

Neue Gold-Carben-Komplexe durch Carbenübertragung

Rudolf Aumann*^a und Ernst Otto Fischer^b

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster^a,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster, und
Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München^b,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 16. Oktober 1980

Aus Wolfram-Aryl- und -Alkylcarben-Komplexen lassen sich mit Tetrachlorgoldsäure die entsprechenden Gold(I)-Carben-Komplexe (**2a–e**, **4**) in guten Ausbeuten synthetisieren. Die Carbenübertragung auf das Gold erfolgt unter Konfigurationserhaltung am Carbenliganden. Der Mechanismus der Reaktion sowie spektroskopische Daten der Komplexe werden diskutiert.

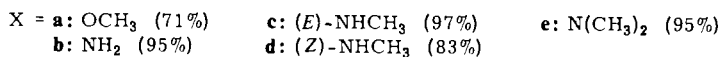
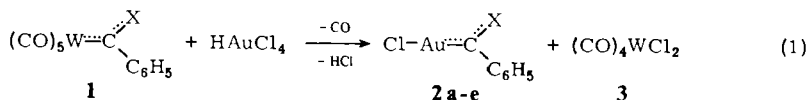
New Gold Carbene Complexes via Carbene Transfer Reactions

Tungsten aryl- and alkylcarbene complexes on reaction with HAuCl₄ give good yields of the corresponding gold carbene complexes (**2a–e**, **4**). The reaction involves a redox process for which a mechanism is discussed. The transfer of the carbene ligand proceeds by retention of its configuration.

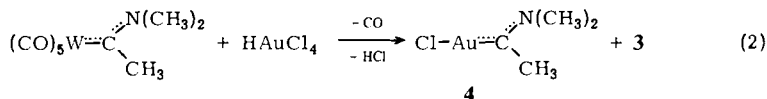
Die Übertragung von Alkyl- und Arylliganden von einem Metall auf ein anderes Metall gehört zu den Standardmethoden der metallorganischen Chemie. Im Gegensatz dazu ist die Übertragung von Carbenliganden bisher wenig untersucht worden^{1–4}.

Wir berichten über eine Carben-Übertragung von Wolfram auf Gold, durch die bisher nicht zugängliche, in ihrer Struktur bemerkenswert einfache Gold-Arylcarben- und Gold-Alkylcarben-Komplexe erhalten wurden. Die Reaktion weist folgende Besonderheiten auf: Sie verläuft a) unter Redox-Disproportionierung der beteiligten Metalle und ist irreversibel², b) unter Konfigurationserhaltung am Carbenliganden.

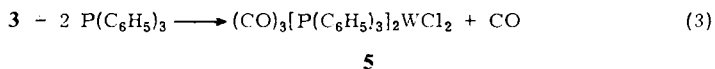
Die Synthese ist sehr einfach: Wolfram-Arylcarben-Komplexe vom Typ **1**⁵) werden in Ether mit einer äquivalenten Menge Tetrachlorgoldsäure gemischt. Nach kurzer Zeit kristallisieren Gold-Arylcarben-Komplexe **2** aus, wobei das bei der Reaktion ebenfalls gebildete gelbe Tetracarbonyl-*cis*-dichlorowolfram(II) (**3**)⁶) in Ether gelöst bleibt und somit leicht abgetrennt werden kann [Gl. (1)].



Die Übertragungsreaktion ist nicht auf Arylcarbenliganden beschränkt. Sie läßt sich z. B. auch auf Alkylcarbenliganden anwenden, wie Gl. (2) zeigt.

