

Kationische, zweifach koordinierte Gold- π -Komplexe

Rachel E. M. Brooner und Ross A. Widenhoefer*

Alkenliganden · Allene · Gold · Ligandeneffekte ·

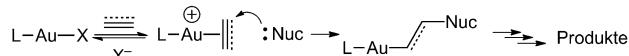
Strukturaufklärung

Kationische zweifach koordinierte Gold- π -Komplexe, die einen Phosphan- oder N-heterocyclischen Hilfsliganden enthalten, fanden kürzlich große Beachtung angesichts der möglichen Bedeutung dieser Spezies als Intermediate in der goldkatalysierten Funktionalisierung von C-C-Mehrfachbindungen. Obwohl neutrale zweifach koordinierte Gold- π -Komplexe seit mehr als 40 Jahren bekannt sind, war bis 2006 kein katalytisch bedeutsames Beispiel kationischer zweifach koordinierter Gold(I)- π -Komplexe bekannt. Diese Situation änderte sich in den letzten Jahren dramatisch, und inzwischen sind zahlreiche wohldefinierte Gold-Komplexe mit zweifach koordinierten, kationischen Alken-, Alkin-, Dien-, Allen- und Enoletherliganden beschrieben. Dieser Kurzaufsatz fasst diese neuesten Arbeiten zusammen, mit einem Hauptaugenmerk auf der Struktur, den Bindungsverhältnissen und dem Ligandenaustauschverhalten der Komplexe.

1. Einführung

Die Einführung von Gold(I)-katalysierten Methoden zur Funktionalisierung von C-C-Mehrfachbindungen war eine der bedeutendsten Entwicklungen auf dem Gebiet der homogenen Katalyse der letzten 10 Jahre.^[1–3] Der Fokus verschob sich hierbei von den anfänglichen Lewis-sauren Gold(III)-Katalysatoren hin zu ligandenstabilisierten kationischen Gold(I)-Katalysatoren, die sich durch ihre vorteilhafte Kombination aus hoher π -Acidität und niedriger Oxophilie auszeichnen. Viele präparativ nützliche Synthesen sind aus diesen Arbeiten hervorgegangen, als besonders effektiv erwiesen sich Gold(I)-Katalysatoren aber in der Funktionalisierung von C-C-Mehrfachbindungen.^[1–3] Bemerkenswert sind vor allem die Cycloaddition von Eninen und verwandten Substraten^[2] sowie die Hydrofunktionalisierung von C-C-Mehrfachbindungen mit Kohlenstoff- und Heteroatom-Nucleophilen bemerkenswert.^[3] Als Mechanismus dieser Reaktionen wird typischerweise eine Außensphärenaddition des Nucleophils an den kationischen zweifach koordinierten Gold(I)- π -Komplex angenommen (Schema 1),^[1–3] obwohl unmittelbare experimentelle Beweise nur begrenzt verfügbar sind.^[4–6]

Neutrale zweifach koordinierte Gold- π -Komplexe sind seit über 40 Jahren^[7] und dreifach koordinierte Gold- π -Komplexe seit fast 20 Jahren bekannt.^[8] Dagegen waren gut charakterisierte Beispiele der für die Katalyse bedeutsamen kationischen zweifach koordinierten Gold(I)- π -Komplexe bis vor kurzem unbekannt.^[9] In Ermangelung experimenteller Daten wurden Informationen bezüglich der Struktur und der Bindung von kationischen zweifach koordinierten Gold- π -Komplexen hauptsächlich aus verschiedenen computergestützten Studien abgeleitet, welche die hypothetischen Gold-Ethylen- und Gold-Acetylen-Komplexe $\text{Au}(\text{C}_2\text{H}_4)^+$ bzw. $\text{Au}(\text{C}_2\text{H}_2)^+$ heranzogen.^[10] Diese Analysen weisen auf einen beträchtlichen elektrostatischen Anteil der Gold-Substrat-Bindung hin, mit einer kovalenten Komponente, die von einer σ -Donation aus der gefüllten Ethylen- π -Bindung zu einem leeren Gold-Atomorbital dominiert ist. Der Beitrag einer π -Rückbindung zur Gold-Ligand-Wechselwirkung ist vermutlich durch die große Energiedifferenz zwischen den Gold-5d- und den Alken- π^* -Orbitalen sowie durch die positive Ladung am Gold abgeschwächt. Computerberechnungen neuerer Datums unterstützen in hohem Maße diese Vorstellung der Gold- π -Ligand-Wechselwirkung.^[11] Als eine bemerkenswerte Ausnahme postulieren Tarantelli und Mitarbeiter auf der Grundlage einer Analyse der Elektronenladungsverschiebung, dass die π -Rückbindung einen wichtigen Anteil der Gold- π -Ligand-Bindung ausmacht.^[12]



Schema 1. Allgemeiner Mechanismus der π -aktivierenden Gold(I)-Katalyse unter Beteiligung eines kationischen zweifach koordinierten Gold- π -Komplexes.

[*] R. E. M. Brooner, Prof. R. A. Widenhoefer

French Family Science Center, Duke University
Durham, NC 27708-0346 (USA)
E-Mail: rwidenho@chem.duke.edu

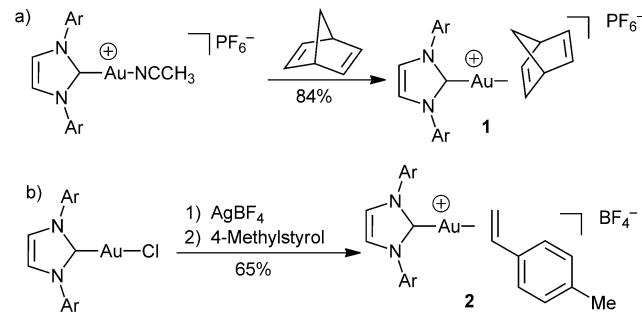
2006 berichteten Echavarren und Mitarbeiter über die Isolierung und strukturelle Charakterisierung einer Familie kationischer zweifach koordinierter Gold- π -Aren-Komplexe,^[13] kurz darauf veröffentlichten Sadighi und Mitarbeiter die Isolierung eines kationischen zweifach koordinierten Gold- π -Alkin-Komplexes.^[14] Diese Veröffentlichungen bilden die Spitze eines Forschungsbereichs, der sich zu einem aktiven Gebiet entwickelt hat und dessen Ziel die experimentelle Erforschung von kationischen zweifach koordinierten Gold- π -Komplexen ist, zu denen nunmehr π -Alken-, π -Alkin-, π -Dien-, π -Allen- und π -Aren-Komplexe gehören. Im Vergleich zu neutralen zweifach koordinierten Gold- π -Komplexen sind kationische zweifach koordinierte Gold- π -Komplexe elektrophiler und thermisch stabiler. Demgegenüber sind sowohl neutrale als auch kationische dreifach koordinierte Gold- π -Komplexe erheblich stabiler und elektronenreicher als kationische zweifach koordinierte Gold- π -Komplexe.^[9]

Wir fassen hier die experimentellen Untersuchungen von kationischen zweifach koordinierten Gold- π -Komplexen zusammen, in deren Mittelpunkt die Struktur, die Spektroskopie (insofern es speziell die elektronische Struktur betrifft) sowie der inter- und intramolekulare π -Ligandenaustrausch stehen. Die Übersicht ist allgemein nach der Art des π -Liganden geordnet und richtet sich darüber hinaus, wenn erforderlich, nach dem Hilfsliganden. Innerhalb der Abschnitte sind die Ausführungen üblicherweise chronologisch geordnet. Sofern nicht anders angegeben, beschäftigt sich jeder Abschnitt zu π -Liganden nur mit aliphatischen und aromatischen π -Liganden. Heteroatomsubstituierte π -Liganden werden infolge ihrer deutlich abweichenden Bindungseigenschaften getrennt behandelt. Nicht einbezogen sind σ , π - und *gem*-diaurierte Komplexe.^[15] Ergebnisse aus Computerberechnungen sind nur vermerkt, wenn sie von besonderer Bedeutung sind.

2. π -Alkenkomplexe

2.1. Komplexe N-heterocyclischer Carbene (NHCs)

Nolan und Mitarbeiter veröffentlichten 2009 die Isolierung des Gold-Norbornadien(NBD)-Komplexes $[(\text{IPr})\text{Au}(\eta^2\text{-NBD})]\text{[PF}_6]$ (**1**) aus der Umsetzung von $[(\text{IPr})\text{Au}(\text{NCCH}_3)]\text{[PF}_6]$ mit Norbornadien (Schema 2a). Der Komplex **1** wurde in Lösung charakterisiert, zersetzte sich jedoch beim Versuch



Schema 2. Synthese der IPr-Gold- π -Alkenkomplexe **1** und **2** ($\text{Ar}=2,6$ -Diisopropylphenyl).

der Kristallisation durch eine P-F-Bindungsspaltung und bildete $[(\text{IPr}\text{Au})_2(\mu\text{-PF}_6)]\text{[PF}_6]$.^[16] In ähnlicher Weise veröffentlichten Macchioni und Mitarbeiter die Isolierung des Gold-Styrol-Komplexes $[(\text{IPr})\text{Au}(\eta^2\text{-4-Methylstyrol})]\text{[BF}_4]$ (**2**) aus der Reaktion von 4-Methylstyrol mit einer Mischung von $(\text{IPr})\text{AuCl}$ und AgBF_4 (Schema 2b).^[17] Die Tieftemperatur- ^{19}F , ^1H -HOESY-NMR-Spektren von **2** und verwandten Gold-NHC-Komplexen zeigten an, dass das BF_4^- -Gegenion überwiegend (65–83 % Besetzung) nahe dem IPr-Imidazolring und entfernt vom π -Liganden positioniert ist.^[17,18] In der Folge veröffentlichten Brown, Dickens und Widenhoefer die Synthese einer vielfältigen Klasse von luft- und temperaturstabilen Komplexen der Form $[(\text{IPr})\text{Au}(\pi\text{-Alken})]\text{[SbF}_6]$ [$\text{Alken}=\text{Isobutylene}$ (**3a**), 2,3-Dimethyl-2-butene (**3b**), Norbornen, 2-Methyl-2-butene, Methylenecyclohexan, *cis*-2-Buten, 1-Hexen und 4-Methylstyrol; Abbildung 1].^[19] Diese Studie umfasste eine Lösungs- und Festkörpercharakterisierung sowie eine Analyse der Alkenbindungsaffinitäten und der Ligandenaustrauschkinetik.

