

Feuer und Eis: ein Gold(III)-monohydrid

A. Stephen K. Hashmi*

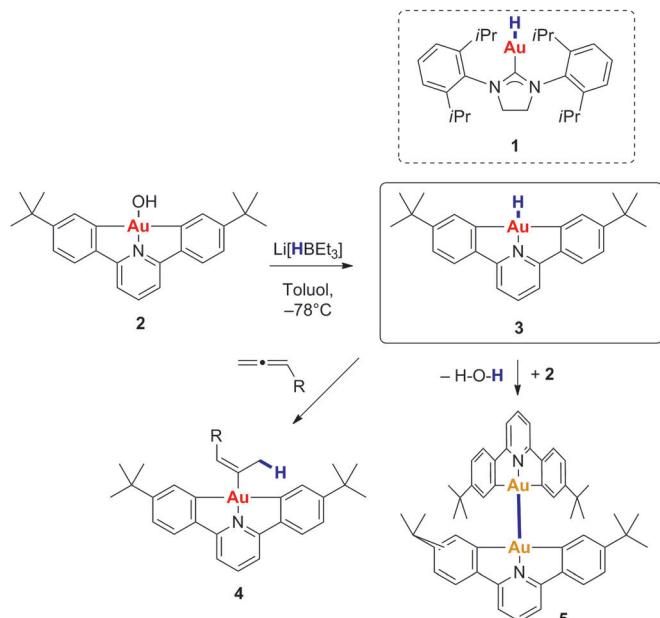
Alkene · Allene · Gold · Hydride · Pinzettlenliganden

Goldhydridkomplexe, Verbindungen mit einer direkten Bindung zwischen einem stark oxidierenden Metallzentrum ($\text{Au}^{3+}/\text{Au}^{1+} = 1.36 \text{ V}$; $\text{Au}^{3+}/\text{Au}^0 = 1.52 \text{ V}$; $\text{Au}^{1+}/\text{Au}^0 = 1.69 \text{ V}$)^[1] und einem elektronenreichen Hydridliganden, wurden lange als instabil betrachtet.^[2] Im Kontext des topaktuellen Gebietes der homogenen Goldkatalyse wurde das Ausbleiben von β -H-Eliminierungen, ein für andere Übergangsmetalle normaler Reaktionspfad, dieser Instabilität zugeschrieben.^[3–5] Daher beschränkten sich die ersten Detektionen binärer Hydride wie AuH , $(\text{H}_2)\text{AuH}$, $(\text{H}_2)\text{AuH}_3$ und $[\text{AuH}_4]$ auf Matrices aus gefrorenem Gas unterhalb von 5 K^[2b–e,6] oder, für Gold(I)-hydride, auf die Gasphase.^[7]

Die spätere Isolierung eines stabilen NHC-Gold(I)-monohydriks **1**^[8] (Schema 1; NHC = N-heterocyclisches Carben) und eines stabilen zweikernigen Gold(I)-hydriks^[9] demonstrierte allerdings auf spektakuläre Weise, dass Goldhydridkomplexe keineswegs allgemein eine niedrige Stabilität aufweisen. In einer nachfolgenden Publikation^[10] wurde über eine Gold(I)-hydrid-Spezies, die über ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie sowie ESI-Massenspektrometrie charakterisiert wurde, berichtet; NMR-Spektroskopie und kinetische Studien weisen darauf hin, dass der Reaktionsmechanismus der Gold-katalysierten dehydrierenden Silylierung tatsächlich über eine Gold(I)-hydrid-Spezies als Schlüsselintermediat verläuft.

Dieser Befund stützte die These von Mechanismen unter aktiver Beteiligung von Gold(I)-hydriken an der dehydrierenden Silylierung von Alkoholen^[10,11] [die Hydrolyse von $\text{IPrAuH}^{[8]}$ ($\text{IPr} = 1,3\text{-Bis}(2,6\text{-diisopropylphenyl})\text{imidazol}-2\text{-yliden}$) würde gut in dieses Bild passen], der Bildung von Hexabutyldistannan durch intermolekulare dehydrierende Dimerisierung,^[12] der Hydrosilylierung von Ketonen und Iminen,^[11,13] der Hydroborierung von Iminen,^[14] der C-H-Aktivierung^[15] und der enantioselektiven Hydrierung vom Alkenen und Iminen^[16] – und er könnte auch Reaktionen erklären, für die das Durchlaufen von Goldhydriken angenommen wurde; Beispiele hierfür sind der erste Bericht über eine homogene Gold-katalysierte Hydrierung^[17] oder auch die Gold-katalysierte Synthese von Pyridinen, die über eine Dehydrierung des zunächst gebildeten Dihydropyridin-Intermediates im letzten Schritt erfolgt.^[18]

[*] Prof. Dr. A. S. K. Hashmi
Organisch-Chemisches Institut
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)
E-Mail: hashmi@hashmi.de
Homepage: <http://www.hashmi.de>



Schema 1. Synthese und Reaktionen eines Gold(III)-monohydriks.

