

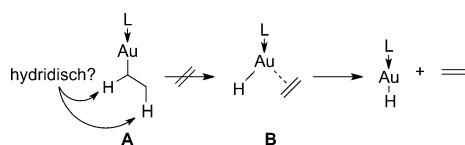


α - und β -Hydridabstraktion in Gold(I)-alkylkomplexen**

Gaël Ung und Guy Bertrand*

Professor Helmut Schwarz zum 70. Geburtstag gewidmet

α -Hydrideliminierungen, die zu Metallhydridocarbonkomplexen führen,^[1] sind deutlich seltener als β -Hydrideliminierungen, die häufig in Metallalkylkomplexen beobachtet werden.^[2] Beiden Prozessen ist gemein, dass ein freies Orbital am Metallzentrum verfügbar sein muss.^[3–5] Kürzlich berichteten Köppel, Hashmi und Mitarbeiter in einer experimentellen und theoretischen Arbeit über thermisch induzierte β -H-Eliminierungen in d¹⁰-Gold(I)-alkylkomplexen (**A**; Schema 1).^[6] Sie schlussfolgerten, dass ein solcher Prozess,

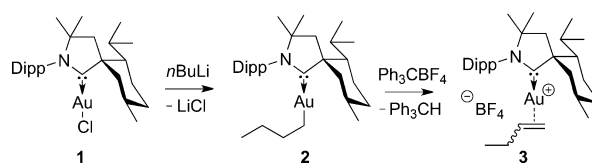


Schema 1. Nicht bevorzugte β -Hydrideliminierung eines Gold(I)-alkylkomplexes.^[6]

der zu einem Gold(I)-hydridkomplex und freiem Alken führt, durch die hohe Energie der dreifach-kooordinierten Gold(I)-alkenhydridspezies **B**, die durch die gefüllten d-Orbitale des Gold(I)-Zentrums bedingt ist, gehindert wird. Es ist jedoch zu beachten, dass α - und β -Hydrideliminierungen in Metallalkylkomplexen unter Bildung von Metallalken- sowie Metallcarbenkomplexen weit verbreitete Prozesse sind,^[7] wenngleich keine dieser Reaktionen bislang für Goldkomplexe beobachtet wurde. Um weitere Einblicke in diese Eliminierungsprozesse zu gewinnen, untersuchten wir, wie hydridisch die α - und β -Wasserstoffatome in Gold(I)-alkylkomplexen sind. Hier berichten wir, dass beide Reaktionen – die Bildung von Gold(I)-alkenkomplexen ebenso wie die von Gold(I)-carbenkomplexen – möglich sind.

Um die Hydridabstraktion in Gold(I)-alkylkomplexen zu begünstigen, wählten wir einen starken Elektronendonator, nämlich ein cyclisches Alkylaminocarben (CAAC), als zusätzlichen Liganden.^[8–10] Der CAAC-Gold(I)-*n*-butylkom-

plex **2** konnte in hoher Ausbeute (97%) ausgehend von CAAC-Gold(I)-chlorid **1** durch einfachen Ligandenaustausch mit *n*-Butyllithium erhalten werden (Schema 2). Das Carbensignal ist im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum von Komplex **2** signifikant tieffeldverschoben (**2**: 266.8, **1**: 237.2 ppm), wie dies durch den Austausch des Chlorids gegen einen elektropositiven Substituenten zu erwarten ist; die Struktur von **2** wurde außerdem röntgenographisch ermittelt.^[11]



Schema 2. Synthese des Gold(I)-*n*-butylkomplexes **2** und anschließende Hydrideliminierung. Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl.

Die Reaktion von **2** mit Triphenylcarbenium-tetrafluoroborat verläuft in CH₂Cl₂ rasch, was anhand der schnellen Entfärbung festgestellt werden kann. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt die quantitative Bildung von Triphenylmethan sowie drei neue Multipletts bei 4.8, 5.0 und 6.2 ppm; letzterer Befund lässt auf ein koordiniertes Alken schließen (Abbildung 1, oben). Das ¹³C{¹H}-Spektrum zeigt Carbensignale bei 243.3 und 243.4 ppm; dies ist in Einklang mit der Bildung zweier diastereomerer Gold(I)-alkenkomplexe **3** (bedingt durch die Gegenwart der chiralen Menthyleinheit des CAAC-Liganden).

