

Zink-katalysierte Hydrierung

H₂-Aktivierung, Hydridbildung und katalytische Hydrierung von Iminen mit Zinkkomplexen von C₅Me₅ und N-heterocyclischen Carbenen**

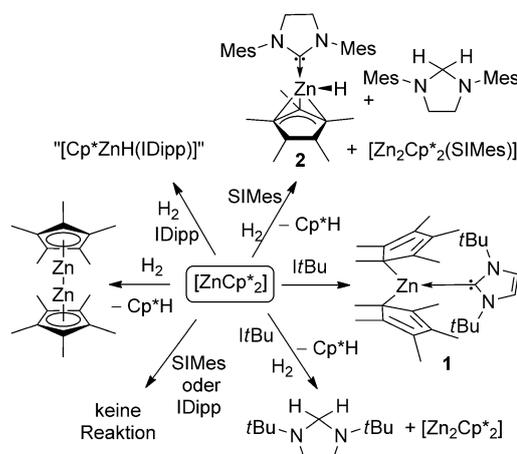
Phillip Jochmann und Douglas W. Stephan*

Die katalytische Hydrierung von ungesättigten organischen Substraten mit Diwasserstoff ist ein wichtiger Prozess.^[1] Im Zusammenhang der Aminproduktion ist die Entwicklung und Optimierung von Katalyseprozessen von industriellem Interesse.^[2] Die Reduktion von Iminen mit H₂ ist dabei eine atomökonomische und attraktive Variante,^[3] obwohl hierfür oft teure edelmetallhaltige Katalysatoren (Ir,^[4] Ru,^[5] Rh,^[6] Pd^[7]) verwendet werden.^[8] In jüngerer Zeit wurde von unserer und anderen Gruppen über die effiziente metallfreie Hydrierung mithilfe frustrierter Lewis Paare (FLPs) berichtet.^[7c,9] Weniger Aufmerksamkeit wurde der Nutzung von häufiger vorkommenden und dadurch günstigeren Metallen und deren Komplexen zur Iminreduktion mit H₂ geschenkt. Kürzlich berichteten Cantat et al. über die katalytische Aktivität von Addukten aus Zinksalzen und N-heterocyclischen Carbenen (NHCs) in der desoxygenierenden C-N-Kupplung von CO₂ mit Methylanilin.^[10] Die Organozinkverbindungen [ZnCp*₂] und [Zn₂Cp*₂] wurden von Blechert und Roesky et al. erfolgreich in katalytischen Hydroaminierungen getestet.^[11] Beller et al. dokumentierten zudem das erste Beispiel einer Zn(OTf)₂-katalysierten Iminreduktion mit H₂.^[12] In letzterem Fall wurde die Koordination eines Iminiums als Schlüsselschritt postuliert. In vielen anderen katalytischen und stöchiometrischen Umsetzungen wird die Aktivität von Zinkhydriden angenommen.^[13] Während eine Reihe von hydridverbrückten, mehrkernigen Zinkverbindungen isoliert wurde,^[14] sind isolierte und strukturell charakterisierte Zinkhydridverbindungen mit terminalen Hydridliganden selten.^[15] Parkin et al. erhielten den ersten einkernigen Alkyl-Zink-Hydrid-Komplex [(κ³-Tptm)ZnH] (Tptm = Tris(2-pyridylthio)methyl) durch die Reaktion der Vorstufe mit Ph₃SiH als Hydridquelle.^[16] Die Zielverbindung zeigte Aktivität in der katalytischen Hydrosilylierung von CO₂ und der Methanolyse von Silanen.^[17] Kürzlich isolierten Okuda, Maron et al. das Dimer [(Zn(μ-H)(H)(NHC))₂] durch die Umsetzung von festem [ZnH₂]_n mit NHCs oder von [Zn-

(OMe)₂(NHC)] mit PhMeSiH₂ (NHC = IDipp: 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden; IMes: 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden).^[18]

Hier berichten wir die Reaktivität von Decamethylzinkocen, [ZnCp*₂], gegenüber verschiedenen NHCs, was entweder zur Adduktbildung oder zur Bildung eines FLPs führt. Diese Kombinationen reagieren mit H₂ unter der Bildung von Zinkhydridverbindungen. Monomeres [Zn(η³-Cp*)(H)-(SIMes)] (SIMes = 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-yliden) wurde isoliert und vollständig charakterisiert. Diese Spezies sind zusätzlich aktiv in der katalytischen Hydrierung von Iminen.

