

Reaktivität von Goldkomplexen in metallorganischen Elementarreaktionen

Maximilian Joost, Abderrahmane Amgoune* und Didier Bourissou*

Stichwörter:

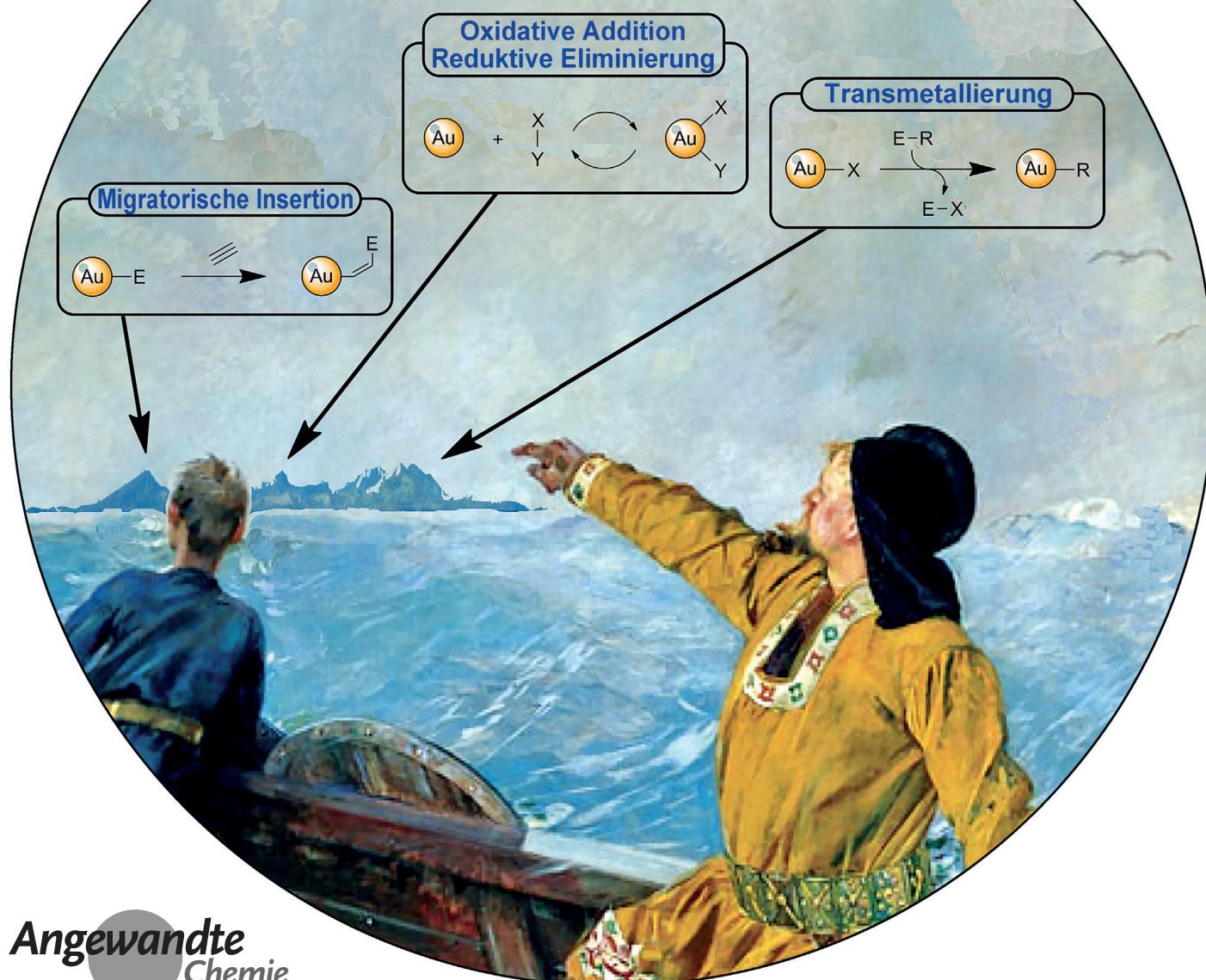
Gold · Migratorische Insertion ·

Oxidative Addition ·

Reduktive Eliminierung ·

Transmetallierung

An der Goldküste: Reaktivität in Sicht!



Sein langem war die Reaktivität von Goldkomplexen überwiegend durch ihre Eigenschaft als Lewis-Säure bestimmt. Im Unterschied zu anderen Übergangsmetallen wurden metallorganische Elementarschritte – wie oxidative Addition, reduktive Eliminierung, Transmetallierung oder migratorische Insertion – für Gold kaum untersucht, oder sie waren bis kürzlich gar unbekannt. Doch in den letzten Jahren konnten solche Grundreaktionen für Goldkomplexe eindeutig belegt werden, und es wurde gezeigt, dass ihre Reaktionsfähigkeit weit über die π -Aktivierung hinausgeht. Hier werden die größten Erfolge auf diesem Gebiet im jeweiligen entwicklungszeitlichen Rahmen betrachtet. Ein besonderer Schwerpunkt liegt auf mechanistischen Studien und der Strukturbestimmung entscheidender Zwischenverbindungen. Die elektronischen und strukturellen Parameter werden im Zusammenhang mit der Reaktivität der Goldkomplexe diskutiert, und zukünftige Herausforderungen werden aufgezeigt.

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	15235
2. Oxidative Addition	15235
3. Reduktive Eliminierung	15242
4. Transmetallierungen und Metallierungen (C-H-Aktivierung)	15247
5. Migratorische Insertion und verschiedene andere Reaktionen	15251
6. Zusammenfassung und Ausblick	15254

1. Einleitung

Die Anwendung von Goldkomplexen in der homogenen Katalyse ist ein faszinierendes Thema mit zahlreichen unerwarteten Entwicklungen. Lange wurden Goldkomplexe als inert angesehen und als „katalytisch tote“ Spezies stigmatisiert.^[1] Diese Auffassung änderte sich in den späten 1990er Jahren mit der Entdeckung der carbophilen Eigenschaften von Goldkomplexen,^[1,2] durch die sie zu wertvollen Katalysatoren für die Aktivierung und Funktionalisierung von π -C-C-Bindungen wurden.^[3,4] Ab diesem Zeitpunkt hat sich der Einsatz von Goldkomplexen in der Katalyse sehr schnell und in einem breiten Bereich entwickelt. In weniger als zwei Jahrzehnten wurde die Goldkatalyse zu einer sehr effizienten Methodik in der organischen Synthese, die den schnellen Aufbau komplexer und hoch funktionalisierter Moleküle ermöglicht.^[5]

Gleichzeitig wurde neben diesen erfolgreichen Synthesen ein erneutes Interesse am Grundverhalten von Goldkomplexen geweckt, das seit den ersten wegweisenden Arbeiten in den 1970er Jahren nahezu unbeachtet geblieben war. Es wurden seither mehrere wesentliche Zwischenverbindungen charakterisiert und neue Arten von Komplexen entdeckt,^[6–9] doch die Vielfältigkeit bekannter Reaktionsmuster von Goldkomplexen ist noch sehr begrenzt im Vergleich zu anderen Übergangsmetallen. Bis kürzlich wurden mehrere Elementarschritte in der Organometallchemie noch als sehr ungünstig, wenn nicht gar als unmöglich, für Goldkomplexe angesehen. Doch diese Ansicht hat sich in den letzten Jahren spürbar gewandelt, und es wurden wesentliche Fortschritte erzielt. Mehrere Arbeitsgruppen begannen, die Reaktivität von Goldkomplexen im Zusammenhang mit der folgenden zentralen Frage zu untersuchen: Ist eine Erweiterung der Reaktivität von Gold über die π -Aktivierung hinaus möglich? Mit anderen Worten: Können Goldkomplexe solche Elementarreaktionen eingehen, aus denen die meisten Ka-

talysezyklen bestehen – oxidative Addition, reduktive Eliminierung, Transmetallierung und migratorische Insertion?

In den letzten fünf Jahren wurde die Reaktivität von Goldkomplexen in diesen Elementarreaktionen nachgewiesen, und es wurden erste Erkenntnisse zu den zugrundeliegenden Faktoren gewonnen. In diesem Aufsatz diskutieren wir die neueren Erfolge in ihrem entwicklungszeitlichen Rahmen, und wir heben die Tatsache hervor, dass die Reaktivität von Goldkomplexen sehr viel vielseitiger ist als angenommen. Der Schwerpunkt liegt auf Arbeiten, in denen gut definierte Spezies behandelt werden und durch experimentelle (kinetische Studien, Charakterisierung/Isolierung reaktiver Zwischenverbindungen, stöchiometrische Studien usw.) und/oder rechnerische Methoden (DFT-Rechnungen, Reaktionsprofile) Einblicke in den Mechanismus gewährt werden. Dabei werden die bestimmenden Faktoren für die Reaktivität von Goldkomplexen für jede elementare Umwandlung hervorgehoben. Unser Ziel ist es, eine Grundlage zur Vertiefung unseres Wissens über die Reaktivität von Goldkomplexen zu schaffen und ihre Anwendungsbreite weiter auszudehnen. Dieser Aufsatz soll außerdem die Entwicklung neuer goldvermittelter Umwandlungen auf der Grundlage neuer Reaktionsmuster von Goldkomplexen anregen.

