

Ein kationischer Zinkhydridcluster, stabilisiert durch ein N-heterocyclisches Carben: Synthese, Reaktivität und Hydrosilylierungskatalyse**

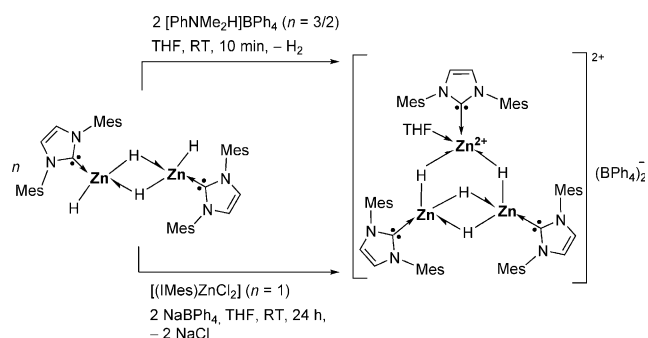
Arnab Rit, Alessandro Zanardi, Thomas P. Spaniol, Laurent Maron* und Jun Okuda*

Abstract: Der dreikernige kationische Zinkhydridcluster $[(\text{IMes})_3\text{Zn}_3\text{H}_4(\text{THF})](\text{BPh}_4)_2$ (**1**) wurde entweder durch Protonierung des neutralen Zinkdihydrids $[(\text{IMes})\text{ZnH}_2]_2$ mit einer Brønsted-Säure oder durch Zugabe des Zink-Dikations $[(\text{IMes})\text{Zn}(\text{THF})]^{2+}$ gebildet. Oxidation von **1** mit PhS-SPh führte zum dreifach verbrückten Thiophenolato-Komplex **2**. Die Protonolyse von **1** mit Methanol oder Wasser ergab die entsprechenden dreikernigen kationischen Derivate. Bei Raumtemperatur katalysierte **1** die Hydrosilylierung von Aldehyden, Ketonen und Nitrilen. Unter vergleichsweise harschen Reaktionsbedingungen wurde auch Kohlendioxid hydrosilyliert; Hauptprodukt bei der Umsetzung mit $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ ist Silylformiat.

Seit der Entdeckung von Zinkdihydrid (ZnH_2) durch Schlesinger et al.^[1] im Jahr 1947 wurde die Verbindung als Reagens zur Hydridübertragung in der organischen Synthese eingesetzt.^[2] Wegen seiner ausgeprägten thermischen Empfindlichkeit ist die genaue Struktur der Substanz bis heute nicht bekannt.^[1,6g] Kürzlich wurde Zinkdihydrid in Form thermisch beständiger dimerer NHC-Addukte erhalten (NHC = N-heterocyclisches Carben).^[3] Deren Synthese und Untersuchung baute auf mehreren Arbeiten über Zinkmonohydride der allgemeinen Formel $(\text{LX})\text{ZnH}$ (LX = monoanionischer Ligand) auf.^[4] Während anionische Zinkhydride^[5] wie in den strukturell charakterisierten Verbindungen $\text{Na}_2[\text{Zn}_2\text{Et}_4(\mu\text{-H})_2]$ und $\text{Na}_3[\text{Zn}_2\text{IPr}_6(\mu\text{-H})]^{[5e]}$ bekannt waren, wurde ein kationisches Zinkhydrid $[(\text{IPr})\text{ZnH}(\text{THF})](\text{OTf})$ (IPr = 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden) erst kürzlich von Rivard et al. beschrieben.^[5f] Hier beschreiben wir die Synthese, Reaktivität und erhöhte Hydrosilylierungsaktivität des dreikernigen kationischen Zinkhydridclusters $[(\text{IMes})_3\text{Zn}_3\text{H}_4(\text{THF})](\text{BPh}_4)_2$ (**1**) (IMes = 1,3-Bis(2,4,6-tri-

methylphenyl)imidazol-2-yliden), der durch ein N-heterocyclisches Carben stabilisiert ist.^[6]

Das kationische Zinkhydrid **1** wurde durch Protonierung von $[(\text{IMes})\text{ZnH}_2]_2$ ^[3] mit $[\text{PhNMe}_2\text{H}]\text{BPh}_4$ unter Wasserstoffentwicklung in 86 % Ausbeute erhalten (Schema 1). Die Brønsted-Säure in dieser Reaktion enthält ein schwach ko-



Schema 1. Synthese des kationischen Zinkhydridclusters **1**.

ordinierendes Anion. Alternativ wurde **1** durch Behandlung von $[(\text{IMes})\text{ZnH}_2]_2$ mit dem angenommenen Zink-Dikation $[(\text{IMes})\text{Zn}(\text{THF})]^{2+}$ in 82 % Ausbeute erhalten, das in situ durch Salzmetathese von $[(\text{IMes})\text{ZnCl}_2]$ ^[7] mit zwei Äquivalenten an NaBPh_4 erzeugt wurde (Schema 1). Der Zinkcluster **1** ist mäßig in THF löslich und in diesem Lösungsmittel eine Woche lang stabil. Isolierte Kristalle von **1** sind monatelang bei -35°C stabil und zersetzen sich nur bei Temperaturen oberhalb von 165°C .