In ersten Experimenten wurde das Koordinationsvermögen verschiedener NHCs gegenüber [ZnCp*₂] getestet. Während die Umsetzung von [ZnCp*₂] mit SIMes oder IDipp nicht zur Adduktbildung führte, ließ sich nach der Zugabe von 1,3-Di-*tert*-butylimidazol-2-yliden (*ItBu*) zu [ZnCp*₂] das Addukt [ZnCp*₂(*ItBu*)] (**1**) als kristalliner Feststoff in quantitativer Ausbeute erhalten (Schema 1). ¹³C-NMR-Spektren von **1** in C₆D₆ und CD₂Cl₂ zeigten Resonanzen für C₂^{*ItBu*} bei δ = 179.7 und 167.1 ppm. Die Cp*-Liganden in **1** zeigen einen lösungsmittelabhängigen Koordinationsmodus: In C₆D₆ und [D₈]Toluol wird ein Bis(η⁵-Cp*)-Kopplungsmuster beobachtet. Dagegen wird für **1** in CD₂Cl₂ eine (η¹-Cp*)(η⁵-Cp*)-Koordination beobachtet. NMR-Spektroskopie bei variabler Temperatur zeigte für keines der Lösungsmittel (De)Koaleszenz zwischen 30 und -80 °C. Durch Aktivierung von CD₂Cl₂ zersetzt sich **1** binnen Tagen zu einer Mischung aus Zersetzungsprodukten.^[19]



Schema 1. Reaktionen von [ZnCp*₂] mit NHCs und/oder H₂. [Cp*ZnH-(IDipp)] ist ein vorgeschlagenes Produkt und wurde nicht isoliert.

[*] Dr. P. Jochmann, Prof. Dr. D. W. Stephan
Department of Chemistry, University of Toronto
80 St. George Street, Toronto, Ontario, M5S 3H6 (Kanada)
E-Mail: dstephan@chem.utoronto.ca
Homepage: <http://www.chem.utoronto.ca/staff/DSTEPHAN>

[**] P.J. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Feodor-Lynen-Forschungsstipendium. D.W.S. dankt dem NSERC für die finanzielle Unterstützung und für die Verleihung des Canada Research Chair.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201303968> zu finden.

Die Struktur von **1** im Festkörper (Abbildung 1)^[20] zeigt eine trigonal planare Koordination um das Zinkzentrum mit einem *IrBu* (Zn-C1: 2.103(2) Å) und zwei σ -Cp*-Liganden (Zn-C12: 2.146(2) Å, Zn-C22: 2.146(2) Å). Die lokalisierte

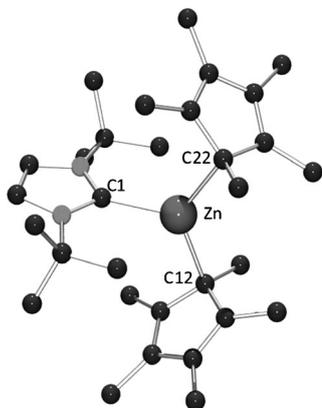


Abbildung 1. Pov-Ray-Darstellung von **1**. Wasserstoffatome sind der Übersicht halber nicht abgebildet.

Ladung in den Cp*-Liganden geht mit einer Pyramidalisierung der zinkgebundenen Kohlenstoffatome C12 und C22, sowie einer Bindungslängenalternanz in den fünfgliedrigen Ringen einher. Diese Koordinationsgeometrie ähnelt derjenigen, die für das einzige andere isolierte NHC-Addukt von $[\text{ZnCp}^*_2]$, $[\text{ZnCp}^*_2(\text{IME}_4)]$ ($\text{IME}_4 = 1,3,4,5\text{-Tetramethylimidazol-2-yliden}$), berichtet wurde.^[21]

Im Vergleich ist der Zn-NHC-Abstand für **1** etwas größer, was durch die geringere Donorstärke von *IrBu* gegenüber IME_4 erklärt wird. Dies wird gestützt durch die tieffeldverschobenen $^{13}\text{C}^{\text{NHC}}$ -Resonanzen: 179.7 ppm für **1** gegenüber 175.4 ppm für $[\text{ZnCp}^*_2(\text{IME}_4)]$.^[21]

