

Ein Dimetalloxy-carben-Bindungsmodus und der reduktive Kupplungsmechanismus zur Bildung von Oxalat ausgehend von CO<sub>2</sub>\*\*

Albert Paparo, Jared S. Silvia, Christos E. Kefalidis, Thomas P. Spaniol, Laurent Maron,\* Jun Okuda\* und Christopher C. Cummins\*

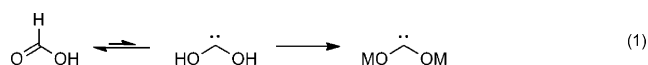
**Abstract:** Wir beschreiben ein stabiles, isolierbares Dimetalloxy-carben  $[(\text{TiX}_3)_2(\mu_2\text{-CO}_2\text{-}\kappa^2\text{C,O}:\kappa\text{O}')]$ , **5** ( $X = \text{N}(\text{tert-Butyl})\text{-3,5-dimethylanilid}$ ), das NMR-spektroskopischen Studien bei variabler Temperatur zufolge durch fluktuierende  $\mu_2\text{-}\kappa^2\text{C,O}:\kappa^1\text{O}'$ -Koordination des Carben-C-Atoms an beide Ti-Zentren des zweikernigen Komplexes **5** stabilisiert wird. Quantenchemische Rechnungen am unmodifizierten Molekül lassen auf eine höhere Energie von nur  $+10.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  für den  $\mu_2\text{-}\kappa^1\text{O}:\kappa^1\text{O}'$ -Bindungsmodus des freien Dimetalloxy-carbens gegenüber dem  $\mu_2\text{-}\kappa^2\text{C,O}:\kappa^1\text{O}'$ -Bindungsmodus des maskierten Dimetalloxy-carbens schließen. Der kationische Ausgangskomplex  $[(\text{TiX}_3)_2(\mu_2\text{-OCHO-}\kappa\text{O}:\kappa\text{O}')][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ , **4** [ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ], mit verbrückendem Formiatliganden wurde einfach mit der starken Base  $\text{K}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$  zu **5** deprotoniert. Komplex **5** reagiert glatt mit CO<sub>2</sub> zum verbrückten Oxalatkomplex  $[(\text{TiX}_3)_2(\mu_2\text{-C}_2\text{O}_4\text{-}\kappa\text{O}:\kappa\text{O}')]$ , **6**, in einer C-C-bindungsbildenden Reaktion, die allgemein für die Oxalatbildung durch reduktive Kupplung von CO<sub>2</sub> an niedervalenten Übergangsmetallkomplexen erwartet wird.

**F**undamentale Transformationen von CO<sub>2</sub> sind von grundlegendem Interesse für die Verwendung dieses Treibhausgases und Abfallprodukts als C<sub>1</sub>-Baustein bei der Synthese wertvoller Chemikalien.<sup>[1]</sup> Insbesondere C-C-Knüpfungsreaktionen und speziell die selektive Kupplung von CO<sub>2</sub> zu Oxalat bilden das Ziel der Versuche zur Kontrolle reduktiver Prozesse, die über das CO<sub>2</sub>-Radikalanion verlaufen.<sup>[2]</sup> Neueste mechanistische und theoretische Untersuchungen zur

Metallkomplex-vermittelten Oxalatbildung schlossen den Weg über die CO<sub>2</sub>-Radikalanionenkupplung aus. Daher verschob sich die Aufmerksamkeit hin zu intermediären  $\mu\text{-}\kappa^2:\kappa^1\text{-CO}_2$ -Dimetallsandwichkomplexen, an die ein zweites Molekül CO<sub>2</sub> addieren kann.<sup>[3]</sup> Zudem wurde die bereits durch quantenchemische Rechnungen vorhergesagte  $\mu\text{-}\kappa^2:\kappa^1\text{-CO}_2$ -Dimetallspezies bisher noch nie experimentell nachgewiesen, wie es für ein isoliertes und charakterisiertes Beispiel mit CS<sub>2</sub> schon der Fall ist.<sup>[4]</sup> Hier wird nun ausgehend von einem Titan-Formiat-Komplex<sup>[5]</sup> die unabhängige Synthese des ersten Beispiels eines solchen  $\mu\text{-}\kappa^2:\kappa^1$ -Dimetallkomplexes samt vollständiger spektroskopischer Charakterisierung und Strukturanalyse vorgestellt. Des Weiteren zeigen wir, dass der  $\mu\text{-}\kappa^2:\kappa^1$ -Komplex mit Kohlendioxid unter Bildung von Oxalat reagiert.<sup>[6]</sup> Quantenchemische Untersuchungen des Reaktionsmechanismus decken eine Umlagerung des unsymmetrischen Kohlenstoffdioxoliganden hin zum  $\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1$ -Dimetalloxy-carbenisomer auf,<sup>[7,8]</sup> das die oben erwähnte, indirekte Reduktion von CO<sub>2</sub> mithilfe von Ameisensäure ermöglicht.