Die Bildung eines neuen Hydridokomplexes wurde im ^1H -NMR-Spektrum in $[\text{D}_8]\text{THF}$ durch ein Hydridsignal bei $\delta = 1.79$ ppm angezeigt (das im ^{13}C - ^1H -HSQC-NMR-Spektrum keine Korrelation zeigt). Sowohl für die IMes-Liganden als auch für die $(\text{BPh}_4)^-$ -Anionen trat nur ein Signalsatz auf. Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren (-80 bis 50°C) in $[\text{D}_8]\text{THF}$ führten nicht zur Dekoaleszenz der Hydridsignale, was sehr wahrscheinlich am schnellen Austausch zwischen den Hydridliganden liegt. Das koordinierte THF in **1** wurde mit breiten Signalen bei $\delta = 1.61$ und 3.16 ppm in CD_2Cl_2 angezeigt. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in $[\text{D}_8]\text{THF}$ wurde ein Signal für das Zink-koordinierte NHC bei $\delta = 169.25$ ppm nachgewiesen, was in den Bereich von anderen Zink(II)-NHC-Komplexen fällt.^[3,7]

Aus einer THF/Hexan-Lösung von **1** wurden Kristalle erhalten. Deren Strukturanalyse zeigt einen dikationischen Kern aus drei Zinkatomen, die von vier Hydriden verbrückt sind (Abbildung 1). Das Hydrid **1** kann als das $[(\text{IMes})\text{Zn}(\text{THF})]^{2+}$ -Dikation angesehen werden, das über zwei termi-

[*] Dr. A. Rit, Dr. A. Zanardi, Dr. T. P. Spaniol, Prof. Dr. J. Okuda
Institut für Anorganische Chemie, RWTH Aachen University
Landoltweg 1, 52056 Aachen (Deutschland)
E-Mail: jun.okuda@ac.rwth-aachen.de

Prof. Dr. L. Maron
Université de Toulouse et CNRS, INSA, UPS, CNRS; UMR 5215
LPCNO
135 avenue de Rangueil, F-31077 Toulouse (Frankreich)
E-Mail: laurent.maron@irsamc.ups-tlse.fr

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung über das Graduiertenkolleg „Selectivity in Chemo- and Biocatalysis“ (GRK 1628). L.M. ist ein Stipendiat der Alexander von Humboldt-Stiftung. Toni Gossen danken wir für seine Unterstützung bei den NMR-spektroskopischen Messungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201408346> zu finden.

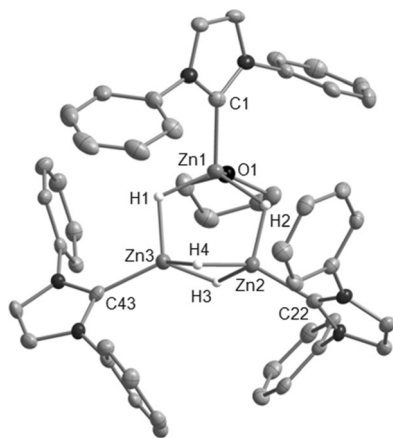


Abbildung 1. Molekülstruktur des Dikations $[(\text{IMes})_3\text{Zn}_3\text{H}_4(\text{THF})]^{2+}$ in 1·2 THF. Wasserstoffatome (mit Ausnahme der am Zink gebundenen Hydride), kokristallisierte THF-Moleküle, BPh_4^- -Anionen und Methylgruppen der Mesitylreste sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

nale Hydride an das neutrale $[(\text{IMes})\text{ZnH}_2]_2$ gebunden ist. Unseres Wissens ist **1** das erste Beispiel eines hydridverbrückten, kationischen molekularen Zinkhydridclusters.

