



Isolierung eines nicht-Heteroatom-stabilisierten Goldcarbens**

Matthias W. Hussong, Frank Rominger, Petra Krämer und Bernd F. Straub*

Abstract: Goldcarben-Komplexe sind essentielle Intermediate in vielen Gold-katalysierten synthetischen Transformationen. Während Goldcarbene mit direkter, vinyloger oder phenyloger Heteroatomstabilisierung schon synthetisiert und charakterisiert worden sind, waren elektronisch nichtstabilisierte Goldcarbene bislang schwer zu beobachten. Wir haben nun einen sterisch extrem abgeschirmten, smaragdgrünen Komplex $[IPr^{**}Au = CMes_2]^+[NTf_2]^-$ synthetisiert, isoliert und vollständig charakterisiert. Sein Absorptionsmaximum bei 642 nm, im Vergleich zu 528 nm des rotpurpurnen Carbokations $[Mes_2CH]^+$, zeigt klar, dass Gold mehr ist als nur ein „weiches Proton“.

Goldkomplexe katalysieren die Addition von nukleophilen funktionellen Gruppen über Dreifachbindungen.^[1] Das Aufklären von Reaktionsmechanismen in der homogenen Goldkatalyse ist von fundamentaler Bedeutung für die rationale Entwicklung von Katalysatorkomplexen und synthetischen Transformationen. Deshalb ist die Identifizierung und die synthetische, spektroskopische und computergestützte Charakterisierung von hoch reaktiven, kurzlebigen Katalyse-Intermediateen wie von Goldcarben-Komplexen im Fokus andauernder Forschung.^[2] Goldcarbene ohne Stabilisierung durch Heteroatom-Substituenten werden in vielen Katalysezyklen als notwendige Intermediate vorgeschlagen. Eine Kontroverse entwickelte sich bezüglich ihres Charakters als entweder Carben-ähnlich mit signifikanter Gold-zu-Kohlenstoff-Rückbindung^[3] oder Carbenium-ähnlich mit marginaler Rückbindung.^[4] Strukturell^[3-6] oder spektroskopisch^[7-9] charakterisierte Goldcarben-Komplexe in der Literatur enthalten jedoch entweder Iminio-Ylid-artige oder Oxonio-Ylid-artige Liganden (Abbildung 1). Die Synthese nicht-Heteroatom-stabilisierter Goldcarbene wurde als beachtliche Herausforderung bewertet: „Rückbindung von Elektronendichte vom Gold zum unbesetzten Carben- π -Orbital allein“ ... „ist offensichtlich zu gering, um diesen Spezies eine endliche Lebenszeit zu verleihen.“ (Übersetzt aus Lit. [6])

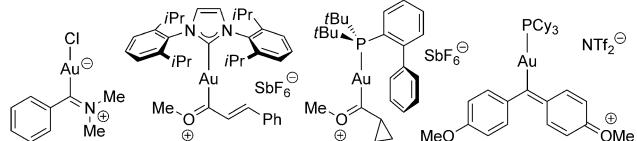


Abbildung 1. Strukturell charakterisierte Goldcarben-Komplexe mit überwiegendem Iminio-Ylid- (linke Seite),^[2a,3] Oxonio-Ylid- (Mitte links und Mitte rechts)^[4,5] und phenylogem Oxonio-Ylid-Ligandcharakter (rechte Seite).^[6]

Aufgrund unseres lange zurückreichenden Interesses an d^{10} -Metalcarben-Komplexen^[10] synthetisierte Weber in unserer Forschungsgruppe den extrem sterisch abschirmenden N-heterocyclischen Carben-Steuerliganden IPr^{**} .^[11] Es handelt sich um ein Octa-tert-butyl-Derivat des IPr^* -Liganden von Berthon-Gélloz und Markó.^[12] Das Ligandensystem IPr^{**} wurde zur Isolierung und Charakterisierung von hoch reaktiven Übergangsmetallkomplexen rational entworfen. Tatsächlich ertappte $IPr^{**}AuCl$ auf frischer Tat $AgSbF_6$ bei der Abstraktion eines Chloridliganden.^[13] Ein $IPr^{**}Au$ -Kation ohne Koordination von Donorlösungsmittel spaltet innerhalb von Tagen bei Raumtemperatur heterolytisch eine C-B-Bindung eines $[B(C_6H_3-3,5-(CF_3)_2)_4]^-$ -Gegenions.^[14] Trotz (oder gerade wegen) seiner sterischen Abschirmung ist $IPr^{**}AuNTf_2$ (**1**) katalytisch hochaktiv in der Hashmi-Phenolsynthese.^[15] In dieser Studie nutzen wir ein sterisch anspruchsvolles Diazomethansubstrat als Carbenvorläufer-Verbindung, um einen „wahren“ Goldcarben-Komplex mit hohem Carbenoidcharakter herzustellen, zu isolieren und spektroskopisch zu charakterisieren. Tatsächlich ergibt die Reaktion des roten Dimesityldiazomethans^[16] mit farblosem $IPr^{**}AuNTf_2$ (**1**)^[15] in Dichlormethan innerhalb von Stunden fast quantitativ einen intensiv smaragdgrünen, diamagnetischen und erstaunlich wasser-, luft- und thermisch stabilen Goldcarben-Komplex (Schema 1).