Derzeit sind für CO<sub>2</sub> in unterschiedlichen Oxidationsstufen elf Koordinationsarten an Metallzentren bekannt.<sup>[9]</sup> Niedervalente Übergangsmetallkomplexe reagieren mit CO<sub>2</sub> zu Komplexen mit end-on koordiniertem CO<sub>2</sub><sup>•−</sup> sowie zu verbrückten Carbonat- oder endständigen Oxokomplexen.<sup>[9b,10]</sup> Im Falle von d<sup>1</sup>-Titantrisanilid ( $[\text{TiX}_3]$ , mit  $X = \text{N}[t\text{Bu}](3,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ , **1**)<sup>[11]</sup> insertiert CO<sub>2</sub> in die Ti-N-Bindungen, anstatt durch das elektronenreiche Metall reduziert zu werden.<sup>[12]</sup> Im Zusammenspiel von **1** mit  $[\text{MoX}_3]$  hingegen findet eine reduktive Kreuzkupplung von CO<sub>2</sub> mit Benzonitril statt,<sup>[13]</sup> ein Prozess, an dem ein intermediärer radikalischer CO<sub>2</sub><sup>•−</sup>-Komplex beteiligt sein könnte.<sup>[9b]</sup>

Da dieser mutmaßliche CO<sub>2</sub>-Komplex nicht isolierbar war und zudem höchstens ein einfach reduziertes CO<sub>2</sub>-Fragment aufwies, entwickelten wir eine von CO<sub>2</sub> unabhängige Syntheseroute, um die Titantrisanilidchemie zu diesem kleinen Molekül zu erweitern. Wir entschieden uns für Ameisensäure als bereits zweifach reduziertes Derivat von CO<sub>2</sub>, um fundamentale Transformationen von weitergehend reduziertem Kohlendioxid in der Koordinationssphäre des Titantrisanilids aufzudecken. Die doppelte Deprotonierung und Metallierung eines höherenergetischen Tautomers der Ameisensäure, des so genannten Dihydroxycarbens,<sup>[14]</sup> würde ein Dimetalloxy-carben ergeben [Gl. (1)].



Die Einelektronenoxidation von **1** mittels *tert*-Butylformiat führt einen Formiatliganden unter Bildung von

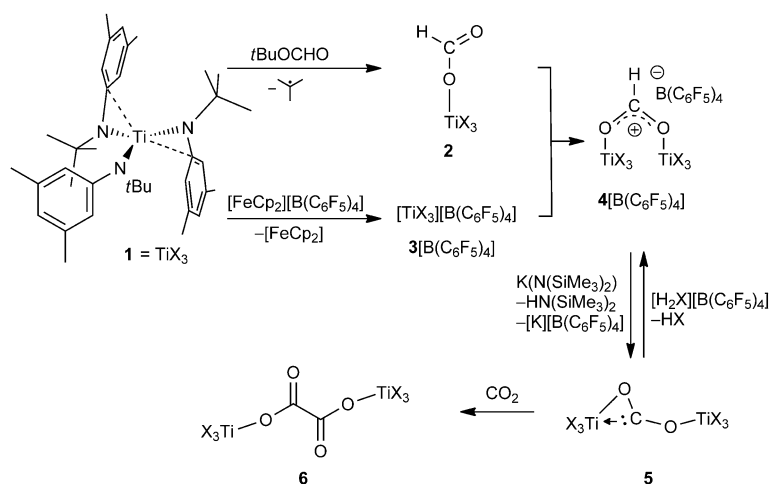
[\*] A. Paparo, Dr. T. P. Spaniol, Prof. Dr. J. Okuda  
Institut für Anorganische Chemie, RWTH Aachen  
Landoltweg 1, 52056 Aachen (Deutschland)  
E-Mail: jun.okuda@ac.rwth-aachen.de  
Dr. J. S. Silvia, Prof. Dr. C. C. Cummins  
Department of Chemistry  
Massachusetts Institute of Technology  
77 Massachusetts Ave, Cambridge, MA 02139 (USA)  
E-Mail: ccummins@mit.edu  
Dr. C. E. Kefalidis, Prof. Dr. L. Maron  
Université de Toulouse et CNRS, INSA, UPS, CNRS  
UMR 5215 LPCNO  
135 Avenue de Rangueil, 31077 Toulouse (Frankreich)  
E-Mail: laurent.maron@irsamc.ups-tlse.fr

[\*\*] A.P. dankt dem Fonds der chemischen Industrie für ein Promotionsstipendium sowie für ein Stipendium der Studienstiftung des deutschen Volkes. Wir bedanken uns bei Dr. A. Adams für die <sup>13</sup>C-CP/MAS-Messungen. Prof. P. Hayes und I. Knopf sind wir für fruchtbare Diskussionen dankbar.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201502532> zu finden.