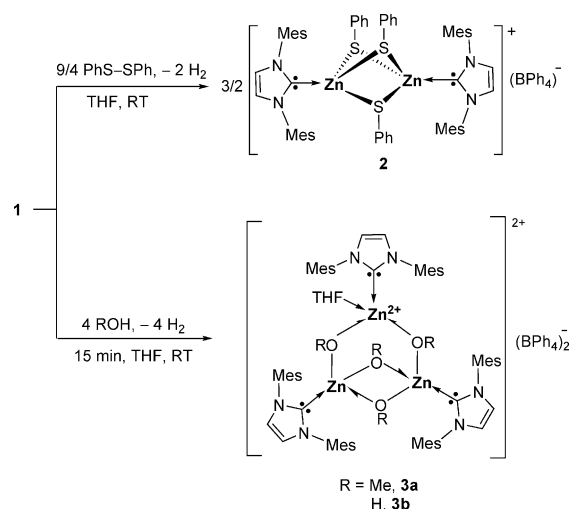
Alle drei Zinkzentren in **1** sind tetraedrisch koordiniert. Wie für eine kationische Verbindung erwartet, sind die Bindungen $\text{Zn}-\mu\text{-H}$ (1.65(3)–1.75(4) Å) und $\text{Zn}-\text{C}_{\text{NHC}}$ (1.974(4)–1.995(4) Å) kürzer als im neutralen Stammkomplex $[(\text{IMes})\text{ZnH}_2]_2$ [3] ($\text{Zn}-\mu\text{-H}$ 1.71(4)–1.81(3) Å und $\text{Zn}-\text{C}_{\text{NHC}}$ 2.052(3)–2.054(3) Å), was eine höhere Lewis-Säurestärke der Zinkatome in **1** anzeigt. Drei Zinkatome bilden ein Dreieck, wobei der kleine $\text{Zn2}\cdots\text{Zn3}$ -Abstand (2.4137(7) Å) von zwei Hydriden verbrückt ist (wie dies auch in $\text{RZn}(\mu\text{-H})\text{ZnR}$ gefunden wurde). [8] Die beiden größeren $\text{Zn}\cdots\text{Zn}$ -Abstände ($\text{Zn1}\cdots\text{Zn2}$ 2.8116(7) Å, $\text{Zn1}\cdots\text{Zn3}$ 2.8008(7) Å) sind von jeweils einem Hydrid verbrückt. Die $(\text{BPh}_4)^-$ -Anionen zeigen keine nennenswerten Wechselwirkungen mit dem kationischen Teil.

Wurde eine Lösung von **1** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ eine Woche lang bei 25 °C lang mit D_2 (1 bar) behandelt, tauschten die Hydridoliganden nicht aus; $[(\text{IMes})\text{ZnH}_2]_2$ war ebenfalls inert. [3] Aus den konzentrationsabhängigen Verschiebungen der ^1H -NMR-Signale für die IMes- und Hydrido-Liganden sowie aus dem Auftreten von freiem THF in $[\text{D}_8]\text{THF}$ -Lösung folgt, dass das koordinierte THF labil gebunden ist. Beim Zugabe von einem Äquivalent an PMe_3 zu einer Lösung von **1** in CD_2Cl_2 wurde das koordinierte THF vollständig ersetzt. Dies folgt aus dem ^1H -NMR- und aus dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, welches die Koordination von PMe_3 an das Zinkzentrum mit einem Signal bei $\delta = -46.96$ ppm anzeigt. [9] Im IR-Spektrum konnten keine Frequenzen für die $\nu_{\text{Zn-H}}$ -Streckschwingung in **1** zugeordnet werden, weil sie mit den aromatischen Schwingungen des IMes-Liganden überlappen. [3,8]

Die geometrischen Parameter aus einer Bindungsanalyse von **1** auf DFT-Niveau (siehe die Hintergrundinformationen) liegen nahe an den experimentell bestimmten Werten. Die berechneten Zn-H -Bindungslängen (1.69–1.76 Å) stimmen mit den experimentellen Werten überein (1.65(3)–1.75(4) Å). In ähnlicher Weise werden die $\text{Zn}\cdots\text{Zn}$ -Abstände reprodu-

ziert: der kleine $\text{Zn2}\cdots\text{Zn3}$ -Abstand (2.43 Å gegenüber von 2.4139(7) Å) sowie die beiden größeren $\text{Zn1}\cdots\text{Zn2}/\text{Zn3}$ -Abstände (2.86–2.88 Å gegenüber von 2.8008(7)–2.8116(6) Å). Die NBO-Analyse zeigt an, dass die Ladung an Zn1 beinahe doppelt so hoch ist wie an Zn2 und Zn3 (+0.92 gegenüber +0.50), was mit einer formalen Ladung von +2 am Zn1 übereinstimmt. Während der Wiberg-Index von 0.33 für den $\text{Zn2}\cdots\text{Zn3}$ -Abstand eine partiell bindende Wechselwirkung anzeigt, deuten die für $\text{Zn1}\cdots\text{Zn2}$ und $\text{Zn1}\cdots\text{Zn3}$ berechneten Wiberg-Bindungsindizes von 0.14 auf schwächere Wechselwirkungen.

