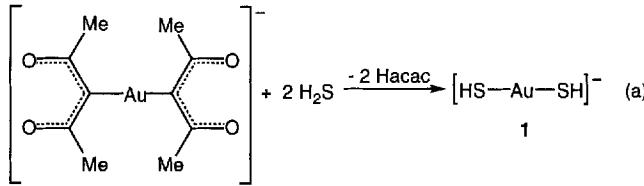


Ein möglicher Goldträger in hydrothermalen Erzlösungen: Synthese und Struktur von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}][\text{Au}(\text{SH})_2]$, dem ersten homoleptischen Hydrogensulfido-Metallkomplex **

José Vicente*, Mariá-Teresa Chicote*, Pablo González-Herrero, Peter G. Jones und Birte Ahrens

Beträchtliche Mengen Gold sollen in hydrothermalen Erzlösungen als $[\text{Au}(\text{SH})_2]^-$ transportiert werden. Obwohl Löslichkeitsmessungen an Gold und Au_2S in wässrigen Sulfid- oder H_2S -Lösungen auf die Bildung dieses Komplexes hindeuten, wurde er nie isoliert^[1]. Das Interesse an Hydrogensulfido-Metallkomplexen beruht auf deren Reaktivität gegenüber organischen Substraten^[2], der postulierten Rolle als Intermediate in wichtigen industriellen (Hydrodesulfurierung)^[3] und biologischen katalytischen Prozessen^[4] und der Anwendung als Modelle bei theoretischen Untersuchungen^[5]. Obwohl bereits über etwa einhundert solcher Komplexe berichtet wurde, sind nur wenige vollständig charakterisiert worden^[4, 6, 7]. Die meisten dieser Komplexe enthalten Übergangsmetalle, meist Molybdän^[9] und Ruthenium^[10], als Zentralatom (uns sind nur zwei Ausnahmen bekannt, $[(\text{Ga}(\text{tBu})_2(\mu\text{-SH})_2]^{[7]}$ und $[\text{Mg}\{\eta^3\text{-HB}(\text{3-tBu-pyz})_3\}(\text{SH})]^{[8]}$, pyz = Pyrazolyl). All diese Komplexe enthalten stabilisierende Liganden (z.B. Cyclopentadienyl^[11], Carbonyl^[9b, 12] oder Phosphan^[13]). Hier berichten wir über Synthese und Struktur des ersten homoleptischen Hydrogensulfido-Metallkomplexes.

Durch langsames Zutropfen einer Lösung von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}][\text{Au}(\text{acac})_2]$ ^[14] in eine gesättigte H_2S -Lösung (beide in Dichlormethan) wird das Salz $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}][\text{Au}(\text{SH})_2]$ in 91 % Ausbeute erhalten [Gl. (a)]. Dieses Salz kann auch durch Einleiten von H_2S in eine



Lösung von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}][\text{AuCl}_2]$ in Et_2NH erhalten werden (61 % Ausb.). Hydrogensulfidokomplexe wurden durch 1) Reaktion von H_2S oder HS^- mit Chloro-, Hydroxo-, Oxo-, Hydrido-, oder Carbonylkomplexen^[15], 2) oxidative Addition von H_2S an niedervalente Metallkomplexe^[20], 3) Insertion von Schwefel in eine M-H-Bindung^[21] oder 4) Reaktionen von Sulfidokomplexen mit H_2 ^[22] oder Protonensäuren^[6d, 23] erhalten; unsere Methode ist ein neues Beispiel für die synthetische Anwendung von Acetylacetato-Goldkomplexen^[14, 24].

[*] Prof. Dr. J. Vicente, Dr. M.-T. Chicote, P. González-Herrero
Grupo de Química Organometálica, Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Química, Universidad de Murcia
Aptdo. 4021, E-30071 Murcia (Spanien)
Telefax: Int. + 68/364 143

Prof. Dr. P. G. Jones, B. Ahrens
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen
Universität Braunschweig

[**] Diese Arbeit wurde unterstützt von der Dirección General de Investigación Científica y Técnica (PB-92-0982-C) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. P. G.-H. dankt der Fundación Cultural CAM für ein Stipendium. Komplexe mit S-Donor-Liganden, 1. Mitteilung.