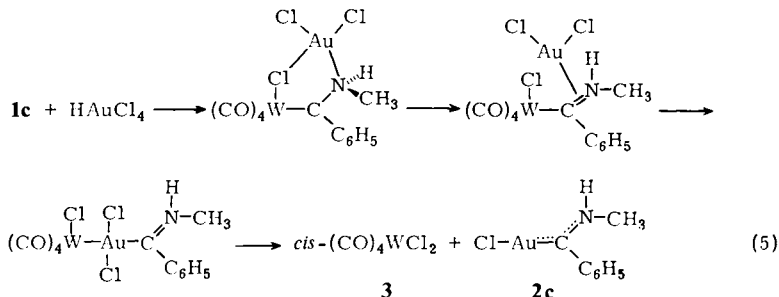
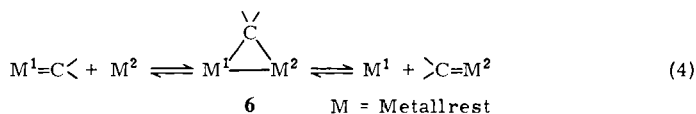


3 wurde nicht isoliert, sondern lediglich anhand der $4\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Banden im IR-Spektrum in CHCl_3 bei 2100 m, 2020 s, 1968 s, 1925 cm^{-1} s nachgewiesen⁶⁾, bzw. mit 2 Äquivalenten Triphenylphosphan in Aceton zu dem in 83–95% Ausbeute leicht isolierbaren Tricarbonyldichlorobis(triphenylphosphan)wolfram(II) (5) derivatisiert.



Die Konstitution von 5 ist durch Elementaranalysen belegt. Außerdem sind die $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Banden in CHCl_3 bei 2023 m, 1934 s, 1895 cm^{-1} m in Übereinstimmung mit den Literaturdaten⁷⁾. Die Befunde ergeben eindeutig, daß bei der in Gl. (1) angegebenen Reaktion das Wolfram als Halogenakzeptor der Tetrachlorgoldsäure wirkt und nicht etwa das Kohlenmonoxid unter Bildung von Phosgen. Anhand von GC-MS-Messungen konnten Phosgen oder andere flüchtige chlorhaltige Produkte im Destillat der Mutterlauge nicht nachgewiesen werden. Einen wichtigen Hinweis auf den Reaktionsablauf liefert die Beobachtung, daß die Carbenübertragung unter Konfigurationserhaltung an der C–N-Bindung erfolgt. Aufgrund des partiellen Doppelbindungscharakters dieser Bindung ($\nu(\text{C}-\text{N}) = 1590\text{ cm}^{-1}$) sind die Komplexe 1c und 1d bzw. 2c und 2d bei Raumtemperatur in Lösung unter Ausschluß von Basen⁵⁾ konfigurationsstabil. Interessanterweise entsteht aus dem E-Isomeren des Wolframkomplexes (1c) bei Umsetzung mit HAuCl_4 stereoselektiv (97%) das E-Isomere des Goldkomplexes (2c). Die Übertragung an den Z-Isomeren 1d \rightarrow 2d verläuft entsprechend (83%). Allerdings tritt hier eine geringfügige Zersetzung (20%) ein, jedoch entsteht kein E-Isomeres.

Somit scheiden alle Reaktionsmechanismen aus, bei denen der Carbenkohlenstoff intermediär sp^3 -Charakter annimmt und freie Rotation um die C–N-Bindung besteht, wie dies bei einer μ -Methylen-Zwischenstufe 6 [Gl.(4)] der Fall wäre.



Eine Erklärung für die beobachteten stereochemischen Verhältnisse liefert der in Gl. (5) skizzierte Reaktionsvorschlag⁸⁾, bei dem der Imidoylcharakter des Carbenliganden durchweg erhalten bleibt.

Die Strukturvorschläge für die Gold-Carben-Komplexe (**2**) stützen sich auf ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Daten.

Tab. 1. ¹³C-NMR-Chemische Verschiebungen (δ -Werte rel. i. TMS) der Verbindungen **2** (**2a**, **2e** in CDCl₃; **2b**, **2c**, **2d** in [D₆]Aceton)

	C _{Carben}	C _{CH₃}	<i>ipso</i> -C _{6H₅}	<i>o</i> -C _{6H₅}	<i>m</i> -C _{6H₅}	<i>p</i> -C _{6H₅}
2a	266.9	71.1	141.6	135.1	129.1	133.1
2b	222.9	—	142.1	130.9	129.7	134.1
2c	222.9	37.4	142.6	126.6	129.5	130.6
2d	219.8	41.8	142.6	130.1	129.7	133.4
2e	224.5	53.1, 43.8	142.6	124.5	128.5	129.0