Mit 2.25 Äquivalenten an PhS-SPH wurden die Hydridoliganden in **1** bereitwillig zu Wasserstoff oxidiert, während PhS-SPH zu $(\text{PhS})^-$ reduziert wurde. Dabei entstand der zweikernige Thiophenolato-Komplex $[(\text{IMes})_2\text{Zn}_2(\text{SPH})_3]^-$ (BPh_4) (**2**), der in Form farbloser Kristalle in 69 % Ausbeute isoliert wurde (Schema 2). ^1H -NMR-spektroskopisch wurde



Schema 2. Untersuchungen zur Reaktivität von **1**.

die Bildung von Wasserstoff gezeigt. Gebildet wurde der Komplex **2** über eine Ein-Elektronen-Oxidation eines der $(\text{BPh}_4)^-$ -Anionen unter Freisetzung von BPh_3 (nachgewiesen durch ^{11}B -NMR-Spektroskopie; $\delta = 67$ ppm in C_6D_6) und Biphenyl (nachgewiesen über GC-MS-Analyse). Eine ähnliche Oxidation von $(\text{BPh}_4)^-$ wurde auch mit anderen Metallkomplexen beobachtet. [10] Der Komplex **2** ist gut in Dichlormethan, aber kaum in THF löslich. Das ^1H -NMR-Spektrum von **2** in CD_2Cl_2 zeigt einen Signalsatz für jeden der IMes- und Thiophenolat-Liganden sowie die $(\text{BPh}_4)^-$ -Anionen im Verhältnis von 2:3:1, was mit der Formulierung von **2** als $[(\text{IMes})_2\text{Zn}_2(\text{SPH})_3](\text{BPh}_4)$ übereinstimmt.

Aus einer gesättigten THF-Lösung von **2** wurden geeignete Einkristalle für die Röntgenbeugung erhalten. Die Molekülstruktur enthält einen nichtkristallographisch C_3 -symmetrischen Zn_2S_3 -Kern, worin drei Schwefelatome ein nahezu gleichseitiges Dreieck bilden, von denen jede Seite mit einem Zinkatom überbrückt ist (Abbildung 2). Der $\text{Zn1}\cdots\text{Zn2}$ -Abstand von 2.791(6) Å ist sehr ähnlich zu den $\text{Zn}\cdots\text{Zn}$ -Abständen in **1**, wo ein Hydridoligand zwei Metallatome verbrückt.

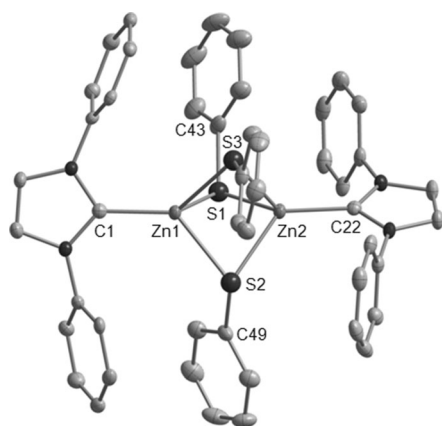


Abbildung 2. Molekülstruktur des Monokations $[(\text{IMes})_2\text{Zn}_2(\text{SPh})_3]^+$ in 2-THF. Wasserstoffatome, kokristallisierte THF-Moleküle, BPh_4^- -Anionen, und die Methylgruppen der Mesityleinheiten wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Das Zinkhydrid-Kation **1** reagierte mit vier Äquivalenten an Methanol oder Wasser bei Raumtemperatur unter sofortiger Entwicklung von Wasserstoff zum Methoxykomplex $[(\text{IMes})_3\text{Zn}_3(\text{OMe})_4(\text{THF})](\text{BPh}_4)_2$ (**3a**) bzw. zum Hydroxykomplex $[(\text{IMes})_3\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{THF})](\text{BPh}_4)_2$ (**3b**) in 83 bzw. 80% Ausbeute (Schema 2). Alle Hydridoliganden in **1** reagierten innerhalb von 15 Minuten; unter diesen Bedingungen wurde keine Protonierung der IMes-Liganden beobachtet. Die Komplexe **3a,b** sind in THF und Dichlormethan leicht löslich und sind bei -35°C im Feststoff stabil.