Das Festkörper-IR-Spektrum von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]$ -1 ist fast identisch mit dem von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}][\text{AuCl}_2]$, bis auf das Fehlen der $\nu(\text{AuCl})$ -Bande bei 350 cm^{-1} und die Anwesenheit einer neuen Bande bei 340 cm^{-1} , die der Schwingung $\nu(\text{AuS})$ zugeordnet werden kann. Die zwei IR-aktiven, von den $\nu(\text{SH})$ -Schwingungen herrührenden Banden im Bereich 2300 – 2600 cm^{-1} können in 1 nicht deutlich identifiziert werden; diese Banden werden jedoch im allgemeinen nicht beobachtet oder sind bestensfalls schwach^[4, 6–23]. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]$ -1 in CDCl_3 erscheint das Resonanzsignal der SH-Protonen bei $\delta = -1.22$. In den meisten Hydrogensulfidokomplexen liegt dieses Signal zwischen $\delta = +4$ und $\delta = -4$ ^[4, 6–23].

Das Salz $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]$ -1 kristallisiert mit zwei Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit^[25]. Das Goldatom im Anion 1 ist fast linear koordiniert ($\text{S}-\text{Au}-\text{S} 176.7, 178.2(1)^\circ$) mit $\text{Au}-\text{S}$ -Bindungslängen von $227.7(4)$, $227.8(4)$, $228.8(4)$, $229.7(3) \text{ pm}$; vgl. 226.2 , $227.1(8) \text{ pm}$ im Anion $[\text{Au}(\text{SPh})_2]^-$ ^[26]. Es liegen keine kurzen Gold-Gold-Kontakte vor.

Die Wasserstoffatome der SH-Liganden konnten trotz der sonst zufriedenstellenden Präzision der Strukturanalyse nicht lokalisiert werden; der Einsatz eines anderen Gegenions könnte hier Abhilfe schaffen. Kurze, auf $\text{S} \cdots \text{N}$ -Kontakte hindeutende Wasserstoffbrücken werden nicht beobachtet. Das Anion $[\text{Au}(\text{SH})_2]^-$ ist demnach kristallographisch von $[\text{AuCl}_2]^-$ kaum zu unterscheiden. Trotzdem sind wir aus folgenden Gründen zuversichtlich, daß es sich doch um $[\text{Au}(\text{SH})_2]^-$ handelt: 1) $[\text{AuCl}_2]^-$ ist in Gegenwart von H_2S instabil, jedoch wurde H_2S -gesättigtes Dichlormethan sowohl bei der Synthese wie auch beim Umkristallisieren von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]$ -1 verwendet, 2) Komplex $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]$ -1 reagiert mit $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}][\text{AuCl}_2]$ unter Bildung eines braunen, bisher nicht charakterisierten Niederschlags, 3) wir haben zum Vergleich die Elementarzelle einer authentischen Probe von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}][\text{AuCl}_2]$ bestimmt; sie ist primitiv tetragonal, jedoch mit ausgeprägter Pseudo-I-Zentrierung, Gitterkonstanten: $a = 2947.1(3)$, $c = 1570.0(2) \text{ pm}$ bei -130°C ^[27].

Experimentelles

Zu einer gesättigten Lösung von H_2S in Dichlormethan (4 mL) wurde eine Lösung von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}][\text{Au}(\text{acac})_2]$ (181 mg, 0.19 mmol) in Dichlormethan (8 mL) getropft. Anschließend wurde unter H_2S -Atmosphäre 15 min gerührt, über Celite filtriert und auf 3 mL eingeeignet. Bei Zugabe von Diethylether (15 mL) fiel $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]$ -1 als weißer Feststoff aus, der abfiltriert und unter Vakuum getrocknet wurde. Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{AuNP}_2\text{S}_2$: C 53.93, H 4.02, N 1.75, S 8.00, Au 24.57; gef. C 53.96, H 4.03, N 1.79, S 7.61, Au 25.04. Schmp. 141°C , $A_M = 111 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ($4.4 \times 10^{-4} \text{ M}$ in Aceton]).