[*] Dr. M. Joost, Dr. A. Amgoune, Dr. D. Bourissou
Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée
Université Paul Sabatier/CNRS UMR 5069
118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 09 (Frankreich)
E-Mail: amgoune@chimie.ups-tlse.fr
dbouriss@chimie.ups-tlse.fr

Dr. M. Joost
Derzeitige Anschrift: Department of Chemistry and Pharmaceutical Sciences, VU University Amsterdam
De Boelelaan 1083, 1081 HV Amsterdam (Niederlande)

2. Oxidative Addition

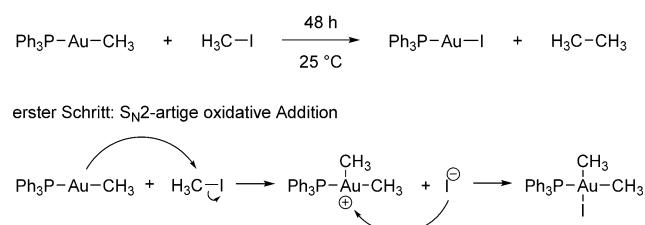
Die oxidative Addition, ein entscheidender Elementarschritt in der Übergangsmetallchemie, steht am Beginn vieler katalytischer Umwandlungen, insbesondere Kreuzkupplungen. Die Unterstützung der oxidativen Addition zahlreicher polarer und unpolarer σ -Bindungen durch Übergangsmetalle ist bekannt, und die entsprechenden Mechanismen sind gut verstanden, insbesondere für späte Übergangsmetalle.^[10] Überraschenderweise blieb die Umsetzung dieser Elementarreaktion in der Goldchemie für lange Zeit erfolglos. Trotz der Verfügbarkeit und Stabilität der Oxidationsstufen + I-, + II- und + III werden Goldkomplexe häufig als redoxneutrale Katalysatoren angesehen, und Au^I/Au^{III}-Zyklen sind sehr selten. Bisher erforderten durch Goldkomplexe katalysierte Kreuzkupplungen den Einsatz stöchiometrischer Mengen an starken externen Oxidationsmitteln (gewöhnlich Iod(III)-Derivate, X₂- oder andere X⁺-Quellen, X = Halogen) zur Unterstützung von Au^I→Au^{III}-Oxidationen.^[11,12] Während die oxidative Addition mit Palladium weit verbreitet ist, wurde sie mit Gold bis kürzlich als sehr ungünstig, wenn nicht gar unmöglich, angesehen.^[13–15] Die Inaktivität von Gold(I)-Komplexen in oxidativen Additionen wird häufig dem hohen Redoxpotential des Au^I/Au^{III}-Redoxpaars im Vergleich zu dem des isoelektronischen Pd⁰/Pd^{II}-Paars zugeschrieben.^[16]

Doch neuere Studien zeigten, dass andere Faktoren, insbesondere elektronische und strukturelle Eigenschaften, eine entscheidende Rolle für die Reaktivität von Gold(I)-Komplexen spielen können.^[17] Metallorganische Untersuchungen belegten tatsächlich die Reaktionsfähigkeit von Gold(I)-Komplexen zur oxidativen Addition von C(sp³)-X-Bindungen, C(sp²)-X-Bindungen sowie unpolaren σ -Bindungen (Si-Si, Sn-Sn und sogar C-C). In diesem Abschnitt werden diese Erfolge erläutert und die entscheidenden Eigenschaften der entsprechenden Goldkomplexe (Koordinationszahl und -geometrie) diskutiert.

2.1. Oxidative Addition an lineare zweifach koordinierte Gold(I)-Komplexe

Die Reaktivität linearer zweifach koordinierter Gold(I)-Komplexe in der oxidativen Addition wurde bereits früher

untersucht. Kochi, Puddephatt und Schmidbaur entdeckten in den 1970er Jahren, dass Phosphangold(I)-Methylkomplexe langsam, doch quantitativ mit Methyliodid zu Ethan und Phosphangold(I)-iodid reagieren (Schema 1).^[18–20] Die Re-



Schema 1. Reaktion eines Phosphangold(I)-Methylkomplexes mit Methyliodid.

aktionssequenz beginnt mit der oxidativen Addition der C(sp³)-I-Bindung an Gold, für die ein S_N2-Mechanismus vorgeschlagen wurde, ähnlich dem allgemein beobachteten für späte Übergangsmetalle.^[9] In einigen Fällen wurden die entstehenden Gold(III)-Komplexe spektroskopisch charakterisiert. Die Freisetzung von Ethan ist keine einfache reduktive Eliminierung, sondern folgt einem ungewöhnlichen zweistufigen Mechanismus, der eine CH₃-I-Transmetallierung zwischen dem intermedialen Dimethylgold(III)-Iodidkomplex und dem eingesetzten Methylgold(I)-Komplex einschließt.

Unlängst zogen Wendt und Ahlquist ähnliche Schlussfolgerungen für einen NHC-Gold(I)-Arylkomplex. Es wurde gezeigt, dass (IMes)Au-Ph [IMes = (1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden)] mit Methyliodid bei 110°C und Methyltriflat bei Raumtemperatur zu Mischungen aus C-C-Kupplungsprodukten reagiert, d.h. Toluol, Biphenyl und Ethan (Schema 2).^[21] Gold(III)-Intermediate konnten nicht nachgewiesen werden, doch die Möglichkeit der oxidativen Addition von C(sp³)-OTf an Gold(I) (über einen S_N2-Mechanismus) und anschließender C-C-Kupplungen wurde durch DFT-Rechnungen gestützt.

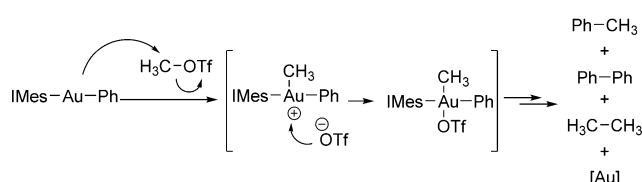
Toste und Levin berichteten über die Kreuzkupplung von Allylbromiden und Arylboronsäuren mit Goldkomplexen (Schema 3).^[22] Zur Aufklärung des Mechanismus dieser Umwandlung wurden ausführliche Untersuchungen durchgeführt. Es wurde eindeutig gezeigt, dass insbesondere



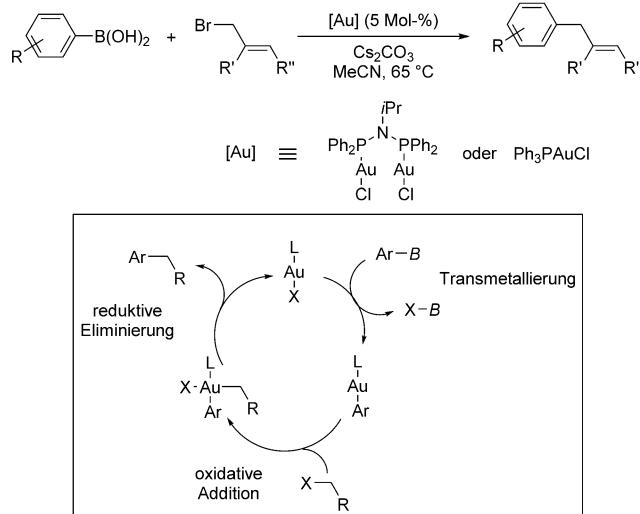
Didier Bourissou ist leitender Wissenschaftler (Directeur de Recherche) am CNRS und Associate Professor an der Ecole Polytechnique in Palaiseau. Er ist Leiter des Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée an der Université Paul Sabatier in Toulouse. Sein Interesse gilt neuen Bindungssituationen und Reaktivitätsmustern, die durch die Wechselwirkung zwischen Übergangsmetallen und Hauptgruppenelementen entstehen (ambiphile Liganden, Pinzettenkomplexe, Münzmetalle usw.). Seine Forschung umfasst auch biologisch abbaubare Polymere (Ringöffnungspolymerisation, organische und duale Katalyse, Wirkstoffabgesysteme).



Abderrahmane Amgoune promovierte 2006 an der Université de Rennes (Prof. J.-F. Carpentier und C. Thomas). Anschließend war er als Alexander-von-Humboldt-Postdoktorand an der Universität Konstanz bei Prof. S. Mecking tätig. 2008 erhielt er eine CNRS-Forschungsposition an der Université de Toulouse. Sein Interesse gilt der Münzmetallchemie, insbesondere Gold (Koordinationschemie und Reaktivität), und umfasst das rationale Design von Metallkomplexen für die Entwicklung neuer Katalysereaktionen für organische Synthese und Polymermaterialien.



Schema 2. Reaktion von (IMes)AuPh mit MeOTf zu C-C-Kupplungsprodukten.



Schema 3. Goldkatalysierte C(sp³)-C(sp²)-Kreuzkupplung. Im Kasten ist ein vereinfachter Katalysezyklus (beginnend mit der Transmetallierung) gezeigt.

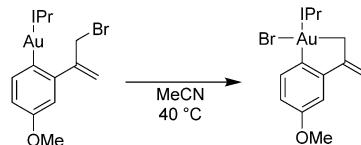
Phosphangold(I)-Arylkomplexe die oxidative Addition von C(sp³)-Br-Bindungen begünstigen.

Stöchiometrische Reaktionen stützen einen Mechanismus, der sich von dem gewöhnlich für Pd beobachteten unterscheidet. Dabei erfolgt zuerst eine Transmetallierung von Bor zu Gold, bevor der entstehende Gold-Aryl-Komplex dann eine oxidative Addition mit dem Allylbromid eingeht. Der zweikernige Komplex, der den Diphosphan-Liganden iPrN(PPh₂)₂ enthält, war wesentlich aktiver als einfache (R₃P)AuCl-Komplexe. Dieser Effekt wurde nicht eindeutig untersucht, es könnte aber sein, dass die Nähe der zwei Me-



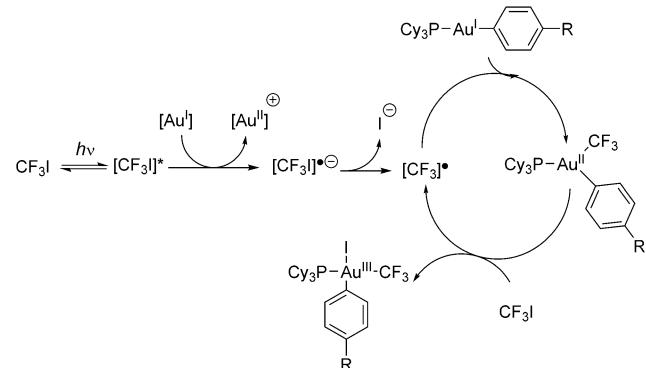
Maximilian Joost erhielt seinen B.Sc. von der Universität Heidelberg, wonach er nach Frankreich ging und 2011 seinen MSc (bei Dr. S. Sabo-Etienne und Dr. G. Alcaraz) an der Université Paul Sabatier in Toulouse abschloss. Anschließend promovierte er 2014 an derselben Universität bei Dr. D. Bourissou und Dr. A. Amgoune. Seine Doktorarbeit behandelt neue Aspekte zur Koordinationschemie der Münzmetalle. Er ist derzeit Postdoktorand bei Prof. Dr. K. Lammertsma und Dr. Chris Slootweg (VU Amsterdam); seine Forschung konzentriert sich auf Organometall- und Phosphorchemie.

tallzentren die oxidative Addition von C(sp³)-Br begünstigt.^[23,24] Die intermediäre Gold(III)-Spezies wurde in intermolekularen Reaktionen, vermutlich aufgrund der schnellen C-C-Kupplung, nicht charakterisiert. Doch durch einen Gold(I)-Arylkomplex, der eine angebundene Allylbromideinheit enthält, konnte der Verlauf unter intramolekularen Bedingungen nachgewiesen werden (Schema 4).



Schema 4. Intramolekulare oxidative Addition eines Allylbromids an einen zweifach koordinierten NHC-Au-Aryl-Komplex.