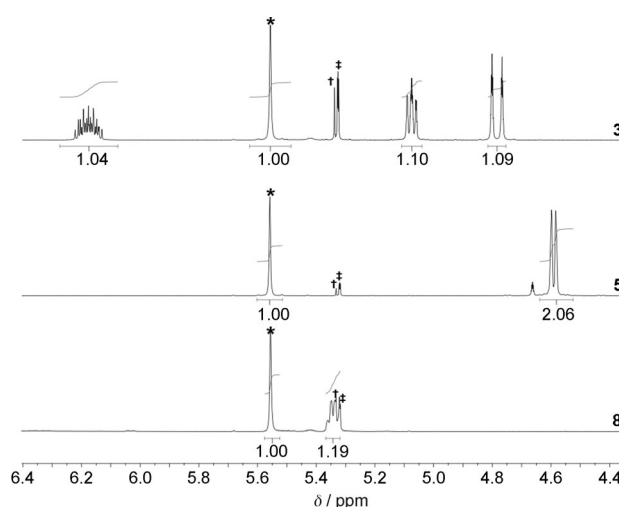


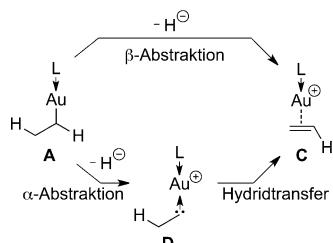
Abbildung 1. ¹H-NMR-Spektren (500 MHz) der Komplexe **3**, **5** und **8**. * = Ph₃CH; † = CH₂Cl₂; ‡ = CHDCl₂.

[*] G. Ung, Prof. G. Bertrand
UCSD-CNRS Joint Research Chemistry Laboratory (UMI 3555),
Department of Chemistry and Biochemistry, University of California
San Diego
La Jolla, CA 92093-0343 (USA)
E-Mail: guybertrand@ucsd.edu

[**] Wir danken den NIH (R01 GM 68825) und dem DOE (DE-FG02-13ER16370) für die finanzielle Unterstützung sowie Dr. C. Moore für seine Hilfe bei der Röntgenstrukturanalyse.

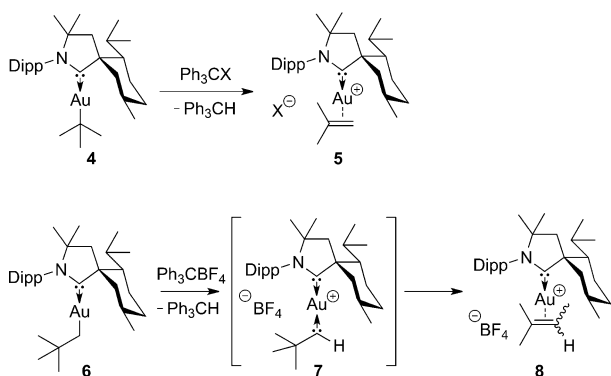
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201306550> zu finden.

Dieser Befund zeigt, dass eine Hydrideliminierung ausgehend vom Gold(I)-alkylkomplex **A** möglich ist. Dafür sind zwei Mechanismen denkbar: 1) eine β -Hydrideliminierung oder 2) eine α -Hydrideliminierung, die zum kationischen Gold(I)-biscarbenkomplex **D** führt,^[12] der sich anschließend zum Gold(I)-alkenkomplex **C** über eine 1,2-Hydridverschiebung umlagert (Schema 3).



Schema 3. Mögliche Reaktionspfade der Bildung eines Gold(I)-alkenkomplexes.

Um zwischen den beiden Reaktionspfaden zu differenzieren, untersuchten wir den Gold(I)-*tert*-butylkomplex **4** sowie den Gold(I)-neopentylkomplex **6**, in denen kein α - bzw. β -ständiges Wasserstoffatom zur Verfügung steht (Schema 4).



Schema 4. β - und α -Hydrideliminierung in den Gold(I)-alkylkomplexen **4** und **6**.