Eingegangen am 8. März,
veränderte Fassung am 4. Mai 1994 [Z 6739]

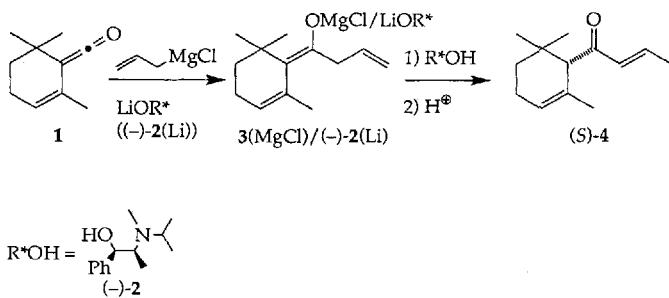
- [1] Siehe beispielsweise P. J. Renders, T. M. Seward, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1989**, *53*, 245–253; D. M. Shengberger, H. L. Barnes, *ibid.* **1989**, *53*, 269–278; K. Hayashi, H. Ohmoto, *ibid.* **1991**, *55*, 2111–2116; H. Colley, *Chem. Br.* **1992**, *28*, 720–723, zit. Lit.
- [2] D. Seyerth, G. B. Womack, R. S. Henderson, M. Cowie, B. W. Hames, *Organometallics* **1986**, *5*, 1568–1575, zit. Lit.; W. Weigand, G. Bosl, C. Robl, J. Krone, *Z. Naturforsch. B* **1993**, *48*, 627–635, zit. Lit.
- [3] H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 369–371; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 322–329; M. Rakowski Dubois, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1–9; R. J. Angelici, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 387–394, zit. Lit.
- [4] Siehe beispielsweise D. R. English, D. N. Hendrickson, K. S. Suslick, C. W. Eigenbrodt, Jr., W. R. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *102*, 7258–7259, zit. Lit.
- [5] Siehe beispielsweise C. J. Adams, M. I. Bruce, M. J. Liddell, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1314–1318.
- [6] a) F. Bottomley, D. F. Drummond, G. O. Egharevba, P. S. White, *Organometallics* **1986**, *5*, 1620–1625; b) M. DiVaira, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1001–1007; c) W. A. Howard, G. Parkin, *Organometallics* **1993**, *12*, 2363–2366; d) M. E. Noble, J. C. Huffman, R. A. D. Wentworth, *Inorg. Chem.* **1993**, *22*, 1756–1760; e) F. Secheresse, J. M. Manoli, C. Potvin, *ibid.* **1986**, *25*, 3967–3971; f) T. R. Gaffney, J. A. Ibers, *ibid.* **1982**, *21*, 2857–