Kürzlich wurde gezeigt, dass zweifach koordinierte Phosphangold(I)-Arylkomplexe mit CF₃I unter Nah-UV-Bestrahlung reagieren.^[25] Die resultierenden, auffallend stabilen Gold(III)-Komplexe wurden durch Röntgenbeugung charakterisiert. Mechanistische Studien deuten auf eine lichtinduzierte Radikalkettenreaktion (Schema 5). Dabei er-



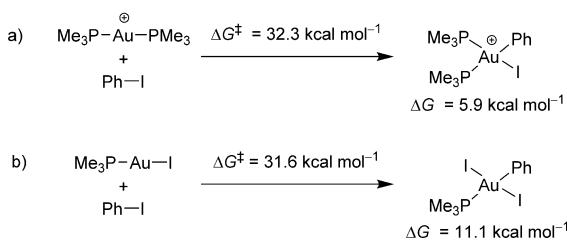
Schema 5. Vorgeschlagener Radikalkettenmechanismus für die formale oxidative Addition von CF₃I an zweifach koordinierte Phosphangold(I)-Arylkomplexe (R = H, F, Me, OMe).

folgt zuerst eine Reduktion von photochemisch angeregtem CF₃I durch den Gold(I)-Arylkomplex und Spaltung des entstehenden Radikalions [CF₃I]^{•-} in Iodid und [CF₃][•]. Dann folgt die Kettenreaktion in zwei Schritten: Addition von [CF₃][•] an (Cy₃P)Au(Ar) unter Bildung eines dreifach koordinierten Gold(II)-Komplexes und Oxidation durch CF₃I unter Bildung des Trifluormethyl(aryl)gold(III)-Komplexes.

Aus diesen Annahmen geht hervor, dass lineare zweifach koordinierte Organogold(I)-Komplexe LAuR (L = NHC oder Phosphan, R = Me oder Ph) C(sp³)-X-Bindungen aktivieren können und durchaus dazu neigen. Diese formalen oxidativen Additionen treten unter milden Bedingungen auf und verlaufen über S_N2- oder radikalische Mechanismen.

Auch die Aktivierung von Arylhalogeniden an Gold erregte erhebliches Interesse. Im Rahmen von Untersuchungen zu Kreuzkupplungen von Aryliodiden mit Arylboronsäuren

oder Phenylacetylenen an Gold-Heterogenkatalysatoren^[26,27] schlugen Corma und Mitarbeiter 2007 vor, dass lineare zweifach koordinierte Gold(I)-Komplexe gute Kandidaten für die Sonogashira-Kupplung sein könnten. Diese Ergebnisse lösten eine lebhafte Debatte aus,^[28] worauf mehrere mechanistische Untersuchungen durchgeführt wurden, um die Art der aktiven Spezies, insbesondere für die oxidative Addition des Aryliodids, festzustellen. Cormas Arbeitsgruppe bestätigte die intrinsische Aktivität von Gold durch kinetische Studien in Gegenwart von bekannten Mengen an Pd-Verunreinigungen und führte Rechnungen zur Aktivierung von Iodbenzol an Gold durch.^[29] Für die oxidative Addition an $(\text{Me}_3\text{P})\text{AuI}$ wurde eine endotherme Reaktion mit einer sehr hohen Aktivierungsbarriere erwartet (Schema 6). Da-



Schema 6. Berechnete Aktivierungsbarrieren und Reaktionsenergien für die oxidative Addition von PhI an lineare zweifach koordinierte Gold(I)-Komplexe.

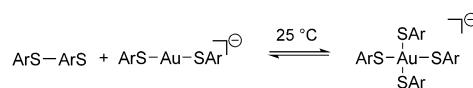
gegen wurde ermittelt, dass die Aktivierung von PhI an der Oberfläche eines Au_{38} -Nanopartikels thermodynamisch und kinetisch begünstigt ist, was auf die große Bedeutung der Kooperativität mehrerer Metallzentren hindeutet. Die Autoren folgerten, dass kleine Gold-Cluster/Nanopartikel, die *in situ* durch Zersetzung der Gold(I)-Komplexe gebildet werden, sehr wahrscheinlich die aktiven Spezies in diesen Kreuzkupplungen sind.^[30]

Durch Anwendung von Massenspektrometrie und DFT-Rechnungen bestätigten O'Hair und Mitarbeiter bald darauf den entscheidenden Einfluss der Zahl an Metallzentren in der Goldspezies auf die Aktivierung von Iodbenzol. Im Unterschied zu kleinen Gold-Clustern, wie $[\text{Au}_3(\text{Diphosphoran})]^+$, waren zweifach koordinierte Einkernkomplexe $[(\text{R}_3\text{P})_2\text{Au}]^+$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) sehr stabil und reagierten nicht mit Iodbenzol in der Gasphase.^[31] DFT-Rechnungen zufolge ist das Produkt sehr energiereich, und die Aktivierungsbarriere für diese Reaktion ist sehr hoch (Schema 6). Die Aktivierung von Iodbenzol durch einen NHC-Gold(I)-Komplex wurde auch von Ahlquist, Wendt und Mitarbeitern untersucht. Durch Erhitzen auf 110 °C über 50 h wurde Biphenyl in quantitativer Menge erhalten,^[21] doch DFT-Rechnungen ergaben eine sehr hohe Energiebarriere für die oxidative Addition von PhI an $(\text{IMes})\text{Au-Ph}$ ($\Delta G^\ddagger = 40.4 \text{ kcal mol}^{-1}$).

Somit scheint die Aktivierung von $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-X}$ -Bindungen an Gold auf Spezies mit vielen Metallzentren (Cluster, Nanopartikel, Oberflächen usw.) begrenzt und die oxidative Addition von Arylhalogeniden an lineare zweifach koordinierte Gold(I)-Komplexe höchst ungünstig zu sein. Der Prozess könnte aber durch Chelatbildung und intramolekulare

Reaktionen begünstigt werden. Im folgenden Abschnitt ist beschrieben, wie diese Strategie erfolgreich umgesetzt und die Durchführbarkeit oxidativer Additionen an einkernige Gold(I)-Komplexe belegt wurde.

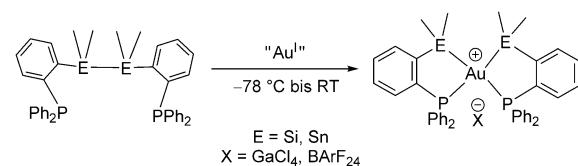
An dieser Stelle sollte auf eine bemerkenswerte Ausnahme des inerten Charakters linearer zweifach koordinierter Gold(I)-Komplexe bezüglich oxidativer Additionen hingewiesen werden. Bachman et al. berichteten 2008 über die oxidative Addition aktivierter Disulfide $[\text{Ar}^F\text{SSAr}^F]$ an elektronenreiche Dithiolat-Aurate $[(\text{Ar}^F\text{S})\text{Au}(\text{SAr}^F)]^-$ ($\text{Ar}^F = \text{C}_6\text{F}_5$ oder $p\text{-C}_6\text{F}_4\text{H}$, Schema 7).^[32,33] Sowohl der Gold(I)- als auch der Gold(III)-Thiolatkomplex wurden strukturell charakterisiert, und die Umkehrbarkeit des Prozesses wurde belegt.



Schema 7. Reversible oxidative Addition/reduktive Eliminierung aktiver Disulfide an Gold. $\text{Ar}^F = \text{C}_6\text{F}_5, p\text{-C}_6\text{F}_4\text{H}$.

2.2. Intramolekulare oxidative Addition mit zweifach koordinierten Komplexen

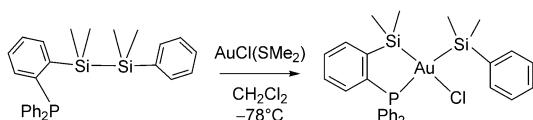
Diphosphanliganden, die mit Si-Si-, Sn-Sn- oder $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-X}$ -Bindungen verknüpft sind, wurden von Amgoune und Bourissou mit dem Ziel entwickelt, die zu aktivierende σ -Bindung nahe am Metallzentrum zu positionieren und dadurch günstige Bedingungen für die Bildung und Stabilisierung der Additionskomplexe zu schaffen. Bei Koordination von $[\text{R}_2\text{P}-(o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{Me}_2\text{E-EMe}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{PR}_2]$ ($\text{E} = \text{Si, Sn}; \text{R} = \text{Ph, }i\text{Pr}$) an Gold(I) wurde eine spontane oxidative Addition der Si-Si-^[34,35] und Sn-Sn-Bindungen^[36] beobachtet (Schema 8).^[37] Die



Schema 8. Bildung von Bis(silyl)- und Bis(stannyl)gold(III)-Komplexen durch koordinationsunterstützte oxidative Addition von Si-Si- oder Sn-Sn-Bindungen an Gold(I). $\text{BArF}_{24}^- = \text{Tetrakis}[3,5\text{-bis}(trifluormethyl)-phenyl]borat$.

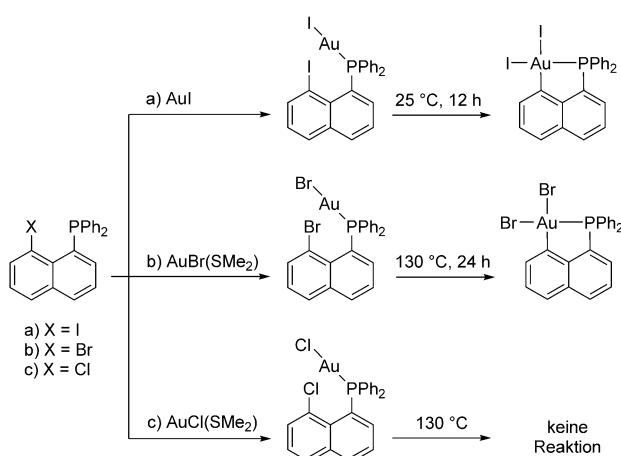
Reaktionen verlaufen leicht bei tiefer Temperatur (-78°C) ohne nachweisbare Zwischenverbindungen. Die entstehenden kationischen Bis(silyl)- und Bis(stannyl)gold(III)-Komplexe können als stabile Feststoffe isoliert werden. Sie wurden durch Multikern-NMR-Spektroskopie charakterisiert, und Röntgen-Strukturanalysen zeigten ihre quadratisch-planaren *cis*-Geometrien.

Interessanterweise wurde sogar dann eine spontane intramolekulare oxidative Addition der Si-Si-Bindung an Gold(I) beobachtet, wenn nur ein Phosphandonor-Arm enthalten war (Schema 9).^[34]



Schema 9. Spontane oxidative Addition einer Si-Si-Bindung mit einem einzigen Phosphan-Arm an Gold.