Die Reaktionen von **4** mit Triphenylcarbenium-tetrafluoroborat oder Trityltetrakis(perfluor-*tert*-butoxy)aluminat erfolgten sofort und führten zum Gold(I)-alkenkomplex **5** in 92 % Ausbeute. Das ^1H -NMR-Spektrum des Produkts zeigt zwei Singulets bei 4.58 und 4.60 ppm, die den diastereotopen $\text{C}=\text{CH}_2$ -Protonen entsprechen (Abbildung 1, Mitte). Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist das Carbonsignal hochfeldverschoben (242.0 ppm), und ein neuer Signalsatz (89.5 und 155.8 ppm) der CH_2 -Gruppe und des quartären Kohlenstoffatoms des Alkens ist erkennbar. Durch Dampfdiffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung von **5** in Fluorbenzol konnten Einkristalle erhalten werden; die Röntgenstrukturanalyse bestätigte die η^2 -Koordination des Alkens an das kationische Gold(I)-Zentrum (Abbildung 2, links).

Vergleicht man die Strukturparameter von **5** mit denen analoger NHC-^[13] (NHC = N-heterocyclisches Carben) oder

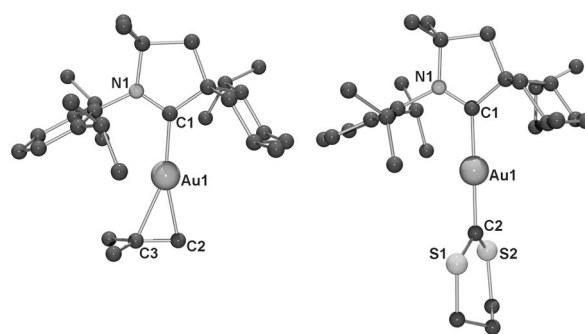


Abbildung 2. Molekülstrukturen von **5**-[Tetrakis(perfluor-*tert*-butoxy)aluminat] (links) und **10**-[Tetrafluoroborat] (rechts). Wasserstoffatome und Gegenionen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Tri-*tert*-butylphosphan-Gold(I)-isobutenkomplexe,^[14] ist festzustellen, dass sich die Au1-C2- und Au1-C3-Bindungslängen ähneln, die C2-C3-Bindung in **5** jedoch signifikant verlängert ist (Tabelle 1). Dies ergibt sich aus der stärkeren Rückbindung des Goldatoms, bedingt durch die ausgeprägteren Elektronendonoreigenschaften des CAAC-Liganden gegenüber denen von NHCs oder Phosphanen.^[15]

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen [Å] für Gold(I)-isobutenkomplexe.

Komplex	Au1-C2	Au1-C3	C2-C3
[<i>t</i> Bu ₃ PAu(isobuten)]	2.224	2.350	1.349
[IPrAu(isobuten)] ^[a]	2.199	2.285	1.331
5	2.202	2.359	1.383

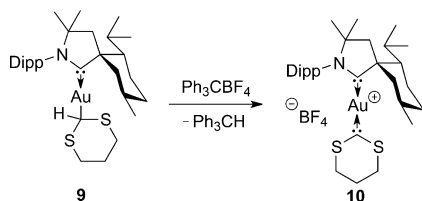
[a] IPr = 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden.

Die Reaktion des Gold(I)-neopentylkomplexes **6** mit Triphenylcarbenium-tetrafluoroborat verlief bedeutend langsamer als die vergleichbare Reaktion ausgehend von **4**, und das Ausgangsmaterial war erst nach 6 h vollständig umgesetzt. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte die quantitative Bildung von Triphenylmethan an und enthielt ein breites Quartett bei 5.34 ppm ($J = 6.0$ Hz; Abbildung 1, unten). Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erschienen die Carbonsignale bei 241.6 und 241.8 ppm, und zwei weitere, dicht beieinanderliegende CH-Signale wurden bei 107.2 ppm festgestellt. Diese Daten lassen auf die Bildung zweier diastereomerer Gold(I)-(2-methylbut-2-en)komplexe schließen (**8**; Schema 4).

Der letztgenannte Befund deutet stark darauf hin, dass eine α -Hydrideliminierung in einem Gold(I)-alkylkomplex möglich ist. Die Verfolgung der Reaktion mit ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie zeigte jedoch kein Biscarbenintermediat **7**, was darauf schließen lässt, dass der Prozess der α -Eliminierung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion ist, dem eine schnell verlaufende 1,2-Methylverschiebung folgt.

