

Oxidative Additionen an Gold(I): neue Wege in der homogenen Katalyse mit Gold

J. Henrique Teles*

Gold · Homogene Katalyse · Oxidative Addition

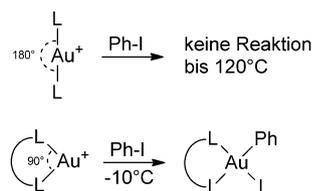
Der BASF zum 150. Jubiläum gewidmet

Die Fortschritte in der Wissenschaft folgen, wie so viele andere menschliche Bemühungen, nur selten einem vorhersehbaren Weg. Eigentlich ist das in der Tat einer der Gründe, warum die Wissenschaft im Allgemeinen und die Chemie im Besonderen so spannend für die Menschen sind, die sich damit beschäftigen. Die Chemie des Goldes und die Geschichte seiner Verwendung als homogener Katalysator bieten eine besonders interessante Fallstudie. Wie so oft wurde der allererste Schritt in diese Richtung schon vor sehr langer Zeit getan und blieb damals völlig unbemerkt. Der erste Bericht in der Literatur über die Bildung von Acetaldehyd bei der Reaktion einer wässrigen Lösung von Gold(III)-chlorid mit Acetylen stammt aus dem Jahr 1898.^[1] Die Katalyse mit Au^{III} wurde danach fast ein Jahrhundert lang in der Literatur nicht mehr erwähnt, und interessanterweise stammt der nächste Bericht aus der Industrie, von der japanischen Firma Kyowa Yuka.^[2] Leider ist das Gold(III)-chlorid, das in dieser Arbeit verwendet wurde, ein starkes Oxidationsmittel: Nur bescheidene Turnover-Zahlen waren erreichbar. Als im Jahr 1998 erkannt wurde, dass Au^I ein hervorragender homogener Katalysator sein kann,^[3] übrigens nochmals eine Entwicklung aus der Industrie, wurde dies im Allgemeinen als sehr überraschend angesehen und sogar als ein „Black Swan Event“^[4] beschrieben. Die unglaubliche Welle des Interesses an der Katalyse mit Au^I ließ Au^{III} fast in Vergessenheit geraten. Selbst in Fällen, in denen Au^{III} doch einmal eingesetzt wurde, blieb immer die Frage offen: Wurde Au^{III} nur in situ zu Au^I reduziert? Diese Frage konnte in der Regel nur schwer eindeutig beantwortet werden.

Noch eine andere Frage blieb unbeantwortet, und es wurde klar, dass eine Verfolgung dieses Weges früher oder später zu neuen Entdeckungen führen würde. Die Frage war folgende: Warum scheint sich Au^{III} so anders zu verhalten als Pd^{II}? Pd^{II} gehört zu den vielseitigsten Elementen, wenn es um die homogene Katalyse geht. Die zwei stehen diagonal zueinander im Periodensystem der Elemente, daher wurde immer vermutet, dass Au^{III} eine ähnlich reichhaltige Chemie haben könnte. Die sehr ähnlichen Ionenradien für Pd^{II} (78 pm für quadratisch-planare Komplexe und 100 pm für oktaedrische) und Au^{III} (82 pm für quadratisch-planare Komplexe und

99 pm für oktaedrische) schienen diese Erwartung zu stützen. Die Grundreaktionen, die die Grundlage der Pd^{II}-Chemie bilden, wie die oxidative Addition und die reduktive Eliminierung, schienen aber sehr ungewöhnlich für Au^{III} zu sein.

Doch die Veränderung lag schon in der Luft, und wie so oft gingen die Theoretiker voran. Anfang 2014 veröffentlichten Bickelhaupt und Mitarbeiter eine Arbeit über die oxidative Addition von Ar-X an L-Au-X', wobei X und X' Halogen oder Triflat waren, Ar war ein aromatischer Ring, meistens Phenyl, und L ein Phosphin oder NHC-Ligand (NHC = N-heterocyclisches Carben).^[5] Sie kommen zu dem Schluss, dass die oxidative Addition von Arylhalogeniden an Au^I-Komplexe überwiegend von der Energie bestimmt wird, die für die Geometrieänderung hin zum Übergangszustand benötigt wird. Zur gleichen Zeit arbeiteten Amgoune, Bourissou und Mitarbeiter am gleichen Problem. Durch die Verwendung von Chelatphosphinen mit einem kleinen Bisswinkel, die dafür bekannt waren, stabile dreifach koordinierte Au^I-Komplexe zu bilden, gelang ihnen die oxidative Addition von Phenyliodid an einen Au^I-Komplex.^[6] Ihre Begründung für diesen Erfolg ist in Schema 1 dargestellt, das die Bezie-



Schema 1. Liganddesign, das die oxidative Addition von Aryliodiden an Au^I-Komplexe ermöglicht. Die Präorganisation der Liganden ermöglicht die oxidative Addition.^[6]