[TiX<sub>3</sub>(OCHO)], **2**, ein.<sup>[5]</sup> Der Versuch, ein durch Koordination am Titanzentrum stabilisiertes CO<sub>2</sub>-Anion durch Deprotonierung des Formiatliganden mit einer starken Brønsted-Base zu erhalten, scheiterte an der Abspaltung von Kohlenmonoxid und der Bildung eines anionischen terminalen Oxokomplexes,<sup>[5]</sup> der mit CO<sub>2</sub> einen Carbonatkomplex bildet.<sup>[15]</sup> Zur Bewahrung des CO<sub>2</sub>-Gerüsts musste **2** gegen die Abspaltung von CO im Zuge der Deprotonierung stabilisiert werden. Wir nahmen an, dass ein Dimetallaufbau eine ausreichende Stabilisierung des Fragments bieten würde. Diese Struktur wurde durch die Addition von [TiX<sub>3</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], **3**[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>[16]</sup>, realisiert, wodurch formal der symmetrische, kationische, verbrückende Formiatkomplex mit einem schwach koordinierenden Gegenanion [(TiX<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-OCHO-κO:κO')][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], **4**[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], entstand (Schema 1).<sup>[17]</sup>

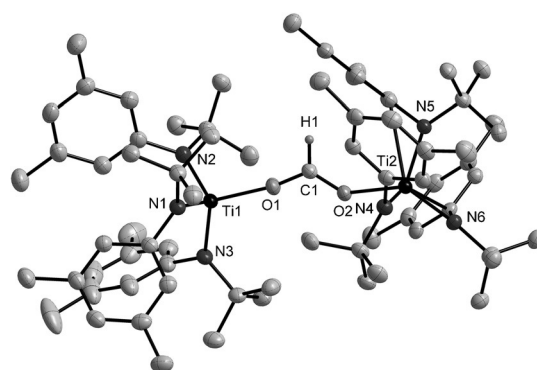
Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **4**[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] weist eine deutliche Verschiebung des Signals des Formiatprotons von δ = 8.00 ppm für **2** nach δ = 6.25 ppm<sup>[18]</sup> in [D<sub>1</sub>]Chloroform auf. Diese Signalzuordnung wurde durch die <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-Kopp-



**Schema 1.** Strategie zur Synthese des Dimetalloxycarbens **5**.

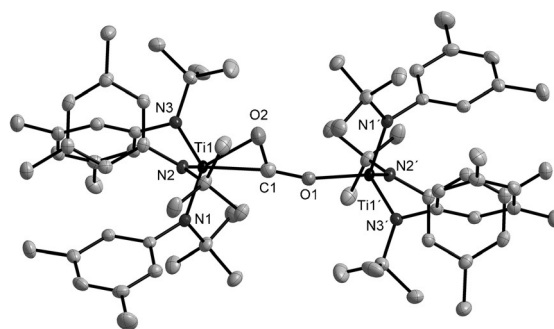
lung des <sup>13</sup>C-markierten <sup>13</sup>C-**4**[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bestätigt, die dazu führt, dass das Formiat-Signal als Dublett (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 214 Hz) erscheint. Einkristalle von **4**[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], die geeignet für röntgendiffraktometrische Studien waren, wurden aus konzentrierter Lösung in Diethylether bei –35 °C erhalten (Abbildung 1).<sup>[19]</sup> Das Molekül nimmt eine unsymmetrische Konformation ein, bei der zwei Arylgruppen an einem der Titanzentren zur Mitte des Komplexes gerichtet sind. Diese Orientierung der Arylgruppen ist ansonsten ein häufiges Strukturmerkmal für anionische Metalltrisanilidkomplexe mit basischen Liganden in terminaler Position, z. B. Oxoliganden.<sup>[20]</sup> Die positive Ladung von **4** ist über Ti1–O1–C1–O2–Ti2 delokalisiert, wie anhand der C–O-Bindungs-längen von 1.257(3) Å (hier und im weiteren Verlauf stellen die Werte in Klammern Fehler in der letzten signifikanten Stelle dar) sowie 1.239(3) Å und ihrer Verkürzung gegenüber der O1–C1-Einfachbindung von **2** (1.285(8) Å) deutlich wird.<sup>[5]</sup>

Die Umsetzung von **4**[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] mit der Brønsted-Base Kaliumhexamethyldisilazid, K(N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), in Diethylether



**Abbildung 1.** Molekülstruktur von **4**. Auslenkungsparameter wurden mit 50% Wahrscheinlichkeit dargestellt. Zwei Diethylethermoleküle im Gitter sowie alle Wasserstoffatome mit Ausnahme von H1 wurden weggelassen. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°]: C1–O1 1.257(3), C1–O2 1.239(3), Ti1–O1 1.9592(16), Ti2–O2 2.0750(15); Ti1–O1–C1 167.47(16), Ti2–O2–C1 137.11(15), O1–C1–O2 124.6(2).