Das Goldbistriflimid **1** setzt ein Goldkation mit zwölf Valenzelektronen frei, welches Dimesityldiazomethan koordiniert und schließlich N_2 als ideale Abgangsgruppe eliminiert. Der Schlüssel für die erfolgreiche Herstellung des Goldcarben-Komplexes **2** ist die sterische Verhinderung der unerwünschten C-N-Bindungsbildung vom elektrophilen Carbenliganden mit dem nukleophilen endständigen Stickstoffatom eines zweiten Moleküls Dimesityldiazomethan (Schema 1, unten). Die extreme sterische Abschirmung des Carbenzentrums wird im Kugel-Stab-Modell des kationischen Goldcarben-Komplexes aus einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ersichtlich (Abbildung 2).

In der Festkörperstruktur sind die Mesitylsubstituenten um $44^\circ \pm 3^\circ$ aus der Goldcarben-Ebene herausgedreht, wobei dies die Resonanzstabilisierung des Carbens durch die aromatischen π -Systeme verringert. Die $Au-CMes_2$ -Bindung ist

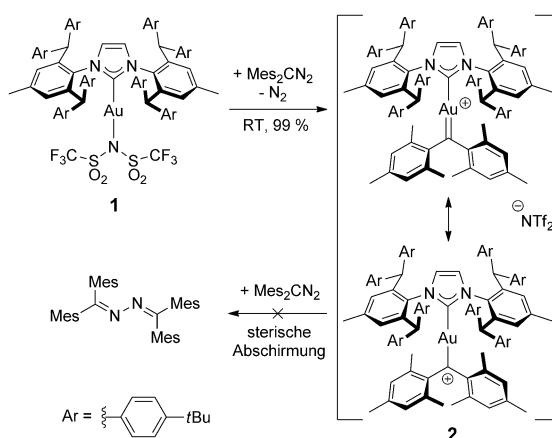
[*] M. Sc. M. W. Hussong, Dr. F. Rominger,^[+] P. Krämer,^[++] Prof. Dr. B. F. Straub
Organisch-Chemisches Institut, Universität Heidelberg
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)
E-Mail: Straub@oci.uni-heidelberg.de
Homepage: <http://www.uni-heidelberg.de/fakultaeten/chemgeo/oci/akstraub>

[†] Verantwortlich für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

[+++] Verantwortlich für IR- und UV/Vis-Messungen

[**] Finanzielle Unterstützung der Universität Heidelberg und der DFG wird dankend anerkannt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201404032> zu finden.



Schema 1. Synthese eines Goldcarbens ohne Heteroatom-Stabilisierung.

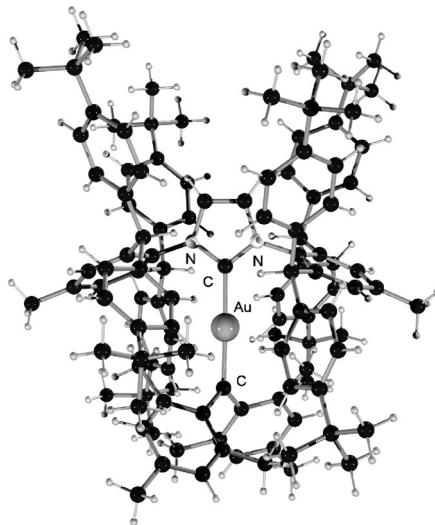


Abbildung 2. Kugelstab-Modell des kationischen Goldcarbens im Salz 2.^[17] Bistriiflimid-Gegenion und zwei Toluolmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Bindungslängen: Au-C(IPr^{**}) 203.0(6) pm; Au-CMes₂ 201.4(6) pm. Bindungswinkel: C-Au-C 178.5(2)^o; N-C-Au 127.2(4)^o und 128.0(4)^o; N-C-N 104.8(5)^o; C(Mes)-C-C(Mes) 116.3(6)^o. Winkelsumme [Au]=CMes₂ 359.95^o.

