 90 04 40
60444 Frankfurt am Main
Telefon: (069) 7917-665
Telefax: (069) 7917-322
E-Mail: av@gdch.de