Wurde eine Lösung von **1** in C_6D_6 einem Wasserstoffdruck von ca. 4 bar ausgesetzt, so wurde die langsame Bildung von 1,3-Di-*tert*-butyl-2,3-dihydroimidazol, zwei Äquivalenten Cp*H und einem Äquivalent einer neuen η^5 -Cp*-Spezies beobachtet (Schema 1). Letztere wurde NMR-spektroskopisch als $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_2(\text{IrBu})]$ identifiziert ($^1\text{H}^{\text{Cp}^*}$: 2.07 ppm; $^{13}\text{C}^{\text{IrBu}}$: 205.8 ppm) und durch unabhängige In-situ-Synthese ($[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_2] + \text{IrBu}$) bestätigt. Das verwandte Addukt $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_2(\text{DMAP})_2]$ (DMAP = 4-Dimethylaminopyridin) wurde bereits dokumentiert und zeigte ein Singulett für η^5 -Cp* bei 2.03 ppm.^[22] Die Reaktion (Schema 1) wurde durch erhöhten H_2 -Druck (68 bar, 25 °C, 24 h) zur Vollständigkeit gebracht. Es ist erwähnenswert, dass zur Produktion von Aminen aus NHCs üblicherweise LiAlH_4 verwendet wird.^[23] Alternativ dazu haben Arduengo und Runyon et al. die Aktivierung von H_2 durch ein FLP aus 1-Boraadamantan und *IrBu* beschrieben, welche intermediär das Imidazoliumborhydrid und dann das entsprechende Aminal produzierte.^[24] Zudem wurde die direkte oxidative Addition von H_2 an Alkylaminocarbene von Bertrand et al. beschrieben.^[25] Diese Reaktion ist für NHCs bislang unbekannt. Allerdings beschrieben Cloke und Arnold et al. die Reaktion von $\text{Pd}(\text{IrBu})_2$ mit H_2 , welche in der Bildung von Pd^0 und dem Imidazolidin resultierte.^[26] In letzterem und auch dem vorliegenden Fall

wurden keine Metall- H_2 - und/oder Metall-Hydrid-Komplexe beobachtet, jedoch wird deren intermediäre Bildung vermutet.

In der Abwesenheit eines Carbens reagierte eine Lösung von $[\text{ZnCp}^*_2]$ in C_6D_6 unter Wasserstoffdruck (ca. 4 bar) langsam zu $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_2]$ und stöchiometrischen Mengen Cp*H (Schema 1).^[27] Während erhöhte Temperaturen zu komplexen Produktmischungen und zur Eliminierung von Zn-Metall führte, wurde die quantitative Reduktion zu $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_2]$ in 24 h bei Raumtemperatur und 68 bar H_2 erreicht. Gegenüber früher beschriebenen Synthesemethoden für $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_2]$ unter Verwendung verschiedener Reduktionsmittel^[27b] bietet die hierin vorgestellte Methode durch eine hohe Ausbeute und leichte Aufarbeitung einige Vorteile. Wurde eine Mischung aus $[\text{ZnCp}^*_2]$ und IDipp in C_6D_6 mit niedrigen Wasserstoffdrücken (ca. 4 bar) umgesetzt, so hatte die Anwesenheit von IDipp keinen Einfluss auf die Bildung von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_2]$. Reaktionen unter höheren Drücken (68–100 bar H_2) resultierten in der Bildung von farblosen Kristallen unbekannter Zusammensetzung. Dieses Produkt schied regelmäßig Zinkmetall ab und entzog sich so einer genaueren Analyse. Es wird vermutet, dass es sich um $[\text{ZnCp}^*(\text{H})(\text{IDipp})]$ handelt, was die katalytische Aktivität von $[\text{ZnCp}^*_2] + \text{IDipp}$ in Hydrierungen bei hohen Wasserstoffdrücken erklärt und in Analogie zur Verwendung von SIMes anstatt IDipp steht. Die Umsetzung von $[\text{ZnCp}^*_2]$ und SIMes mit ca. 4 bar H_2 resultierte in der Bildung von farblosen Kristallen (**2**) und einer Lösung von 1,3-Dimesitylimidazolidin, Cp*H und $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_2(\text{SIMes})]$ **3** im Verhältnis von ca. 1:3:1. Addukt **3** wurde NMR-spektroskopisch identifiziert ($^1\text{H}^{\text{Cp}^*}$: 2.11 ppm; $^{13}\text{C}^{\text{SIMes}}$: 208.4 ppm) und durch unabhängige In-situ-Synthese ($[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_2] + \text{SIMes}$) bestätigt.