Die Resonanzfrequenz des Carbenkohlenstoffs hängt deutlich vom Metall ab⁵⁾. Gegenüber den entsprechenden Wolframkomplexen beobachtet man eine Hochfeldverschiebung um 40–60 ppm. Da die C—N-Bindung partiellen Doppelbindungscharakter aufweist, muß aus sterischen Gründen der Phenylring senkrecht zur Carbenebene stehen. Der hierbei zu erwartende Anisotropieeffekt des Phenylkerns bewirkt eine Hochfeldverschiebung der Resonanzsignale der Methylprotonen von **2c** und erlaubt so eine einfache Unterscheidung der Konfigurationen von **2c** und **2d**. Als weiteres Kriterium für die Konfiguration dieser Komplexe kann die (verglichen mit **2b** und **2d**) deutliche Hochfeldverschiebung der ¹³C(*o*-C_{6H₅})-Resonanzsignale von **2c** und **2e** aufgrund der sterischen Wechselwirkung mit den Methylgruppen in der *syn*-Anordnung gewertet werden.

Tab. 2. ¹H-NMR-Daten (δ -Werte rel. i. TMS) der Verbindungen **2** (**2a**, **2e**, in CDCl₃; **2b**, **2c**, **2d** in [D₆]Aceton)

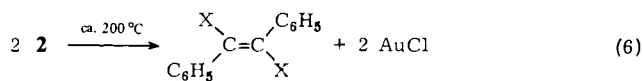
	NH	CH ₃	<i>o</i> -H _{C₆H₅}	<i>m</i> -H _{C₆H₅}	<i>p</i> -H _{C₆H₅}
2a	—	5.10 (s, 3 H)	8.38 (d, 2 H)	7.58 (t, 2 H)	7.86 (t, 1 H)
2b	10.9 („t“, 2 H ^{*)})	—	8.10 (d, 2 H)	7.62 (m, 3 H)	—
2c	11.0 (s, br, 1 H)	3.24 (d, 3 H)	—	7.4 (m, 5 H)	—
2d	10.8 (s, br, 1 H)	3.78 (d, 3 H)	7.62 (d, 2 H)	7.95 (m, 3 H)	—
2e	—	4.04 (s, 3 H) 3.28 (s, 3 H)	—	7.2–7.8 (m, 5 H)	—

*) Das Resonanzsignal erscheint bei 100 MHz als breites „Triplett“; bei 300 MHz tritt eine Aufspaltung des Zentrums um ca. 40 Hz auf, d. h. die NH₂-Protonen sind chemisch nichtäquivalent, was nur der Fall sein kann, wenn sie in der „Carbenebene“ liegen. Die starke Verbreiterung und Unterstruktur des NH-Signals wird auf eine Wechselwirkung mit dem ¹⁴N-Kern zurückgeführt⁹⁾.

Bei ¹H-NMR-Untersuchungen der Carbenkomplexe **2** konnte bis 100°C innerhalb 1 Stunde keine oder nur geringfügige Zersetzung bzw. Isomerisierung beobachtet werden. Unter Luftzutritt erfolgt jedoch langsam die Abscheidung eines Goldspiegels.

Massenspektren mit dem erwarteten Molekülpeak konnten nur von **2a** erhalten werden. **2b**–**e** zerfallen im Massenspektrometer vor Erreichen des erforderlichen Dampf-

drucks unter Dimerisierung des Liganden, was auf intermediäres Auftreten eines Bis-Carben-Komplexes hindeutet [Gl. (6)]²⁾.



Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Degussa*, Hanau, unterstützt.