Corma et al. haben Gold(III)-monohydride als Zwischenstufen von homogenen Gold-katalysierten Hydrierungen vorgeschlagen, ein Reaktionspfad wurde durch Dichte-funktional(DFT)-Rechnungen gefunden.^[19] Kürzlich, gestützt auf Rechnungen auf dem $\text{PCM}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)\text{-B3LYP/def2-SVP-Niveau}$, wurde von Alcaide et al. eine β -H-Eliminierung als ein Elementarschritt einer Gold(III)-katalysierten Bildung von Oxetenen postuliert.^[20]

Nun haben Bochmann und Mitarbeiter über die Synthese eines stabilen Gold(III)-monohydriks **3** mit einem C-N-C-Pinzettlenliganden berichtet.^[21] Durch Umsetzen des Goldhydroxiks **2**^[22] mit $\text{Li}[\text{HBEt}_3]$ in Toluol bei -78°C und nachfolgendes 15-minütiges Rühren bei Raumtemperatur wurde **3** in 75 % Ausbeute als dunkelgelber, kristalliner Komplex erhalten (Schema 1). Die Strukturzuordnung wurde durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse bestätigt [$\text{Au}-\text{H}$ 1.616(16) Å; das Hydrid wurde über die Differenzelektronendichte lokalisiert und mitverfeinert; Bindungslänge zum *trans*-Liganden: $\text{Au}-\text{N}$ 2.035(3) Å].

Bei Raumtemperatur und im festen Zustand ist **3** luft- und feuchtigkeitsstabil. Der starre Pinzettlenligand verhindert eine reduktive Eliminierung an **3**, die zu einer Phenyl-H-Bindung führen würde. In Lösung zerfällt sich **3** an Licht oder beim Erhitzen. Im ^1H -NMR-Spektrum wurde ein breites

Singulett bei $\delta = 6.51$ ppm in CD_2Cl_2 und bei $\delta = 5.73$ ppm in C_6D_6 dem Hydrid zugeordnet [$\delta = 3.38$ (CD_2Cl_2) und 5.11 ppm (C_6D_6) für IPrAuH]. Mit 2188 cm^{-1} ist die Au-H-Streckschwingung vergleichbar mit derjenigen, die für AuH (2227 cm^{-1}) und $(\text{H}_2)\text{AuH}$ (2174 cm^{-1}) in einer Argonmatrix gefunden wurde,^[2] und liegt signifikant höher als die in IPrAuH (1976 cm^{-1}).^[8] Die chemischen Eigenschaften dieses Goldhydrids mit der formalen Oxidationsstufe + III unterscheiden sich von denen des Gold(I)-hydrids:

- 1) Die hydridische Reaktivität in **3** ist weniger ausgeprägt als die von IPrAuH ; so reagiert **3** nicht mit Essigsäure. Mit Trifluoressigsäure wird anstelle des entsprechenden Trifluoracetatkomplexes eine Mischung verschiedener Produkte erhalten.
- 2) Interessanterweise insertieren in **3** weder Ethen noch 3-Hexin, Phenylacetylen, Acetylendicarbonsäuredimethylester, CO_2 oder Benzaldehyd. Dies ist ein weiterer Unterschied gegenüber IPrAuH , das mit Acetylendicarbonsäuredimethylester reagiert (aber das Produkt einer *trans*-Addition bildet, was einen konzertierten, einstufigen Mechanismus ausschließt).^[8] Andererseits reagiert **3** hoch chemo- und regioselektiv mit 1,1-Dimethylallen oder Cyclohexylallen zu den Vinylgold(I)-Komplexen **4** (Schema 1).
- 3) **3** reagiert auch mit dem Hydroxid **2** (langsam, 75% Ausbeute) oder dem entsprechenden Trifluoracetat (schnell, quantitative Ausbeute) zum einzigartigen Gold(II)-Dimer **5**, das als gelbe, kristalline Verbindung anfällt (Schema 1); dessen Metall-Metall-Bindung wurde wiederum durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse nachgewiesen (Au-Au 2.4941(4) Å).

Diese interessanten Befunde und diese neue Reaktivität verdeutlichen, dass von den Gold(III)-hydriden in naher Zukunft neue und wichtige Impulse für die anorganische Chemie, die Organometallchemie und die homogene Gold-Katalyse erwartet werden können. Dieser Beleg der Zugänglichkeit wird Chemiker ermutigen, neue Katalysezyklen und neue stöchiometrische Reaktionen derartiger Spezies zu erforschen.