Verbindung **2** ist unlöslich in Kohlenwasserstoffen und mäßig löslich in THF. ^1H -NMR-Spektroskopie von **2** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ zeigte bei -25°C ein Hydridsignal bei 3.73 ppm. Dies weist auf austauschende Hydridliganden bei Raumtemperatur hin. Der Cp*-Ligand in **2** nimmt in THF-Lösung einen η^5 -Koordinationsmodus an. Die Zn-H-Streckschwingung wurde für **2** bei $\tilde{\nu}_{\text{Zn-H}} = 1734\text{ cm}^{-1}$ beobachtet, während das Deuterid $[\text{D}_1]\text{2}$ die entsprechende Bande bei $\tilde{\nu}_{\text{Zn-D}} = 1246\text{ cm}^{-1}$ zeigte. Diese IR-Banden für **2** sind den berichteten Werten für $[(\kappa^3\text{-Tptm})\text{ZnH}]$ ($\tilde{\nu}_{\text{Zn-H}} = 1729\text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_{\text{Zn-D}} = 1242\text{ cm}^{-1}$) ähnlich,^[16] was auf terminale Hydridliganden schließen lässt. Demgegenüber ist die chemische Verschiebung des Hydridsignals im ^1H -NMR-Spektrum näher an derjenigen für $[\{\text{ZnH}_2(\text{NHC})_2\}]$ (3.57 und 3.97 ppm für NHC = IDipp und IMes).^[18] Eine röntgenographische Strukturaufklärung an Einkristallen von **2**^[20] führte zu der molekularen Formel $[\text{Zn}(\text{H})(\text{Cp}^*)(\text{SIMes})]$ für **2**. Das Molekül befindet sich auf einer kristallographischen Symmetrieebene und beinhaltet einen η^3 -Cp*-Liganden mit Zn-C-Bindungslängen zwischen 2.139(2) und 2.460(1) Å (Abbildung 2). Eine etwas kürzere Bindung wird zwischen SIMes und dem Zinkatom beobachtet (Zn-C: 2.100(1) Å). Der Zink-Hydrid-Abstand beträgt 1.44(3) Å und ist in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden Bindungslängen in $[(\kappa^3\text{-Tptm})\text{ZnH}]$ (Zn-H: 1.51(3) Å),^[16] $[\{\text{Zn}(\text{H})_2(\text{IDipp})\}_2]$, und $[\{\text{Zn}(\text{H})_2(\text{IMes})\}_2]$ (Zn-H_{terminal}: 1.47(4) bis 1.56(4) Å).^[18]

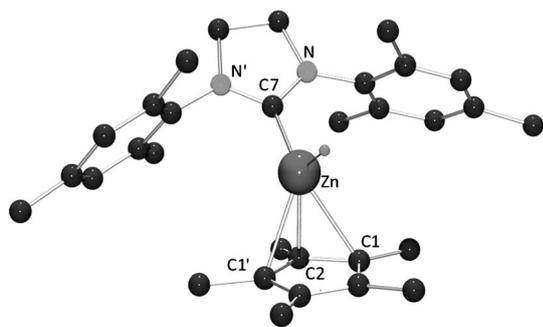


Abbildung 2. Pov-Ray-Darstellung von **2**. Wasserstoffatome außer Zn-H sind der Übersicht halber nicht abgebildet.

Die beschriebenen Reaktionen von $[\text{ZnCp}^*]_2$, NHC und H_2 legen die Bildung von Zinkhydridkomplexen entweder nahe oder führten zu deren Isolierung. Dies veranlasste uns dazu, die Aktivität in katalytischen Hydrierungen zu testen. Verwendung von 10 Mol-% **1** als Präkatalysator bei 50 °C und 100 bar H_2 für 72 h resultierte in nur 8 % Reduktion von $t\text{BuN}=\text{CHPh}$, während $\text{MeN}=\text{CHPh}$ bei 25 °C und 68 bar H_2 in 24 h zu 54 % reduziert wurde. Im ersten Fall führte die konkurrierende Hydrierung von $t\text{Bu}$ zur vollständigen Bildung des Aminals, während im anderen Fall nur 43 % $t\text{Bu}$ zum Aminal umgesetzt wurden. Verbindung **2** wurde wegen seiner schlechten Löslichkeit nicht als Präkatalysator eingesetzt. Vielmehr wurden 10 Mol-% $[\text{ZnCp}^*]_2$ + SIMes eingesetzt, um **2** in situ unter den Katalysebedingungen zu bilden. Diese Methode führte zur katalytischen Reduktion verschiedener Imine (Tabelle 1), allerdings wurde die Kristallisation von **2** aus den Reaktionsmischungen häufig beobachtet.