etwas kürzer als die Au-C(IPr^{**})-Bindung [$\Delta d_{\text{AuC}} = 1.6 \text{ pm}$]. Entsprechend der Regel von Bent^[18] führen die elektronegativeren Stickstoffatome im IPr^{**}-Steuerliganden und die größeren Au-C-N-Winkel zu einem höheren s-Orbitalanteil in der Au-C(IPr^{**})- σ -Bindung als in der Au-CMes₂- σ -Bindung. Ohne π -Rückbindung sollte die Au-CMes₂-Bindung also länger sein.^[19] Wir führen die beobachtete Überkompensation auf einen signifikanten, aber nicht überwiegenden Au=CMes₂-Doppelbindungscharakter zurück. Diese Interpretation deckt sich mit Brooners und Widenhoefer's eleganter strukturellen Beobachtung einer schwachen Gold-zu-Carben-Rückbindung, die jene einer Methyl- oder Phenylgruppe übertrifft (Abbildung 1, Mitte rechts).^[5]

Das ¹³C[¹H]-NMR-Spektrum unterstreicht den deutlichen Unterschied des Iminio-Ylid-ähnlichen N-heterocyclischen

Carbenliganden mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 185.1 \text{ ppm}$ und dem Carbenliganden mit einem Signal bei $\delta = 321.3 \text{ ppm}$ (Abbildung 3). Es ist sogar stärker entschirmt als die Goldcarbensignale von Aznar bei $\delta = 281.9 \text{ ppm}$,^[4] von Widenhoefer bei $\delta = 303.9 \text{ ppm}$ ^[5] und von Fürstner bei $\delta = 284.5 \text{ ppm}$ (Abbildung 1, zweite bis vierte Struktur).^[6]

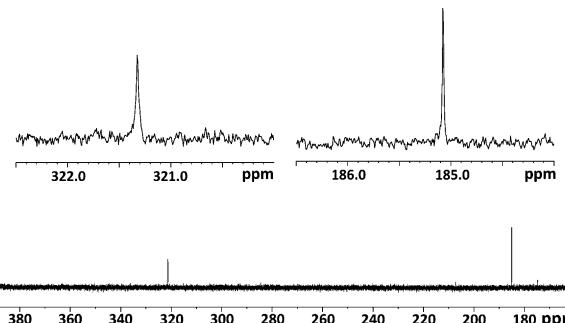


Abbildung 3. ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum (150.93 MHz, 298 K, CDCl₃) des Komplexes 2: Carbenligand-Signal (linke Seite) und Iminio-Ylid-Signal des IPr^{**}-Liganden (rechte Seite).

In der Kristallstruktur sind die *ortho*-Methylgruppen der Mesitylsubstituenten paarweise diastereotop. Bei Raumtemperatur zeigt sich im ¹H-NMR-Spektrum nur ein *ortho*-Methylgruppensignal mit einer Intensität von zwölf Protonen, was auf eine schnelle Rotation der Mesitylgruppen hinweist. Bei tiefen Temperaturen wird jedoch eine Verbreiterung der Signale beobachtet, die zu zwei Signalen unterhalb von -90°C führt (Abbildung 4, oben). Ein ähnliches Verhalten sieht man bei einem Signal bei $\delta = 1.19 \text{ ppm}$ (Abbildung 4, unten), das die 36 Protonen der vier *tert*-Butylgruppen des IPr^{**}-Liganden umfasst, welche sich in enger räumlicher