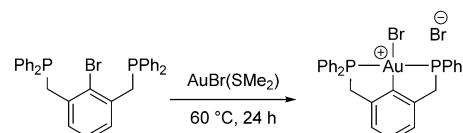
Amgoune, Bourissou und Mitarbeiter nutzten dann die Phosphan-Chelatbildung zur Untersuchung der oxidativen Addition von Arylhalogeniden, um den ersten direkten Beweis für die oxidative Addition von $C(sp^2)$ -X an ein Gold(I)-Zentrum zu erbringen.^[38] 8-Halogennaphthylphosphane wurden als geeignete Liganden ausgewählt, um die $C(sp^2)$ -X-Bindung in unmittelbarer Nähe zum Goldzentrum bei Koordination des Phosphans zu positionieren (Schema 10). Die



Schema 10. Koordination von 8-Halogennaphthylphosphanen an Gold(I) und anschließende intramolekulare oxidative $C(sp^2)$ -I- und $C(sp^2)$ -Br-Addition.

intramolekulare oxidative Addition der $C(sp^2)$ -I-Bindung führte bei Raumtemperatur glatt zu einem stabilen P,C-cyclometallierten Gold(III)-Diiiodidkomplex.

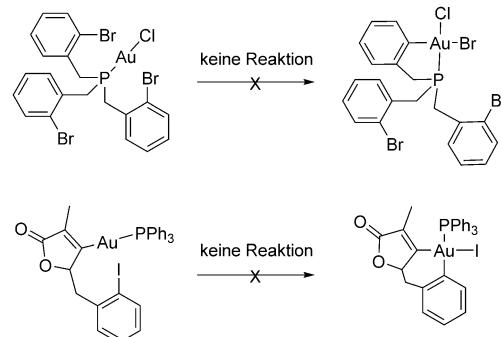
Die Umsetzung wurde kinetisch als Reaktion erster Ordnung bestimmt, was einem intramolekularen, unimolekularen Prozess entspricht. Die NMR-spektroskopisch ermittelte Aktivierungsbarriere ($\Delta G^\ddagger = 21 \pm 7 \text{ kcal mol}^{-1}$ bei 25°C und $\Delta H^\ddagger = 25 \pm 4 \text{ kcal mol}^{-1}$) konnte rechnerisch bestätigt werden. Sie liegt $10\text{--}15 \text{ kcal mol}^{-1}$ niedriger als die für ähnliche intermolekulare Reaktionen erwartete, wie oxidative Additionen von PhI an zweifach koordinierte Gold(I)-Komplexe. Die Aktivierung der entsprechenden $C(sp^2)$ -Br-Bindung erfordert Erhitzen auf 130°C , während keine oxidative Addition der $C(sp^2)$ -Cl-Bindung, selbst bei erhöhten Temperaturen, beobachtet wurde. Diese Phosphan-gelenkten oxidativen Additionen von $C(sp^2)$ -X bieten einen Zugang zu P,C-cyclometallierten Gold(III)-Komplexen. Die Aktivierung von $C(sp^2)$ -Br verläuft unter milden Bedingungen, wenn das Arylbromid zwei Phosphan-Arme enthält, und führt dann glatt zur Bildung eines PCP-Gold(III)-Pinzettenkomplexes



Schema 11. Synthese eines PCP-Gold(III)-Pinzettenkomplexes über oxidative Addition von $C(sp^2)$ -Br.

(Schema 11).^[38] Entsprechend DFT-Rechnungen verläuft die Reaktion über eine zweizähnige Koordination der beiden Phosphane an Gold, worauf eine leichte intramolekulare oxidative Addition von $C(sp^2)$ -Br folgt ($\Delta G^\ddagger = 16.3 \text{ kcal mol}^{-1}$).

Die Bedeutung des zweiten Phosphan-Arms für die oxidative Addition der $C(sp^2)$ -Br-Bindung belegt ein Bericht von Echavarren, Maseras und Mitarbeitern.^[39] In Tris(2-brombenzyl)phosphangold(I)-chlorid mit einzähnig koordiniertem Liganden kam es, selbst nach längerem Erhitzen, nicht zur intramolekularen oxidativen Addition einer $C(sp^2)$ -Br-Bindung (Schema 12). Rechnungen zeigen, dass die oxidative



Schema 12. $C(sp^2)$ -Br- und $C(sp^2)$ -I-Bindungen in enger Nachbarschaft zu einem Gold(I)-Zentrum, die keine oxidative Addition eingehen.

Addition aufgrund eines höher liegenden Übergangszustands (ca. 45 kcal mol^{-1}) ausgeschlossen werden kann. Zudem war ein von Hashmi et al. beschriebener Phosphanvinylgold(I)-Komplex mit Aryliodideinheit stabil und ging keine intramolekulare oxidative Addition von $C(sp^2)$ -I ein (Schema 12).^[15]

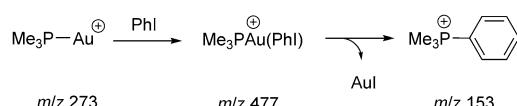
Mithilfe von Chelatbildung konnte die oxidative Addition von E-E- (Si, Sn) und $C(sp^2)$ -X-Bindungen ($X = \text{I}, \text{Br}$) an zweifach koordinierte Goldkomplexe nachgewiesen werden. Die Koordination der Phosphan-Armen begünstigt die oxidative Addition entropisch und erhöht die Stabilität der entstehenden Gold(III)-Komplexe. Es wird deutlich, dass der bifunktionelle Charakter und die Starrheit des Liganden eine wesentliche Rolle spielen, was natürlich die Frage nach der Durchführbarkeit ähnlicher intermolekularer Umwandlungen aufwirft.

Neutrale und kationische zweifach koordinierte Komplexe LAuX ($X = \text{Halogen, Alkyl oder Aryl}$) und $[\text{L}_2\text{Au}]^+$ sind nicht zur Koordination und Aktivierung von σ -Bindungen geeignet. Als Grund dafür wird eine hohe Deformationsenergie angenommen, die für den Übergang von einer

stabilen linearen zweifach koordinierten Geometrie zu einem gewinkelten Fragment in einem dreifach koordinierten Komplex erforderlich ist.^[40] Um eine Reaktivität von Gold(I) und eine intermolekulare oxidative Addition zu erzielen, wurden zwei Strategien untersucht. Die erste beruht auf der Erzeugung sehr elektronenarmer, einfach koordinierter Goldspezies $[\text{LAu}]^+$ (formal 12e-Komplexe, die gewöhnlich durch ein schwach koordinierendes Anion stabilisiert werden). Die zweite Strategie nutzt zweifach koordinierte Gold(I)-Komplexe mit gewinkeltem Geometrie, um die zur Aktivierung erforderliche Deformationsenergie zu verringern.

2.3. Oxidative Addition an einfach koordinierte Gold(I)-Komplexe

O'Hair und Mitarbeiter untersuchten die Reaktion von Phosphangold(I)-Kationen $[(\text{R}_3\text{P})\text{Au}]^+$ ($\text{R} = \text{Me, Ph}$) mit Iodbenzol in der Gasphase.^[31] Durch Massenspektrometrie wurde die Bildung von $[(\text{R}_3\text{P})\text{Au}(\text{PhI})]^+$ -Addukten gezeigt, die anschließend in Phenylphosphonium-Kationen (P-Ph-Bindungsbildung) und vermutlich Goldiodid fragmentierten (Schema 13). Der Gesamtprozess kann als eine Reaktions-

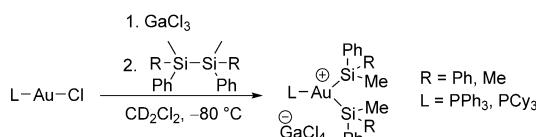


Schema 13. Mit Massenspektrometrie analysierte Gasphasenreaktion eines Phosphangold(I)-Kations mit Phenyliodid.

sequenz aus oxidativer Addition und reduktiver Eliminierung über eine Gold(III)-Spezies beschrieben werden. DFT-Rechnungen wiesen tatsächlich auf eine überwindbare Aktivierungsbarriere ($\Delta E^\ddagger = 24.7 \text{ kcal mol}^{-1}$) für die oxidative Addition ausgehend vom $[(\text{Me}_3\text{P})\text{Au}(\text{PhI})]^+$ -Addukt. Die anschließende reduktive Eliminierung aus dem Gold(III)-Intermediat erfolgt sehr leicht als exothermer Prozess.

Zur Erweiterung ihrer Arbeit über die intramolekulare oxidative Addition von σ -Si-Si-Bindungen untersuchten Amgoune, Bourissou und Mitarbeiter unlängst die Reaktivität von Phosphangold(I)-Komplexen mit Disilanen. Mit zweifach koordinierten Phosphangold(I)-chloriden wurde keine Reaktion beobachtet, während kationische Komplexe, die durch Zugabe von GaCl_3 entstanden, schon bei -80°C eine oxidative Addition eingingen (Schema 14).^[41]

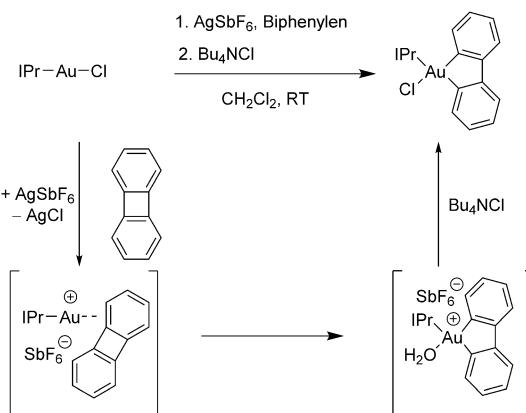
Die entstehenden, sehr instabilen Bis(silyl)gold(III)-Komplexe wurden bei tiefer Temperatur mithilfe von Multi-



Schema 14. Synthese von Bis(silyl)gold(III)-Komplexen über intermolekulare oxidative Addition von Disilanen.

kern-NMR-Spektroskopie charakterisiert. DFT-Rechnungen von Maron und Miqueu zeigten, dass die Si-Si-Bindungsaktivierung in einem Schritt vom Kontakt-Ionenpaar $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]^+[\text{GaCl}_4]^-$ mit einer niedrigen Aktivierungsbarriere ($\Delta H^\ddagger = 11.7 \text{ kcal mol}^{-1}$) verläuft und die dreifach koordinierten Gold(III)-Bis(silyl)komplexe eine verzerrte Y-Geometrie annehmen.

