

Stichworte: Asymmetrische Katalyse · Dihydrooxazole · Heck-Reaktionen · Pd-Katalysatoren · P,N-Liganden

- [1] Übersichten: a) H. G. Schmalz, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1994**, *42*, 270; b) R. C. Larock, *Adv. Met. Org. Chem.* **1994**, *3*, 97; c) A. de Meijere, F. E. Meyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2473; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2379; d) W. Cabri, I. Candiani, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 2.
- [2] Vgl. beispielsweise a) Y. Sato, M. Sodeoka, M. Shibasaki, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4738; K. Kondo, M. Sodeoka, M. Mori, M. Shibasaki, *Synthesis* **1993**, 920; K. Kondo, M. Sodeoka, M. Shibasaki, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 4322; b) F. Ozawa, A. Kubo, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1417; F. Ozawa, Y. Kobatake, T. Hayashi, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 2505; F. Ozawa, A. Kubo, Y. Matsumoto, T. Hayashi, E. Nishioka, K. Yanagi, K. Moriguchi, *Organometallics* **1993**, *12*, 4188; c) A. Ashimori, T. Matsuura, L. E. Overman, D. J. Poon, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6949; L. E. Overman, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1423; d) Y. Koga, M. Sodeoka, M. Shibasaki, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1227; e) L. F. Tietze, R. Schimpf, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1138; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1089.
- [3] BINAP = 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthalin: R. Noyori, H. Takaya, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 345.
- [4] a) P. von Matt, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 614; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 566; P. von Matt, O. Loiseleur, G. Koch, A. Pfaltz, C. Lefebvre, T. Feucht, G. Helmchen, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, *5*, 573; b) G. Koch, G. C. Lloyd-Jones, O. Loiseleur, A. Pfaltz, R. Prétôt, S. Schaffner, P. Schneider, P. von Matt, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1995**, *114*, 206.
- [5] Vgl. auch: a) J. Sprinz, M. Kiefer, G. Helmchen, M. Reggelin, G. Huttner, O. Walter, L. Zsolnai, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1523; P. Sennhenn, B. Gabler, G. Helmchen, *ibid.* **1994**, *35*, 8595; b) G. J. Dawson, C. G. Frost, J. M. J. Williams, S. J. Coote, *ibid.* **1993**, *34*, 3149; G. J. Dawson, J. M. J. Williams, *ibid.* **1995**, *36*, 461; I. C. Baldwin, J. M. J. Williams, R. P. Beckett, *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, *6*, 679.
- [6] G. C. Lloyd-Jones, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 534; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 462.
- [7] [Pd₂(dba)₃ · dba]: Y. Takahashi, T. Ito, S. Sakai, Y. Ishii, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 1065; T. Ukai, H. Kawazura, Y. Ishii, J. J. Bonnet, J. A. Ibers, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *65*, 253.
- [8] Der Einfluß von Halogenid-Ionen in der Heck-Reaktion wird z.B. in Lit. [1d] diskutiert. Eine oxidative Addition von Chloroform an [(Diphasphano)(dba)-Pd⁰]-Komplexe wird beschrieben von: W. A. Herrmann, W. R. Thiel, C. Broßmer, K. Öfele, T. Priemer, W. Scherer, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *461*, 51.
- [9] Bestimmung der absoluten Konfiguration: **2** und (R)-(-)-2-(1-Cyclohexenyl)-2,3-dihydrofuran [**2b**] wurden in (R)-(+)-2-(1-Cyclohexenyl)tetrahydrofuran überführt. (R)-(+)-**3**: Lit. [**2b**]. (R)-(+)-**4**: durch CD-Vergleich mit (R)-(+)-**2**. (R)-(+)-**5**: Lit. [**2d**]. (R)-(+)-**6**: H. B. Hopps, *Diss. Abstr.* **1962**, *23*, 439.