In den ^{13}C -NMR-Spektren von IPr-Gold- π -Alkenkomplexen waren die Resonanzen der sp^2 -Kohlenstoffatome der symmetrischen internen Alkene und der terminalen sp^2 -Kohlenstoffatome von 1-Alkenen in Bezug auf die freien Alkene abgeschirmt. Im Fall von 1,1-disubstituierten Alkenkomplexen wie beispielsweise **3a** war die Resonanz des terminalen sp^2 -Kohlenstoffatoms stark hochfeldverschoben ($\Delta\delta=-20$), während die Resonanzen der internen sp^2 -Kohlenstoffatome tieffeldverschoben waren ($\Delta\delta=12$) und demzufolge auf eine Verschiebung des Goldzentrums in Richtung des unsubstituierten Alkenterminus hindeuten. Wichtig ist zudem, dass die $^1J_{\text{C}=\text{C}}$ -Kopplungskonstante des Isobutylen-



Ross A. Widenhoefer studierte Chemie am Gustavus Adolphus College in St. Peter, Minnesota (B.A. 1989), und promovierte 1994 an der University of Wisconsin-Madison bei Prof. C. P. Casey. Es folgte ein Postdoktorat am MIT im Labor von Prof. S. L. Buchwald, bevor er 1997 eine Professur an der Duke University antrat.



Rachel Brooner studierte Chemie am Huntington College, Montgomery, Alabama (B.A. 2008). Zurzeit ist sie Doktorandin in der Arbeitsgruppe von Prof. Ross Widenhoefer an der Duke University und untersucht die Mechanismen der durch Gold(I)-Komplexe und Brønsted-Säuren katalysierten π -Aktivierung.

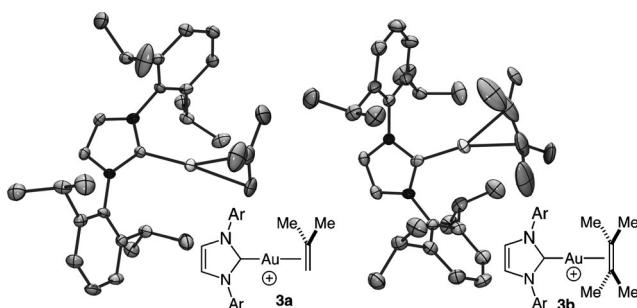


Abbildung 1. Strukturformeln und ORTEP-Diagramme der Komplexe **3a** und **3b**. Wasserstoffatome und Gegenionen sind weggelassen ($\text{Ar} = 2,6\text{-Diisopropylphenyl}$). Thermische Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

liganden in **3a** gegenüber dem freien Isobutylen nur um 5 Hz verringert ist, was eine minimale Abweichung des gebundenen Isobutylens von der sp^2 -Hybridisierung und somit einen äußerst geringen Beitrag der π -Rückbindung zur Gold-Alken-Bindung anzeigt.^[19] Im festen Zustand nehmen IPr-Gold- π -Alkenkomplexe verzerrte lineare Geometrien ein [$\text{C}(\text{Carben})\text{-Au-C=C(Centroid)}$: 172–177°] ohne eine merkliche Verlängerung der koordinierten $\text{C}=\text{C}$ -Bindung im Vergleich zum freien Alken (Abbildung 1).^[19] In Übereinstimmung mit der ^{13}C -NMR-Spektroskopie weist der Gold- π -Isobutylenkomplex **3a** eine signifikante Verschiebung des Goldzentrums zum weniger substituierten Alkenterminus auf, was dementsprechend zu einer kürzeren Au-CH_2 - und einer längeren Au-CMe_2 -Bindung ($\Delta d = 0.086 \text{ \AA}$) führt. Im Vergleich dazu weichen die Au-C-Bindungen des Komplexes **3b** um weniger als 0.01 Å voneinander ab.

Die kinetische Analyse des intermolekularen Isobutyleneaustauschs mit **3a** verwies auf einen von der Isobutylene-Konzentration abhängigen Reaktionsweg mit einer Energiebarriere von $\Delta G^\ddagger_{318\text{K}} = 16 \text{ kcal mol}^{-1}$, die sich aus einer mittleren Aktivierungsenthalpie ($\Delta H^\ddagger = 8 \text{ kcal mol}^{-1}$) und einer großen negativen Aktivierungsentropie ($\Delta S^\ddagger = -27 \text{ eu}$) ergibt. Diese Daten sind im Einklang mit einem assoziativen Reaktionsweg für den Isobutyleneaustausch, welcher mit dem kationischen Bis(alken)-Intermediat $[(\text{IPr})\text{Au}(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CMe}_2)_2][\text{SbF}_6]$ einhergeht. Zur weiteren Einschätzung des σ -Donor-/ π -Rückbindungscharakters der Gold-Alken-Bindung bestimmten Widenhoefer, Dickens und Brown die relativen Bindungsaaffinitäten von *p*-substituierten Vinylarenen an das 12-Elektronen-Goldfragment $[(\text{IPr})\text{Au}]^+$.^[19] Eine graphische Darstellung von $\log K_{\text{eq}}$ gegen den Hammett- σ -Parameter ergab eine Reaktionskonstante von $\rho = -2.4 \pm 0.2$, welche erheblich negativer ist als solche, die für die Bindung von Vinylarenen an kationische Ag^+ ($\rho = -0.77$),^[20] Pt^{II} ($\rho = -1.32$)^[21] und Pd^{II} -Fragmenten ($\rho \approx -1.4$) erhalten werden.^[22] Diese Beobachtungen zeigten an, dass die Bindungswechselwirkung bei kationischen Gold-Alken-Komplexen in einem Ausmaß zur σ -Donation und weg von einer π -Rückbindung gerichtet ist, das für späte Übergangsmetall- π -Alkenkomplexe beispiellos ist.

2.2. Sterisch gehinderte Alkylphosphankomplexe

2.2.1. Monophosphankomplexe

Gleichzeitig mit Widenhoefers Arbeit über IPr-Gold- π -Alkenkomplexen veröffentlichten Green, Russell und Mitarbeiter die Synthese von Goldkomplexen der Form $[(\text{PtBu}_3)\text{Au}(\pi\text{-Alken})][\text{SbF}_6]$ [Alken = Isobutylen (**4a**), Norbornen, Norbornadien, *trans*-Cycloocten; Abbildung 2].^[23]

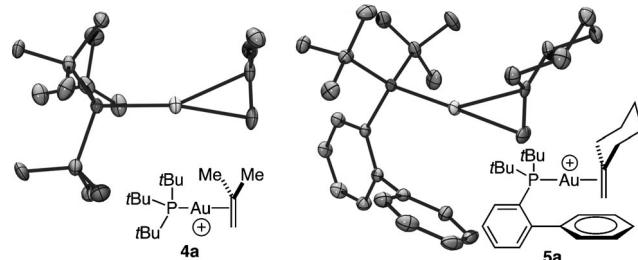


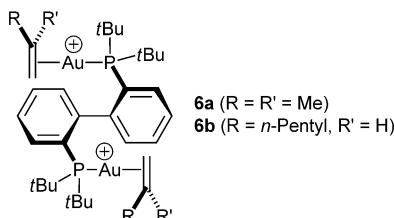
Abbildung 2. Strukturformeln und ORTEP-Diagramme von **4a** und **5a**. Wasserstoffatome und Gegenion sind weggelassen. Thermische Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Anschließend berichteten Brown, Dickens und Widenhoefer über die Isolierung von elf Verbindungen des Typs $[(\text{P1})\text{Au}(\pi\text{-Alken})][\text{SbF}_6]$ [$\text{P1} = \text{P}(t\text{Bu})_2\text{o-Biphenyl}$; Abbildung 2].^[24] Im Vergleich zum IPr-Goldkomplex **3a** ließ die Festkörperanalyse der 1,1-disubstituierten Alkenkomplexe **4a** und $[(\text{P1})\text{Au}(\pi\text{-Methylenyclohexan})][\text{SbF}_6]$ (**5a**) eine ausgeprägte Verschiebung des Alkenliganden zum unsubstituierten Terminus erkennen [$\Delta d \text{ Au-CH}_2/\text{Au-CR}_2 = 0.126$ (**4a**) und 0.155 \AA (**5a**); Abbildung 2]. Ebenso war aus der Röntgenstrukturanalyse ein deutlicher sterischer Einfluss des hervorstehenden Phenylrings des P1-Liganden ersichtlich, was sich in einer beträchtlicheren Abweichung von der Linearität [$\text{P-Au-C=C(Centroid)}$: 161–165°] bezüglich der PtBu_3^- als auch der IPr-Komplexe manifestiert. Die ausgeprägte Verschiebung des 1,1-disubstituierten Alkenliganden der Gold-Phosphankomplexe **4a** und **5a** gegenüber dem IPr-Komplex **3a** spiegelt zudem die größere Tieffeldverschiebung der internen Resonanzen der sp^2 -Kohlenstoffatome von **4a** und **5a** ($\Delta \delta = 20 \text{ ppm}$) bezüglich des freien Alkens in den ^{13}C -NMR-Spektren wider.

Eine kinetische Analyse des intermolekularen Isobutyleneaustauschs mit $[(\text{P1})\text{Au}(\pi\text{-H}_2\text{C}=\text{CMe}_2)][\text{SbF}_6]$ (**5b**) bewies das Vorliegen eines von der Isobutylene-Konzentration abhängigen Reaktionsweges mit Aktivierungsparametern ($\Delta H^\ddagger = 5 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -33 \text{ eu}$), die denen des IPr-Komplexes **3a** ähneln.^[19] Die Hammett-Analyse der Bindungsaaffinitäten von substituierten Vinylarenen an das 12-Elektronen-Goldfragment $[(\text{P1})\text{Au}]^+$ erzeugte eine Reaktionskonstante von $\rho = -3.4$ und übertrifft diejenige deutlich, welche für die Bindung von Vinylarenen an $[(\text{IPr})\text{Au}]^+$ bestimmt wurde. Diese sowie die im vorhergehenden Abschnitt skizzierten Beobachtungen weisen auf die höhere Elektrophilie des Goldfragments $[(\text{L})\text{Au}]^+$ ($\text{L} = \text{P1}, \text{PtBu}_3$) im Vergleich zu $[(\text{IPr})\text{Au}]^+$ hin.