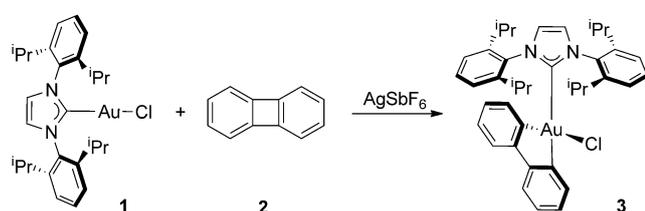
hung zur theoretischen Arbeit von Bickelhaupt et al. klar macht: Wegen der Verzerrung der Geometrie des Ausgangsmaterials ist die oxidative Addition überhaupt erst möglich.

Diese Arbeit war ein wichtiger Schritt zum Verständnis der oxidativen Additionen an Gold, aber die gebildeten Komplexe sind sehr stabil und daher nicht als Katalysatoren geeignet. Bourissou und Mitarbeitern zitieren in einer Fußnote eine ältere Arbeit von Ahlquist, Wendt und Mitarbeitern, die eine vollständige Umwandlung von (NHC)Au-Ph und Phenyliodid zu (NHC)Au-I und Biphenyl beschreibt. Eine mögliche Erklärung für diese Transformation wäre eine

[*] Dr. J. H. Teles
Senior Research Manager, Process Research and Chemical Engineering, BASF SE
Carl-Bosch-Straße, 67056 Ludwigshafen (Deutschland)
E-Mail: Henrique.Teles@BASF.com

oxidative Addition von Ph-I, gefolgt von einer reduktiven Eliminierung des Biphenyls. Wendt und Mitarbeiter konnten dies nicht bestätigen, aber ihre Resultate deuteten darauf hin, dass auch lineare Au^I-Komplexe eine oxidative Addition eingehen können.^[7]

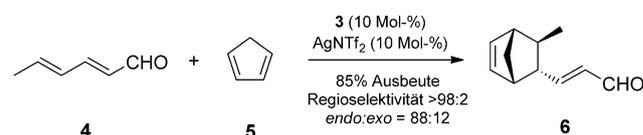
Und hier kam der Geniestreich: In einer Arbeit, die erst vor kurzem in *Nature* veröffentlicht wurde, beschreiben Toste und Mitarbeiter eine vollkommen andere Herangehensweise an die oxidative Addition an Au^I.^[8] Statt bei der akzeptierten Idee zu bleiben, dass oxidative Addition zwischen einem Metallkomplex und Reagens mit einer polaren Bindung stattfindet, haben sie das Bild auf den Kopf gestellt: Sie verwenden als Ausgangsmaterial einen (NHC)Au-Cl-Komplex, **1**, entfernen das Chlorid mit einem Ag^I-Salz und verwenden Biphenylen (**2**) als Reaktionspartner. Die oxidative Addition findet an der zentralen, gespannten, aber unpolaren C-C-Bindung von Biphenylen statt (Schema 2).



Schema 2. Oxidative Addition von Au^I an eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung. Komplex **3** wurde in 80% Ausbeute isoliert.^[7]

Es gibt einige bemerkenswerte Gedanken hinter dieser Vorgehensweise. Zuerst einmal war es extrem wichtig, dass das Team erkannte, dass der Einsatz eines koordinativ ungesättigten Au^I-Komplexes zu derselben Verringerung der Aktivierungsbarriere für die oxidative Addition führen kann wie die Verwendung eines Chelatliganden mit einem kleinen Bisswinkel. Aber der bemerkenswerteste Schritt war die Verwendung von Biphenylen als Substrat für die oxidative Addition. Auf den ersten Blick könnte man denken, Biphenylen sei nur ein mildes Oxidationsmittel und der Versuch, eine oxidative Addition zu einer unpolaren C-C-Verbindung durchzuführen, sei zum Scheitern verurteilt. Diese Vorgehensweise verdient aber einen zweiten Blick. Das Ausmaß der sterischen Belastung in Biphenylen wird oft unterschätzt. Die Hydrierung von Biphenylen zu Biphenyl hat eine Reaktionsenthalpie von -235 kJ mol^{-1} . Zum Vergleich: Die Hydrierung von Biphenyl zu 2 Mol Benzol ist fast thermoneutral ($< 1 \text{ kJ mol}^{-1}$). Zusätzlich zum thermodynamischen Vorteil bringt die Verwendung von Biphenylen andere Vorteile mit sich. Nach der oxidativen Addition bildet sich ein stabiler Chelatligand, welcher die Rückreaktion verhindert und das Produkt stabilisiert. Der vergleichbare Komplex mit zwei separaten Phenylgruppen, in der Arbeit von Ahlquist und Wendt als Intermediat postuliert, ist sehr reaktiv und eliminiert sofort Biphenyl. Aber der eigentliche Vorteil der Vorgehensweise von Toste und Mitarbeitern ist jedoch, dass das Chlorid in **3** labil ist und mit einem Ag^I-Salz entfernt und durch Wasser oder DMF ersetzt werden kann, um stabile, kationische quadratisch-planare Au^{III}-Komplexe zu ergeben, die