Interessanterweise wurde der effektivste Katalysator unter Verwendung von $[\text{ZnCp}^*]_2$ und IDipp gebildet. So

Tabelle 1: Katalytische Hydrierung von Iminen mit H_2 .^[a]

Nr	Substrat	NHC	T [°C]	P [bar]	t [h]	Y [%] ^[b]
1	$\text{MeN}=\text{CHPh}$	$t\text{Bu}$	25	68	24	54
2	$t\text{BuN}=\text{CHPh}$	$t\text{Bu}$	50	100	72	8
3	$\text{MeN}=\text{CHPh}$	SIMes	25	68	24	96
4	$\text{Me}_3\text{SiN}=\text{CHPh}$	SIMes	25	100	72	100
5	$\text{PhCH}_2\text{N}=\text{CHPh}$	SIMes	25	100	72	100
6	$t\text{BuN}=\text{CHPh}$	SIMes	50	100	72	18
7	$t\text{BuN}=\text{CH-}p\text{-BrC}_6\text{H}_4$	SIMes	50	100	72	84
8	$t\text{BuN}=\text{CH-}m\text{-BrC}_6\text{H}_4$	SIMes	50	100	72	67
9	$t\text{BuN}=\text{CH-}p\text{-OMeC}_6\text{H}_4$	SIMes	50	100	72	36
10	$t\text{BuN}=\text{CH-}p\text{-NMe}_2\text{C}_6\text{H}_4$	SIMes	50	100	72	21
11	$t\text{BuN}=\text{CH-}i\text{-BuC}_6\text{H}_4$	SIMes	50	100	72	54
12	$\text{MeN}=\text{CHPh}$	IDipp	25	68	24	98
13	$\text{Me}_3\text{SiN}=\text{CHPh}$	IDipp	25	100	72	92
14	$\text{PhCH}_2\text{N}=\text{CHPh}$	IDipp	50	100	72	100
15	$t\text{BuN}=\text{CHPh}$	IDipp	50	100	72	60
16	$t\text{BuN}=\text{CH-}p\text{-BrC}_6\text{H}_4$	IDipp	50	100	72	100
17	$t\text{BuN}=\text{CH-}m\text{-BrC}_6\text{H}_4$	IDipp	50	100	72	60
18	$t\text{BuN}=\text{CH-}p\text{-OMeC}_6\text{H}_4$	IDipp	50	100	72	79
19	$t\text{BuN}=\text{CH-}p\text{-NMe}_2\text{C}_6\text{H}_4$	IDipp	50	100	72	10
20	$t\text{BuN}=\text{CH-}i\text{-BuC}_6\text{H}_4$	IDipp	50	100	72	83

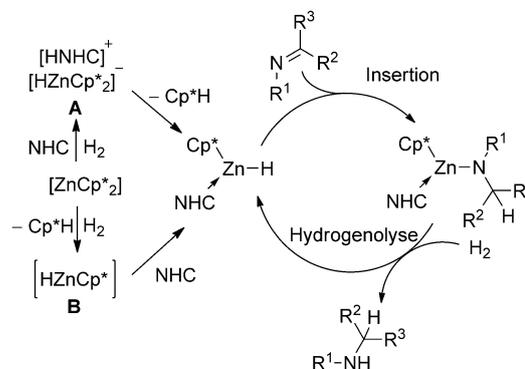
[a] Alle Reaktionen in C_6D_6 mit $[\text{ZnCp}^*]_2/\text{NHC}$ (10 Mol-%, $c = 4$ mm).

[b] Y: Ausbeute basierend auf $^1\text{H-NMR}$ -Daten.

wurden verschiedene Imine in 60–100 % Ausbeute zu den jeweiligen Aminen reduziert (Tabelle 1). Die Reaktionsbedingungen wurden variiert (siehe die Hintergrundinformationen), allerdings benötigten die besten Ergebnisse meist 72 h bei 100 bar H_2 und 50 °C. Sperrigere Substituenten am Stickstoffatom der Imine verlangsamten die Reduktion. Während bromsubstituierte Imine reduziert werden, resultiert die Einführung eines Dimethylaminosubstituenten in einer drastischen Abnahme des gebildeten Amins. Dies ist vermutlich die Konsequenz einer konkurrierenden Koordination an das Zinkzentrum. Versuche, sterisch anspruchsvolle Ketimine, Pyridin, Diphenylacetylen, 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin oder *N*-Cyclohexenylpiperidin mit H_2 zu reduzieren, scheiterten.