2.2.2. Bisphosphan-Komplexe

Als Einstieg zum Verständnis des katalytischen Verhaltens von Digold-Komplexen, die einen axialen chiralen Bisphosphan-Liganden enthalten, veröffentlichten Widenhoefer und Brooner die Synthese und Festkörperstrukturen der dikationischen, Digold- π -Alkenkomplexe $[(P-P)Au(\eta^2\text{-Alken})_2][2SbF_6]$ [Alken = Isobutylen (**6a**), 1-Penten (**6b**) ; Schema 3].^[25] Obwohl der 1-Pentenkomplex **6b** als ein ein-



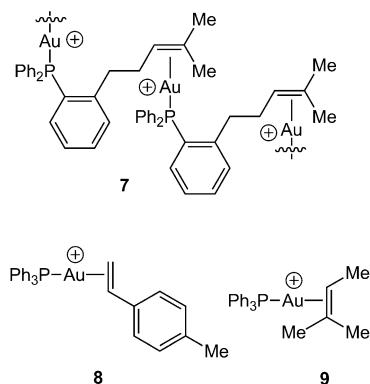
Schema 3. Dikationische Digold- π -Alkenkomplexe mit einem Bis(phosphoran)-Liganden.

heitliches Diastereomer kristallisierte, lag **6b** in Lösung als eine statistische 1:2:1-Mischung der Diastereomere vor, ein Hinweis darauf, dass das chirale Ligandengerüst keinen Einfluss auf die π -faciale Selektivität der Bindung ausübt. Jedoch war K_{eq} für die Substitution des ersten NCAr_F -Liganden [$\text{NCAr}_F = 4\text{-NCC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)$] aus $[(P-P)Au(\text{NCAr}_F)][2SbF_6]$ mit Isobutylen fünfmal größer als K_{eq} für die Substitution des zweiten. Dies deutet darauf hin, dass die Komplexbildung des Isobutylens von der Umgebung des nahen Goldzentrums beeinflusst wird.

2.3. Triarylphosphankomplexe

Im Gegensatz zu den Goldkomplexen mit NHC- und sterisch gehinderten Alkylphosphanliganden erwiesen sich kationische Gold- π -Alkenkomplexe mit Triarylphosphanliganden als schwer zugänglich. 2008 veröffentlichten Shapiro und Toste die Synthese des polymeren kationischen Gold- π -Alkenkomplexes **7**, der einen Triarylphosphanliganden mit trisubstituiertem Alkensubstituenten enthält (Schema 4).^[26] Die Einkristallröntgenstrukturanalyse von **7** bewies die Existenz einer verzerrten Gold- π -Alkenbindung mit einer kürzeren Au-CHR- und einer längeren Au-CMe₂-Wechselwirkung ($\Delta d = 0.1 \text{ \AA}$). Dagegen gab es keine Anzeichen, dass die Gold-Alken-Bindung von **7** in Lösung bestehen blieb.

2009 veröffentlichten Macchioni und Mitarbeiter die In-situ-Erzeugung des Triphenylphosphan-Gold-4-Methylstyrolkomplexes $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\eta^2\text{-H}_2\text{C=CH-4-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)][\text{BF}_4]$ (**8·BF₄**), der ohne Isolierung bei oder unter -20°C charakterisiert wurde (Schema 4).^[17] Wie die ¹⁹F,¹H-HOESY-NMR-Analyse von **8·BF₄** zeigte, ist das BF₄⁻-Gegenion im Unterschied zum IPr-Komplex **2** in der Nähe des 4-Methylstyrol-Liganden positioniert. Weiterhin erforschten Brooner, Brown und Widenhoefer die Lösungsschemie von **8·BF₄**, des SbF₆⁻-Salzes **8·SbF₆** und des 2-Methyl-2-but-en-Komplexes $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\eta^2\text{-Me(H)C=CMe}_2)][\text{SbF}_6]$ (**9·SbF₆**; Schema 4).^[27] Die Kom-



Schema 4. Kationische Gold- π -Alkenkomplexe mit Triarylphosphan-Hilfsliganden.

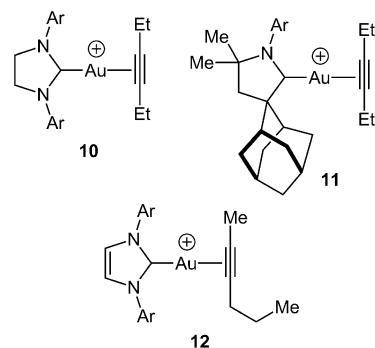
plex **8** und **9** waren thermisch instabil und zerfielen oberhalb von -20°C in das Bis(triphenylphosphan)-Goldkation $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}][\text{SbF}_6]$. Die π -Liganden dieser Komplexe waren schwach gebunden und wurden durch schwache anionische Liganden wie Triflat oder Bis(triflamid) kompetitiv substituiert. Im Fall des Komplexes **8** enthüllte eine Tieftemperatur-³¹P-NMR-Analyse ($\leq -80^\circ\text{C}$) das Vorhandensein sowohl des π -Alken- als auch eines zweiten Komplexes, vermutlich freies oder solvatisiertes $[\text{Ph}_3\text{PAu}]^+$.^[27]

3. π -Alkinkomplexe

3.1. Interne Alkine

3.1.1. NHC-Komplexe

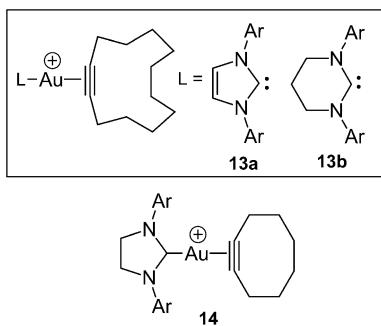
Sadighi und Mitarbeiter beschrieben 2007 die Isolierung des kationischen Gold-Alkinkomplexes $[(\text{SiPr})\text{Au}(\eta^2\text{-EtC}\equiv\text{CEt})][\text{BF}_4]$ (**10**) durch eine Chlorid-Abstraktion aus $[(\text{SiPr})\text{AuCl}]$ mithilfe von AgBF₄ in Gegenwart von 3-Hexin (Schema 5).^[14] Im folgenden Jahr gelang Bertrand und Mitarbeitern die Synthese des analogen cyclischen Alkylaminocarbenkomplexes $[(\text{CAAC})\text{Au}(\eta^2\text{-EtC}\equiv\text{CEt})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**11**) mithilfe einer Ligandensubstitution aus dem entsprechenden π -Toluolkomplex mit 3-Hexin.^[28] Für **10**, **11** und den entsprechenden IPr-Komplex $[(\text{IPr})\text{Au}(\eta^2\text{-EtC}\equiv\text{CEt})][\text{SbF}_6]$ ^[29]



Schema 5. Kationische Goldkomplexe mit einem NHC- und einem acyclischen π -Alkinliganden ($\text{Ar} = 2,6\text{-Diisopropylphenyl}$).

waren die Resonanzen der Alkin-Kohlenstoffatome im ^{13}C -NMR-Spektrum um ca. 6.5 ppm tieffeldverschoben im Vergleich zum freien 3-Hexin ($\delta = 81.0$ ppm). Eine von Macchioni und Mitarbeitern vorgenommene kinetische Analyse des intermolekularen Austauschs von 2-Hexin mit $[(\text{IPr})\text{Au}(\eta^2-\text{MeC}\equiv\text{CnPr})][\text{BF}_4]$ (**12**) bewies das Vorliegen eines von der 2-Hexin-Konzentration abhängigen Reaktionsweges mit einer Energiebarriere von $\Delta G^\ddagger_{298\text{K}} = 15.5$ kcal mol $^{-1}$,^[30] vergleichbar mit dem Alkenaustausch von IPr-Goldkomplexen.^[19]

Fürstner und Mitarbeiter veröffentlichten 2009 die Synthese und Festkörperstrukturen der thermisch empfindlichen, kationischen Gold- π -Cyclododecinkomplexe **13a** und **13b**, die einen NHC-Liganden enthalten (Schema 6 und Abbil-



Schema 6. Kationische Goldkomplexe mit einem NHC- und einem cyclischen π -Alkinliganden ($\text{Ar} = 2,6$ -Diisopropylphenyl).

dung 3).^[31] Die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung des IPr-Komplexes **13a** ist nicht merklich anders und die $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}$ -Winkel (168°) sind nur leicht verringert im Vergleich zum freien Cyclododecen (176°). Die größere Elektronendonorfähigkeit des Carbenliganden in **13b** gegenüber dem IPr-Liganden von **13a** schug sich in der höheren Abschirmung der Alkin-Kohlenstoffatome von **13b** ($\delta = 86.6$ ppm) verglichen mit **13a** ($\delta = 88.0$ ppm) im ^{13}C -NMR-Spektrum wieder, war jedoch im festen Zustand weniger sichtbar. Die C-C-Bindungslänge von **13b** unterschied sich nicht sonderlich von der in **13a**, während die größere Stauchung der $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}$ -Winkel von **13b** (160°) eher sterischen als elektronischen Effekten zugeschrieben wurde. Dias und

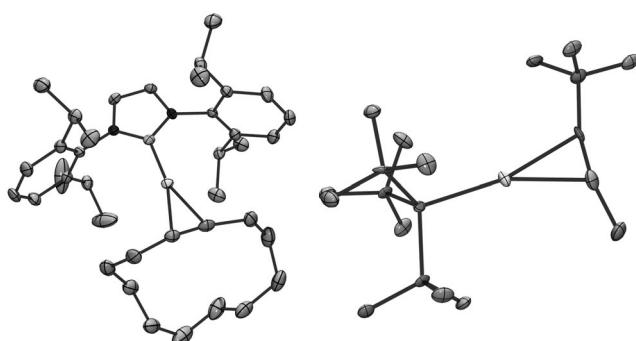
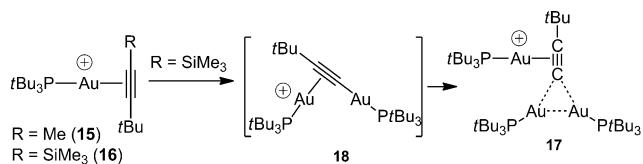


Abbildung 3. ORTEP-Diagramme der kationischen Gold- π -Alkinkomplexe **13a** (linke Struktur) und **15** (rechte Struktur). Wasserstoffatome und Gegenionen sind weggelassen. Thermische Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Mitarbeiter veröffentlichten kürzlich die Synthese und Festkörperstruktur des analogen Cyclooctin-Komplexes $[(\text{SiPr})\text{Au}(\eta^2-\text{Cyclooctin})][\text{SbF}_6]$ (**14**), der anders als **13a** und **13b** in Lösung thermisch stabil war (Schema 6).^[32]

3.1.2. Sterisch gehinderte Alkylphosphankomplexe

2010 veröffentlichten Hooper, Green und Russell die Synthese und Festkörpercharakterisierung der Gold- π -Alkinkomplexe $[(\text{PtBu}_3)\text{Au}(\text{RC}\equiv\text{CCMe}_3)][\text{SbF}_6]$ [$\text{R} = \text{Me}$ (**15**), SiMe_3 (**16**) ; Schema 7].^[33] Ihnen folgten Brown und Widen-