Toste und Mitarbeiter berichteten kürzlich über die oxidative Addition der gespannten C-C-Bindungen von Biphenylen an koordinativ ungesättigte kationische NHC-Gold(I)-Komplexe.^[17,42] Die Reaktionen verliefen unter sehr milden Bedingungen, im Unterschied zu den relativ harschen Bedingungen, die häufig für andere späte Übergangsmetalle notwendig sind.^[43,44] Gewöhnlich führte die Reaktion von Biphenylen mit $(\text{IPr})\text{AuCl}$ in Gegenwart von AgSbF_6 sofort zum $[(\text{IPr})\text{Au}(\text{Biphenylen})]^+$ -Addukt, und die C-C-Bindungsaktivierung trat dann bei Raumtemperatur innerhalb von 1.5 h auf. Der entstehende kationische Gold(III)-Komplex wurde mit Ammoniumchlorid unter Bildung des stabilen, vierfach koordinierten Gold(III)-Chloridkomplexes abgefangen (Schema 15). Der kationische Gold(III)-Kom-



Schema 15. Synthese stabiler Gold(III)-Komplexe über oxidative Addition gespannter C-C-Bindungen an kationische NHC-Gold(I)-Komplexe.

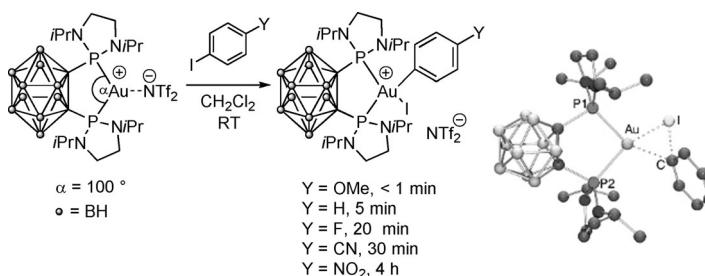
plex bewährte sich in Michael-Additionen, [4+2]- und [2+2]-Cycloadditionen an α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen als sehr effizienter Katalysator.

Diese Ergebnisse verdeutlichen die Reaktionsfähigkeit von kationischen einfach koordinierten Gold(I)-Komplexen in intermolekularen oxidativen Additionen. Die dreifach koordinierten Gold(III)-Komplexe, die durch C(sp^2)-I- und Si-Si-Aktivierung entstehen, sind für eine Isolierung zu instabil. Die oxidative Addition von Biphenylen führt zu relativ stabilen cyclometallierten Komplexen, die hochreaktiv sind und neue Perspektiven für die Lewis-Säure-Katalyse eröffnen.

2.4. Oxidative Addition an gewinkelte zweifach koordinierte Gold(I)-Komplexe

Eine andere Strategie zur Durchführung einer oxidativen Addition an Gold(I) beruht auf dem Design kationischer gewinkelter zweifach koordinierter Komplexe mithilfe zweizähniger Liganden mit kleinem Bisswinkel. Die Abwinkelung zweifach koordinierter ML_2 -Fragmente erhöht bekanntlich die Reaktivität von Pd (und allen Metallen der Gruppe 10) für die oxidative Addition.^[45] Gewinkelte L-M-L-Fragmente sind in Richtung der quadratisch-planaren Geometrie der Additionsprodukte vororganisiert. Die Abwinkelung beeinflusst außerdem das Energieniveau und die Hybridisierung der entscheidenden Grenzorbitale. Insbesondere ist die HOMO-Energie erhöht, und dieses Orbital zeigt eine geeignete Symmetrie zur Wechselwirkung mit dem σ^* -Orbital der zu aktivierenden Bindung.^[46]

Dieser Ansatz wurde bis kürzlich noch nicht auf Gold angewendet, vor allem aufgrund der starken Tendenz von Gold zur Bildung linearer zweifach koordinierter Komplexe und in großem Maße aufgrund der Beteiligung aurophiler Wechselwirkungen.^[5c, 13, 47, 48] Entsprechend bilden die meisten zweizähnigen Liganden, die an Metalle der Gruppe 10 koordinieren, eher zweikernige Strukturen mit Gold(I).^[49] Carborandiphosphane (DPCb) gehören zu den wenigen Liganden, die mit kleinem PAuP-Bisswinkel ($90\text{--}100^\circ$) an ein Gold(I)-Zentrum koordinieren^[50] und damit die Untersuchung des Einflusses der Abwinkelung auf die Reaktivität von Gold ermöglichen. Unter Verwendung von dreifach koordinierten (DPCb)-Komplexen mit einem labilen Triflimidliganden (NTf_2^-) gelang einer Gruppe um Amgoune und Bourissou die oxidative Addition verschiedener Aryliodide an Gold(I) (Schema 16).^[17, 51] Die Reaktion verläuft unter



Schema 16. Links: oxidative Addition von Aryliodiden an gewinkelte Gold(I)-Komplexe. Unter dem Iodidprodukt sind die Reaktionszeiten für die vollständige Umwandlung zu Gold(III) unter Verwendung von 5 Äquiv. ArI angegeben. Rechts: berechneter Übergangszustand für die oxidative Addition von PhI.

milden Bedingungen (inneren Minuten bis Stunden bei -30°C bis RT).^[52] Die entstehenden Arylgold(III)-Komplexe wurden isoliert und mit NMR-Spektroskopie und Röntgen-Beugung charakterisiert. Interessanterweise zeigt sich für *p*-substituierte Iodbenzole eine umgekehrte Reaktivitätstendenz wie gewöhnlich bei der oxidativen Addition an Pd⁰-Komplexe: Mit (DPCb)-Gold-Komplexen reagieren elektronenreiche Substrate schneller als elektronenarme.

Mithilfe von DFT-Untersuchungen zeigte Miqueu, dass bei der Reaktion das schwach koordinierte NTf_2^- -Anion durch Aryliodid verdrängt wird (Bildung des π -Komplexes) und anschließend eine konzertierte oxidative Addition über einen Drei-Zentren-Übergangszustand erfolgt (Schema 16, rechts). Die Aktivierungsbarriere ist erstaunlich niedrig ($\Delta E^\ddagger = 10.7 \text{ kcal mol}^{-1}$), und die maßgebliche Rolle der Abwinkelung wurde durch Analysen mit dem Spannungsaktivierungsmo dell bekräftigt. Tatsächlich erforderte das $[(\text{DPCb})\text{Au}]^+$ -Fragment sehr wenig Energie zur Bildung der TS-Geometrie, nur ca. 6 kcal mol^{-1} im Vergleich zu $> 24 \text{ kcal mol}^{-1}$ für den linearen $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Au}]^+$ -Komplex. In einer parallelen Studie untersuchten Fernandez und Bickelhaupt rechnerisch die Faktoren, die die oxidative Addition von $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-X}$ -Bindungen an Gold(I) beeinflussen. Sie verwiesen auf den Beitrag der Verzerrungsenergie des Goldfragments zur Aktivierungsbarriere.^[53]

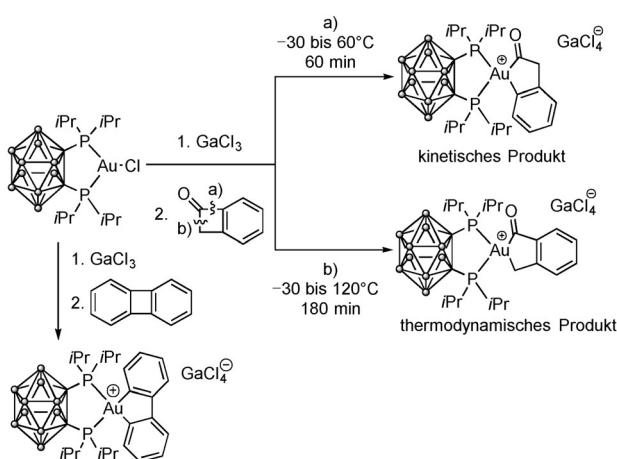
Zudem ermittelten Amgoune, Bourissou und Mitarbeiter, dass gewinkelte $[(\text{DPCb})\text{Au}]^+$ -Komplexe die oxidative Addition gespannter C-C-Bindungen von Biphenylen und Benzocyclobutenon unterstützen (Schema 17).^[17, 54] Die entstehenden vierfach koordinierten quadratisch-planaren Gold(III)-Komplexe sind bemerkenswert stabil. Bei der Aktivierung von Benzocyclobutenon wurde eine eigenartige Selektivität beobachtet: Eine oxidative Addition kann selektiv an der $\text{C}(\text{Aryl})\text{-C}(\text{O})$ - oder der $\text{C}(\text{Alkyl})\text{-C}(\text{O})$ -Bindung durch kinetische/thermodynamische Kontrolle erzielt werden.

2.4.1. Gold und Palladium im Vergleich

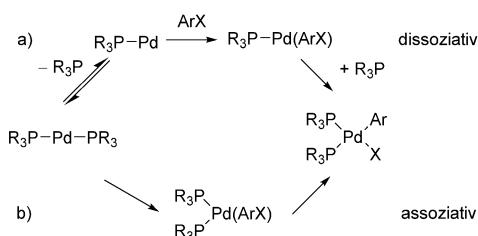
Die in den letzten Jahren veröffentlichten Ergebnisse zeigen deutlich, dass Gold(I)-Komplexe oxidative Additionen eingehen können und dass sich die Faktoren, die die

Reaktivität von Au^{l} bestimmen, stark von denen unterscheiden, die die Reaktivität von analogen Pd^0 -Komplexen kontrollieren. Die zweifach koordinierten Pd^0 -Spezies L_2Pd^0 ($\text{L} = \text{R}_3\text{P}$, NHC usw.) reagieren leicht in einer oxidativen Addition mit Arylhalogeniden, und es werden zwei allgemeine Reaktionswege vorgeschlagen: a) Dissoziation eines Liganden L, Koordination des Ar-X-Substrats an den einfach koordinierten LPd^0 -Komplex, konzertierte oxidative Addition und erneute Koordination des Liganden L oder b) direkte Koordination des Ar-X-Substrats an den L_2Pd^0 -Komplex unter Verkleinerung des L-Pd-L-Winkels und anschließende konzertierte oxidative Addition (Schema 18).

Diese mechanistische Darstellung ist kaum auf Gold(I)-Komplexe übertragbar, was vermutlich die Inaktivität klassischer $[\text{L}_2\text{Au}]^+$ - oder LAuX -Komplexe in oxidativen Additionen erklärt. Die Ligandendissoziation aus zweifach koordinierten $[\text{L}_2\text{Au}]^+$ - und LAuX -Komplexen ist tatsächlich aufgrund relativistischer Effekte^[55] sehr ungünstig.^[56] Diese linearen Gold(I)-Komplexe können zudem keinen dritten Liganden koordinieren,^[40, 57] da die damit verbundene Deformationsenergie sehr hoch ist.^[40, 53] Die besonderen Eigenschaften von Gold erfordern daher die Modifizierung der Koordinationssphäre. Zwei sich ergänzende Ansätze, die auf kationischen einfach koordinierten Komplexen



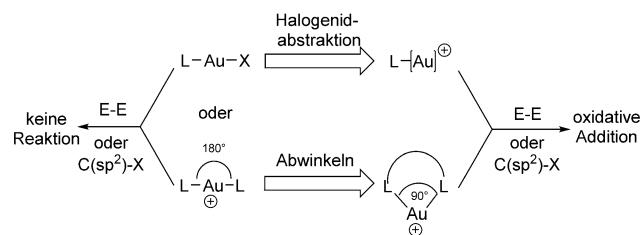
Schema 17. Oxidative Addition gespannter C-C-Bindungen an den gewinkelten zweifach koordinierten Komplex $[(DCPb)Au]^{3+}$.