- 2859; g) A. M. Muetting, P. D. Boyle, R. Wagner, L. H. Pignolet, *ibid.* **1988**, *27*, 271–279; h) C. Bianchini, A. Meli, *ibid.* **1987**, *26*, 4268–4271.
- [7] a) M. B. Power, A. R. Barron, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1315–1317; b) M. B. Power, J. W. Ziller, A. N. Tyler, A. R. Barron, *Organometallics* **1992**, *11*, 1055–1063, zit. Lit.
- [8] R. Han, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 748–757.
- [9] Siehe beispielsweise a) J. Allshouse, B. B. Kaul, M. Rakowski DuBois, *Organometallics* **1994**, *13*, 28–36, zit. Lit.; b) M. K. Cooper, P. A. Duckworth, K. Henrick, M. McPartlin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 2357–2364; c) R. A. Fischer, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *330*, 365–376.
- [10] Siehe beispielsweise U. Kölle, A. Hörnig, U. Englert, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *438*, 309–317; J. Amarasekera, T. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3875–3883, zit. Lit.; A. Shaver, P.-Y. Plouffe, P. Bird, E. Livingstone, *ibid.* **1990**, *29*, 1826–1832, zit. Lit.
- [11] Siehe beispielsweise A. Shaver, J. M. McCall, *Organometallics* **1984**, *3*, 1823–1829; Y. Ozawa, A. Vazquez de Miguel, K. Isobe, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *433*, 183–188.
- [12] W. Beck, W. Danzer, R. Höfer, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 87–88; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 77–78; M. Herberhold, G. Süss, *J. Chem. Res. Synop.* **1973**, 246; *J. Chem. Res. Miniprint* **1973**, 2720–2743.
- [13] Siehe beispielsweise K. Osakada, T. Yamamoto, A. Yamamoto, A. Takenaka, Y. Sasada, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *105*, L9–L10; C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, M. Sabat, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4617–4618.
- [14] J. Vicente, M. T. Chicote, I. Saura-Llamas, M. C. Lagunas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 915–916.
- [15] Siehe beispielsweise M. Schmidt, G. G. Hoffmann, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *124*, C5–C8; A. M. Muetting, P. Boyle, L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.* **1977**, *23*, 44–48.
- [16] Siehe beispielsweise R. Graves, J. M. Homan, G. L. Morgan, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 1592–1593; H. E. Brynza, L. K. Fong, R. A. Pacciello, W. Tam, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1444–1456.
- [17] Siehe beispielsweise E. Königer-Ahlinborn, H. Schulze, A. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *428*, 5–15.
- [18] Siehe beispielsweise K. Osakada, T. Yamamoto, A. Yamamoto, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *90*, L5–L6.
- [19] Siehe beispielsweise R. G. W. Gingerich, R. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5604–5608.
- [20] Siehe beispielsweise F. Cecconi, P. Innocenti, S. Midollini, S. Moneti, A. Vacca, J. A. Ramirez, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1129–1134.
- [21] Siehe beispielsweise F. J. Garcia Alonso, M. Garcia Sanz, V. Riera, S. Garcia Granda, E. Perez Garreño, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 545–548.
- [22] Siehe beispielsweise M. Rakowsky DuBois, M. C. VanDerveer, D. L. DuBois, R. C. Haltiwanger, W. K. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7456–7461.
- [23] Siehe beispielsweise D. Seyerth, G. B. Womack, R. S. Henderson, M. Cowie, B. W. Hames, *Organometallics* **1982**, *1*, 125–133.
- [24] J. Vicente, M. T. Chicote, M. C. Lagunas, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3748, zit. Lit.; R. Usón, J. Vicente, M. T. Chicote, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *209*, 271–279, zit. Lit.; J. Vicente, M. D. Bermúdez, M. P. Carrillo, P. G. Jones, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1975–1980, zit. Lit.
- [25] Kristalldaten für $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}] \cdot \text{I}$: $\text{C}_{46}\text{H}_{32}\text{AuNP}_2\text{S}_2$, monoklin, $P2_1/n$, $a = 2511.9(9)$, $b = 992.9(4)$, $c = 2679.2(9)$ pm, $\beta = 94.42(3)$, $V = 6.662(4)$ nm 3 , $Z = 8$, $\mu = 4.7$ mm $^{-1}$, $T = -100$ °C. Eine farblose Nadel (ca. $0.8 \times 0.15 \times 0.1$ mm) wurde in Inertöl (Typ RS3000, Riedel de Haen) montiert. Auf einem Siemens-R3-Diffraktometer mit LT-2-Tiefstemperaturzusatz wurden 11994 Intensitäten gemessen, von denen 11489 unabhängig waren (MoK_α -Strahlung, $2\theta_{\text{max}} = 50$ °). Absorptionskorrektur mit ψ -Scans. Die Struktur wurde mit der Schweratommethode gelöst und anisotrop gegen F^2 verfeinert (Programm SHELXL-93, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). H-Atome wurden mit einem Riding-Modell berücksichtigt; die H-Atome des Anions konnten jedoch selbst nach einer Hochwinkelverfeinerung nicht gefunden werden. Der endgültige $wR(F^2)$ -Wert betrug 0.117, mit konventionellem $R(F)$ 0.057, für 757 Parameter und 762 Restraints. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-401041 angefordert werden.
- [26] P. A. Bates, J. M. Waters, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1985**, *41*, 862–5.
- [27] Anmerkung bei der Korrektur (3.8.1994): Zufälligerweise haben wir neulich das Salz $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}] [\text{AuCl}_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ als Nebenprodukt einer anderen Reaktion erhalten; die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit $a = 921.89(10)$, $b = 2381.5(2)$, $c = 1654.35(14)$ pm, $\beta = 102.551(8)$ ° bei -100 °C (P. G. Jones, *Z. Kristallogr.*, eingereicht).