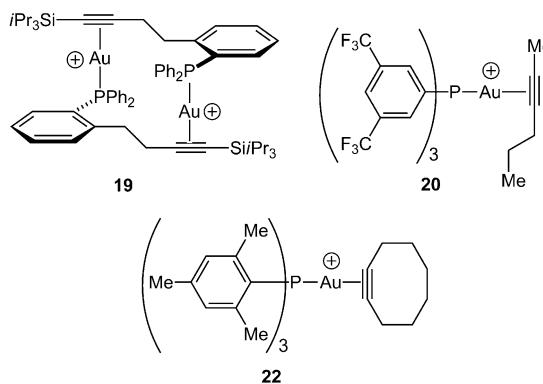


Schema 7. Kationische Gold- π -Alkinkomplexe mit einem Alkylphosphankomplex und die Desilylierung und Aggregation des Gold- π -Alkinkomplexes **16**.

hoefer mit der Synthese und Lösungsstruktur von Gold- π -Alkinkomplexen der Form $[(\text{P1})\text{Au}(\text{R}^1\text{C}\equiv\text{CR}^2)][\text{SbF}_6]$ [$\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{Me}, n\text{Pr}, t\text{Bu}, \text{Ph}; \text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Et}$].^[29] Im Vergleich zu den entsprechenden IPr-Komplexen waren die Resonanzen der Alkin-sp-Kohlenstoffatome dieser Phosphankomplexe um ca. 4 ppm entschirmt ($\delta = 91.5$ ppm). Die Röntgenstruktur von **15** offenbarte eine symmetrische Koordination des 4,4-Dimethylpent-2-in-Liganden an das Gold ohne eine wesentliche Verlängerung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung im Vergleich zum freien 4,4-Dimethylpent-2-in (Abbildung 3), obwohl die Alkinsubstituenten von der $[(\text{PtBu}_3)\text{Au}]$ -Einheit abgewinkelt waren ($\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}$: $165-168^\circ$). Der Silylacetylenkomplex **16** war thermisch instabil und unterlag einer Desilylierung zum dreikernigen Acetylidkomplex **17**, vermutlich über den σ,π -Acetylidkomplex **18**. Sowohl **17** wie auch **18** wurden unabhängig voneinander synthetisiert und strukturell charakterisiert (Schema 7). Macchioni und Mitarbeiter untersuchten die Anion/Kation-Struktur des 3-Hexin-Komplexes $[(\text{L})\text{Au}(\pi-\text{EtC}\equiv\text{CEt})][\text{BF}_4]$ [$\text{L} = \text{PtBu}_3, \text{P1}$] durch $^{19}\text{F}, ^1\text{H}$ -HOESY-NMR-Spektroskopie und fanden heraus, dass das Gegenion vorwiegend in der Nähe des Alkinliganden positioniert ist.^[34]

3.1.3. Triarylphosphankomplexe

Wie im Fall der Gold- π -Alkenkomplexe sind wohldefinierte Beispiele für kationische Gold- π -Alkinkomplexe mit Triarylphosphanliganden selten. 2008 berichteten Shapiro und Toste über die Isolierung und Röntgenkristallstruktur des dimeren Gold- π -Alkinkomplexes **19**, der einen Triarylphosphanliganden mit einer (Triisopropyl)silylacetylengruppe trägt (Schema 8).^[26] Im Festkörper ist das Gold an die Silylalkingruppe η^2 -gebunden, aber durch eine kürzere $\text{Au}-\text{C}(\text{C})$ -Bindung ($\Delta d = 0.073$ Å) in Richtung der Triisopropylsilylgruppe verschoben, wobei die Alkinsubstituenten vom Gold abgewinkelt sind [$\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}$: 167.2° , $\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}$: 164.4°]. Eine detaillierte Charakterisierung von **19**



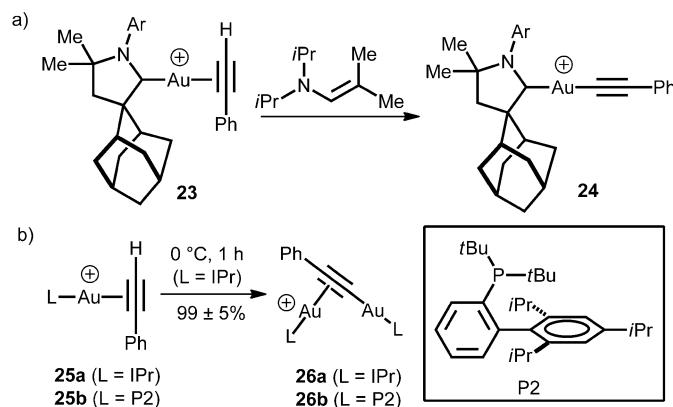
Schema 8. Kationische Gold- π -Alkinkomplexe mit einem Triarylphosphanliganden.

in Lösung wurde genau wie beim entsprechenden π -Alkenkomplex **7** durch die leichte Disproportionierung verhindert.

Macchioni und Mitarbeiter veröffentlichten 2010 die In-situ-Erzeugung des thermisch empfindlichen Triarylphosphan-Gold- π -Alkinkomplexes $[\text{Ar}_3\text{PAu}(\eta^2\text{-MeC}\equiv\text{CnPr})][\text{BF}_4^-]$ [$\text{Ar} = 3,5\text{-Bis}(trifluormethyl)phenyl$, **20**], der ohne Isolierung bei -69°C charakterisiert wurde.^[30] Anschließend berichteten Brooner, Brown und Widenhoefer über die In-situ-Erzeugung und Spektralanalyse des verwandten Triphenylphosphankomplexes $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\eta^2\text{-EtC}\equiv\text{CEt})][\text{SbF}_6^-]$ (**21**).^[27] Die Entschirmung der Alkin-Kohlenstoffatomresonanzen von **20** und **21** im ^{13}C -NMR-Spektrum glich derjenigen der P1- und PtBu₃-Komplexe. Außerdem wies die $^{19}\text{F}, ^1\text{H}$ -HOESY-Analyse von **20** darauf hin, dass das BF_4^- -Gegenion nahe dem Goldatom im Bereich zwischen den Phosphan- und Alkinliganden lokalisiert ist. Sowohl **20** als auch **21** waren thermisch labil und zerfielen in Lösung unter Bildung des entsprechenden Bis(triarylphosphan)-Goldkations $[\text{L}_2\text{Au}]^+$. Eine kinetische Analyse des intermolekularen Alkinaustauschs mit **20** und **21** konnte assoziative Reaktionswege mit Energiebarrieren von $\Delta G_{204\text{K}}^+ = 9.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ bzw. $\Delta G_{188\text{K}}^+ = 9.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ nachweisen. Kürzlich veröffentlichten Dias und Mitarbeiter die Synthese und strukturelle Charakterisierung des Cyclooctinkomplexes $[(\text{Mes}_3\text{P})\text{Au}(\eta^2\text{-Cyclooctin})][\text{SbF}_6^-]$ (**22**; Schema 8).^[32] Obwohl sich **22** in Lösung bei Raumtemperatur langsam zersetzt, ist es wahrscheinlich aufgrund des elektronenreichereren Trimesitylphosphanliganden stabiler als die 3-Hexinkomplexe **20** und **21**. Im ^{13}C -NMR-Spektrum waren die Alkin-Kohlenstoffatome in **22** weniger abgeschirmt ($\delta = 101.9 \text{ ppm}$) als im entsprechenden NHC-Komplex **14** ($\delta = 97.4 \text{ ppm}$), aber stärker abgeschirmt als im entsprechenden Bis(Cyclooctin)-Komplex $[\text{Au}(\eta^2\text{-Cyclooctin})][\text{SbF}_6^-]$.^[35]

3.2. Terminale Alkine

Die Synthese des thermisch stabilen Gold- η^2 -Phenylacetylenkomplexes **23**, der einen cyclischen Alkylaminocarben-(CAAC)-Liganden enthält, veröffentlichten Bertrand und Mitarbeiter im Jahr 2007 (Schema 9).^[36] Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **23** war die Resonanz des terminalen Alkinkohlen-



Schema 9. Die π -terminalen Gold-Alkinkomplexe **23** und **25** sowie ihre Umwandlung in Gold-Acetylidkomplexe ($\text{Ar} = 2,6\text{-Diisopropylphenyl}$).

stoffatoms hochfeld- ($\Delta\delta = -6.3 \text{ ppm}$) und die des internen Alkinkohlenstoffatoms tieffeldverschoben ($\Delta\delta = 11.3 \text{ ppm}$) im Vergleich zu freiem Phenylacetylen. Die C-H-Kopplungskonstante des Alkins ($^1J_{\text{CH}} = 262 \text{ Hz}$) von **23** war im Vergleich zu freiem Phenylacetylen unverringert und weist folglich auf eine sp-Hybridisierung und eine sehr geringe π -Rückbindung hin. Die Umsetzung von **23** mit einem exogenen Enamin brachte den entsprechenden neutralen Gold-Acetylidkomplex **24** hervor (Schema 9a).