Schema 18. Allgemeine Mechanismen für die oxidative Addition von Arylhalogeniden an zweifach koordinierte Pd^0 -Komplexe.

$[LAu]^{3+}$ und gewinkelten zweifach koordinierten Komplexen $[L_2Au]^{3+}$ beruhen, erwiesen sich hingegen als erfolgreich (Schema 19).

Hierzu ist die entscheidende Rolle der Liganden zu erwähnen, die die intrinsischen Eigenschaften von Gold aufheben und seine Reaktivität stimulieren. Ein weiterer Bezugspunkt ist die Möglichkeit von Einelektronenreaktionen unter Berücksichtigung der Lichtempfindlichkeit vieler Goldkomplexe und der relativen Stabilität von Au^{II} -Spezies.



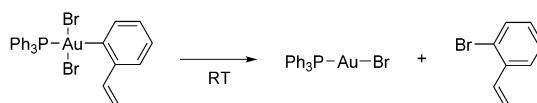
Schema 19. Die beiden Hauptansätze für die Erzeugung reaktiver Gold(I)-Komplexe zur oxidativen Addition.

3. Reduktive Eliminierung

Die reduktive Eliminierung ist die mikroskopische Umkehrung der oxidativen Addition. Sie spielt eine Hauptrolle in übergangsmetallkatalysierten Reaktionen (insbesondere Kreuzkupplungen) zur Freisetzung des Produkts. Im Unterschied zur oxidativen Addition wurde die Durchführbarkeit der reduktiven Eliminierung an Gold nie infrage gestellt und schon früh experimentell nachgewiesen. Dennoch sind die Kenntnisse zur reduktiven Eliminierung an Gold eher begrenzt (besonders im Vergleich zu Metallen der Gruppe 10). Erst in den letzten Jahren wurden wesentliche mechanistische Einblicke mithilfe wohldefinierter Organogold(III)-Komplexe gewonnen. In diesem Abschnitt werden frühere und neuere mechanistische Untersuchungen zu reduktiven C-X- und C-C-Eliminierungen vorgestellt. Die entscheidenden Faktoren werden diskutiert, und das Verhalten dreifach und vierfach koordinierter Gold(III)-Komplexe in reduktiven Eliminierungen wird verglichen.

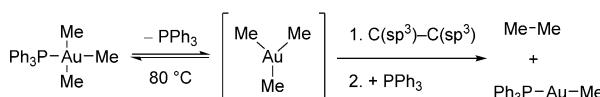
3.1. Frühe Studien zu reduktiven Eliminierungen aus Gold(III)-Komplexen

Brain und Gibson beschrieben bereits 1939 die Instabilität von Organogold(III)-Derivaten.^[58] Sie berichteten, dass der Komplex Dimethylgold(III)-iodid, ein als I-verbrücktes Dimer isolierter Feststoff, sich in Benzollösung bei Raumtemperatur zersetzt und bei 78°C zu einer dunkelroten Flüssigkeit schmilzt, die, sehr wahrscheinlich aufgrund der Eliminierung von Ethan, heftig explodiert. Mehrere Jahrzehnte später beschrieben Aresta und Vasapollo 1973 eine C(sp²)-Br-Bindungsbildung durch Zersetzung eines Phosphoribromgold(III)-Arylkomplexes bei Raumtemperatur (Schema 20). Die Gold(III)-Spezies wurde durch Niedertemperatur-Oxidation von $(Ph_3P)Au-Ar$ mit Br₂ synthetisiert.^[59,60]



Schema 20. C(sp²)-Br-Bindungsbildung durch reduktive Eliminierung aus einem Dibrom(aryl)gold(III)-Komplex.

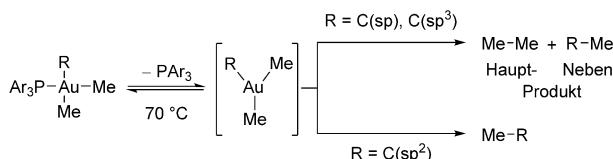
Kurz darauf veröffentlichte die Gruppe von Kochi^[61–63] wegweisende mechanistische Studien zur thermischen Zersetzung einer Reihe vierfach koordinierter Alkylgold(III)-Komplexe, wie $(Ph_3P)AuMe_3$ ^[62] und *cis*-AuMe₂X(PPh₃)^[63] (X = OTf, Cl, NO₃, CH₃CO₂), die oberhalb 70°C leicht eine reduktive Eliminierung von Ethan eingehen. Kinetische Untersuchungen zeigten, dass dieser Zersetzungsprozess durch die Zugabe kleiner Mengen an Phosphan bereits wesentlich gehemmt werden kann. Es wurde angenommen, dass die Zersetzung über die Dissoziation des Phosphans als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt verläuft, an die sich die schnelle reduktive Eliminierung aus einer dreifach koordinier-



Schema 21. Vorgeschlagener Mechanismus für die Eliminierung von Ethan aus $(\text{PPh}_3)\text{AuMe}$.

niernten Gold(III)-Spezies anschließt (Schema 21).^[64] Jedoch wurde der vermutete dreifach koordinierte Gold(III)-Komplex nicht charakterisiert, und ein eindeutiger Mechanismus konnte aufgrund von Nebenreaktionen nicht aufgestellt werden. Der gleiche Dissoziationsweg wurde von Tobias und Kuch für die reduktive Eliminierung von Ethan aus den kationischen vierfach koordinierten $[\text{cis}-\text{AuMe}_2(\text{PR}_3)_2]^+\text{X}^-$ -Komplexen ($\text{X} = \text{BF}_4^-, \text{PF}_6^-, \text{F}_3\text{CSO}_3^-$) vorgeschlagen, obgleich die Eliminierung schneller abläuft als aus neutralen Gold(III)-Komplexen.^[65]

Später untersuchte Komiya et al. die Selektivität für C-C-Bindungen in reduktiven Eliminierungen aus einer Reihe von $(\text{Ar}_3\text{P})\text{AuMe}_2\text{R}$ -Komplexen ($\text{R} = \text{Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Aryl}$).^[66,67] Beim Erhitzen wurden, je nach Hybridisierung des an Gold gebundenen Kohlenstoffatoms, unterschiedliche Kupplungsprodukte beobachtet (Schema 22). Für sp^3 - und sp -



Schema 22. C-C-Bindungsbildung durch reduktive Eliminierung aus (Organo)dimethylgold(III)-Komplexen.

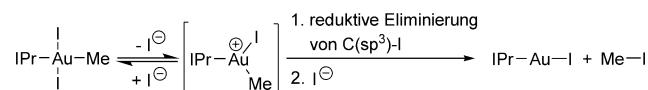
Kohlenstoffeinheiten ($\text{R} = \text{Alkyl bzw. Alkinyl}$) wurde Ethan als Hauptprodukt neben einem kleinen Anteil an Me-R-Kreuzkupplungsprodukten gebildet. Für sp^2 -Kohlenstoffatome ($\text{R} = \text{Aryl, Alkenyl}$) führte die Reaktion selektiv zu Me-C(sp^2)-Kupplungsprodukten. In Übereinstimmung mit einem Dissoziationsmechanismus wurde auch gezeigt, dass schwächer koordinierende Phosphane (mit sperrigen oder elektronenziehenden Substituenten) die Geschwindigkeit der reduktiven Me-Aryl-Eliminierung erhöhen.

Insgesamt lieferten diese frühen Studien erste Erkenntnisse zur reduktiven Eliminierung von $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-C}(\text{sp}^3)$ - und $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-C}(\text{sp}^2)$ -Bindungen aus Gold(III)-Komplexen. Zwanzig Jahre später wurde der Mechanismus dieses Elementarschritts mit verschiedenen Goldkomplexen experimentell und rechnerisch erneut erforscht. Bei der Untersuchung des Mechanismus und der Anwendungsbreite wurden wesentliche Fortschritte erzielt. Reduktive Eliminierungen aus dreifach und vierfach koordinierten Goldkomplexen wurden beschrieben, und das Spektrum an Kupplungsprodukten wurde zunehmend erweitert.

3.2. Reduktive Eliminierung aus dreifach koordinierten Gold(III)-Komplexen

3.2.1. $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-X}$ -Bindungsbildung

Die Reaktivität von Organogold(III)-Komplexen, die durch N-heterocyclische Carbene (NHC) stabilisiert sind, in der reduktiven Eliminierung von $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-X}$ -Bindungen ($\text{X} = \text{I, F}$) wurde kürzlich untersucht. Bercaw, Labinger und Scott synthetisierten den *trans*-(IPr) AuI_2Me -Komplex (IPr = *N,N'*-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden) durch Oxidation von (IPr) AuMe mit I_2 und untersuchten seine Zersetzung zu Methyliodid und (IPr) AuI mithilfe von $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (Schema 23).^[68] Kinetische Studien zeigten eine



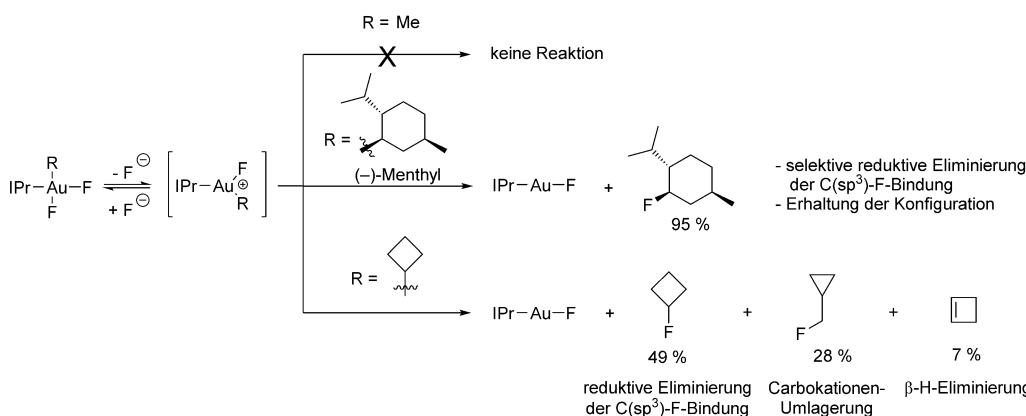
Schema 23. Vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung von Methyliodid aus (IPr) AuI_2Me .

Abhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit von der I^- -Konzentration; durch Zugabe einer kleinen Menge an LiI konnte die Bildung von MeI verlangsamt werden. Es wurde ein Reaktionsweg über die Dissoziation von Iodid aus *trans*-(IPr) AuI_2Me und eine anschließende reduktive Eliminierung aus einem transienten dreifach koordinierten Intermediat für die Me-I-Bindungsbildung vorgeschlagen.

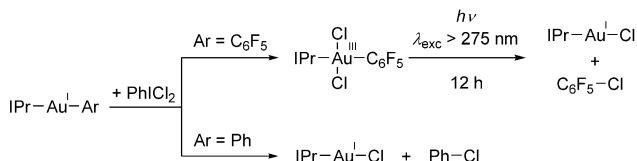
Toste und Mankad untersuchten die Reaktionskinetik der reduktiven $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-F}$ -Eliminierung aus *cis*- $\text{F}_2\text{(IPr)}\text{Au}(\text{Alkyl})$ -Komplexen und stellte einen ähnlichen dissoziativen Reaktionsweg auf.^[69] Es konnten mehrere Gold(III)-Fluoridintermediate, die durch Oxidation von (IPr) $\text{Au}(\text{Alkyl})$ -Komplexen mit XeF_2 erzeugt wurden, durch $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektroskopie nachgewiesen werden. Bemerkenswert ist, dass die Alkylgold(III)-Fluoridkomplexe eine längere Lebensdauer haben als analoge Iodidderivate. Während *trans*- $\text{I}_2\text{(IPr)}\text{Au}(\text{Me})$ ^[68] eine schnelle reduktive Eliminierung eingeht, ist der verwandte Komplex *cis*- $\text{F}_2\text{(IPr)}\text{Au}(\text{Me})$ sehr stabil.^[70] Abhängig von der Art der Alkylgruppe wurde für die reduktive Eliminierung der $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-F}$ -Bindung eine Konkurrenz mit Nebenreaktionen, wie β -Hydrideliminierung oder Carbokationen-Umlagerung (Wagner-Meerwein-Umlagerung), beobachtet (Schema 24). Die vorgeschlagenen dreifach koordinierten Intermediate $[(\text{IPr})\text{Au}(\text{F})(\text{R})]^+$ konnten nicht direkt charakterisiert werden, doch für den Komplex *cis*- $\text{F}_2\text{(IPr)}\text{Au}(\text{Me})$ wurde gezeigt, dass er mit einem F-verbrückten Dimerkomplex von $[(\text{IPr})\text{Au}(\text{F})(\text{Me})]^+$ im Gleichgewicht steht, was das Auftreten einer Fluorid-Dissoziation aus Gold stützt.^[70]

3.2.2. $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-X}$ - und $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-N}$ -Bindungsbildung

Kürzlich wurde auch die reduktive Eliminierung von $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-X}$ -Bindungen ($\text{X} = \text{Cl, I}$) aus vierfach koordinierten Arylgold(III)-Komplexen untersucht. Rosenthals Gruppe setzte (IPr)arylgold(I)-Komplexe ($\text{Ar} = \text{Ph}$ oder C_6F_5) mit PhICl_2 um (Schema 25).^[71,72] Der erhaltene *trans*-(IPr) $\text{AuCl}_2\text{-}(\text{C}_6\text{F}_5)$ -Komplex ist bei Raumtemperatur stabil, zerfällt aber



Schema 24. Vorgeschlagener dissoziativer Mechanismus für die reduktive Eliminierung einer $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-F}$ -Bindung aus $(\text{IPr})\text{alkylgold(III)}$ -fluoriden und Einfluss der Alkylgruppe auf die Selektivität des Prozesses.



Schema 25. $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-Cl}$ -Bindungsbildung bei Reaktion von $(\text{IPr})\text{AuAr}$ -Komplexen mit PhICl_2 .

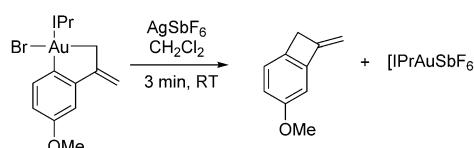
langsam bei Lichteinwirkung. Die reduktive Eliminierung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{-Cl}$ wurde durch Bestrahlung einer Lösung des Gold(III)-Komplexes in CHCl_3 ausgelöst. Analog zu reduktiven Eliminierungen von $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-X}$ -Bindungen wurde eine Dissoziation von Chlorid vorgeschlagen, die der reduktiven Eliminierung von $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-Cl}$ -Bindungen vorausgeht. Die Reaktion von $(\text{IPr})\text{AuPh}$ mit PhICl_2 führt, ohne Nachweis einer Gold(III)-Spezies, direkt zu Chlorbenzol.

Toste und Mitarbeiter untersuchten die Stabilität des vierfach koordinierten Arylgold(III)-Komplexes $\text{Au}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)(\text{CF}_3)\text{I}(\text{PPh}_3)$ (Schema 26), der durch oxidative Addition von CF_3I an Gold(I) synthetisiert wurde (siehe Abschnitt 2). Die reduktive Eliminierung führt bei 110°C in

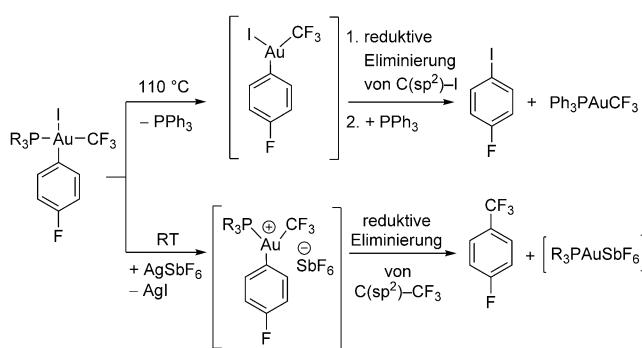
Toluol binnen 20 min selektiv zur $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-I}$ -Bindungsbildung. Wird PPh_3 gegen den stärkeren σ -Donorliganden PCy_3 ausgetauscht, so ist der entsprechende Gold(III)-Komplex bei dieser Temperatur über 12 h stabil. Außerdem wird der Zersetzungsprozess durch die Zugabe einer kleinen Menge an freiem PPh_3 zur Reaktionsmischung vollständig unterdrückt. Obgleich sich die Iodid- und Arylgruppe in *trans*-Stellung zueinander befinden,^[64] ist die reduktive Eliminierung unter diesen Bedingungen interessanterweise vollständig selektiv für $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-I}$ gegenüber der $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-CF}_3$ -Bindungsbildung.^[73]

Diese Beobachtungen führen insgesamt auch zu der Annahme eines dissoziativen Mechanismus unter Bildung eines kurzlebigen dreifach koordinierten $[\text{Au}(\text{Aryl})(\text{CF}_3)\text{I}]$ -Intermediats, das die reduktive Eliminierung von $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-I}$ bevorzugt (Schema 26). Die reduktive Eliminierung von $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-CF}_3$ wird nur bei Iodidabspaltung mithilfe eines Silbersalzes beobachtet (Schema 26, untere Reaktion). Durch NMRspektroskopische Reaktionsverfolgung wurde eine spontane $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-CF}_3$ -Bindungsbildung, selbst bei -10°C mit PCy_3 -Liganden, verzeichnet; das kationische dreifach koordinierte Gold(III)-Intermediat $[\text{Au}(\text{aryl})(\text{CF}_3)(\text{PR}_3)]^+$ konnte nicht nachgewiesen werden.

Die reduktive Eliminierung von $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-Br}$ wurde auch für einen cyclometallierten Gold(III)-Komplex untersucht (Schema 27).^[22] Bei Erhitzen des vierfach koordinierten Au^{III} -



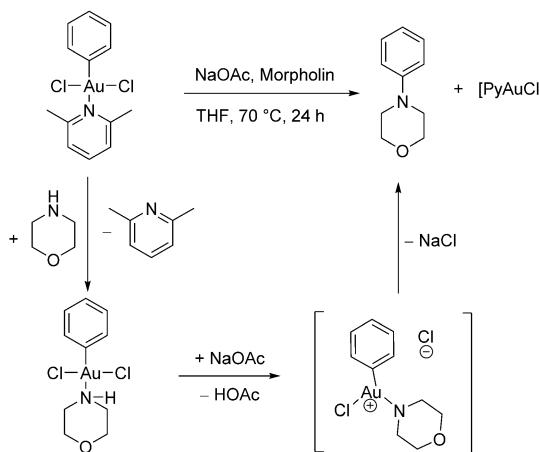
Schema 27. Reduktive Eliminierung einer $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-C}(\text{sp}^3)$ -Bindung durch Bromidabstraktion aus einem cyclometallierten vierfach koordinierten Gold(III)-Komplex.



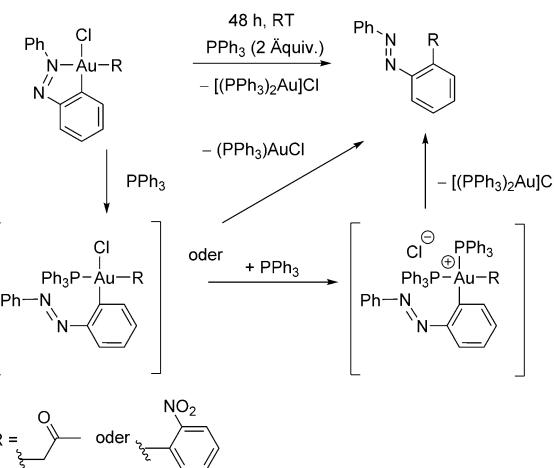
Schema 26. Reduktive Eliminierung von $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-I}$ - und $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-CF}_3$ -Bindungen aus $\text{Au}(\text{aryl})(\text{CF}_3)\text{I}(\text{PR}_3)$ -Komplexen ($\text{R} = \text{Cy}, \text{Ph}$).

Komplexes wurde keine reduktive Eliminierung beobachtet, dagegen ergibt die Abspaltung des Bromids mit AgSbF_6 vermutlich ein kationisches dreifach koordiniertes Intermediat, das spontan eine intramolekulare $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-C}(\text{sp}^3)$ -Bindungsbildung eingeht. Bemerkenswert ist, dass das Benzo-cyclobutan trotz seines gespannten Vierrings quantitativ gebildet wird.

Limbach und Mitarbeiter untersuchten die reduktive Eliminierung einer $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-N}$ -Bindung in der Reaktion eines



Schema 28. Vorgeschlagener Mechanismus für eine C(sp²)-N-Bindungsbildung über reduktive Eliminierung aus einem Gold(III)-Komplex.