Kontrollexperimente in welchen $[\text{ZnCp}^*]_2$ oder $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*]_2$ alleine zur Hydrierung des Imins $t\text{BuN}=\text{CHPh}$ eingesetzt wurden zeigten keinerlei Aminproduktion nach 24 h bei 25 °C und 68 bar H_2 . Auch die Kombination aus $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*]_2$ und $t\text{Bu}$ oder IDipp zeigte keine Aktivität in der katalytischen Hydrierung. Ebenso wurde keine Reduktion von $t\text{BuN}=\text{CHPh}$ oder $\text{MeN}=\text{CHPh}$ beobachtet, wenn $t\text{Bu}$, IDipp oder SIMes in der Abwesenheit von Organozinkverbindungen eingesetzt wurden (72 h bei 50 °C und 100 bar H_2). Diese Ergebnisse sind im Einklang mit der Bildung des aktiven Katalysators aus $[\text{ZnCp}^*]_2$ und einem NHC.

Im Fall der Reaktion mit $t\text{Bu}$ liegt die Bildung von **1** und durch die folgende Reaktion mit H_2 die Bildung eines zu **2** analogen Hydrids nahe. Ebenso wird die Bildung von $[\text{Cp}^*\text{ZnH}(\text{IDipp})]$ aus IDipp, $[\text{ZnCp}^*]_2$ und H_2 vorgeschlagen, obwohl IDipp nicht an $[\text{ZnCp}^*]_2$ koordiniert. Zwei verschiedene Wege für die initiale Wasserstoffaktivierung sind denkbar. Die erste Möglichkeit entspricht einer FLP-analogen Aktivierung von H_2 durch Lewis-Säure und -Base unter Bildung eines ionischen Imidazoliumhydridozyklozinkats (**A**, Schema 2). Dieses Intermediat würde unter Eliminierung von Cp^*H das NHC stabilisierte $\{\text{Cp}^*\text{ZnH}\}$ -Fragment produzieren. Die zweite Möglichkeit besteht in der direkten Aktivierung von H_2 durch $[\text{ZnCp}^*]_2$ und der Bildung von $[\text{Cp}^*\text{ZnH}]$ (**B**), welches erst darauf durch das NHC stabilisiert wird. Um diese beiden Möglichkeiten zu überprüfen, wurde die Reaktion von $[\text{ZnCp}^*]_2$ und H_2 in Gegenwart von 10 Äquiv. Ph_2CO als Hydridfänger durchgeführt. Die einzigen Produkte dieser Reaktion waren $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*]_2$ und Cp^*H , während das zugefügte



Schema 2. Vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung eines NHC-koordinierten Zinkhydrids und die katalytische Hydrierung von Iminen.

Benzophenon nicht reagierte. Obwohl dies die zweite vorgestellte Möglichkeit der H₂-Aktivierung entkräftet, ist es trotzdem möglich, dass die Abfangreaktion eines eventuell entstandenen Cp*Zn-Hydrids kinetisch ungünstig ist. Erwähnenswerterweise erschien kürzlich ein Bericht über die reduktive Eliminierung von Cp*H von [Cp*₂AlH], was zur Bildung von AlCp* führte.^[28] Obwohl die Experimente einen FLP-artigen Mechanismus zur Spaltung von H₂ durch [ZnCp*₂] und ein nichtkoordinierendes NHC nahelegen, kann die Hydrogenolyse des Zinkocens nicht ausgeschlossen werden. Unabhängig vom Bildungsmechanismus von [Cp*ZnH(NHC)] wird vorgeschlagen, dass das Imin in die Zn-H-Bindung inseriert und anschließend durch Hydrogenolyse das Amin freigesetzt und das Zinkhydrid regeneriert wird. Dieser Vorschlag wird gestützt durch eine langsamere Reaktion mit sterisch anspruchsvollen Iminen. Die hohe Aktivität von IDipp in Kombination mit [ZnCp*₂] wird dadurch erklärt, dass dieses NHC zunächst eine koordinative Frustration aufweist, es später einen Hydridkomplex stabilisiert, letzterer jedoch eine geringere Gitterenergie als **2** aufweist. Dadurch bleibt das IDipp-haltige System länger in Lösung als das SIMES-haltige und steht somit länger als Präkatalysator zur Verfügung.

Generell kann die Spaltung von H₂ durch [ZnCp*₂] in der An- und Abwesenheit von NHCs durchgeführt werden. Die katalytische Hydrierung von Iminen wird unter Zuhilfenahme von NHCs erreicht. Die Isolierung eines monomeren Zinkhydridkomplexes aus katalytischen Experimenten legt die Substratinsertion in die Zn-H-Bindung als Schlüsselschritt nahe. Anschließende Hydrogenolyse des so erzeugten Zinkamids schließt dann den Zyklus. Die initiale Wasserstoffaktivierung durch [ZnCp*₂] in Gegenwart von IDipp oder SIMES als nichtkoordinierende NHCs könnte über einen FLP-artigen oder über einen gewohnten metallorganischen Mechanismus ablaufen. Diese Fragestellung sowie die Chemie, die sich aus der Aktivität von [ZnCp*₂] gegenüber H₂ ergibt, stehen im Fokus weiterer Arbeiten.