Charakteristisch für die Methoxyeinheit in **3a** ist das Singulett bei $\delta = 1.94$ ppm im ^1H -NMR-Spektrum, sowie das Signal bei $\delta = 55.62$ ppm im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ($[\text{D}_8]\text{THF}$). Die Hydroxyeinheit in **3b** wurde im ^1H -NMR-Spektrum ($[\text{D}_8]\text{THF}$) als Singulett bei $\delta = -1.36$ ppm und im IR-Spektrum mit einer Frequenz bei 3648 cm^{-1} nachgewiesen. Damit erscheinen die Signale in den gleichen Regionen wie bei anderen hydroxidverbrückten Komplexen.^[11] Ähnliche ^1H -NMR-Aufspaltungsmuster wie in **1** wurden für die IMes-Liganden und die $(\text{BPh}_4)^-$ -Gegenionen in **3a,b** gefunden. Darüber hinaus bestätigen die Integrationsverhältnisse von 4:3:2 für Methoxy/Hydroxy-Einheiten, IMes-Liganden und $(\text{BPh}_4)^-$ -Anion, dass die dreikernige Struktur von **1** erhalten bleibt. Die Molekülstruktur von **3b** wurde durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt und zeigt eine dreikernige Struktur ähnlich wie in **1**, wobei die Zinkzentren von μ_2 -Hydroxidliganden verbrückt sind (siehe die Hintergrundinformationen). Wie für **1** beobachtet wurde, sind die THF-Liganden in **3a,b** auch in $[\text{D}_8]\text{THF}$ labil. Die Koordination von IMes zum Zink wurde mit Signalen bei $\delta = 170.14$ (**3a**) und 171.83 ppm (**3b**) in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren in $[\text{D}_8]\text{THF}$ bestätigt. Eine ^1H -NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion zeigte, dass **3a** mit den Silanen PhSiH_3 , PhMeSiH_2 oder $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ bei Raumtemperatur reagiert, wobei quantitativ **1** gebildet wird.

Erste Untersuchungen zeigten eine schnelle Insertion von PhCHO in die Zn-H-Bindungen in **1**, allerdings konnte aus der Reaktion mit vier Äquivalenten Benzaldehyd kein einzelnes Produkt isoliert werden. Einhergehend mit der Um-

wandlung von Alkoxykomplex **3a** in die Verbindung **1** bei der Reaktion mit Silanen regte uns diese Beobachtung zur Untersuchung an, ob **1** sich als Hydrosilylierungskatalysator eignet. Kürzlich haben sich Zinkhydridspezies als Alternative für edelmetallbasierte Katalysatoren in verschiedensten organischen Umsetzungen erwiesen.^[12] Bei der Hydrosilylierung von Carbonyl- und Nitrils substraten kommt es zu einer Reduktion unter Bildung von Silylethern bzw. Silyliminen.^[13,14]

Bei einem Zusatz von 0.5 Mol % **1** wurde beobachtet, dass PhCHO mit dem primären Silan PhSiH_3 (Tabelle 1) innerhalb von 10 Minuten bei Raumtemperatur quantitativ (95%) zu $\text{PhSiH}(\text{OCH}_2\text{Ph})_2$ hydrosilyliert wird. PhCHO kann auch in

Tabelle 1: Hydrosilylierung von Aldehyden und Ketonen, katalysiert von **1**.

$\text{R}^1-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^2 + \text{R}_3\text{SiH} \xrightarrow[\text{[D}_8\text{]THF, 25 }^\circ\text{C}]{\text{Katalysator 1}} \text{R}_3\text{Si}-\text{O}-\text{C}(\text{R}^1)(\text{R}^2)-\text{H}$					
Nr.	R^1, R^2	Silan	Zeit [min]	Mol-% Katalysator	Umsatz [%] ^[a]
1	Ph, H	PhSiH_3	10	0.5	> 98
2	Ph, H	PhMeSiH_2	15	2.2	> 98
3	Ph, H	$(\text{EtO})_3\text{SiH}$	60	2.2	> 98
4	4-F- C_6H_4 , H	$(\text{EtO})_3\text{SiH}$	45	2.2	> 98
5	4-Br- C_6H_4 , H	$(\text{EtO})_3\text{SiH}$	50	2.2	> 98
6	4-OMe- C_6H_4 , H	$(\text{EtO})_3\text{SiH}$	120	2.2	> 98
7	4-OMe- C_6H_4 , H	PhMeSiH_2	30	2.2	> 98
8	<i>n</i> Bu, H	$(\text{EtO})_3\text{SiH}$	180	2.7	97
9	Ph, Ph	$(\text{EtO})_3\text{SiH}$	180	3.3	95
10	Ph, Me	PhMeSiH_2	60	3.3	87

[a] ^1H -NMR-spektroskopisch bestimmt.