Brown und Widenhoefer veröffentlichten 2011 die In-situ-Erzeugung der thermisch empfindlichen Gold- π -Arylacetylenkomplexe $[(i\text{Pr})\text{Au}(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{C-4-C}_6\text{H}_4\text{-R})][\text{SbF}_6^-]$ [$\text{R} = \text{H}$ (**25a**), Me, OMe, Br, CF₃; Schema 9], die ohne Isolierung bei -60°C charakterisiert wurden.^[37] Die $^1J_{\text{C=C}}$ -Kopplungskonstante des Phenylacetylenliganden von **25a** (133.8 Hz) war gegenüber dem freien Phenylacetylen (175.9 Hz) vermindert. Weiterhin ergab die Hammett-Analyse der Bindungsaffinitäten von *para*-substituierten Arylacetylenen an $[(i\text{Pr})\text{Au}]^+$ eine Reaktionskonstante von $\rho = -2.1$, die bezüglich der entsprechenden Vinylarenreihe abgeschwächt war.^[19] Diese Beobachtungen legen einen bedeutenderen Beitrag der π -Rückbindung zur Gold-Alkin-Bindung im Vergleich zur Gold-Alken-Bindung nahe. Die Erwärmung einer Lösung von **25a** auf 0°C über 1 h führte zur Spaltung der C(sp)-H-Bindung und der Aggregation zum zweikernigen Gold(I)- σ,π -Acetylidkomplex **26a** in 99 % Ausbeute unter gleichzeitiger Bildung einer starken Brønsted-Säure (Schema 9b).^[37] Kürzlich berichteten Obradors und Echavarren über die Erzeugung und Tieftemperaturcharakterisierung des thermisch empfindlichen Phenylacetylenkomplexes **25b** und die Umwandlung von **25b** in den σ,π -Acetylidkomplex **26b**.^[38,39]

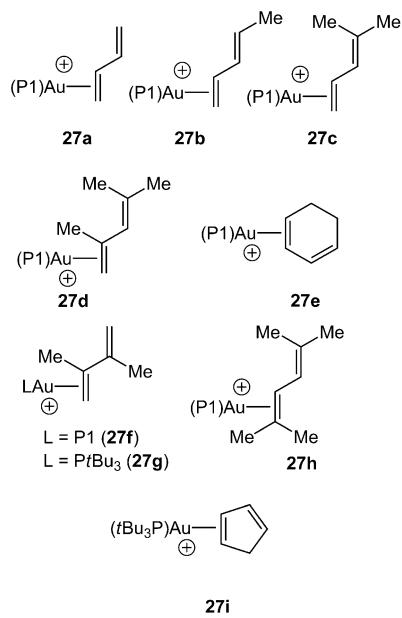
3.3. Alkin- versus Alken-Bindung

Auf der Grundlage von Computeranalysen^[10-12] wurde allgemein davon ausgegangen, dass Alkene stärker an kationische Gold(I)-Zentren binden als es Alkine tun. Diesem Konzept folgend veröffentlichten Echavarren und Mitarbeiter im Jahr 2008, dass die Reaktion von $[(\text{P1})\text{Au}(\text{NCCH}_3)][\text{SbF}_6^-]$ mit einem terminal unsubstituierten 1,7-Enin zur be-

vorzugten Koordination der C=C-Einheit an das Gold führte.^[40] Um die Bindungsaffinitäten von Alkinen und Alkenen an Gold substantieller abschätzen zu können, bestimmten Brown, Dickens und Widenhoefer die relativen Bindungsaffinitäten einer Reihe von Alkenen und Alkinen an sowohl [(P1)Au]⁺- als auch [(iPr)Au]⁺-Fragmente.^[19,24,29] Ein Vergleich dieser Daten machte deutlich, dass die höhere Bindungsaffinität von Alkenen gegenüber Alkinen kein allgemein gültiges Phänomen ist. Tatsächlich übertraf die Bindungsaffinität von 3-Hexin an sowohl [(iPr)Au]⁺ als auch [(P1)Au]⁺ diejenige aller Alkene. Vielmehr ist die Wirkung der Alken- oder Alkinsubstitution auf die Bindungsaffinität größer als der inhärente Unterschied zwischen den Bindungsaffinitäten von Alkenen und Alkinen an Gold(I). Eine anschließende Analyse der mittels Massenspektrometrie bestimmten Alkin-Bindungsenergien an das [(PM₃)Au]⁺-Fragment in der Gasphase bekräftigt diese Schlussfolgerungen.^[41]

4. π -1,3-Dienkomplexe

Im Gegensatz zu einfachen Monoen- und Monoinkomplexen des Goldes eröffnet die Komplexierung eines 1,3-Diens an Gold die Möglichkeit für mehrfache Koordinationsweisen und eine dynamische Interkonversion zwischen diesen Spezies. Jedoch waren Gold- π -1,3-Dienkomplexe vor 2011 noch unbekannt. In diesem Jahr veröffentlichten Widenhoefer und Brooner die Isolierung der kationischen Gold- π -1,3-Dienkomplexe **27a–f**, einschließlich einer Röntgenstrukturanalyse von **27a–c**,^[42] während Russell, Green und Mitarbeiter über die Isolierung und die strukturelle Charakterisierung der Komplexe **27g–i** berichteten (Schema 10).^[43,44] Das Dien bindet in allen Fällen an das Gold über einen η^2 -Modus; bei unterschiedlich substituierten Dienen bindet das Goldzentrum an die weniger substituierte C=C-Bindung des



Schema 10. Kationische Gold- η^2 -Dienkomplexe.

Diens. In diesen letzteren Fällen weisen die Lösungs- und Festkörperanalysen auf ein Bindungsmodell hin, das mit einer Donation von Elektronendichte von der unkomplexierten zur komplexierten C=C-Bindung einhergeht. Im ¹³C-NMR-Spektrum des *trans*-1,3-Pentadienkomplexes **27b** war beispielsweise die Resonanz des C1-Diens hochfeldverschoben ($\Delta\delta = -24$ ppm), des C2-Diens unbeeinflusst ($\Delta\delta < 1$) und des C4-Diens tieffeldverschoben ($\Delta\delta = 14$ ppm) im Vergleich zum freien Dien.^[42] Im festen Zustand war der 1,3-Pentadienligand von **27b** unsymmetrisch an das Gold gebunden, aufgrund einer kürzeren Au-C1- und einer längeren Au-C2-Wechselwirkung ($\Delta d = 0.113$ Å; Abbildung 4). Die koordinierte

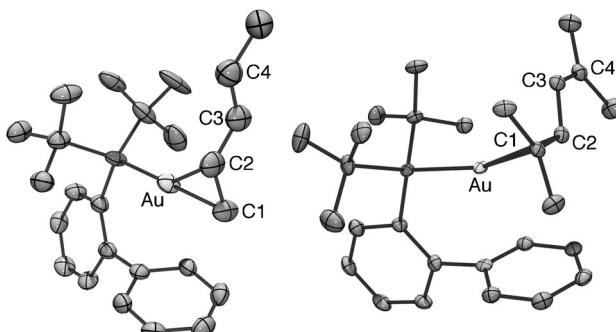
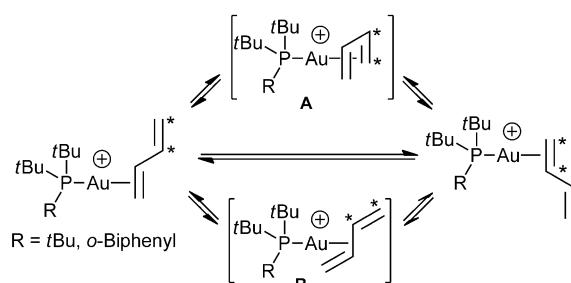


Abbildung 4. ORTEP-Diagramme der Gold- η^2 -Dienkomplexe **27b** (links) und **27h** (rechts). Wasserstoffatome und Gegenionen sind weggelassen. Thermische Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

nierte C1=C2-Bindung des Dien ist gegenüber der unkomplexierten C3=C4-Bindung verlängert ($\Delta d = 0.049$ Å), und die C2-C3-Bindung ist ungewöhnlich kurz (1.394 Å). Demgegenüber verhält sich der terminal tetrasubstituierte Dienligand des Komplexes **27h** wie eine isolierte C=C-Bindung ohne eine Donation durch die unkomplexierte C=C-Bindung.^[43] Die Festkörperstruktur von **27h** machte insbesondere deutlich, dass das Gold mit einer kürzeren Au-C2- und einer längeren Au-C1-Bindung ($\Delta d = 0.65$ Å) zum Inneren des Dien verschoben war, während die C3-C4-Bindungslänge für eine konjugierte C-C-Bindung typisch war (1.464 Å; Abbildung 4).

Die kationischen Gold- η^2 -Dienkomplexe gingen sowohl inter- als auch intramolekulare Austauschreaktionen der komplexierten und der unkomplexierten Dien-C=C-Bindungen ein. Die kinetische Analyse des intermolekularen Austauschs von 2,4-Dimethyl-1,3-pentadien mit **27d** war im Einklang mit einem assoziativen Reaktionsweg über einen kationischen Bis(η^2 -dien)-Komplex mit einer Energiebarriere von $\Delta G^\ddagger_{298K} = 14.4$ kcal mol⁻¹. Demgegenüber erstreckten sich die Energiebarrieren für den intramolekularen Austausch der komplexierten und der unkomplexierten C=C-Bindungen des Dienliganden von $\Delta G^\ddagger_{214K} = 9.6$ kcal mol⁻¹ für den 1,3-Butadienkomplex **27a** bis zu $\Delta G^\ddagger_{261K} = 11.9$ kcal mol⁻¹ für den 2,3-Dimethyl-1,3-butadienkomplex **27f**. Brooner und Widenhoefer schlugen für den intramolekularen C=C-Bindungsaustausch einen Mechanismus vor, der 16-Elektronen- η^4 -Dien-Intermediate wie **A** beinhaltet, welche mit den in intermolekularen Dien-Austauschreaktionen vor-

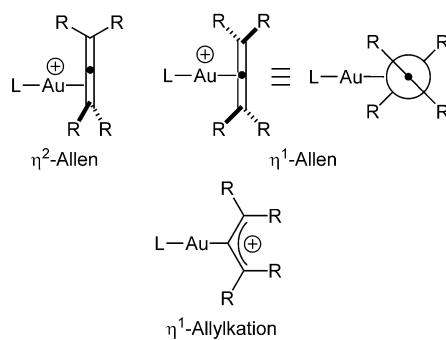


Schema 11. Mögliche Reaktionswege des intramolekularen C=C-Bindungsaustauschs in kationischen Gold- η^2 -Dienkomplexen. Kohlenstoffatome nur zur Verdeutlichung markiert.

kommenden Bis(η^2 -dien)-Intermediaten verwandt sind (Schema 11).^[42] Entgegengesetzt hierzu schlugen Russell, Green und Mitarbeiter basierend auf DFT-Rechnungen vor, dass der C=C-Bindungsaustausch über einen Übergangszustand wie **B** verläuft, in dem das Dien an die zentrale C2-C3-Bindung des Diens η^2 -gebunden ist (Schema 11).^[43]

5. π -Allenkomplexe

Besonderes Interesse bei Computerberechnungen fanden Gold(I)- π -Allenkomplexe sowohl aufgrund der verbreiteten Nutzung von Allenen in der Gold(I)- π -aktivierten Katalyse^[3] als auch wegen der Möglichkeit mehrerer isomerer Koordinationsweisen, die alle als reaktive Zwischenstufen in Gold(I)-katalysierten π -Aktivierungsvorgängen aufgeführt wurden (Schema 12).^[45–47] So identifizierten DFT-Rechnun-

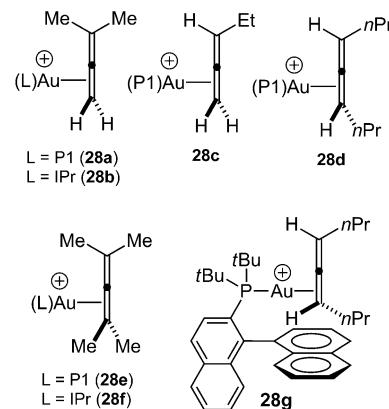


Schema 12. Mögliche Koordinationsarten von Gold- π -Allenkomplexen.

gen der kationischen Gold(I)- π -2,3-Pentadienkomplexe $[(L)Au\{\pi\text{-Me(H)}C=C(H)\text{Me}\}]^+$ ($L = \text{PMe}_3$,^[45] PPh_3 ^[46]) das *cis,cis*- η^1 -Allylkation als das energiegünstigste Intermediat; es liegt weniger als 6.7 kcal mol⁻¹ über dem η^2 -Allen-Grundzustand und wird über chirale η^1 -Allen-Übergangszustände mit Energiebarrieren von 7.9 ($L = \text{PMe}_3$) und 11.6 ($L = \text{PPh}_3$) kcal mol⁻¹ erreicht.