Eingegangen am 9. Mai 2013,
veränderte Fassung am 7. Juni 2013
Online veröffentlicht am 19. Juli 2013

Stichwörter: Carbenliganden · Homogene Katalyse · Hydride · Hydrierungen · Zink

- [1] a) J. G. de Vries, C. J. Elsevier, *The Handbook of Homogeneous Hydrogenation*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**; b) C. Jäkel, R. Paciello, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2912–2942.
- [2] a) D. J. Ager, A. H. M. de Vries, J. G. de Vries, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3340–3380; b) H.-U. Blaser, C. Malan, B. Pugin, F. Spindler, H. Steiner, M. Studer, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 103–151; c) F. Spindler, H.-U. Blaser, J. G. de Vries, C. J. Elsevier, *The Handbook of Homogeneous Hydrogenation*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [3] a) B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2002**; b) P. A. Chaloner, M. A. Esteruelas, F. Joó, L. A. Oro, *Homogeneous Hydrogenation*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1994**.
- [4] a) C. Moessner, C. Bolm, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7736–7739; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7564–7567; b) M. T. Reetz, O. Bondarev, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4607–4610; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4523–4526; Corrigendum: M. T. Reetz, O. Bondarev, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8253–8253; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8107–8107; c) N. a. Mršić, A. J. Minnaard, B. L. Feringa, J. G. de Vries, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8358–8359; d) W. Li, G. Hou, M. Chang, X. Zhang, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 3123–3127; e) G. Hou, R. Tao, Y. Sun, X. Zhang, F. Gosselein, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2124–2125.
- [5] a) N. Uematsu, A. Fujii, S. Hashiguchi, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4916–4917; b) C. J. Cobley, J. P. Henschke, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 195–201; c) S. E. Clapham, A. Hadzovic, R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2201–2237.
- [6] a) M. J. Burk, J. E. Feaster, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6266–6267; b) G. Shang, Q. Yang, X. Zhang, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6508–6510; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6360–6362; c) R. Kadyrov, T. H. Riermeier, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5630–5632; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5472–5474; d) P. Etayo, A. Vidal-Ferran, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 728–754.
- [7] a) Q. Yang, G. Shang, W. Gao, J. Deng, X. Zhang, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3916–3919; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3832–3835; b) Y.-Q. Wang, S.-M. Lu, Y.-G. Zhou, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 3729–3734; c) Q.-A. Chen, Z.-S. Ye, Y. Duan, Y.-G. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 497–511.
- [8] a) J.-H. Xie, S.-F. Zhu, Q.-L. Zhou, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1713–1760; b) A. Fabrello, A. Bachelier, M. Urrutigoity, P. Kalck, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 273–287; c) N. Fleury-Brégeot, V. de La Fuente, S. Castillón, C. Claver, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 1346–1371.
- [9] a) D. W. Stephan, S. Greenberg, T. W. Graham, P. Chase, J. J. Hastie, S. J. Geier, J. M. Farrell, C. C. Brown, Z. M. Heiden, G. C. Welch, M. Ullrich, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12338–12348; b) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 50–81; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46–76; c) D. W. Stephan, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 5740–5746; d) D. Chen, Y. Wang, J. Klankermayer, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9665–9668; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9475–9478; e) D. Chen, V. Leich, F. Pan, J. Klankermayer, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5184–5187; f) D. Chen, J. Klankermayer, *Chem. Commun.* **2008**, 2130–2131; g) J. M. Farrell, Z. M. Heiden, D. W. Stephan, *Organometallics* **2011**, *30*, 4497–4500; h) J. M. Farrell, J. A. Hatnean, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15728–15731; i) T. Mahdi, Z. M. Heiden, S. Grimme, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4088–4091.
- [10] O. Jacquet, X. Frogneux, C. D. N. Gomes, T. Cantat, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2127–2131.
- [11] A. Lühl, L. Hartenstein, S. Blechert, P. W. Roesky, *Organometallics* **2012**, *31*, 7109–7116.
- [12] a) S. Werkmeister, S. Fleischer, K. Junge, M. Beller, *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 2562–2568; b) S. Werkmeister, S. Fleischer, S. Zhou, K. Junge, M. Beller, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 777–782.
- [13] a) M. Uchiyama, S. Furumoto, M. Saito, Y. Kondo, T. Sakamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11425–11433; b) A. J. De Koning, J. Boersma, G. J. M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *186*, 159–172; c) A. J. De Koning, J. Boersma, G. J. M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *195*, 1–12; d) Y. Gao, K. Harada, T. Hata, H. Urabe, F. Sato, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 290–291; e) J. Gajewy, J. Gawronski, M. Kwit, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 307–318; f) S. Enthaler, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 150–158.
- [14] a) Z. Zhu, R. J. Wright, M. M. Olmstead, E. Rivard, M. Brynda, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5939–5942; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5807–5810; b) Z. Zhu, J. C. Fettinger, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **2009**, *28*, 2091–2095; c) M. Kahnes, H. Görls, M. Westerhausen, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 1618–1625; d) H. Hao, C. Cui, H. W. Roesky, G. Bai,