alle drei Si-H-Bindungen von PhSiH_3 unter Bildung von $\text{PhSi}(\text{OCH}_2\text{Ph})_3$ insertiert werden, was einen alternativen Syntheseweg für $\text{PhSi}(\text{OR})_3$ -Derivate eröffnet.^[12a] Auch mit dem sekundären Silan PhMeSiH_2 gelingt dies effizient (Nr. 2 und 7). Während das tertiäre Silan PhMe_2SiH weniger reaktiv war, zeigte das vergleichsweise preiswerte $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ eine hohe Aktivität.^[15] PhCHO wird innerhalb 1 h mit $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ zum entsprechenden Silylether hydrosilyliert (Nr. 3). Beachtenswert ist, dass dieses katalytische System unterschiedliche Substituenten an Aldehyden toleriert, wie Nitro-, Cyan-, Halogenid- und Alkoxygruppen (siehe die Hintergrundinformationen). Während eine elektronenziehende Gruppe die Reaktionsgeschwindigkeiten geringfügig erhöht (Nr. 4 und 5), verlangsamt eine elektronenschiebende Gruppe (OMe) die Reaktion (Nr. 6). Neben aromatischen Aldehyden wurden auch Alkylaldehyde (*n*BuCHO, Nr. 8) und Ketone (Nr. 9 und 10) effizient bei Raumtemperatur hydrosilyliert. Der Komplex $[(\text{IPr})\text{ZnH}(\text{THF})](\text{OTf})$ katalysiert die Hydrosilylierung von Ph_2CO nur mit PhMeSiH_2 ; mit tertiären Silanen wurde keine Reaktion beobachtet.^[5f] Komplex **1** zeigt eine bessere katalytische Aktivität als einige Übergangsmetallsysteme, die entweder eine höhere Temperatur oder längere Reaktionszeiten erfordern.^[16]

Auch Nitrile können von **1** katalytisch hydrosilyliert werden, bei Raumtemperatur werden einfach reduzierte *N*-

Tabelle 2: Hydrosilylierung von Nitrilen, katalysiert von **1**.^[a]

$$\text{R}^1\text{-C}\equiv\text{N} + \text{R}_3\text{SiH} \xrightarrow[\text{[D}_8\text{]THF, 25 }^\circ\text{C}]{\text{Katalysator 1}} \text{R}^1\text{-C}(\text{H})=\text{N-SiR}_3$$

Nr.	R ¹	Silan	Zeit [h]	Umsatz [%] ^[b]
1	Ph	(EtO) ₃ SiH	9	> 98
2	Ph	PhMeSiH ₂	7	> 98
3	3-Br-C ₆ H ₄	(EtO) ₃ SiH	4	90
4	4-OMe-C ₆ H ₄	(EtO) ₃ SiH	8	94
5	2-Naphthyl	(EtO) ₃ SiH	6	> 98
6	<i>t</i> Bu	(EtO) ₃ SiH	48	92
7	4-Pyridyl	(EtO) ₃ SiH	24	41 ^[c]

[a] Mit 3.3 Mol-% Katalysator. [b] ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt.

[c] Desaktivierung des Katalysators.

Silylimine gebildet (Tabelle 2). Dies ist ein seltenes Beispiel für einen solchen Prozess unter Katalyse durch eine Nicht-Übergangsmetallverbindung.^[12d] Benzonitril wurde sowohl mit PhMeSiH₂ als auch mit (EtO)₃SiH hydrosilyliert (Nr. 1 und 2). Elektronenziehende/-schiebende Substituenten am Phenylring werden toleriert, und eine glatte Hydrosilylierung wurde beobachtet (Nr. 3 und 4). 2-Naphthonitril wurde schneller als Benzonitril hydrosilyliert (Nr. 5). Das Alkylnitril *t*BuCN wurde langsam reduziert (Nr. 6). Bei 4-Pyridincarbonitril wurde innerhalb 1 d nur 41 % Umsatz beobachtet, bevor der Katalysator deaktiviert wurde (Nr. 7). Die katalytische Aktivität von Komplex **1** ist vergleichbar mit der für [(Dipp-nacnac)ZnH] (Dipp-nacnac = CH[(CMe)-(2,6-*i*Pr₂C₆H₃N))₂) beschriebenen Aktivität.^[12d]

In einem Konkurrenzexperiment zur Hydrosilylierung wurde eine 1:1-Mischung aus Benzaldehyd und Benzonitril mit PhMeSiH₂ (2.2 Mol % **1**, 25 °C) eingesetzt. Dort wurde innerhalb von 15 min bei Raumtemperatur nur Benzaldehyd quantitativ zu PhSiHMe(OCH₂Ph) reduziert, während Benzonitril nicht reagierte (siehe die Hintergrundinformationen).