bei 25 °C ergab [(TiX<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>)], **5**, das als orangefarbener, kristalliner Feststoff aus der Reaktionsmischung ausfällt (Schema 1). Rotorangefarbene Einkristalle von **5**, die für eine röntgendiffraktometrische Vermessung geeignet waren, wurden bei –35 °C aus einer konzentrierten 10:1-Lösung von Dichlormethan und Benzol erhalten. **5** wird am besten als [(TiX<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-κ<sup>2</sup>O, C:κO')]<sup>+</sup> (Abbildung 2) beschrieben, bei dem der verbrückende CO<sub>2</sub>-Ligand einen unsymmetrischen κ<sup>2</sup>:κ<sup>1</sup>-Koordinationsmodus einnimmt. **5** kristallisiert in der punktsymmetrischen Raumgruppe *P*<sub>2</sub><sub>1</sub>/*n*, wobei C1 und O1 des verbrückenden Kohlenstoffdioxoliganden über das Inversionszentrum fehlgeordnet sind. Die Verfeinerung wurde mithilfe mittlerer partieller Besetzung der Atomlagen von C1 und O1 verfeinert (Abbildung S42 der Hintergrundinformationen). Eine ähnliche Fehlordnung wurde bereits für einen CS<sub>2</sub>-verbrückten Diurankomplex beschrieben,<sup>[4]</sup> beispielsweise koordiniert der verbrückende Ligand von

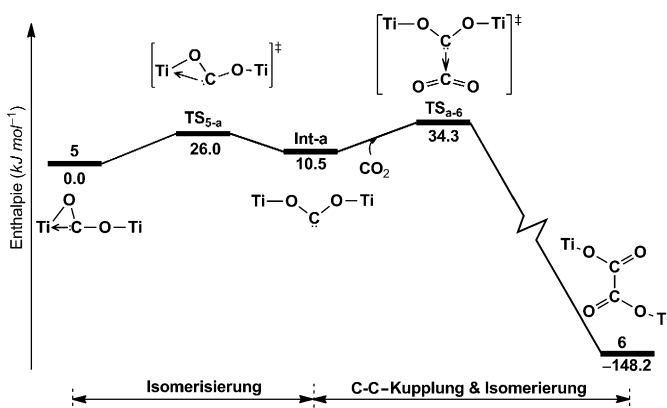


**Abbildung 2.** Molekülstruktur von **5**. Auslenkungsparameter wurden mit 50% Wahrscheinlichkeit dargestellt. Wasserstoffatome wurden weggelassen. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°]: C1–O1 1.299(7), C1–O2 1.253(10), Ti1–O1 1.914(6), Ti1–C1 2.066(8), Ti1–O2 2.092(4); Ti1–C1–O1 170.7(6), Ti1–O1–C1 164.3(4), Ti1–C1–O2 73.6(4), O1–C1–O2 114.9(6).

$[(U(RC_5H_4)_3)_2(\mu_2-CS_2-\kappa^2S,C:\kappa^1S)]$  in einem  $\kappa^2:\kappa^1$ -Modus.<sup>[4a]</sup> Der Winkel O1-C1-O2 von **5** beträgt 114.9(6)° und ist somit spitzer als der entsprechende Winkel von **4**[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] und sehr ähnlich zu den O-C-O-Winkeln strukturell verwandter  $\mu_2$ - $\kappa^3$ -Metalloxy-carboxylat-Rhenium-Komplexe, wie  $[(Cp^*Re(CO)(NO))(\mu_2-CO_2)\{Re(CO)_2(PPh_3)_2\}]$  ( $Cp^* = C_5Me_5$ ) mit 112.7(7)° oder  $[(Cp^*Re(CO)(NO))(\mu_2-CO_2)Mo(CO)_2Cp]$  ( $Cp = C_5H_5$ ) mit 112.8(10)°.<sup>[21]</sup> Die interatomaren Abstände Ti1-C1 (2.066(8) Å), Ti1-O2 (2.092(4) Å) und Ti1'-O1 (1.914(6) Å) befinden sich alle im Bereich der jeweiligen Einfachbindungen,<sup>[22]</sup> wohingegen C1-O2 (1.253(10) Å) im Bereich typischer C-O-Zweifachbindungen liegt.<sup>[23]</sup> Die Rückreaktion von **5** zum verbrückten Formiatkomplex **4**[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] erforderte eine sehr schwache Brønsted-Säure wegen der Hydrolyse-unbeständigen Anilidliganden. Das entsprechende Ammoniumsalz des Anilidliganden,  $[H_2X][B(C_6F_5)_4]$ , war in der Lage, **4**[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] in Benzol in bis zu 68 % Ausbeute an isoliertem Produkt zu regenerieren (Schema 1).