Im Hinblick auf ein experimentelles Verständnis der Struktur und des Verhaltens von Gold- π -Allenkomplexen synthetisierten Widenhoefer und Mitarbeiter die kationischen Gold(I)-Komplexe **28a–g**, die einen aliphatischen π -Allenliganden und einen IPr-, P1- oder P(tBu)₂*o*-Binaphthyl-

liganden enthielten (Schema 13).^[48] Im Festkörper ist der Allenligand von **28a** durch die weniger substituierte C1=C2- π -Bindung mit einer kürzeren Au-C1- und mit einer längeren Au-C2-Wechselwirkung unsymmetrisch an das Gold gebun-



Schema 13. Kationische Gold- π -Allenkomplexe.

den ($\Delta d = 0.116$ Å; Abbildung 5). Die koordinierte C1=C2-Bindung ist etwa 0.03 Å länger als die unkomplexierte C2=C3-Bindung, und die Allenyleinheit ist mit einem C1-C2-C3-Winkel von 165° gebeugt. Demgegenüber bindet der 4,5-Nonadienligand von **28d** mit einer kürzeren Au-C2- und einer

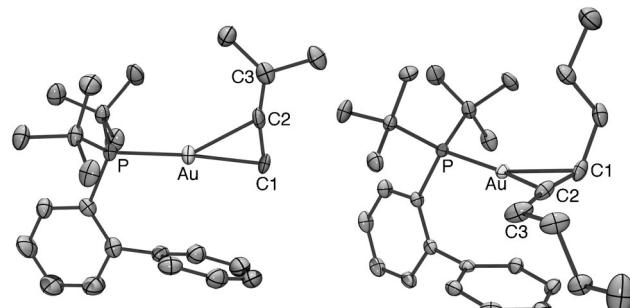
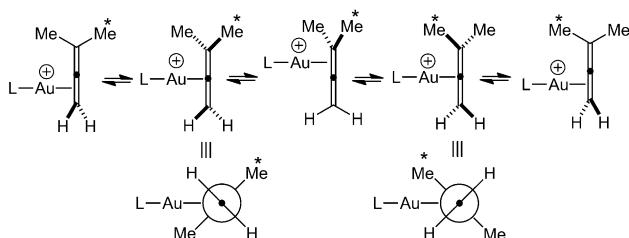


Abbildung 5. ORTEP-Diagramme der Gold- π -Allenkomplexe **28a** (links) und **28d** (rechts). Wasserstoffatome und Gegenionen sind weggelassen. Thermische Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

längeren Au-C1-Wechselwirkung an das Gold ($\Delta d = 0.054$ Å); **28d** kristallisiert ausschließlich als das Diastereomer, in welchem das Gold an die C1=C2- π -Seite, *trans* zur C3-*n*-Propylgruppe gebunden ist (Abbildung 5). In Lösung bindet sich der Allenligand von **28a** an das Gold durch die weniger substituierte C1=C2-Bindung ohne nachweisbare Konzentrationen des C2=C3-gebundenen Regioisomers. Im Vergleich dazu liegt der Komplex **28d** in Lösung als Gleichgewichtsmischung von *cis*- und *trans*-Diastereomeren vor, deren Energie sich um weniger als 0.5 kcal mol⁻¹ unterscheidet.

Kationische Gold- π -Allenkomplexe gingen sowohl einen inter- als auch einen intramolekularen Austausch der komplexierten und der unkomplexierten Allen-C=C-Bindungen ein. Die kinetische Analyse des intermolekularen Allenaus-

tauschs bewies die Existenz von konkurrierenden [Allen]-unabhängigen und [Allen]-abhängigen Reaktionswegen mit Energiebarrieren von $\Delta G^\ddagger_{298K} = 17.4\text{--}18.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ bzw. $15.2\text{--}17.6 \text{ kcal mol}^{-1}$. Demgegenüber trat ein intramolekularer Austausch der komplexierten und der unkomplexierten C=C-Bindungen mit Energiebarrieren auf, die sich zwischen $\Delta G^\ddagger_{203K} = 9 \text{ kcal mol}^{-1}$ im Fall von **28d** und $\Delta G^\ddagger_{258K} = 11.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ im Fall von **28b** bewegten. Es wurde vorgeschlagen, dass der intramolekulare C=C-Bindungsaustausch über η^1 -Allenintermediate oder Übergangszustände abläuft, die eine gestaffelte (chirale) Anordnung der Allensubstituenten beibehalten (Schema 14). Die Beteiligung einer η^1 -



Schema 14. Vorschlagener Mechanismus des π -facialen Austauschs bei kationischen Gold- π -Alkenkomplexen mit gestaffelten η^1 -Allen-Intermediaten oder -Übergangszuständen. Kohlenstoffatom nur zur Verdeutlichung mit Stern markiert.

allylischen kationischen Spezies an energiearmen π -facialen Austauschprozessen war durch eine Analyse von **28g**, welches Chiralitätselemente sowohl in den Phosphan- als auch den Allenliganden aufweist, mit Sicherheit auszuschließen. Besonders eine temperaturabhängige NMR-Untersuchung von **28g** offenbarte einen einfachen π -facialen Austausch ohne Epimerisierung des Allenliganden unterhalb des Schwellenwerts des von der Allen-Konzentration unabhängigen intermolekularen Ligandenaustauschs ($\Delta G^\ddagger_{298K} = 17.4 \text{ kcal mol}^{-1}$). Sowohl die Abwesenheit einer energiearmen η^1 -allylischen kationischen Spezies wie auch die Unfähigkeit der gestaffelten η^1 -Allenspezies, sich in eine stabile η^1 -allylische kationische Zwischenstufe umzuwandeln, stehen im direkten Widerspruch zur rechnergestützten Vorhersage.^[45–47]

6. π -Arenkomplexe

Die Isolierung des Gold- π -Arenkomplexes $[\text{LAu}(\pi\text{-Aren})]\text{[SbF}_6]$ [$\text{L}=\text{P1}$, Aren = Toluol, *p*-Xylol; $\text{L}=\text{PCy}_2$ -*o*-Biphenyl; Aren = Toluol (**29a**), *p*-Xylol (**29b**)] gelang Echavarren und Mitarbeitern 2006 durch Kristallisation von $[\text{LAuNCCH}_3]\text{[SbF}_6]$ aus aromatischen Lösungsmitteln.^[13] Eine Festkörperanalyse zeigte $\text{Au-Ar}_{\text{Ebene}}$ -Abstände von $2.20\text{--}2.24 \text{ \AA}$ mit einem senkrecht zum Au-P-Bindungsvektor komplexierten Aren (Abbildung 6). Die Bindung des Arens an Gold variierte von einer nominellen η^1 -Koordination im Fall des Toluolkomplexes **29a**, in welchem die primäre Au-C-Wechselwirkung mehr als 0.27 \AA kürzer als die angrenzenden Au-C-Bindungen ist, bis zur η^2 -Koordination im Fall des *p*-Xylolkomplexes **29b**, dessen Au-C-Bindungen sich nicht nennenswert unterscheiden. Die Raumtemperatur-NMR-

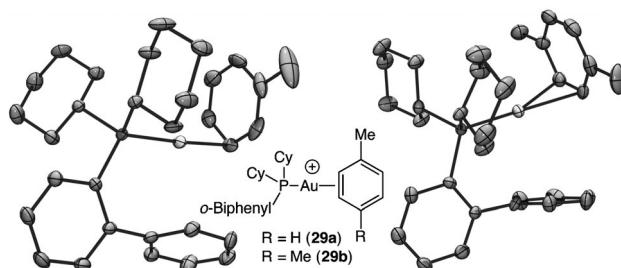


Abbildung 6. Strukturformeln und ORTEP-Diagramme der Komplexe **29a** (rechts) und **29b** (links). Wasserstoffatome und Gegenionen sind weggelassen. Thermische Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Spektren dieser Komplexe wiesen breite Resonanzen auf, vermutlich aufgrund der Fluxionalität der Arenliganden.^[13] Bertrand und Mitarbeiter berichteten danach über die Isolierung und Röntgenstrukturanalyse des ähnlichen NHC-Komplexes $[(\text{CAAC})\text{Au}(\eta^2\text{-Toluol})]\text{[B(C}_6\text{F}_5)_4]$ (**30**). Der Komplex **30** war in Lösung unbegrenzt stabil, der Arenligand unterlag aber einer raschen und quantitativen Substitution durch Alkine.^[36]

7. Komplexe mit heteroatomsubstituierten π -Liganden

7.1. Enaminkomplexe

2008 veröffentlichten Fürstner et al. die Synthese und Röntgenkristallstrukturanalysen von kationischen Triphenylphosphan-Gold-Enaminkomplexen, die einen η^1 -2-Methylenimidazolin- (**31**) oder η^1 -Tetraaminoallenliganden (**32**) enthielten (Abbildung 7).^[49] Anders als bei Goldkomplexen

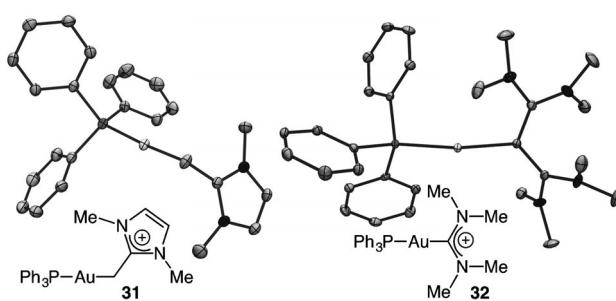


Abbildung 7. Strukturformeln und ORTEP-Diagramme der Gold-Enaminkomplexe **31** und **32**. Wasserstoffatome und Gegenionen sind weggelassen. Thermische Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

von Alkyl- und aliphatischen Alkenen zeigte die Röntgenstrukturanalyse dieser Komplexe eine η^1 -Koordination des stickstoffsubstituierten Alkens ohne einen merklichen Beitrag der entsprechenden η^2 -kanonischen Form an (Abbildung 7). Der η^1 -2-Methylenimidazolinligand von **31** verhält sich wie ein α -metalliertes Kohlenstoffylid, während sich der Tetraaminoallenligand von **32** am besten als ein Carbodicar-

benligand beschreiben lässt, der ein nullwertiges zentrales Kohlenstoffatom mit zwei gefüllten orthogonalen Orbitalen enthält, das an zwei Diaminocarbengruppen gebunden ist. Die hohe thermische Stabilität dieser Gold-Enaminkomplexe im Vergleich zu den aliphatischen und aromatischen Alkenkomplexen **8** und **9** ist auf den vorherrschenden σ -Charakter von Enaminkomplexen zurückzuführen, die durch die verminderte Elektronendichte des $[(L)Au]^+$ -Fragments stabilisiert werden.^[5]

7.2. Enoletherkomplexe

Im Rahmen ihrer Untersuchungen zu Gold- π -1,3-Dienkomplexen veröffentlichten Russell, Green und Mitarbeiter die Synthese und Struktur des 2,3-Dimethoxy-1,3-butadienkomplexes **33**.^[43] Die strukturelle und spektroskopische Analyse von **33** gab eine erhebliche Verschiebung des 2,3-Dimethoxy-1,3-butadienliganden zum CH₂-Terminus zu erkennen, mit einem bedeutenden Beitrag der kanonischen Form des α -metallierten Oxocarbeniumions (Abbildung 8).