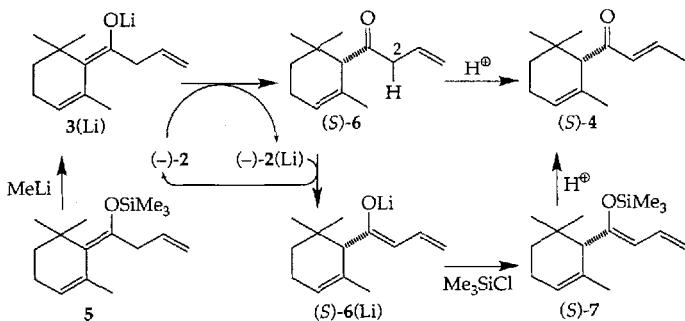
Katalytische enantioselektive Protonierung von Enolaten

Charles Fehr* und José Galindo

1988 haben wir die effiziente Synthese von enantiomerenreinem (*S*)- α -Damascon (*S*)-4 durch Grignard-Addition von Allyl-magnesiumchlorid an das Keton 1 und anschließende enantioselektive Protonierung^[1–7] des gemischten Li/Mg-Enolatkomplexes 3(MgCl)/(*–*)-2(Li) (*E/Z* ca. 9/1^[8a]) mit (*–*)-*N*-Isopropylephedrin (*–*)-2 beschrieben (80–84% ee (84% Ausbeute), 99% ee nach Kristallisation (55% Ausbeute))^[1]. Mit dem analogen magnesiumfreien Lithiumkomplex 3(Li)/(*–*)-2(Li) wurde (*S*)-4 mit nur 65% ee sowie mit den lithiumfreien Magnesiumenolaten 3(MgCl) und 3(MgCl)/(*–*)-2(MgCl) mit weniger als 20% ee erhalten.



Wir haben neuerdings festgestellt, daß die Protonierung des aus dem Silylenolether 5^[8b] (*E/Z* ca. 98/2^[8a]) hergestellten ligandenfreien Enolats 3(Li) mit (*–*)-2 das Keton (*S*)-4 mit hervorragender Enantioselektivität von 95% ee^[9, 10] liefert (Schema 1). Nur bei niedrigen Umsätzen ist 3(Li) ligandenfrei und liegt



Schema 1. Autokatalytische enantioselektive Protonierung von 3(Li).

als Hauptkomponente vor, da bei der Protonierung ein Äquivalent (*–*)-2(Li) freigesetzt wird. Um zu prüfen, ob die Protonierung des Enolats bei niedrigem Umsatz enantioselektiver ist, wurde 3(Li) mit 0.5 Äquivalenten (*–*)-2 umgesetzt (-60 °C, 2 min) und die Reaktion mit Me_3SiCl (2 Äquiv.) gestoppt ($-60 \rightarrow 20$ °C, 30 min). Zu unserer Überraschung wurde nicht 5 gebildet, sondern 3(Li) vollständig zum Keton (*S*)-6 (94% ee) und zum Silylenolether (*S*)-7 in etwa gleichen Mengen umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Cyclohexan/Ethylacetat 99/1) wurde nahezu enantiomerenreines (*S*)-7

[*] Dr. C. Fehr, J. Galindo
Firmenich SA, Forschungslaboratorien
Postfach 239, CH-1211 Genf 8 (Schweiz)
Telefax: Int. + 22/780-3436