Das Infrarotspektrum von **5** zeigt eine schwache asymmetrische Streckschwingungsbande  $\nu_{as}(^{12}C=O)$  bei 1683 cm<sup>-1</sup> (Abbildung S36), die sich für <sup>13</sup>C-**5**, das  $[(TiX_3)_2(\mu_2-^{13}CO_2)]$  ist, hin zu 1645 cm<sup>-1</sup> verschiebt (Abbildung S37). Das <sup>12</sup>C/<sup>13</sup>C-Isotopenverhältnis  $R(1683/1645)$  beträgt 1.0231 und unterscheidet sich, wie für einen nichtlinearen CO<sub>2</sub><sup>2-</sup>-Liganden erwartet, von demjenigen freien CO<sub>2</sub>-Gases ( $R = 1.0284$ ).<sup>[9b]</sup>

Das Kohlenstoffsignal des CO<sub>2</sub>-Liganden von <sup>13</sup>C-**5** erscheint im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum in [D<sub>6</sub>]Benzollösung bei  $\delta = 252.2$  ppm. Das entsprechende Kohlenstoffsignal im <sup>13</sup>C-CP/MAS (Cross-Polarization/Magic Angle Spinning) taucht bei  $\delta = 254$  ppm auf – ein starker Hinweis darauf, dass sich die Koordinationsmodi der verbrückenden Einheit im Festkörper und in Lösung ähneln. Ansonsten weisen die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren von **5** in [D<sub>6</sub>]Benzol bei 24 °C Signale auf, die einer einzigen chemischen Umgebung für alle sechs Anilidliganden entsprechen. Auf den ersten Blick mag dieser Befund unter Einbezug der Festkörperstruktur von **5** widersprüchlich erscheinen, da diese zwei unterschiedliche Signalsets für die Liganden in den NMR-Spektren vermuten lässt. Im Hinblick auf ein vermutlich fluktuierendes Verhalten des CO<sub>2</sub>-Liganden, der zu einer Überlagerung der erwarteten Signale zu einem einzigen Signalset führt, wurde ein <sup>1</sup>H-NMR-Experiment in [D<sub>8</sub>]Toluol bei variabler Temperatur (VT) durchgeführt. Das erste Ereignis war eine Aufspaltung der *o*-Aryl- und Arylmethylsignale unterhalb einer Temperatur von –20 °C und ist auf eine verhinderte Rotation um die N-C<sub>ipso</sub>-Achse zurückzuführen.<sup>[24]</sup> Unterhalb einer Koaleszenztemperatur von –55 °C erfolgt eine weitere Aufspaltung aller *o*-Aryl- und Arylmethylsignale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum, die von einer Aufspaltung des *p*-Arylsingulets begleitet wird (Abbildung S31). Diese Beobachtungen lassen darauf schließen, dass das Kohlenstoffatom des CO<sub>2</sub>-Liganden abwechselnd an beide Titanzentren koordiniert. Die Aktivierungsenergie für diese Pendelbewegung ist mit 26.0 kJ mol<sup>-1</sup> niedrig genug, um bei Raumtemperatur stattzufinden, wie mit DFT-Methoden errechnet wurde (Schema 2). Das Pendeln wird bei Temperaturen unterhalb von –55 °C verhindert, sodass sich auf beiden Seiten von **5** chemisch ungleiche Umgebungen ergeben (Schema S1). Die nun voraussichtlich unsymmetrische Spezies von **5** bildet zwei Atropisomere in ungleichem Ver-



**Schema 2.** Energieprofil der Reaktion von **5** mit CO<sub>2</sub>, berechnet mittels DFT-Methoden auf dem B3PW91-Niveau und mit D3-Korrekturen. Anilidliganden X wurden weggelassen.

hältnis, wie aus der Aufspaltung des CO<sub>2</sub>-Kohlenstoffsignals von <sup>13</sup>C-**5** in zwei ungleiche Signale im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum einer Lösung in [D<sub>8</sub>]Toluol bei –55 °C ersichtlich wurde (Abbildung S31).

DFT-Rechnungen lokalisierten zwei Isomere von **5**: zum einen die strukturell durch Röntgendiffraktometrie bestimmte  $\mu_2$ - $\kappa^2O,C:\kappa^1O'$ -Spezies und zum anderen eine  $\mu_2$ - $\kappa^1O:\kappa^2O'$ -Dimetalloxy-carbenspezies **5'**.<sup>[25]</sup> Die zweitgenannte liegt energetisch nur leicht höher (10.5 kJ mol<sup>-1</sup>) als die erstgenannte (Schema 2). Wir folgern daraus, dass das Dimetalloxy-carben kurzlebig ist, da zudem das entsprechende Signal im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum bei  $\delta = 252.2$  ppm fast identisch mit demjenigen ist, das mit DFT-Methoden für das  $\mu_2$ - $\kappa^2O,C:\kappa^1O'$ -Isomer vorhergesagt wurde, und relativ weit von der berechneten Verschiebung von  $\delta = 356$  ppm für das  $\mu_2$ - $\kappa^1O:\kappa^1O'$ -Dimetalloxy-carben entfernt ist (siehe Hintergrundinformationen).<sup>[26]</sup>