Aufbauend auf den Beobachtungen, dass **1** bereitwillig Benzaldehyd aufnimmt und dass die gebildete (nicht isolierte) Alkoxyverbindung (wie auch die Verbindung **3a**) bei der Umsetzung mit Silanen wieder in die Verbindung **1** überführt wird (siehe die Hintergrundinformationen), wird der folgende Katalysezyklus vorgeschlagen. Auf die Insertion von Carbonylgruppen in die Zn-H-Bindungen folgt die Reaktion der gebildeten Alkoxy-Zwischenstufen mit Silanen unter Rückbildung von **1** und einhergehender Freisetzung von Silyl-ethern. Dieser Vorschlag wird durch NMR-Experimente gestützt. Wurde das Deuterium-Isotopomer **1**-D₄ mit vier Äquivalenten an PhCHO umgesetzt und danach ein Silan wie PhSiH₃, PhMeSiH₂ oder (EtO)₃SiH zugegeben, zeigte sich die quantitative Bildung von **1**-H₄. Wurde **1**-H₄ aber mit vier Äquivalenten an PhCHO und dann mit PhSiD₃ umgesetzt, führte dies quantitativ zum Deuterium-Isotopomer **1**-D₄ (siehe die Hintergrundinformationen). Ein ähnlicher Mechanismus ist für die Hydrosilylierung mit den Katalysatoren [(NHC)Cu⁺H]^[17] und [[2,6-(*i*Pr₂PO)₂C₆H₃]NiH]^[16b] postuliert worden. Eine alternative und für andere Systeme vorgeschlagene Variante, bei der eine Si-H-σ-Bindung koordiniert wird oder Silane oxidativ an ein Zinkzentrum addiert werden,^[18] ist hier eher unwahrscheinlich, denn **1** hat während

eines Tages bei Raumtemperatur in [D₈]THF nicht mit PhMeSiH₂ oder mit (EtO)₃SiH reagiert.

Überdies katalysiert **1** auch die Hydrosilylierung des deutlich anspruchsvolleren Substrats CO₂ (40 bar, THF, 60 °C). Mit (EtO)₃SiH und 1 Mol-% an **1** wurde nach 64 h ein vollständiger Umsatz erzielt. Als Hauptprodukt (> 80 %) wurde Triethoxysilylformiat (¹H-NMR: 8.01 ppm (CHO); ¹³C-NMR: 157.9 ppm (CHO); ²⁹Si-NMR: -86.4 ppm) identifiziert, zusammen mit Bis(triethoxysiloxy)methan (< 20 %).^[12a]

Zusammenfassend haben wir einen kationischen Zinkhydridcluster erhalten,^[19] der seinen hydridischen Charakter behält. Dieser zeigt vielseitige Aktivität in der Hydrosilylierung von Elektrophilen wie Carbonylverbindungen, Nitrilen und – was bedeutender ist – dem schwierigeren Substrat Kohlendioxid. Eingehende Untersuchungen zum Mechanismus unter Einbeziehung der Natur der aktiven Spezies sind im Gang.

Eingegangen am 2. September 2014

Online veröffentlicht am 24. September 2014

Stichwörter: Homogene Katalyse · Hydride · Kohlendioxid · N-heterocyclische Carbene · Zink

- [1] a) A. E. Finholt, A. C. Bond, Jr., H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 1199–1203; b) J. J. Watkins, E. C. Ashby, *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 2350–2354; c) E. C. Ashby, J. J. Watkins, D. Greig, D. F. Shriver, *Inorg. Synth.* **1977**, 17, 6–8; d) A. J. De Koning, J. Boersma, G. J. M. Van Der Kerk, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 186, 159–172; e) E. C. Ashby, A. B. Goel, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 204, 139–145; f) Struktur in der Gasphase: A. Shayesteh, D. R. T. Appadoo, I. E. Gordon, P. F. Bernath, **2004**, 126, 14356–14357; g) Studie zur Isolierung in einer Edelgasmatrix: T. M. Greene, W. Brown, L. Andrews, A. J. Downs, G. V. Chertihin, N. Rueneberg, P. Pyykkö, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 7925–7934.
- [2] a) Y. Gao, H. Urabe, F. Sato, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 5521–5523; b) Y. Gao, K. Harada, T. Hata, H. Urabe, F. Sato, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 290–291.
- [3] A. Rit, T. P. Spaniol, L. Maron, J. Okuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 4664–4667; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 4762–4765.
- [4] Ausgewählte Literaturstellen: a) A. Looney, R. Han, I. B. Gorrell, M. Cornebise, K. Yoon, G. Parkin, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1995**, 14, 274–278; b) H. Hao, C. Cui, H. W. Roesky, G. Bai, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Chem. Commun.* **2001**, 1118–1119; c) M. P. Coles, S. M. El-Hamrui, J. D. Smith, P. B. Hitchcock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 10147–10150; *Angew. Chem.* **2008**, 120, 10301–10304; d) J. Spielmann, D. Piesik, B. Wittkamp, G. Jansen, S. Harder, *Chem. Commun.* **2009**, 3455–3456; e) B. Gutschank, S. Schulz, D. Bläser, R. Boese, C. Wölper, *Organometallics* **2010**, 29, 6133–6136; f) D. Mukherjee, A. Ellern, A. D. Sadow, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 7582–7583; g) W. Sattler, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 9708–9711; h) N. J. Brown, J. E. Harris, X. Yin, I. Silverwood, A. J. P. White, S. G. Kazarian, K. Hellgardt, M. S. P. Shaffer, C. K. Williams, *Organometallics* **2014**, 33, 1112–1119; i) P. Jochmann, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 8395–8397.
- [5] a) G. J. Kubas, D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 1949–1954; b) D. F. Shriver, G. J. Kubas, J. A. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 5076–5079; c) E. C. Ashby, R. G. Beach, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 2486–2488; d) E. C. Ashby, J. J. Watkins, *Inorg.*