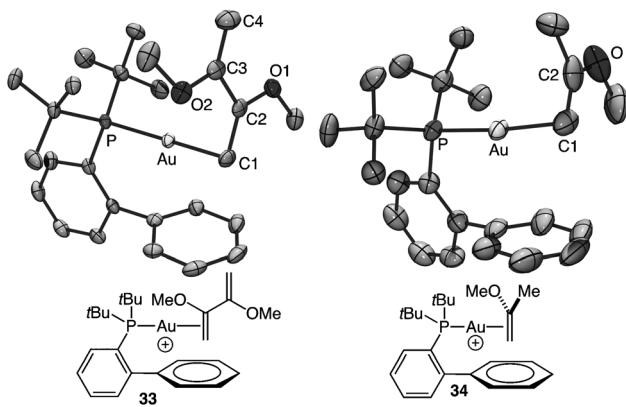


Abbildung 8. Strukturformeln und ORTEP-Diagramme von **33** und **34**. Wasserstoffatome und Gegenion sind weggelassen. Thermische Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Im Einzelnen ist die Au-C1-Bindung von **33** wesentlich kürzer als die Au-C2-Bindung ($\Delta d = 0.368 \text{ \AA}$), die koordinierte C1=C2-Bindung ist gegenüber der unkomplexierten C3=C4-Bindung verlängert ($\Delta d = 0.059 \text{ \AA}$), und die C2=O1-Bindung ist gestaucht im Vergleich zur C3=O2-Bindung ($\Delta d = 0.034 \text{ \AA}$). Anders als für Goldkomplexe aliphatischer 1,3-Diene lieferte die Raumtemperaturanalyse von **33** kein Anzeichen für einen Austausch der komplexierten und unkomplexierten C=C-Bindungen auf der NMR-Zeitskala.

Jones und Mitarbeiter veröffentlichten in der Folge eine ausführlichere Studie von Gold-Enoletherkomplexen der Form $[(L)Au(\pi\text{-Enolether})][SbF_6]$ ($L = PtBu_3$, P1; Enolether = Methoxy- und Ethoxypropen, 5-H- und 5-Methyl-2,3-dihydrofuran).^[50] Ebenso wie im Fall von **33** zeigte die strukturelle und spektroskopische Analyse dieser Komplexe eine erhebliche Beteiligung des α -metallierten Oxocarbeniumions als kanonische Form. So offenbarte z. B. die Rönt-

genstrukturanalyse von $[(P1)Au(\pi\text{-H}_2C=C(OMe)Me)][SbF_6]$ (**34**) eine äußerst unsymmetrische Bindung des Methoxypropenliganden an das Gold durch eine kurze Au-C1- und eine lange Au-C2-Wechselwirkung ($\Delta d = 0.408 \text{ \AA}$) mit einer verlängerten C1=C2- ($\Delta d = 0.075 \text{ \AA}$) und einer gestauchten C2=O-Bindung ($\Delta d = 0.087 \text{ \AA}$) verglichen mit dem freien Methoxypropen (Abbildung 8). Ferner lieferte diese Studie eine interessante Gegenüberstellung des Verhaltens von Enolethern und aliphatischen Alkenen in Bezug auf Gold(I). Zum Beispiel ist die Gleichgewichtsbindungsaffinität des 2-Methoxyprop-1-ens an das $[(P1)Au]^+$ -Fragment etwa 280-mal höher als die des Isobutylens, was wahrscheinlich die größere Donorstärke des Enolethers widerspiegelt. Ebenso waren die Energiebarriere ($\Delta G^\ddagger_{297K} = 15.9 \text{ kcal mol}^{-1}$) und die Aktivierungsparameter ($\Delta H^\ddagger = 6.7 \text{ kcal mol}^{-1}$; $\Delta S^\ddagger = -30 \text{ eu}$) für den assoziativen intermolekularen Methoxypropen-Austausch mit **34** vergleichbar mit denen des Isobutyl-Austauschs mit **5b**.^[24]

8. Zusammenfassung und Ausblick

Aufbauend auf der Veröffentlichung von Echavarren und Mitarbeitern aus dem Jahr 2006 über die Isolierung und strukturellen Charakterisierung von kationischen zweifach koordinierten Gold(I)- π -Arenkomplexen ist die Anzahl von wohldefinierten Beispielen solcher Spezies drastisch angestiegen und umfasst nun Komplexe von Alkenen, Alkinen, konjugierten Dienen, Allenen, Enaminen und Enolethern. Motiviert waren diese Arbeiten von einer starken Zunahme Gold(I)-katalysierter Synthesen, insbesondere solchen, die eine π -Aktivierung von C-C-Bindungen einschließen, sowie von der zentralen Rolle, die zweifach koordinierte Gold- π -Komplexe bei diesen Transformationen mutmaßlich spielen. Einem entscheidenden Ergebnis dieser Studien zufolge ist das 12-Elektronen- $[(L)Au]^+$ -Fragment äußerst elektropositiv, speziell in den Fällen mit $L = \text{Phosphan}$. In allen Fällen gilt dies aber umso mehr im Vergleich zu den 16-Elektronen- $[L_2M]^+$ -Fragmenten ($M = \text{Pd}, \text{Pt}$), die lange Zeit den Maßstab für elektrophile späte Übergangsmetallspezies setzten.

Die hohe Elektrophilie von Gold wird auf verschiedene Weise deutlich. Die Bindungsaffinitäten von π -Liganden an $[(L)Au]^+$ sind stark abhängig von der Elektronendichte des π -Liganden, was auf eine dominante σ -Donation des π -Liganden im Bindungsmodell von Chatt-Dewar-Duncanson hinweist. Als eine bemerkenswerte Konsequenz dieses Bindungsverhaltens sind keine kationischen, zweifach koordinierten Gold-Ethylen- oder Gold-Acetylenkomplexe dokumentiert.^[51] In ähnlicher Weise binden polarisierbare π -Liganden, wie beispielsweise 1,1-disubstituierte Alkene, terminal unsubstituierte 1,3-Diene und Enolether mit langen und kurzen Au-C-Bindungen unsymmetrisch an das Gold, was zu einer Zunahme der positiven Ladung am distalen Terminus des π -Liganden führt. Es verwundert nicht, dass die Stabilität und Reaktivität von Gold- π -Komplexen außerdem vom Charakter des Hilfsliganden abhängig sind. Gold- π -Komplexe mit elektronenreichen, sterisch gehinderten Hilfsliganden wie etwa IPr oder $PtBu_2o$ -Biphenyl (P1) sind typischerweise bei Raumtemperatur im festen Zustand und in

Lösung stabil, während Triphenylphosphan-Goldkomplexe, die aromatische und aliphatische π -Liganden enthalten, sich in Lösung oberhalb von -20°C zersetzen und sich bis heute einer Isolierung entziehen. Ebenso gehen Gold- π -Komplexe, die elektronenreiche, sterisch gehinderte Hilfsliganden wie IPr oder PtBu₂o-Biphenyl (P1) enthalten, einen intermolekularen π -Ligandenaustausch ein, dessen Energiebarriere um etwa 6 kcal mol⁻¹ größer ist als für die entsprechenden Triarylphosphan-Gold- π -Komplexe. Allerdings ist nicht klar, ob die Ursache dieses Effekts hauptsächlich sterisch oder elektronisch ist.

Kationische Gold- η^2 -(1,3-Dien)- und Gold- η^2 -Allen-Komplexe unterliegen einem leichten ($\Delta G^\ddagger = 9\text{--}12$ kcal mol⁻¹) Austausch der komplexierten und unkomplexierten C=C-Bindungen. Bezuglich des π -facialen Austauschs von η^2 -(1,3-Dien)-Komplexen wurden Mechanismen angeführt, die entweder mit 16-Elektronen- η^4 -Intermediaten/Übergangszuständen oder 14-Elektronen- η^2 -Intermediaten/Übergangszuständen verbunden sind. Demgegenüber verläuft der π -faciale Austausch von Gold- η^2 -Allenkomplexen über η^1 -Allen-Intermediate/Übergangszustände, die eine gestaffelte Anordnung der Allensubstituenten bewahren, ohne die Mitwirkung von achiralen η^1 -allylischen kationischen Intermediaten. Mit Ausnahme dieser inter- und intramolekularen Ligandenaustauschprozesse ist wenig hinsichtlich der Reaktivität von kationischen zweifach koordinierten Gold- π -Komplexen bekannt, vor allem bezüglich der Reaktivität des π -Liganden gegenüber nucleophiler Addition. Obwohl die stereochemische Analyse der goldkatalysierten und goldvermittelten Addition von Nucleophilen an C-C-Mehrfachbindungen für Außensphärenmechanismen spricht,^[4,5] wurde die Überführung des kationischen Gold- π -Komplexes und des Nucleophils in den entsprechenden neutralen Gold- σ -Komplex nicht direkt beobachtet, wenngleich die letzteren Komplexe jetzt recht häufig vorkommen.^[6] Das Hauptproblem dieser Bemühungen liegt in der Tatsache, dass die meisten geeigneten Nucleophile ebenfalls gute Liganden für Gold(I) sind, sodass ein leichter Ligandenaustausch nucleophile Additionswege ausschließt.