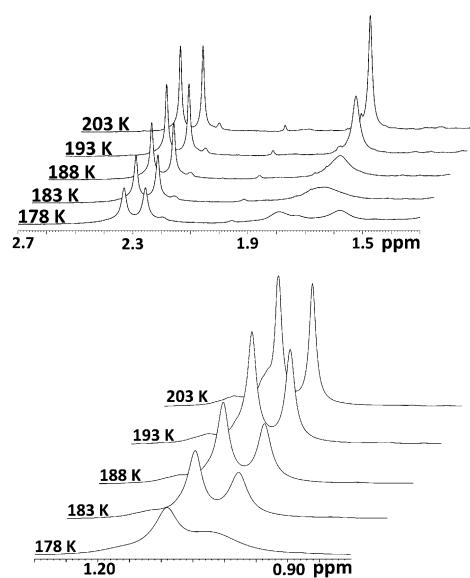
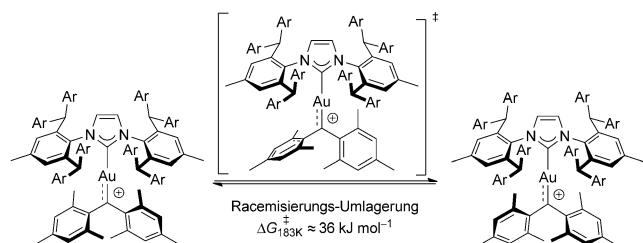


Abbildung 4. ¹H-NMR-Koaleszenz der Signale der diastereotopen *ortho*-Methylgruppen bei -90°C (oben) und eines der IPr^{**}-*tert*-Butyl-Substituentensätze bei -95°C (unten) bei 300 MHz in CD₂Cl₂.

Nähe zum intrinsisch C_2 -symmetrischen Dimesitylcarben-liganden befinden.

Die freie Aktivierungsenthalpie der konzertierten Mesitylgruppenrotation von etwa $(36 \pm 2) \text{ kJ mol}^{-1}$ stammt sowohl von der energetisch unvorteilhaften Orientierung der beiden Mesitylsubstituenten im Übergangszustand (Schema 2) als auch von der Reorganisation der *tert*-Butylphenyl-Fragmente.



Schema 2. Schnelle degenerierte Umlagerung des C_2 -symmetrischen kationischen Goldcarbens durch konzertierte Rotation der Mesitylsubstituenten.

Die smaragdgrüne Farbe des Komplexes **2** beruht auf der Absorption violettblauen und roten Lichts: Absorptionsbanden wurden bei 312 nm ($\log \varepsilon = 3.8$), 401 nm ($\log \varepsilon = 3.9$), 435 nm ($\log \varepsilon = 3.8$), 490 nm ($\log \varepsilon = 3.4$), und bei 642 nm ($\log \varepsilon = 3.9$) beobachtet (Abbildung 5).

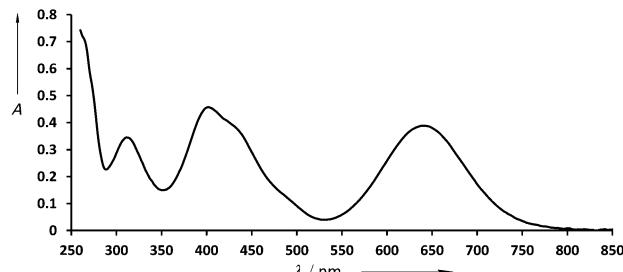
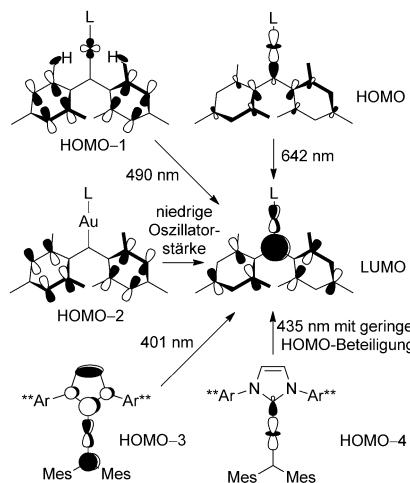


Abbildung 5. UV/Vis-Spektrum des Goldcarbens **2** in Dichlormethan.

Wir unternahmen TDDFT-Rechnungen^[20] an optimierten Strukturen des C_2 -symmetrischen 1,3-Dimethylimidazol-2-ylidengolddimesitylcarben-Kations in der Gasphase auf dem theoretischen Niveau M06/LACV3P**+++,^[21] wie es im Jaguar-Programmpaket implementiert ist.^[22] Das beobachtete Absorptionsmaximum bei 642 nm entspricht weitgehend dem elektronischen Übergang vom HOMO, welches auf einer antibindenden σ -Wechselwirkung eines sp^2 -hybridisierten Singulettcarbens mit einem 5d-Orbital von Gold basiert, in das LUMO, welches vom leeren p-Orbital des Carbens dominiert wird (Schema 3).