Die Grenzmolekülorbitalanalyse am hypothetischen Dimetalloxy-carben **5'** („Int-a“, Schema 2) ergab, dass das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) von einem am Kohlenstoffzentrum der CO<sub>2</sub>-Einheit lokalisierten freien Elektronenpaar dominiert wird (Schema S3). Zusätzlich wurden jeweils zwei freie Elektronenpaare an jedem Sauerstoffatom und ein freies Elektronenpaar am zentralen Kohlenstoffatom mittels Natural-Bonding-Orbital(NBO)-Analyse bestätigt. Die NBO-Analyse untermauerte zudem den Einfachbindungscharakter beider C-O-Bindungen (Schema S4). Somit umfasst der vorherrschende Bindungsmodus des CO<sub>2</sub>-Liganden Titan-Sauerstoff-Einfachbindungen und ein freies Elektronenpaar am carbenoiden Kohlenstoffatom. Der verbrückende CO<sub>2</sub>-Ligand darf daher formal als CO<sub>2</sub><sup>2-</sup> betrachtet werden.

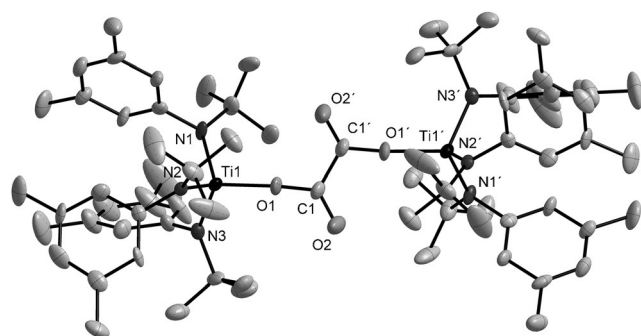
Cyclische Voltammetrie (CV) an **5** in Dichlormethan (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) bei 25 °C zeigt im Rahmen des elektrochemischen Fensters des Lösungsmittels eine irreversible Oxidation bei  $E^\circ_{ox} = 0.41$  V (auf Ferrocen bezogen; Abbildung S41). Das Oxidationsereignis korreliert vermutlich mit einer Einelektronenoxidation des CO<sub>2</sub>-Liganden, da sich die d<sup>0</sup>-Titanzentren bereits in ihrem höchsten Oxidationszustand befinden.

Wird die entgaste Lösung von **5** in Toluol einem Überschuss an CO<sub>2</sub>-Gas (0.3 bar, 25 °C) ausgesetzt, bildet sich, wie



durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie angedeutet wird, der verbrückte Oxalatkomplex  $[(\text{TiX}_3)_2(\mu_2\text{-C}_2\text{O}_4\text{-}\kappa\text{O}:\kappa\text{O}'' )]$ , **6**. Das Kohlenstoffsignal des  $\text{CO}_2$ -Liganden von **5** bei  $\delta = 252.2$  ppm verschwindet im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum und wird durch ein neues Signal bei  $\delta = 162.8$  ppm ersetzt, das demjenigen der freien Oxalsäure bei  $\delta = 160.1$  ppm in  $[\text{D}_8]\text{Dioxan}$ <sup>[27]</sup> stärker ähnelt als denjenigen für chelatisierende Oxalatliganden im Bereich von  $\delta = 200$  ppm.<sup>[6c]</sup>

Gelborange, rechteckige, flache Einkristalle von **6** wurden durch langsame Konzentration einer Lösung in Diethylether und Benzol bei  $25^\circ\text{C}$  erhalten. Die Molekülstruktur von **6** im Festkörper ist punktsymmetrisch mit einem Oxalatoliganden, der beide Titanatome in einem  $\kappa^1:\kappa^1$ -Modus verbrückt (Abbildung 3).<sup>[28]</sup> Das Ausbleiben einer Chelatisierung ist sehr



**Abbildung 3.** Molekülstruktur von **6**. Auslenkungsparameter wurden mit 50% Wahrscheinlichkeit dargestellt. Wasserstoffatome wurden weggelassen. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°]: C1–O1 1.287(10), C1–O2 1.194(10), Ti1–O1 1.883(5), C1–C1' 1.501(17); Ti1–O1–C1 174.7(6), O1–C1–O2 123.5(8), O1–C1–C1' 115.1(8), O2–C1–C1' 121.4(10).

wahrscheinlich auf den sterischen Anspruch der Anilidliganden zurückzuführen. Die Orientierung der Anilidliganden, bei denen die Arylgruppe vom Metallzentrum wegweist, ist ein weiteres Indiz für Platzmangel um das Titanzentrum herum. Der  $\kappa^1$ -Koordinationsmodus verursacht eine klare, ebenfalls durch DFT-Rechnungen bestätigte Unterscheidung zwischen den lokal fixierten Doppelbindungen C1–O2 (1.194(10) Å)<sup>[23]</sup> und Einfachbindungen C1–O1 (1.287(10) Å).<sup>[22]</sup>