Eingegangen am 26. Oktober 2012
Online veröffentlicht am 26. November 2012

-
- [1] A. J. Bard, R. Parsons, J. Jordan, *Standard Potentials in Aqueous Solutions*, Marcel Dekker, New York, **1985**.
 - [2] a) E. Wiberg, H. Neumaier, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1965**, *1*, 35–37; b) X. Wang, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12899–12900; c) X. Wang, L. Andrews, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5359–5364; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5201–5206; d) L. Andrews, X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11751–11760; detaillierte Diskussion: e) M.-J. Crawford, T. M. Klapötke, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2373–2375; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2269–2271.
 - [3] a) R. T. Baker, P. Nguyen, T. B. Marder, S. A. Westcott, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1451–1452; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**,

- 34, 1336–1338; b) A. S. K. Hashmi, L. Schwarz, J.-H. Choi, T. M. Frost, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2382–2385; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2285–2288.
- [4] Detaillierte Studie der thermischen Zersetzung von Alkylgold(I)-Komplexen: A. Tamaki, J. K. Kochi, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *61*, 441–450.
- [5] A. S. K. Hashmi, G. J. Hutchings, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8064–8105; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7896–7936.
- [6] L. Andrews, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 123–132.
- [7] K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, Constants of Diatomic Molecules*, Vol. IV, Van Nostrand Reinhold, New York, **1979**.
- [8] E. Y. Tsui, P. Müller, J. P. Sadighi, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9069–9072; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8937–8940.
- [9] a) A. L. Escalle, G. Mora, F. Gagosz, N. Mézailles, X. F. Le Goff, Y. Jean, P. Le Floch, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8415–8422; zweikernige Gold-Metall-Hydride mit verbrückenden Hydriden: H. Lehner, D. Matt, P. S. Pregosin, L. M. Venanzi, A. Albinati, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6825–6827.
- [10] H. Ito, T. Saito, T. Miyahara, C. Zhong, M. Sawamura, *Organometallics* **2009**, *28*, 4829–4840.
- [11] H. Ito, K. Takagi, T. Miyahara, M. Sawamura, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3001–3004.
- [12] a) H. Ito, T. Yajima, J.-i. Tateiwa, A. Hosomi, *Chem. Commun.* **2000**, 981–982; b) S. Labouille, A. Escalle-Lewis, Y. Jean, N. Mézailles, P. Le Floch, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2256–2265.
- [13] a) D. Lantos, M. Contel, S. Sanz, A. Bodor, I. T. Horvath, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 1799–1805; b) A. Corma, C. González-Arellano, M. Iglesias, F. Sánchez, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7966–7968; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7820–7822.
- [14] a) R. T. Baker, J. C. Calabrese, S. A. Westcott, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *498*, 109–117; b) A. Leyva, X. Zhang, A. Corma, *Chem. Commun.* **2009**, 4947–4949.
- [15] a) J. Xie, H. Li, J. Zhou, Y. Cheng, C. Zhu, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1278–1281; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1252–1255; b) C.-M. Ting, Y.-L. Hsu, R.-S. Liu, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6577–6579.
- [16] a) C. González-Arellano, A. Corma, M. Iglesias, F. Sánchez, *Chem. Commun.* **2005**, 3451–3453; b) M. Boronat, A. Corma, C. González-Arellano, M. Iglesias, F. Sánchez, *Organometallics* **2010**, *29*, 134–141; c) A. Negoi, S. Wuttke, E. Kemnitz, D. Macovci, V. I. Paroulescu, C. M. Teodorescu, S. M. Coman, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8311–8315; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8134–8138; d) A. Aranz, C. González-Arellano, A. Juan, G. Vilaverde, A. Corma, M. Iglesias, F. Sánchez, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3001–3003.
- [17] M. C. Muller, *Gold Bull.* **1974**, *7*, 39–40.
- [18] G. Abbiati, A. Arcadi, G. Bianchi, S. Di Giuseppe, F. Marinelli, E. Rossi, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 6959–6966.
- [19] a) A. Comas-Vives, C. González-Arellano, A. Corma, M. Iglesias, F. Sánchez, G. Ujaque, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4756–4765; b) A. Comas-Vives, C. González-Arellano, M. Boronat, A. Corma, M. Iglesias, F. Sánchez, G. Ujaque, *J. Catal.* **2008**, *254*, 226–237.
- [20] B. Alcaide, P. Almendros, T. M. del Campo, I. Fernandez, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9054–9056.
- [21] D.-A. Roșca, D. A. Smith, D. L. Hughes, M. Bochmann, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10795–10798; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10643–10646.
- [22] D.-A. Roșca, D. A. Smith, M. Bochmann, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7247–7249.