Synthese und Struktur des Bis(imido)gold-Komplexes [Au₅(NtBu)₂(PPh₃)₄]⁺Cl⁻ · 2 C₆H₅CH₃; ein höheres Homologes des Organotris(triphenylphosphanaurio)ammonium-Ions**

Robert E. Allan, Michael A. Beswick, Michael A. Paver, Paul R. Raithby, Alexander Steiner und Dominic S. Wright*

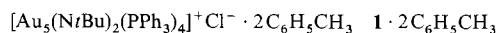
Vor kurzem untersuchten wir Synthese und Strukturen von Imidohauptgruppenmetall-Verbindungen, die sich aus Dime-thylimidometall-Komplexen mit primären Aminen RNH₂ oder

[*] Dr. D. S. Wright, R. E. Allan, Dr. M. A. Beswick, M. A. Paver, Dr. P. R. Raithby, Dr. A. Steiner
University Chemical Laboratory
Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)
Telefax: Int. + 1223/336362
E-mail: DSW1000@Cam.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde gefördert von der EPSRC (Engineering and Physical Sciences Research Council) (R. E. A., M. A. B., M. A. P., P. R. R.), der Royal Society (D. S. W., P. R. R.), der Nuffield Foundation (D. S. W.), der Associated Ocel Co. Ltd., Ellesmere Port, Großbritannien (M. A. P., D. S. W.), und der Europäischen Gemeinschaft (Forschungsspendium für A. S.). Johnson Matthey danken wir für eine Spende von [HAuCl₄ · nH₂O].

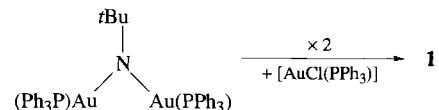
metallierten primären Amiden RNHLi erzeugen lassen^[1]. Von besonderem Interesse war hierbei die Entwicklung von anionischen Imiden von Elementen der Gruppe 15 (Sb und Bi)^[1c,d], die neuartige Liganden für Übergangsmetalle sind. So ergibt die Transmetallierung von [Sb₂(Ncy)₄]₂Li₄ mit CuCl den Komplex [Sb₂(Ncy)₄]₂Cu₄ (cy = Cyclohexyl), in dem ein quadratisch-planarer Cu₄-Kern von zwei [Sb₂(Ncy)₄]²⁻-Ionen stabilisiert wird^[2]. Momentan richten wir unser Augenmerk auf den Einsatz von [Sn(NMe₂)_x] (x = 2 oder 4) in der Synthese anionischer Sn^{II}- und Sn^{IV}-Liganden^[1e].

Beim Versuch, einen Sn^{IV}/Au^I-Dimetallkomplex mit einem [Sn(NtBu)₄]⁴⁻-Ion in situ herzustellen, wurde [tBuNHLi] mit [Sn(NMe₂)₄] im molaren Verhältnis 4:1 umgesetzt. Die Zugabe von vier Äquivalenten [AuCl(PPh₃)] zum Reaktionsgemisch führt jedoch unter Imidogruppentransfer zum Bis(imido)-gold(I)-Komplex **1** und nicht, wie angenommen, zum Hetero-



metallkomplex. Offensichtlich spielt in dieser Reaktion [Sn(NMe₂)₄] nur die Rolle einer Base. Letzteres wird deutlich, wenn [tBuNHLi] direkt mit [AuCl(PPh₃)] (1:1 Äquiv.) zur Reaktion gebracht wird, und hierbei nun überschüssiges tBuNHLi als Base reagiert. Auf diesem Wege läßt sich **1** am einfachsten darstellen (siehe Experimentelles).

Bisher wurden Imidogold(I)-Kationen der Formel [Au₃(μ₃-NR)(PPh₃)₃]⁺ aus RNH₂ oder RNCO mit dem Oxoniumsalz [(AuPPh₃)₃O]⁺BF₄⁻ unter Bildung von Organotris(triaurio)-ammoniumsalzen und H₂O bzw. CO₂ synthetisiert^[3]. Wir nehmen an, daß das Kation in **1** das Ergebnis der Wechselwirkung von [Au₂(μ₂-NtBu)(PPh₃)₂], mit [AuCl(PPh₃)] ist (Schema 1). Der erste genannte Komplex wird dabei während der Reaktion gebildet.