- H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Chem. Commun.* **2001**, 0, 1118–1119; e) I. L. Fedushkin, O. V. Eremenko, A. A. Skatova, A. V. Piskunov, G. K. Fukin, S. Y. Ketkov, E. Irran, H. Schumann, *Organometallics* **2009**, 28, 3863–3868; f) M. P. Coles, S. M. El-Hamruni, J. D. Smith, P. B. Hitchcock, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 10301–10304; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 10147–10150; g) G. Bendt, S. Schulz, J. Spielmann, S. Schmidt, D. Bläser, C. Wölper, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3725–3731.
- [15] a) R. Han, I. B. Gorrell, A. G. Looney, G. Parkin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 717–719; b) A. Looney, R. Han, I. B. Gorrell, M. Cornebise, K. Yoon, G. Parkin, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1995**, 14, 274–288; c) W. Kläui, U. Schilde, M. Schmidt, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 1598–1601; d) M. Rombach, H. Brombacher, H. Vahrenkamp, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 153–159; e) C. Bergquist, L. Koutcher, A. L. Vaught, G. Parkin, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 625–627; f) N. A. Bell, P. T. Moseley, H. M. M. Shearer, C. B. Spencer, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, 36, 2950–2954; g) M. Krieger, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1563–1564; h) J. Spielmann, D. Piesik, B. Wittkamp, G. Jansen, S. Harder, *Chem. Commun.* **2009**, 3455–3456; i) D. Mukherjee, A. Ellern, A. D. Sadow, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 7582–7583; j) B. Gutschank, S. Schulz, D. Bläser, R. Boese, C. Wölper, *Organometallics* **2010**, 29, 6133–6136.
- [16] W. Sattler, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 9708–9711.
- [17] W. Sattler, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 17462–17465.
- [18] A. Rit, T. P. Spaniol, L. Maron, J. Okuda, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 4762–4765; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 4664–4667.
- [19] A. J. Arduengo, F. Davidson, H. V. R. Dias, J. R. Goerlich, D. Khasnis, W. J. Marshall, T. K. Prakasha, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12742–12749.
- [20] CCDC-937891 (1) und -937892 (2) 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.
- [21] A. J. Arduengo III, F. Davidson, R. Krafczyk, W. J. Marshall, M. Tamm, *Organometallics* **1998**, 17, 3375–3382.
- [22] a) D. Schuchmann, U. Westphal, S. Schulz, U. Flörke, D. Bläser, R. Boese, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 821–824; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 807–810; b) T. Li, S. Schulz, P. W. Roesky, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 3759–3771.
- [23] a) M. K. Denk, J. M. Rodezno, S. Gupta, A. J. Lough, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617–618, 242–253; b) A. J. Arduengo III, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* **1999**, 55, 14523–14534.
- [24] J. W. Runyon, O. Steinhof, H. V. R. Dias, J. C. Calabrese, W. J. Marshall, A. J. Arduengo, *Aust. J. Chem.* **2011**, 64, 1165–1172.
- [25] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, 316, 439–441.
- [26] P. L. Arnold, F. G. N. Cloke, T. Geldbach, P. B. Hitchcock, *Organometallics* **1999**, 18, 3228–3233.
- [27] a) I. Resa, E. Carmona, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, *Science* **2004**, 305, 1136–1138; b) A. Grirrane, I. Resa, A. Rodriguez, E. Carmona, E. Alvarez, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, A. Galindo, D. del Río, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 129, 693–703; c) D. del Río, A. Galindo, I. Resa, E. Carmona, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 1270–1273; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1244–1247.
- [28] C. Ganesamoorthy, S. Loerke, C. Gemel, P. Jerabek, M. Winter, G. Frenking, R. A. Fischer, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 2858–2860.