Experimenteller Teil

Die als Ausgangsmaterialien benötigten Wolfram-Carben-Komplexe wurden nach Lit.⁵⁾ synthetisiert. Abweichend davon konnten **1c** und **1d** in *einem* Arbeitsgang durch Umsetzung von **1a** mit 40proz. wäßrigem Methylamin in Ether erhalten werden. Es entsteht ein ca. 1:1-Gemisch, das sich aber durch fraktionierende Kristallisation leicht trennen läßt. Aus Ether/Hexan (1:4) kristallisiert bei 0°C zunächst das schwerer lösliche **1c** [¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.00 (d, NCH₃, 3 H), 6.96 (2 H), 7.20 (3 H), 9.0 (NH, s, br)]. Nach vollständiger Abtrennung von **1c** beginnt die Kristallisation von **1d** [¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.66 (d, NCH₃, 3 H), 7.3 (3 H), 7.1 (2 H), 8.5 (NH, s, br)]. Durch zweimaliges Umkristallisieren, wobei die Trennung anhand von NMR-Spektren verfolgt wird, lassen sich die Produkte schon fast isomerenfrei erhalten.

1) *Cl-Au-C(OCH₃)C₆H₅* (**2a**): 0.89 g (2.0 mmol) **1a** in 5 ml Ether werden in einem Zentrifugenglas bei 0°C zu einer Lösung von 0.79 g (2.0 mmol) HAuCl₄ · 3 H₂O in 10 ml Ether gegeben. Aus der anfänglich klaren Lösung scheiden sich bei 0°C unter leichter Gasentwicklung rote, verfilzte Kristalle ab, die nach 30 min abzentrifugiert werden. Man wäscht mehrfach mit je 1 ml Ether zur vollständigen Entfernung von gelbem **3**, löst den Rückstand in wenig Aceton und überschichtet vorsichtig mit Ether. Man erhält so rubinrote Kristalle von 1–2 cm Länge. Bei raschem Arbeiten kann die Reaktion ohne Luftausschluß durchgeführt werden. Für das Umkristallisieren wird jedoch eine Inertgasatmosphäre empfohlen. Ausb. 0.51 g (71%), Schmp. ca. 120°C (Zers.).

C₈H₈AuClO (352.5) Ber. C 27.25 H 2.27 Au 55.88 Gef. C 27.02 H 2.19 Au 57.6

2) *Cl-Au-C(NH₂)C₆H₅* (**2b**): 0.43 g (1.0 mmol) **1b** werden, wie unter 1) beschrieben, mit 0.40 g (1.0 mmol) HAuCl₄ · 3 H₂O umgesetzt. Nach 30 min wird etwas Petrolether zugefügt, wobei ein farbloses Öl ausfällt, das beim Waschen mit Ether kristallin erstarrt. Ausb. 0.32 g (95%), farblose Kristalle, Schmp. 135–136°C (Zers.). — IR (KBr): ν(NH₂) 3290, 3180, 3140; ν(C≡N) 1560 cm⁻¹.

C₇H₇AuClN (337.6) Ber. C 24.90 H 2.07 Au 58.35 N 4.15
Gef. C 24.70 H 2.08 Au 59.70 N 4.01

3) *Cl-Au-C(NHCH₃)C₆H₅* (**2c** bzw. **2d**): 0.44 g (1.0 mmol) **1c** bzw. **1d** werden, wie unter 1) beschrieben, mit 0.40 g (1.0 mmol) HAuCl₄ · 3 H₂O umgesetzt. Nach Umkristallisieren aus Aceton/Ether jeweils blaßgelbe Kristalle, die bei raschem Ausfällen verfilzen. Ausb.:

2c: 0.34 g (97%), Schmp. 146–148°C (Zers.). — IR (KBr): ν(N–H) 3220 (Hauptbande), 3150 (Nebenbande); ν(C≡N) 1590 cm⁻¹.

2d: 0.29 g (83%), Schmp. 145–147°C (Zers.). — IR (KBr): ν(N–H) 3220 (Hauptbande), 3160 (Nebenbande); ν(C≡N) 1590 cm⁻¹. — MS: M⁺ m/e = 351.4 (bez. auf ³⁵Cl).

Die Mutterlaugen werden nach Eindampfen jeweils NMR-spektroskopisch auf die Anwesenheit des anderen Isomeren geprüft.