Schema 1.

Eine Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß **1** als ionenseparierter Komplex vorliegt, der aus einem Bis(imido)-Au₅-Kation und einem Cl⁻-Gegenion besteht (Abb. 1)^[4]. Zusätzlich sind zwei Toluolmoleküle als Kristallsolvens pro Formeleinheit in **1** vorhanden. Zwei Au₃-Dreiecke sind über das zentrale Au₅-Atom verknüpft und bilden den „schmetterlingsförmigen“ Kern des Kations. Die Ebenen der Au₃-Einheiten stehen dabei in einem Winkel von 43° zueinander. Der Au ··· Au-Abstand zwischen dem zentralen Au₅-Atom und den vier terminal angeordneten phosphankomplexierten Au-Zentren (gemittelt: 3.04 Å) ist deutlich länger als die Abstände zwischen den terminal angeordneten Metallatomen des „Schmetterlingsgerüsts“ (gemittelt: 2.94 Å). Diese Au ··· Au-Abstände entsprechen denen in den wenigen bisher strukturell charakterisierten Imido-Au^I-Komplexen (in [Au₃(μ₃-NR)(PPh₃)₃]⁺-Ionen: 2.93–3.30 Å)^[3]. Die beiden Au₃-Ringe werden durch μ₃-NtBu-Liganden überkappt, die auf dem Au₅-Gerüst zueinander *trans* angeordnet sind und dem Kation eine transoide Konformation verleihen. Das Kation in **1** kann dabei als „nacktes“ Au^I-Zentrum betrachtet werden, das von zwei neutralen [Au₂(μ₂-NtBu)(PPh₃)₂]-Einheiten komplexiert wird. Sowohl das zentrale Goldatom (N-Au-N 176°), als auch die terminal angeordneten Goldatome (gemittelt: P-Au-N 174°) sind linear koordiniert.

Stichworte: Aurophilie · Goldverbindungen · Imide · Komplexe mit Stickstoffliganden

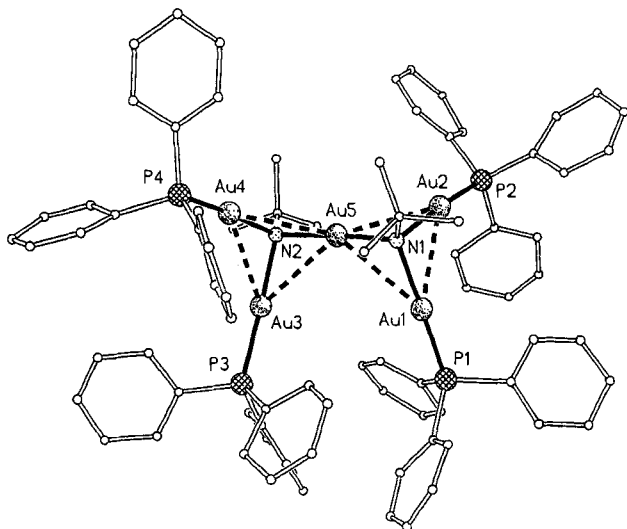


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Wasserstoffatome und Kristall-Toluolmoleküle wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Au1-N1 2.03(4), Au2-N1 2.11(3), Au5-N1 2.00(3), Au5-N2 2.07(3), Au3-N2 2.05(4), Au4-N2 2.09(3), Au1...Au2 2.945(3), Au5...Au1 3.110(2), Au5...Au2 3.005(2), Au5...Au3 3.016(2), Au5...Au4 3.033(2); N1-Au5-N2 176(2), N-Au-P 173.6, Au-N-Au 94.0. Die beiden letzten Werte sind Durchschnittswerte.