Das IR-Spektrum des Oxalatkomplexes **6** (Abbildung S38) hat eine neue starke Absorptionsbande bei  $1702\text{ cm}^{-1}$ , die sich nach  $1661\text{ cm}^{-1}$  für das Produkt verschiebt, das bei der Reaktion von  $^{13}\text{C}$ -**5** mit  $^{13}\text{CO}_2$ ,  $^{13}\text{C}_2$ -**6**, erhalten wird (Abbildung S40). Eine analoge Reaktion von **5** mit  $^{13}\text{CO}_2$  ergab  $^{13}\text{C}$ -**6**, das wiederum je eine  $^{12}\text{C}=\text{O}$ - und eine  $^{13}\text{C}=\text{O}$ -Streichschwingungsbande bei  $1699$  bzw.  $1658\text{ cm}^{-1}$  hat (Abbildung S39), die ihrerseits leicht verschoben sind bezogen auf die entsprechenden Banden der homoisotopen Verbindungen **6** und  $^{13}\text{C}_2$ -**6**. Dadurch, dass letztere Reaktion mit einem Überschuss an  $^{13}\text{CO}_2$  durchgeführt wurde, wurde ausgeschlossen, dass freies  $\text{CO}_2$  mit gebundenem  $\text{CO}_2$  in **5** ausgetauscht, weil in dem Fall auch  $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$  von **6** und  $^{13}\text{C}_2$ -**6** im IR-Spektrum von  $^{13}\text{C}$ -**6** hätten beobachtet werden müssen. Gebundenes und freies  $\text{CO}_2$  reagieren exklusiv und irreversibel zum Oxalatofragment.

DFT-Rechnungen sprachen für einen eigentümlichen Reaktionsweg (Schema 2), der sich von demjenigen unterscheidet, der im Fall der Samarocen- oder der dreiwertigen Urankomplexe vorgeschlagen wurde.<sup>[3d,e]</sup> Hier greift die  $\text{CO}_2$ -Gruppe des metastabilen, intermediären Dimetalloxycarbens **5'** („Int-a“; Schema 2), wie ansonsten aus der Carbenchemie bekannt, direkt das freie  $\text{CO}_2$  nucleophil an.<sup>[29]</sup> Das ankommende  $\text{CO}_2$ -Molekül bedarf keiner Aktivierung durch Vorordination ans Metallzentrum. Der Prozess erfordert gemäß Rechnung eine niedrige Aktivierungsenergie von  $\Delta H^\ddagger = 34.3\text{ kJ mol}^{-1}$ . Der Oxalatkomplex **6** ist energetisch um  $148.2\text{ kJ mol}^{-1}$  gegenüber  $\text{CO}_2$  und dem  $\mu_2\text{-}\kappa^2:\kappa^1$ -koordinierten **5** begünstigt. Die carbenoide Natur von Komplex **5'** („Int-a“) wurde zusätzlich durch die berechnete Singulett-Triplett-Lücke bestätigt. Ein Energieunterschied von  $126.9\text{ kJ mol}^{-1}$  begünstigt den Singulettzustand als den energetisch niedrigeren Energiezustand.

Wir haben den ersten Dimetalloxycarbenkomplex **5** isoliert und vollständig charakterisiert. **5** wird durch die fluktuierende Koordination des carbenoiden Kohlenstoffatoms an beide Metallzentren stabilisiert und weist bei niedrigen Temperaturen in einer trockenen und sauerstofffreien Atmosphäre selbst über mehrere Jahre hinweg keine Zersetzung auf. Die Reaktion mit gasförmigem  $\text{CO}_2$  generierte den Oxalatkomplex **6**, wobei DFT-Rechnungen einen nucleophilen Angriff der freien Carbenspezies **5'** am  $\text{CO}_2$  vermuten lassen.

**Stichwörter:** Anilide · Carbenliganden · Kohlendioxid-Fixierung · Strukturaufklärung · Titan

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9115–9119  
*Angew. Chem.* **2015**, *127*, 9243–9247