Neben dem Vergleich struktureller Parameter wie der C-C- sowie der Au=C- und Au-C-Bindungslängen ist die bathochrome Rotverschiebung eine erstklassige Messgröße für die elektronische Klassifizierung von Goldcarben-Komplexen mit hohem Carbenoidcharakter, und ihre Abgrenzung zu Komplexen mit überwiegendem Iminio-Ylid- oder Oxonio-Ylid-Ligandcharakter.



Schema 3. Zuordnung der beobachteten Absorptionsbanden und Schema der elektronischen Übergänge von besetzten Molekülorbitalen in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital des Goldcarbens **2**.

Die bathochrome Verschiebung beim formalen Ersatz des Benzhydrylprotons im rotpurpurnen $[\text{Mes}_2\text{CH}]^+[\text{HSO}_4]^-$ ($\lambda_{\text{max}} = 528 \text{ nm}$; Abbildung 6, links)^[23] durch $\text{IPr}^{**}\text{Au}^+$ zum smaragdgrünen Carbenkomplex **2** (Abbildung 6, rechts) macht buchstäblich sichtbar, dass Gold(I)-Fragmente mehr sind als nur „weiche Protonen“. Folglich ist eine dualistische

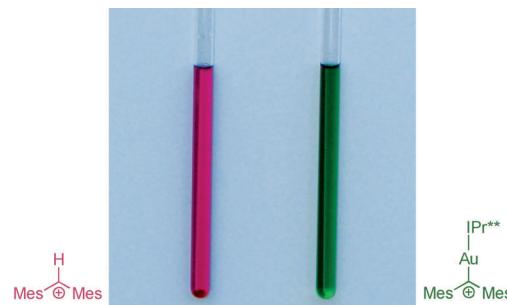
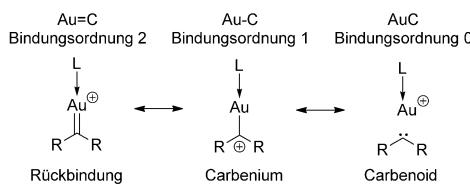


Abbildung 6. Lösungen des rotpurpurnen $[\text{Mes}_2\text{CH}]^+[\text{HSO}_4]^-$ (links) und des smaragdgrünen Goldcarben-Komplexes **2** (rechts) jeweils in CH_2Cl_2 .

Diskussion über die Klassifizierung als „Carben“ ($\text{Au}=\text{C}$: Bindungsordnung 2) oder „Carbenium“ ($\text{Au}-\text{C}$: Bindungsordnung 1) nicht vollständig. Eine Carbenoid-Resonanzstruktur mit einer Gold-Kohlenstoff-Bindungsordnung von Null muss als dritter relevanter elektronischer Beitrag angesehen werden (Schema 4). Die antibindende Wechselwirkung der 5d¹⁰-Schale des Golds mit dem sp^2 -Donorelektronenpaar des Carbenliganden (HOMO in Schema 3) schwächt die σ -Bindung des Goldcarbens, was einen Hauptgrund für die kinetische und thermodynamische Labilität der Goldcarben-Einheit darstellt. Laut einer Daumenregel führen schwache Metallcarben-Bindungen zur Cyclopropanierung von Alkensubstrat, während starke Metallcarben-Bindungen Alkenmetathesen bevorzugen. Die UV/Vis-Daten von Komplex **2** stützen die quantenchemische Schlussfolgerung von Toste



Schema 4. Au-C-Bindungsordnungen von Goldcarben-Resonanzstrukturen.

zu Goldcarbenen, dass deren Bindungsordnung im Allgemeinen gleich oder geringer als 1 ist.^[24] Das Paradoxon von Bindungsordnungen kleiner als 1 basierend auf Resonanzstrukturen mit größeren Bindungsordnungen von 1 und 2 wird durch die Beteiligung einer dritten Resonanzstruktur mit einer Au-C-Bindungsordnung von Null gelöst.