Das fundamentale Interesse an der Natur und dem Einfluß der „aurophilen“ Wechselwirkung nahm durch die kürzlich erfolgte Strukturaufklärung von $[(PPh_3)_4Au_4(\mu_4-N)]^+$ ^[5] und $[(PPh_3)_5Au_5(\mu_5-N)]^{2+}$ ^[6], die beide Nitrido-Au^I-Kationen sind, noch zu. Im Gegensatz zu diesen beiden Komplexen haben alle bisher bekannten Imidokomplexe die Zusammensetzung $[Au_3(\mu_3-NR)(PPh_3)_3]^+$ ^[3]. Das Au₅-Kation in **1** ist aus ähnlichen Au₃(μ₃-N)-Einheiten zusammengesetzt und kann als das nächst höhere Homologe in einer Reihe von potentiellen, über Au₃-Einheiten verknüpften Kationen der allgemeinen Zusammensetzung $[Au_{(3+2n)}(\mu_3-NR)_{(1+n)}(PPh_3)_{(3+n)}]^+$ angesehen werden. **1** ist somit der größte bisher strukturell charakterisierte Imido-Au^I-Komplex. Einige Heterometallcluster wurden strukturell charakterisiert, die verwandte „schmetterlingsförmige“ Au₅-Einheiten enthalten, die mit anderen Metallzentren überlappt sind^[7], z.B. im Kation $[Rh(CNC_8H_9)_3(AuPPh_3)_5]^{2+}$ ^[7b]. Das Kation in **1** ist eine potentielle Ausgangsverbindung von analogen Heterometallverbindungen. Zur Zeit untersuchen wir Reaktionen von Übergangsmetallanionen mit **1** im Hinblick auf die gezielte Synthese von Dimetallkomplexen.

Experimentelles

1: *n*BuLi (0.31 cm³, 1.6 mol dm⁻³ in Hexan, 0.5 mmol) wurden zu einer Lösung von *t*BuNH₂ (0.5 cm³, 0.5 mmol) in Toluol (5 mL) gegeben. Nach 5 min Erhitzen unter Rückfluß farbte sich die Reaktionslösung blaß gelb. Zu der abgekühlten Lösung (–78 °C) wurde $[AuCl(PPh_3)]$ (0.25 g, 0.5 mmol) gegeben und weitere 30 min bei –78 °C gerührt. Man ließ die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmen, wobei ein Großteil des entstandenen Niederschlags sich löste. Anschließend wurde die Lösung durch Celite filtriert. Die Reduktion des Filtrats im Vakuum (2 mL) ergab einen weißen Feststoff. Dieser wurde durch leichtes Erwärmen wieder aufgelöst; farblose hexagonale Kristalle wuchsen bei Raumtemperatur (24 h). Im Kristallgitter von **1** befinden sich zusätzlich zwei Toluolmoleküle pro Formeleinheit, die jedoch bei Anlegen eines Vakuums (ca. 15 min, 10⁻¹ bar) den Kristallverband verlassen. Das hierbei gebildete amorphe Material wurde analytisch und spektroskopisch untersucht: Ausbeute 0.18 g (80 %); Zersetzung zu einem schwarzen Feststoff bei ca. 145 °C; Elementaranalyse für $(C_{80}H_{78}Au_5ClN_2P_4)_n$: gefunden: C 42.1, H 3.5, N 1.2, P 5.4; berechnet: C 43.4, H 3.5, N 1.3, P 5.6; IR (Nujol), $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = ca. 3040 (Aryl-C-H-Streckschwingung), 1435 (P-Ph-Streckschwingung), 743, 691 (Aryl-Biegeschwingung); ¹H-NMR (250 MHz, +25 °C, CDCl₃), δ = 7.50–7.15 (10H, br. mult., C₅H₅), 1.34 (3H, s., *t*Bu); ³¹P-NMR (101.25 MHz, +25 °C, CDCl₃), δ = –113.2 (s., PPh₃); ¹³C-NMR (100.61 MHz, +25 °C, CDCl₃), 134.1–128.9 (PPh₃), 42.8 (*t*Bu).