Wir danken der NSF (CHE-0911265 und CHE-1213957) für die Unterstützung unserer Arbeiten auf dem Gebiet der kationischen Gold- π -Komplexe. R.E.M.B. dankt für Charles Bradsher- und Joe Taylor Adams-Stipendien (Duke University).

Eingegangen am 24. April 2013
Online veröffentlicht am 18. September 2013

Übersetzt von Dr. Klaus Rabe, Kiel

- [1] a) D. J. Gorin, B. D. Sherry, F. D. Toste, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3351–3378; b) A. Arcadi, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3266–3325; c) Z. Li, C. Brouwer, C. He, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3239–3265.
- [2] a) P. Y. Toullec, V. Michelet, *Top. Curr. Chem.* **2011**, *302*, 31–80; b) A. Fürstner, P. W. Davies, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3478–3519; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3410–3449; c) E. Jiménez-Núñez, A. M. Echavarren, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3326–3350.

- [3] a) A. Corma, A. Leyva-Pérez, M. J. Sabater, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1657–1712; b) N. Krause, C. Winter, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1994–2009.
- [4] a) Z. Zhang, R. A. Widenhoefer, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2079–2081; b) Z. Zhang, R. A. Widenhoefer, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 287–289; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 283–285; c) Z. Zhang, C. F. Bender, R. A. Widenhoefer, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14148–14149; d) Z. Zhang, C. Liu, R. E. Kinder, X. Han, H. Qian, R. A. Widenhoefer, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9066–9073; e) Y. Liu, F. Song, Z. Song, M. Liu, B. Yan, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5409–5412; f) J. J. Kennedy-Smith, S. T. Staben, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4526–4527; g) A. S. K. Hashmi, J. P. Weyrauch, W. Frey, J. W. Bats, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4391–4394.
- [5] R. L. LaLonde, W. E. Brenzovich, Jr., D. Benitez, E. Tkatchouk, K. Kelley, W. A. Goddard III, F. D. Toste, *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 226–233.
- [6] A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5360–5369; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5232–5241.
- [7] a) A. J. Chalk, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4733–4734; b) R. Hüttel, H. Dietl, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 456–456; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 438–438.
- [8] R. M. Davila, R. J. Staples, J. P. Fackler, *Organometallics* **1994**, *13*, 418–420.
- [9] Für eine Übersicht und historische Betrachtung von Gold- π -Komplexen, einschließlich Beispielen unzureichend charakterisierter kationischer Bis(alken)-Goldkomplexe, sowie für eine eingehende Behandlung von neutralen zweifach und dreifach koordinierten Gold- π -Komplexen, siehe: H. Schmidbaur, A. Schier, *Organometallics* **2010**, *29*, 2–23; b) M. A. Cinelli in *Modern Gold Catalyzed Synthesis* (Hrsg.: A. S. K. Hashmi, D. F. Toste), Wiley-VCH, **2012**, S. 153–199.
- [10] a) T. Ziegler, A. Rauk, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1558–1565; b) R. H. Hertwig, W. Koch, D. Schröder, H. Schwarz, J. Hruák, P. Schwerdtfeger, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12253–12260; c) M. S. Nechaev, V. M. Rayón, G. Frenking, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 3134–3142.
- [11] E. Soriano, J. Marco-Contelles, *Top. Curr. Chem.* **2011**, *302*, 1–29, zit. Lit.
- [12] N. Salvi, L. Belpassi, F. Tarantelli, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7231–7240.
- [13] E. Herrero-Gómez, C. Nieto-Oberhuber, S. López, J. Benet-Buchholz, A. M. Echavarren, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5581–5585; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5455–5459.
- [14] J. A. Akana, K. X. Bhattacharyya, P. Miller, J. P. Sadighi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7736–7737.
- [15] Siehe z.B.: a) D. Weber, M. A. Tarselli, M. R. Gagné, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5843–5846; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5733–5736; b) D. Weber, M. R. Gagné, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4962–4965; c) G. Seidel, C. W. Lehmann, A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8644–8648; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8466–8470; d) A. Himmelsbach, M. Finze, S. Raub, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2676–2679; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2628–2631; e) A. S. K. Hashmi, I. Braun, M. Rudolph, F. Rominger, *Organometallics* **2012**, *31*, 644–661; f) Y. Chen, M. Chen, Y. Liu, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6285–6290; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6181–6186; g) A. Gómez-Suárez, S. P. Nolan, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8278–8281; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8156–8159; h) T. J. Brown, D. Weber, M. R. Gagné, R. A. Widenhoefer, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9134–9137; i) A. S. K. Hashmi, M. Wieteck, I. Braun, P. Nösel, L. Jongbloed, M. Rudolph, F. Rominger, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 555–562; j) A. S. K. Hashmi, I. Braun, P. Nösel, J. Schädlich, M. Wieteck, M. Rudolph, F. Rominger, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4532–4536; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4456–4460; k) D. Weber, T. D. Jones, L. L. Adduci, M. R. Gagné, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2502–2506; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2452–2456; l) J. E. Heckler, M. Zeller, A. D. Hunter, T. G. Gray,

- Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6026–6030; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5924–5928; m) D. Weber, M. R. Gagné, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 335–338; n) A. Gómez-Suárez, S. Dupuy, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 972–976; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 938–942; o) A. Zhdanko, M. E. Maier, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 3932–3942.
- [16] P. de Frémont, N. Marion, S. P. Nolan, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 551–560.
- [17] D. Zuccaccia, L. Belpassi, F. Tarantelli, A. Macchioni, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3170–3171.
- [18] N. Salvi, L. Belpassi, D. Zuccaccia, F. Tarantelli, A. Macchioni, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 2679–2686.
- [19] T. J. Brown, M. G. Dickens, R. A. Widenhoefer, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6350–6351.
- [20] T. Fueno, T. Okuyama, T. Deguchi, J. Furukawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 170–174.
- [21] H. Kurosawa, N. Asada, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *217*, 259–266.
- [22] H. Kurosawa, T. Majima, N. Asada, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6996–7003.
- [23] T. N. Hooper, M. Green, J. E. McGrady, J. R. Patel, C. A. Russell, *Chem. Commun.* **2009**, 3877–3879.
- [24] T. J. Brown, M. G. Dickens, R. A. Widenhoefer, *Chem. Commun.* **2009**, 6451–6453.
- [25] R. E. M. Brooner, R. A. Widenhoefer, *Organometallics* **2012**, *31*, 768–771.
- [26] N. D. Shapiro, F. D. Toste, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2008**, *105*, 2779–2782.
- [27] R. E. M. Brooner, T. J. Brown, R. A. Widenhoefer, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 8276–8284.
- [28] V. Lavallo, G. D. Frey, B. Donnadieu, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5302–5306; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5224–5228.
- [29] T. J. Brown, R. A. Widenhoefer, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 1216–1220.
- [30] D. Zuccaccia, L. Belpassi, L. Rocchigiani, F. Tarantelli, A. Macchioni, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 3080–3082.
- [31] S. Flügge, A. Anoop, R. Goddard, W. Thiel, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8558–8565.
- [32] M. A. Celik, C. Dash, V. A. K. Adiraju, A. Das, M. Yousufuddin, G. Frenking, H. V. R. Dias, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 729–742.
- [33] T. N. Hooper, M. Green, C. A. Russell, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2313–2315.
- [34] G. Ciancaleoni, L. Belpassi, F. Tarantelli, D. Zuccaccia, A. Macchioni, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 4122–4131.
- [35] A. Das, C. Dash, M. A. Celik, M. Yousufuddin, G. Frenking, H. V. R. Dias, *Organometallics* **2013**, *32*, 3134–3144.
- [36] V. Lavallo, G. D. Frey, S. Kousar, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 13569–13573.
- [37] T. J. Brown, R. A. Widenhoefer, *Organometallics* **2011**, *30*, 6003–6009.
- [38] C. Obradors, A. M. Echavarren, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 3547–3551.
- [39] Weitere Untersuchungen zur Umwandlung von terminalen Alkinen in Gold- σ,π -Acetylidkomplexe in Abwesenheit von Basen: a) A. Grirrane, H. Garcia, A. Corma, E. Alvarez, *ACS Catal.* **2011**, *1*, 1647–1653; b) A. Simonneau, F. Jaroschik, D. Lesage, M. Karanik, R. Guillot, M. Malacria, J.-C. Tabet, J.-P. Goddard, L. Fensterbank, V. Gandon, Y. Gimbert, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2417–2422.
- [40] M. García-Mota, N. Cabello, F. Maseras, A. M. Echavarren, J. Pérez-Ramirez, N. Lopez, *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 1624–1629.
- [41] L. Jasíková, J. Roithová, *Organometallics* **2012**, *31*, 1935–1942.
- [42] R. E. M. Brooner, R. A. Widenhoefer, *Organometallics* **2011**, *30*, 3182–3193.
- [43] R. A. Sanguramath, T. N. Hooper, C. P. Butts, M. Green, J. E. McGrady, C. A. Russell, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7734–7737; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7592–7595.
- [44] R. A. Sanguramath, S. K. Patra, M. Green, C. A. Russell, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1060–1062.
- [45] V. Gandon, G. Lemière, A. Hours, L. Fensterbank, M. Malacria, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7644–7648; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7534–7538.
- [46] Z. J. Wang, D. Benitez, E. Tkatchouk, W. A. Goddard, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13064–13071.
- [47] Neuere Übersichten: a) M. Malacria, L. Fensterbank, V. Gandon, *Top. Curr. Chem.* **2011**, *302*, 157–182; b) S. Montserrat, G. Ujaque, F. López, J. L. Mascareñas, A. Lledós, *Top. Curr. Chem.* **2011**, *302*, 225–248; c) B. Alcaide, P. Almendros, T. M. del Campo, E. Soriano, J. Marco-Contelles, *Top. Curr. Chem.* **2011**, *302*, 183–224.
- [48] a) T. J. Brown, A. Sugie, M. G. Dickens, R. A. Widenhoefer, *Organometallics* **2010**, *29*, 4207–4209; b) T. J. Brown, A. Sugie, M. G. Dickens, R. A. Widenhoefer, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 6959–6971.
- [49] A. Fürstner, M. Alcarazo, R. Goddard, C. W. Lehmann, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3254–3258; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3210–3214.
- [50] a) Y. Zhu, C. S. Day, A. C. Jones, *Organometallics* **2012**, *31*, 7332–7335; b) Y. Zhu, C. S. Day, A. C. Jones, *Organometallics* **2013**, *32*, 5005–5005.
- [51] Dreifach koordinierte Gold-Ethylenkomplexe sind bekannt: H. V. R. Dias, J. Wu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 509–522.