C_8H_9AuClN (351.6) Ber. C 27.33 H 2.56 Au 56.03 Cl 10.10 N 3.98

2c: Gef. C 27.10 H 2.50 Au 55.80 Cl 10.40 N 3.84

2d: Gef. C 27.14 H 2.48 Au 56.10 Cl 10.45 N 3.83

4) $Cl-Au-C(NMe_2)C_6H_5$ (2e): 0.46 g (1.0 mmol) 1e werden, wie unter 1) beschrieben, mit 0.40 g (1.0 mmol) $HAuCl_4 \cdot 3 H_2O$ umgesetzt. Ausb. 0.35 g (95%) farblose Kristalle, Schmp. 164–166°C (Zers.). — IR (KBr): $\nu(C\equiv N)$ 1595 cm^{-1} .

$C_9H_{11}AuClN$ (365.6) Ber. C 29.54 H 3.00 Au 53.88 Cl 9.71 N 3.83

Gef. C 29.32 H 2.95 Au 54.10 Cl 9.91 N 3.80

5) $Cl-Au-C(NMe_2)CH_3$ (4): 0.40 g (1.0 mmol) $(CO)_2W-C(NMe_2)CH_3$ werden, wie unter 1) beschrieben, mit 0.40 g (1.0 mmol) $HAuCl_4 \cdot 3 H_2O$ umgesetzt. Ausb. 0.25 g (82%) farblose Kristalle, Schmp. 100°C. — 1H -NMR ($[D_6]$ Aceton): $\delta = 2.64, 3.52, 3.96$ (3 Singulets gleicher Intensität). — IR (KBr): $\nu(C\equiv N)$ 1590 cm^{-1} .

C_4H_9AuClN (303.5) Ber. C 15.80 H 2.96 Au 64.90 N 4.61

Gef. C 15.74 H 2.88 Au 64.40 N 4.31

6) $(CO)_3P(C_6H_5)_2WCl_2$ (5): Die Mutterlaugen aus den Ansätzen 1)–4) werden jeweils in eine Lösung von 0.54 g Triphenylphosphan in 10 ml Aceton gegossen, wobei sich unter Gasentwicklung gelbe Kristalle von 5⁷⁾ abscheiden. Ausb. 0.70–0.80 g (83–95%).

$C_{39}H_{30}Cl_2O_3P_2W$ (863.1) Ber. C 54.22 H 3.48 Cl 8.22 P 7.18 W 21.30

Gef. C 54.44 H 3.51 Cl 8.70 P 7.06 W 21.34

¹⁾ E. O. Fischer und H.-J. Beck, Chem. Ber. **104**, 3101 (1971); E. O. Fischer, H.-J. Beck, C. G. Kreiter, J. Lynch, J. Müller und E. Winkler, ebenda **105**, 162 (1972).

²⁾ C. P. Casey und R. L. Anderson, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1972**, 895.

³⁾ C. G. Kreiter, K. Öfele und G. W. Wieser, Chem. Ber. **109**, 1749 (1976); K. Öfele, E. Ross und M. Herberhold, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 1070 (1976).

⁴⁾ J. H. Wengrovius, R. R. Schrock, M. R. Churchill, J. R. Missert und W. J. Youngs, J. Am. Chem. Soc. **102**, 4515 (1980).

⁵⁾ E. O. Fischer, K. R. Schmid, W. Kalbfus und C. G. Kreiter, Chem. Ber. **106**, 3893 (1973).

⁶⁾ J. A. Bowden und R. Colton, Aust. J. Chem. **25**, 17 (1972).

⁷⁾ M. W. Anker, R. Colton und I. B. Tomkins, Aust. J. Chem. **20**, 9 (1967).

⁸⁾ Vgl. dazu E. O. Fischer, Adv. Organomet. Chem. **14**, 1 (1976); M. Holt, R. E. Stimson, N. W. Alcock und D. F. Shriver, J. Am. Chem. Soc. **102**, 5093 (1968).

⁹⁾ Vgl. J. D. Baldeschwieler und E. W. Randall, Chem. Rev. **63**, 81 (1963).