Eingegangen am 28. August 1995 [Z 8349]

- a) A. J. Edwards, N. E. Leadbeater, M. A. Paver, P. R. Raithby, C. A. Russell, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1479; b) A. J. Edwards, M. A. Paver, P. R. Raithby, M.-A. Rennie, C. A. Russell, D. S. Wright, *ibid.* **1994**, 2963; c) A. J. Edwards, M. A. Paver, M.-A. Rennie, P. R. Raithby, C. A. Russell, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1334; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1277; d) R. A. Alton, D. Barr, A. J. Edwards, M. A. Paver, P. R. Raithby, M.-A. Rennie, C. A. Russell, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1481; e) R. E. Allan, M. A. Beswick, A. J. Edwards, M. A. Paver, P. R. Raithby, M.-A. Rennie, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, im Druck.
- D. Barr, A. J. Edwards, M. A. Paver, S. Pullen, P. R. Raithby, M.-A. Rennie, C. A. Russell, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1960; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1875.
- a) V. Ramamoorthy, P. R. Sharp, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3336; b) A. Grohmann, J. Riede, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 783; c) H. Schmidbaur, A. Kolb, P. Bissinger, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 4370; d) A. Kolb, P. Bissinger, H. Schmidbaur, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1580.
- Kristalldaten für **1**: C₈₀H₇₈Au₅ClN₂P₄, *M*_r = 2395.87, monoklin, Raumgruppe P2₁/c, *a* = 19.892(8), *b* = 11.052(3), *c* = 39.16(2) Å, β = 90.35(5)°, *V* = 8609(6) Å³, *Z* = 4, λ = 0.71073 Å, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.849 Mg m⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha)$ = 8.642 mm⁻¹. Die Datensammlung erfolgte auf einem Siemens-Stoe-AED-Diffraktometer von einem schockgekühlten Kristall in einem Öltröpfchen [8] mit den Abmessungen 0.15 × 0.13 × 0.12 mm nach der θ/ω -Methode ($8.0 \leq 2\theta \leq 45.0^\circ$). Von 12347 gesammelten Reflexen waren 11135 unabhängig. Eine semiempirische Absorptionskorrektur wurde vorgenommen (max. und min. Transmission 0.536 bzw. 0.188). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst [9] und nach dem Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren gegen *F*² verfeinert [10]. *R*1(*F* > 4σ*F*) = 0.092 und *wR*2 = 0.320 (alle Daten) [*R*1 = $\Sigma|F_o - F_c|/\Sigma|F_o|$], *wR*2 = $\{[\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\Sigma wF_o^4\}^{0.5}$, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP]$, *P* = $(F_o^2 + 2F_c^2)/3$ für Parameter und Restriktionen. Größte Abweichungen in der abschließenden Differenz-Fourier-Synthese betragen 2.093 und –1.841 e Å⁻³. Der zur Strukturbestimmung verwendete Kristall war unregelmäßig geformt und lieferte selbst bei 153 K nur schwache Beugungsintensitäten. Die Verfeinerung der leichten Atome mit Restriktionen ergab eine chemisch sinnvolle Struktur mit einem *R*-Wert unter 0.1. Diese Verfeinerungsmethode führt jedoch, wie ein Gutachter anmerkte, zu hohen geschätzten Standardabweichungen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- Y. L. Slovokhotova, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 277, 143; E. Zeller, H. Beruda, A. Kolb, H. Schmidbaur, *Nature* **1991**, 352, 141.
- A. Grohmann, J. Riede, H. Schmidbaur, *Nature* **1990**, 345, 140.
- a) P. D. Boyle, B. J. Johnson, A. Buehler, L. Pignolet, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 5; b) S. G. Bott, H. Fleischer, M. Leach, D. M. P. Mingos, H. Powell, D. J. Watkins, M. J. Watson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 2569; c) T. G. M. M. Kappen, A. C. M. van den Broek, P. P. J. Schlebos, J. J. Bour, W. P. Bosman, J. M. M. Smit, P. T. Beurskens, J. J. Steggerda, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 4075.
- D. Stalke, T. Kottke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 615.
- G. M. Sheldrick, *SHELXS 86*, Göttingen, **1986**.
- G. M. Sheldrick, *SHELXL 93*, Göttingen, **1993**.