Zusammenfassend haben wir einen nicht-Heteroatomstabilisierten Goldcarben-Komplex mit überwiegendem Carbenium-Charakter synthetisiert und vollständig charakterisiert. Die Festkörperstruktur bestätigt die untergeordnete Beteiligung einer Au=C-Resonanzstruktur. Das UV/Vis-Absorptionsspektrum unterstreicht die essentielle Rolle der antibindenden Wechselwirkung der gefüllten 5d¹⁰-Schale des Golds mit dem sp²-Donorelektronenpaar des Carbenliganden, die zu einer thermodynamisch schwachen Goldcarben-Bindung führt. Als Konsequenz sollten die Grenzen des Konzepts der isolobalen Bezeichnung von Gold(I) als „weichem Proton“ anerkannt werden. Die vorliegenden Ergebnisse lassen die Detektion und sogar die Isolierung von hochreaktiven Goldcarben-Komplexen mit noch stärkerer Goldcarben-Rückbindung und einer noch ausgeprägteren bathochromen Verschiebung möglich erscheinen. Dies ebnet den Weg für die direkte Beobachtung von in der homogenen Goldkatalyse vorgeschlagenen intermediären Carbenspezies in der kondensierten Phase.

Eingegangen am 5. April 2014
Online veröffentlicht am 20. Juni 2014

Stichwörter: Bindungsordnung · Carbene · Gold ·
Homogene Katalyse · Intermediate

- [1] Übersichten: a) D. J. Gorin, F. D. Toste, *Nature* **2007**, *446*, 395–403; b) A. Fürstner, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 925–938; c) C. Obradors, A. M. Echavarren, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 16–28; d) A. Fürstner, P. W. Davies, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3478–3519; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3410–3449; e) A. Fürst-

ner, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3208–3221; f) M. Rudolph, A. S. K. Hashmi, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2448–2462.

- [2] a) G. Seidel, B. Gabor, R. Goddard, B. Heggen, W. Thiel, A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 898–901; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 879–882; b) A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6856–6858; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6754–6756; c) A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5360–5369; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5232–5241; d) L.-P. Liu, G. B. Hammond, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3129–3139; e) H. G. Raubenheimer, H. Schmidbaur, *S. Afr. J. Sci.* **2011**, *107*, 31–43. [3] U. Schubert, K. Ackermann, R. Aumann, *Cryst. Struct. Comm.* **1982**, *11*, 591–594. [4] M. Fañanás-Mastral, F. Aznar, *Organometallics* **2009**, *28*, 666–668. [5] R. E. M. Brooner, R. A. Widenhoefer, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2420–2423. [6] G. Seidel, A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 4907–4911; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4807–4811. [7] M. M. Hansmann, F. Rominger, A. S. K. Hashmi, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1552–1559. [8] Y. Shi, K. E. Roth, S. D. Ramgren, S. A. Blum, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18022–18023. [9] D. H. Ringer, P. Chen, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4784–4787; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4686–4689. [10] B. F. Straub, P. Hofmann, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1328–1330; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1288–1290. [11] S. G. Weber, C. Loos, F. Rominger, B. F. Straub, *ARKIVOC* **2012**, 226–242. [12] G. Berthon-Gélloz, M. A. Siegler, A. L. Spek, B. Tinant, J. N. H. Reek, I. E. Markó, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1444–1446. [13] S. G. Weber, F. Rominger, B. F. Straub, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2863–2867. [14] S. G. Weber, D. Zahner, F. Rominger, B. F. Straub, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11325–11327. [15] S. G. Weber, D. Zahner, F. Rominger, B. F. Straub, *ChemCat-Chem* **2013**, *5*, 2330–2335. [16] H. E. Zimmerman, D. H. Paskovich, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2149–2160. [17] CCDC-994932 enthält 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. a) L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565–565; b) Persistence of Vision Ray Tracer (POV-Ray); <http://www.povray.org>. [18] H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 275–311. [19] a) M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, *18*, C71–C79; b) J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939–2942. [20] E. Runge, E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 997–1000. [21] a) Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215–241; b) R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–654; c) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299–310. [22] Jaguar, version 7.9, Schrödinger, LLC, New York, NY, **2011**. [23] A. F. Hegarty, V. E. Wolfe, *ARKIVOC* **2008**, 161–182. [24] D. Benitez, N. D. Shapiro, E. Tkatchouk, Y. Wang, W. A. Goddard, F. D. Toste, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 482–486.