Um die Bildung des Carbens durch eine α -Hydrideliminierung zu bestätigen, generierten wir den Gold(I)-dithianylkomplex **9**, in dem das mögliche Carbenzentrum vom stabilisierenden Effekt der Heteroatome profitieren würde.^[16] Komplex **9** führte in der Reaktion mit Triphenylcarbenium-

tetrafluoroborat zum erwarteten kationischen Gold(I)-Bis-carbenkomplex **10** (Schema 5). Die quantitative Bildung von Triphenylmethan, einhergehend mit dem Verschwinden des SSC-H-Signals, wurde mithilfe von ^1H -NMR-Spektroskopie



Schema 5. Synthese des stabilen kationischen Gold(I)-biscarbenkomplexes **10** durch α -Hydrideliminierung.

festgestellt. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum konnten schließlich CAAC- bzw. Dithianyliden-Carbensignale bei 248.0 und 268.0 ppm beobachtet werden. Die chemische Verschiebung des CAAC-Carbenkohlenstoffatoms stimmt mit derjenigen von bereits beobachteten kationischen Bis-CAAC-Gold(I)-komplexen überein (249–252 ppm),^[17] und die Tieffeldverschiebung des Dithianylidensignals^[18] ist in Einklang mit dessen sehr elektrophiler Natur. Die Struktur des Biscarbenkomplexes wurde ferner röntgenographisch untersucht; die Qualität der Kristalle ermöglicht jedoch keine Diskussion der Strukturparameter (Abbildung 2, rechts).

Diese Befunde zeigen, dass die α - und β -ständigen Wasserstoffatome in Gold(I)-alkylkomplexen hydridisch genug sind, um abstrahiert zu werden, was den Prozess einer β -Hydrideliminierung erleichtert. Die α -Hydrideliminierung ist darüber hinaus eine neuartige Methode zur Synthese von Goldcarbenkomplexen und wird weiter von uns untersucht werden.

Experimentelles

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Hydrideliminierung: Ein Schlenk-Gefäß wurde mit dem entsprechenden Gold(I)-alkylkomplex und Triphenylcarbenium-tetrafluoroborat (1 Äquiv.) befüllt. Nach Zugabe von trockenem Dichlormethan wurde die Mischung so lange gerührt, bis die Gelbfärbung verschwunden war. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Benzol und Pentan zur Entfernung des Triphenylmethans gewaschen und der verbleibende weiße Rückstand im Vakuum getrocknet. Die Hintergrundinformationen enthalten die vollständige Charakterisierung aller Verbindungen.

Eingegangen am 26. Juli 2013,
veränderte Fassung am 20. August 2013
Online veröffentlicht am 11. September 2013

Stichwörter: Alkene · Carbene · Eliminierungen · Gold · Hydride

- [1] Beispiele: a) D.-H. Lee, J. Chen, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Chem. Commun.* **2001**, 213; b) E. Carmona, M. Paneque, M. L. Poveda, *Dalton Trans.* **2003**, 4022; c) M. A. Rankin, R. McDonald, M. J. Ferguson, M. Stradiotto, *Organometallics* **2005**, 24, 4981; d) V. F. Kuznetsov, K. Abdur-Rashid, A. J. Lough, D. G. Gusev, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 14388.