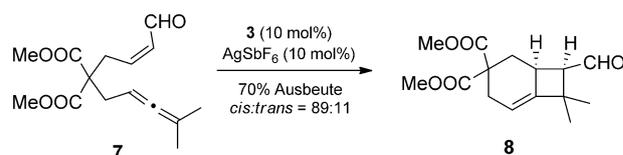
überhaupt keine Halogenliganden enthalten. Der labile Ligand bietet eine offene Bindungsstelle und öffnet damit den Weg für die Katalyse. Tatsächlich bieten die Autoren schon einige Beispiele an, in denen diese Au^{III}-Komplexe als Katalysatoren funktionieren, z. B. in 1,4-selektiven Mukayama-Michael-Additionen oder in selektiven γ,δ -Additionen an $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -Dienale. Eines der bemerkenswertesten Beispiele ist die selektive γ,δ -Diels-Alder-Addition von Cyclopentadien (**5**) an Sorbinaldehyd (**4**), gezeigt in Schema 3. Die Reaktion



Schema 3. Selektive katalytische Diels-Alder-Addition an die γ,δ -Doppelbindung von Sorbinaldehyd.^[8]

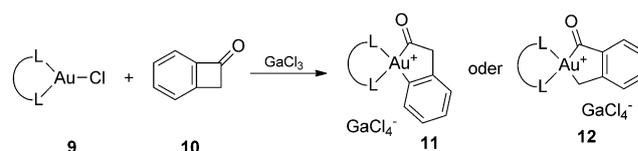
findet fast ausschließlich mit der γ,δ -Doppelbindung statt und hat eine sehr gute *endo:exo*-Selektivität. Keiner der anderen getesteten Katalysatoren zeigte Aktivität.

Eine weitere bemerkenswerte Reaktion ist die intramolekulare [2+2]-Cycloaddition von **7** zu **8**, eine Reaktion, für die keine nicht-photochemische Analogie bekannt ist (Schema 4).



Schema 4. Au^{III}-katalysierte [2+2]-Cycloaddition eines Allens an einen α,β -ungesättigten Aldehyd.^[8]

Die Arbeit von Toste und Mitarbeitern stellt einen wichtigen Durchbruch in der Goldchemie dar und bietet der Wissenschaft eine brandneue Klasse von Katalysatoren. Dass die Zeit reif war für die Entdeckung beweist die Tatsache, dass Amgoune, Bourissou und Mitarbeiter neulich entdeckt haben, dass ihr Au^I-Komplex mit einem Diphosphino-Carboran-Liganden (**9**) eine reversible oxidative Addition an einer C-C-Bindung von Benzocyclobutenenon durchlaufen kann: Dabei ist Benzocyclobutenenon (**10**), wie Biphenylen, stark gespannt (Schema 5).^[9]



Schema 5. Reversible oxidative Addition von Diphosphino-Carboran-Au^I an Benzocyclobutenenon. Produkt **11** ist kinetisch bevorzugt, Produkt **12** thermodynamisch.^[9]

Diese aufregenden Resultate stellen einen Meilenstein in der Goldchemie dar. Sie werden zu einem Aufschwung der Chemie und der Katalyse mit Au^{III} führen.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5556–5558
Angew. Chem. **2015**, *127*, 5648–5650

-
- [1] H. Erdmann, P. Köthner, *Z. Anorg. Chem.* **1898**, *18*, 48–58.
 [2] a) Y. Fukuda, K. Utimoto, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3729–3731;
 b) Y. Fukuda, K. Utimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 2013–2015.
 [3] J. H. Teles, S. Brode, M. Chabanas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1415–1418; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1475–1478.
 [4] W. A. Nugent, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8936–8949; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9066–9080.
 [5] I. Fernández, L. P. Wolters, F. M. Bickelhaupt, *J. Comput. Chem.* **2014**, *35*, 2140–2145.
 [6] M. Joost, A. Zeineddine, L. Estévez, S. Mallet-Ladeira, K. Miqueu, A. Amgoune, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14654–14657.
 [7] M. T. Johnson, J. M. J. van Rensburg, M. Axelsson, M. S. G. Ahlquist, O. F. Wendt, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2373–2377.
 [8] C.-Y. Wu, T. Horibe, C. B. Jacobsen, F. D. Toste, *Nature* **2015**, *517*, 449–454.
 [9] M. Joost, L. Estévez, K. Miqueu, A. Amgoune, D. Bourissou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5236–5240; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 5325–5329.

Eingegangen am 2. März 2015
 Online veröffentlicht am 1. April 2015