- Chem.* **1973**, *12*, 2493–2503; e) A. Lennartson, M. Håkansson, S. Jagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6678–6680; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6798–6800; f) P. A. Lummis, M. R. Momeni, M. W. Lui, R. McDonald, M. J. Ferguson, M. Miskolcic, A. Brown, E. Rivard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9347–9351; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9501–9505.
- [6] Übersichtsartikel zu N-heterocyclischen Carbenen: a) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122–3172; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166–3216; b) M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8810–8849; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8992–9032.
- [7] D. Wang, K. Wurst, M. R. Buchmeiser, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2123–2130.
- [8] a) Z. Zhu, R. J. Wright, M. M. Olmstead, E. Rivard, M. Brynda, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5807–5810; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5939–5942; b) Z. Zhu, M. Brynda, R. J. Wright, R. C. Fischer, W. A. Merrill, E. Rivard, R. Wolf, J. C. Fetting, M. A. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10847–10857.
- [9] a) F. A. Cotton, G. Schmid, *Polyhedron* **1996**, *15*, 4053–4059; b) D. J. Darensbourg, M. S. Zimmer, P. Rainey, D. L. Larkins, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1578–1585.
- [10] W. J. Evans, S. A. Kozimer, J. W. Zeller, *Chem. Commun.* **2005**, 4681–4683.
- [11] a) D. L. Reger, A. E. Pascui, P. J. Pellechia, M. D. Smith, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 11638–11649; b) G. Anantharaman, K. Elango, *Organometallics* **2007**, *26*, 1089–1092.
- [12] a) W. Sattler, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17462–17465; b) D. Mukherjee, R. R. Thompson, A. Ellern, A. D. Sadow, *ACS Catal.* **2011**, *1*, 698–702; c) P. Jochmann, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9831–9835; d) C. Boone, I. Korobkov, G. I. Nikonov, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2336–2340; e) A. Rit, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 612–619.
- [13] *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Bd. 3 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, New York, **2001**.
- [14] Übersichtsartikel zur Hydrosilylierung: a) *Hydrosilylation: A Comprehensive Review on Recent Advances* (Hrsg.: B. Marciniak), Springer, Heidelberg, **2009**; b) O. Riant, N. Mostefaï, J. Courmarcel, *Synthesis* **2004**, 2943–2958.
- [15] Die Hydrosilylierung von Aldehyden mit $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ lieferte eine Mischung aus Silylethern $(\text{R}_1\text{CH}_2\text{O})_x\text{Si}(\text{OEt})_{4-x}$ ($x=0-3$) über eine Umverteilung der Alkoxidligenanden, was auch früher beobachtet worden war.^[12d,16a] Diese Umverteilung wird vermutlich von einer Metallhydridspezies katalysiert.
- [16] Ausgewählte Literaturstellen: a) E. Peterson, A. Y. Khalimon, R. Simionescu, L. G. Kuzmina, J. A. K. Howard, G. I. Nikonov, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 908–909; b) S. Chakraborty, J. A. Krause, H. Guan, *Organometallics* **2009**, *28*, 582–586.
- [17] a) H. Kaur, F. K. Zinn, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2004**, *23*, 1157–1160; b) S. Díez-González, N. M. Scott, S. P. Nolan, *Organometallics* **2006**, *25*, 2355–2358; c) S. Díez-González, E. D. Stevens, N. M. Scott, J. L. Petersen, S. P. Nolan, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 158–168.
- [18] a) I. Ojima, T. Kogure, M. Kumagai, S. Horiuchi, T. Sato, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *122*, 83–97; b) G. Du, P. E. Fanwick, M. M. Abu-Omar, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8072–8073; c) T. Steinke, C. Gemel, M. Cokoja, M. Winter, R. A. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2299–2302; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2349–2352.
- [19] CCDC-1014080 (**1**), -1014081 (**2**) und -1014082 (**3b**) 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..