- [2] a) R. J. Cross, P. S. Braterman, *Chem. Soc. Rev.* **1973**, 2, 271; b) G. Wilkinson, *Science* **1974**, 185, 109; c) P. J. Davidson, M. F. Lappert, R. Pearce, *Chem. Rev.* **1976**, 76, 219; d) F. Zaera, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2651.
- [3] a) G. M. Whitesides, E. R. Stedronsky, C. P. Casey, J. San Filippo, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 1426; b) A. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 500, 337; c) J. J. Eisch, A. A. Adeosun, S. Dutta, P. O. Fregene, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 2657.
- [4] Jüngere Beispiele zu frühen Übergangsmetallen: a) T. Agrawal, S. P. Cook, *Org. Lett.* **2013**, 15, 96; b) J. A. Suttill, D. S. McGuinness, *Organometallics* **2012**, 31, 7004; c) K. Yan, A. Ellern, A. D. Sadow, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 9154; d) E. A. Jacobs, A. Fuller, S. J. Coles, G. A. Jones, G. J. Tizzard, J. A. Wright, S. J. Lancaster, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 8647; e) P. Bellham, M. S. Hill, D. J. Liptrot, D. J. MacDougall, M. F. Mahon, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 9060.
- [5] Jüngere Beispiele zu späten Übergangsmetallen: a) L. Huang, J. Qi, X. Wu, K. Huang, H. Jiang, *Org. Lett.* **2013**, 15, 2330; b) Z. Chen, B. Lu, Z. Ding, K. Gao, N. Yoshikai, *Org. Lett.* **2013**, 15, 1966; c) D. Jing, T. J. Schmeier, P. G. Williard, N. Hazari, W. H. Bernskoetter, *Organometallics* **2013**, 32, 2152; d) I. T. Crouch, R. K. Neff, D. E. Frantz, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 4970; e) A. Béthegnes, J.-C. Daran, R. Poli, *Organometallics* **2013**, 32, 673; f) B. Nelson, S. Herres-Pawlis, W. Hiller, H. Preut, C. Strohmann, M. Hiersemann, *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 4980; g) K. Takahashi, M. Yamashita, Y. Tanaka, K. Nozaki, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 4459; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 4383.
- [6] G. Klatt, R. Xu, M. Pernpointner, L. Molinari, T. Q. Hung, F. Rominger, A. S. K. Hashmi, H. Köppel, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 3954.
- [7] Beispiele: a) W. A. Kiel, G.-Y. Lin, G. S. Bodner, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 4958; b) W. A. Schenk, T. Stur, E. Dombrowski, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 723; c) W. R. Cantrell, Jr., G. B. Richter-Addo, J. A. Gladysz, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 472, 195; d) T. B. Gunnoe, M. Sargan, P. S. White, J. L. Templeton, L. Casarrubios, *Organometallics* **1997**, 16, 4865; e) D. M. Heinekey, C. E. Radzewich, *Organometallics* **1998**, 17, 51; f) J. Le Bras, H. Jiao, W. E. Meyer, F. Hampel, J. A. Gladysz, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 616, 54.
- [8] Synthese von CAACs: a) V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5851; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5705; b) R. Jazzar, R. D. Dewhurst, J.-B. Bourg, B. Donnadieu, Y. Canac, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 2957; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2899.
- [9] Übersichtsartikel zu CAACs: a) D. Martin, M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Organometallics* **2011**, 30, 5304; b) M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 8992; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 8810.
- [10] Katalyse mit CAAC-Goldkomplexen: a) V. Lavallo, G. D. Frey, S. Kousar, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, 104, 13569; b) V. Lavallo, G. D. Frey, B. Donnadieu, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 5302; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 5224; c) X. Zeng, G. D. Frey, R. Kinjo, B. Donnadieu, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 8690; d) X. Zeng, G. D. Frey, S. Kousar, G. Bertrand, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 3056; e) X. Zeng, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Org. Lett.* **2009**, 11, 3166; f) X. Zeng, R. Kinjo, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 954; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 942; g) R. Kinjo, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 5674; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 5560. Entsprechende anomale gesättigte NHCs: R. Manzano, F. Rominger, A. S. K. Hashmi, *Organometallics* **2013**, 32, 2199.
- [11] CCDC 949553 (**2**) und 949554 (**5**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.

- [12] Isolierung von Goldintermediaten: a) A. S. K. Hashmi, *Gold Bull.* **2009**, 42, 275; b) A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 5360; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 5232; c) A. S. K. Hashmi, T. Dondeti Ramammurthi, F. Rominger, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352, 971; d) J. Xiao, X. Li, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 7364; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 7226; e) L.-P. Liu, G. B. Hammond, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 3129; f) A. S. K. Hashmi, I. Braun, P. Nösel, J. Schädlich, M. Wietek, M. Rudolph, F. Rominger, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 4532; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 4456; g) A. S. K. Hashmi, M. Wietek, I. Braun, P. Nösel, L. Jongbloed, M. Rudolph, F. Rominger, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, 354, 555; h) M. M. Hansmann, M. Rudolph, F. Rominger, A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 2653; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 2593.
- [13] T. J. Brown, M. G. Dickens, R. A. Widenhoefer, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 6350.
- [14] T. N. Hooper, M. Green, J. E. McGrady, J. R. Patel, C. A. Russell, *Chem. Commun.* **2009**, 3877.
- [15] a) T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 7094; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6940; b) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 3166; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3122.
- [16] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 39.
- [17] G. D. Frey, R. D. Dewhurst, S. Kousar, B. Donnadieu, G. Bertrand, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 1674.
- [18] Über die chemische Verschiebung von Dithianyliden-Fe(NCMe)(Cp)PF₆ (300.6 ppm) berichteten: J. R. Matachek, R. J. Angelici, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 2877.