- [1] E. A. Quadrelli, G. Centi, J.-L. Duplan, S. Perathoner, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1194–1215.
- [2] R. Angamuthu, P. Byers, M. Lutz, A. L. Spek, E. Bouwman, *Science* **2010**, *327*, 313–315.
- [3] a) F. Bottomley, I. J. B. Lin, P. S. White, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *212*, 341–349; b) H. O. Fröhlich, H. Schreer, *Z. Chem.* **1983**, *23*, 348–349; c) L. Castro, O. P. Lam, S. C. Bart, K. Meyer, L. Maron, *Organometallics* **2010**, *29*, 5504–5510; d) L. Castro, S. Labouille, D. R. Kindra, J. W. Ziller, F. Nief, W. J. Evans, L. Maron, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 7886–7895; e) A.-C. Schmidt, F. W. Heinemann, C. E. Kefalidis, L. Maron, P. W. Roesky, K. Meyer, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 13501–13506; f) N. Tsoureas, L. Castro, A. F. R. Kilpatrick, F. G. N. Cloke, L. Maron, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 3777–3788.
- [4] a) J. G. Brennan, R. A. Andersen, A. Zalkin, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1761–1765; b) V. Mougél, C. Camp, J. Pécaut, C. Copéret, L. Maron, C. E. Kefalidis, M. Mazzanti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12280–12284; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12446–12450.
- [5] A. Mendiratta, J. S. Figueroa, C. C. Cummins, *Chem. Commun.* **2005**, 3403–3405.
- [6] a) J. Andrez, J. Pécaut, P.-A. Bayle, M. Mazzanti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10448–10452; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 10616–10620; b) W. J. Evans, S. E. Lorenz, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2001–2009; c) W. J. Evans, C. A. Seibel, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 770–776.
- [7] Wir prägen den Ausdruck Dimetalloxycarben im Hinblick auf das M–O–C(=O)–O–M-Strukturmotiv, in dem ein zweifach reduzierter  $\text{CO}_2$ -Ligand (freies Elektronenpaar am Kohlenstoffatom) zwei Metallzentren verbrückt. Dieser Ausdruck wurde in

Analogie zu den Ausdrücken „Zirconoxycarben“ oder „Titanoxycarben“ eingeführt, die üblicherweise zur Beschreibung von Dimetalloxycarbensystemen, die bei der Reaktion eines Hydrid- oder Alkylkomplexes von Zircon oder Titan mit CO oder mit einem CO-Komplex eines Übergangsmetalls entstehen, herangezogen werden.

- [8] a) C. P. Casey, R. E. Palermo, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 549–550; b) G. Erker, F. Sosna, *Organometallics* **1990**, *9*, 1949–1953.
- [9] a) M. Aresta, A. Dibenedetto, *Dalton Trans.* **2007**, 2975–2992; b) I. Castro-Rodriguez, H. Nakai, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, K. Meyer, *Science* **2004**, *305*, 1757–1759; c) G. Gao, F. Li, L. Xu, X. Liu, Y. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10838–10839.
- [10] a) I. Castro-Rodriguez, K. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11242–11243; b) O. T. Summerscales, A. S. P. Frey, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, *Chem. Commun.* **2008**, 198–200.
- [11] J. C. Peters, A. R. Johnson, A. L. Odom, P. W. Wanandi, W. M. Davis, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10175–10188.
- [12] A. Mendiratta, C. C. Cummins, F. A. Cotton, S. A. Ibragimov, C. A. Murillo, D. Villagrán, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4328–4330.
- [13] A. Mendiratta, C. C. Cummins, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7319–7321.
- [14] P. R. Schreiner, H. P. Reisenauer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7071–7074; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7179–7182.
- [15] J. S. Silvia, C. C. Cummins, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1474–1479.
- [16] H. A. Spinney, C. R. Clough, C. C. Cummins, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 6784–6796.
- [17] a) S. Ogo, N. Makihara, Y. Kaneko, Y. Watanabe, *Organometallics* **2001**, *20*, 4903–4910; b) C. C. Tso, A. R. Cutler, *Organometallics* **1985**, *4*, 1242–1247.
- [18] Siehe Hintergrundinformationen.
- [19] CCDC 953819 (**4**[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>)]), 953820 (**5**) und 953821 (**6**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre erhältlich.
- [20] J. C. Peters, A. L. Odom, C. C. Cummins, *Chem. Commun.* **1997**, 1995–1996.
- [21] D. H. Gibson, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2063–2096.
- [22] P. Pykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 186–197.
- [23] P. Pykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770–12779.
- [24] J. Scholz, G. A. Hadi, K.-H. Thiele, H. Görls, R. Weimann, H. Schumann, J. Sieler, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *626*, 243–259.
- [25] R. A. Moss, M. Wlostowski, J. Terpinski, G. Kmiecik-Lawrynowicz, K. Krogh-Jespersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3811–3812.
- [26] R. A. Moss, M. Wlostowski, S. Shen, K. Krogh-Jespersen, A. Matro, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4443–4444.
- [27] H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *<sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme, Stuttgart, **1984**.
- [28] Eine Suche mit der Cambridge Structural Database ergab 23 weitere Beispiele von Komplexen mit verbrückenden Oxalatoliganden mit dem κ<sup>1</sup>O:κ<sup>1</sup>O'-Koordinationsmodus.
- [29] H. A. Duong, T. N. Tekavec, A. M. Arif, J. Louie, *Chem. Commun.* **2004**, 112–113.

Eingegangen am 18. März 2015  
Online veröffentlicht am 25. Juni 2015