Schema 29. Vorgeschlagener Mechanismus für eine Aryl-Aryl- oder Aryl-Alkylketon-Kupplung aus Organogold(III)-Komplexen mit postulierten Intermediaten.

vierfach koordinierten Dichlor(lutidin)phenylgold(III)-Komplexen mit Morpholin (Schema 28).^[74] Zuerst wird Lutidin durch Morpholin am Gold verdrängt, worauf in Gegenwart von NaOAc eine Deprotonierung des gebundenen Morpholins erfolgt und anschließend ein Chloridligand dissoziiert. Das kationische dreifach koordinierte Amido(phenyl)gold(III)-Chloridintermediat (nicht nachgewiesen) geht dann eine schnelle reduktive C(sp²)-N-Eliminierung ein. Da die konkurrierende C(sp²)-Cl-Bindungsbildung nicht beobachtet wurde, ist die reduktive C(sp²)-N-Eliminierung unter diesen Bedingungen bevorzugt.

Somit wurden reduktive Eliminierungen von C(sp²)-X-, C(sp³)-X-, C(sp³)-C(sp³)- und C(sp²)-C(sp³)-Bindungen aus vierfach koordinierten Organogold(III)-Komplexen beschrieben. Mechanistische Untersuchungen deuten an, dass die Bildung einer transienten dreifach koordinierten Gold(III)-Spezies durch Ligandendissoziation oder Halogenidabspaltung eine Voraussetzung für die reduktive Eliminierung ist. Wie nachfolgend erläutert wird, wurde auch über einige Beispiele für eine direkte reduktive Eliminierung von C(sp²)-C(sp²)-Bindungen aus vierfach koordinierten Gold(III)-Komplexen berichtet.

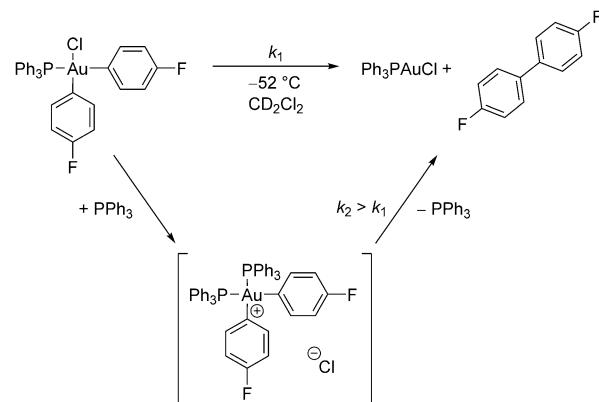
3.3. Reduktive Eliminierung aus vierfach koordinierten Gold(III)-Komplexen

In den frühen 1990er Jahren berichteten Vicente et al. über Bis(aryl)gold(III)- und Aryl[(α -keto)alkyl]gold(III)-Komplexe mit einem *o*-metallierten Phenylazol-Liganden (Schema 29).^[75] Diese Komplexe gehen in siedendem THF eine reduktive Eliminierung von C-C-Bindungen ein. Die Zugabe von zwei Äquivalenten an PPh₃ ermöglicht die C-C-Kupplung bei Raumtemperatur.^[76,77] Diese Reaktivität ist gegensätzlich zu der von Alkylgold(III)-Spezies, bei denen die Zugabe von Spuren an Phosphoran die reduktive Eliminierung verhindert. Es wurde angenommen, dass ein Überschuss an PPh₃ die Azogruppe und schließlich einen Chlorid-

liganden vom Gold verdrängt und die reduktive Eliminierung der C-C-Bindung direkt aus der vierfach koordinierten Gold(III)-Spezies erfolgt.

Toste und Mitarbeiter veröffentlichte kürzlich kinetische Studien zu einer sehr leichten reduktiven Eliminierung einer C(sp²)-C(sp²)-Bindung aus *cis*-Bis(aryl)gold(III)-Komplexen.^[78] Die Bis(aryl)gold(III)-Spezies wurde *in situ* durch Oxidation von Au(*p*-F-C₆H₄)(PPh₃) mit Phenyliodosodichlorid und anschließende Transmetallierung unter Verwendung eines zweiten Äquivalents des Arylgold(I)-Komplexes bei -78 °C erzeugt. Der Gold(III)-Komplex wurde durch ³¹P- und ¹⁹F-NMR-Spektroskopie bei tiefer Temperatur identifiziert. Bei -52 °C wurde NMR-spektroskopisch eine sehr schnelle Zersetzung der Gold(III)-Spezies zu AuCl(PPh₃) und Difluorobiphenyl nachgewiesen (Schema 30). Diese Reaktion zählt zu den schnellsten übergangsmetallvermittelten C-C-Kupplungen!

Interessant ist, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei Zugabe eines Überschusses an Phosphoran wesentlich erhöht wird. Dagegen hat die Zugabe von NBu₄Cl keinen Einfluss. Diese Beobachtungen zeigen, dass der Mechanismus für die



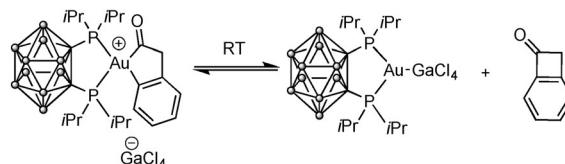
Schema 30. Leichte reduktive Biaryl-Eliminierung aus Gold(III)-Phosphankomplexen.

reduktive Eliminierung von $C(sp^2)$ - $C(sp^2)$ -Bindungen von dem für $C(sp^3)$ - $C(sp^3)$ -Bindungen abweicht. Die Biarylbindung erfolgt leicht aus einer vierfach koordinierten Gold(III)-Spezies und erfordert keine Phosphandissoziation. Es wird angenommen, dass der Überschuss an PPh_3 den Chloridliganden schnell verdrängt und eine kurzlebige kationische $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Bis}(\text{aryl})\text{gold(III)}$ -Spezies erzeugt wird, die sich viel schneller zersetzt (Schema 30). Die Autoren untersuchten auch die Aryl-Aryl-Bindungsbildung aus Au^{II} -Zweikernkomplexen und zeigten, dass diese Spezies eine sehr schnelle Isomerisierung zu Au^{I} - Au^{III} -Spezies und anschließende reduktive Eliminierung vom Gold(III)-Zentrum bei tiefer Temperatur eingehen können.

Daraufhin untersuchten Datta und Mitarbeiter den Mechanismus der reduktiven Eliminierung von C-C-Bindungen aus vierfach koordinierten Gold(III)-Phosphankomplexen rechnerisch.^[79] DFT-Rechnungen zeigten, dass in allen Fällen eine kinetisch begünstigte reduktive Eliminierung über einen konzentrierten Mechanismus erfolgt, mit Ausnahme der $C(sp^3)$ - $C(sp^3)$ -Bindungsbildung. Für die kationische $[\text{Au}-(\text{PPh}_3)_2(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)]^+$ -Spezies wurde eine schnellere reduktive Eliminierung vorausgesagt als für den neutralen $\text{AuCl}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_2(\text{PPh}_3)$ -Komplex, was experimentellen Beobachtungen entspricht. Es wurde ermittelt, dass die berechnete Energiebarriere für eine C-C-Bindungsbildung in Abhängigkeit vom Hybridisierungsgrad des Kohlenstoffatoms zunehmend ansteigt, von $\Delta H^\ddagger = 16.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ für $C(sp^2)$ - $C(sp^2)$ über $24.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ für $C(sp^3)$ - $C(sp^2)$ bis $35.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ für $C(sp^3)$ - $C(sp^3)$. Im letzten Fall führt der bevorzugte Weg über eine Dissoziation des Phosphans unter Bildung eines Y-förmigen dreifach koordinierten Gold(III)-Intermediats ($\Delta H^\ddagger = 16.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, Schema 31), was mit den frühen Vorschlägen

langsamer Prozess beschrieben, selbst bei hoher Temperatur ($150^\circ\text{C}, 20 \text{ h}$).^[80]

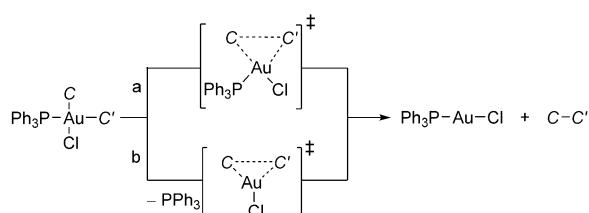
Schließlich berichteten Amgoune, Bourissou und Mitarbeiter kürzlich, dass die Aktivierung der $C(sp^2)$ - $C(O)$ -Bindung von Benzocyclobutenon an $[(\text{DPCb})\text{Au}]^+$ -Komplexen ein reversibler Prozess ist. Damit wurde ein direkter Nachweis für eine reduktive Eliminierung einer $C(sp^2)$ - $C(O)$ -Bindung aus einem kationischen vierfach koordinierten Gold(III)-Komplex erbracht.^[54] Beim Auflösen in Dichlormethan zerfällt der isolierte cyclometallierte Diphenylphosphorane-Gold(III)-spontan in die Ausgangsstoffe (Schema 32).



Schema 32. Spontane reduktive Eliminierung einer $C(sp^2)$ - $C(O)$ -Bindung aus einem definierten vierfach koordinierten kationischen Gold(III)-Komplex.

Ein alternativer Weg für die C-C-Bindungsbildung aus Gold(III)-fluoriden wurde von Toste und Mankad vorgeschlagen.^[70] In diesem Fall haben die elektronischen Eigenschaften von Arylboronsäuren einen geringen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Reaktion mit Methylgold(III)-fluoriden, die zur $C(sp^3)$ - $C(sp^2)$ -Bindungsbildung führt. Es wurde angenommen, dass das Kupplungsprodukt nicht durch eine intramolekulare reduktive Eliminierung, sondern nach einem konzentrierten bimolekularen Außensphären-Mechanismus entsteht, in dem die C-C-Bindungsbildung durch Koordination eines Fluorids an Bor unterstützt wird (Schema 33).

a) reduktive Eliminierung aus einem vierfach koordinierten Gold(III)-Komplex für $C = C(sp^2)$ und $C' = C(sp^2), C(sp^3)$

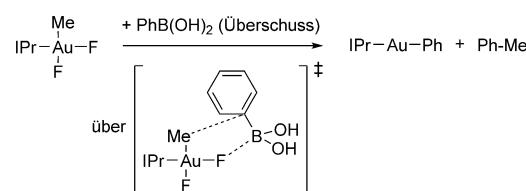


b) reduktive Eliminierung aus einem Y-förmigen dreifach koordinierten Gold(III)-Komplex für $C = C(sp^3)$ und $C' = C(sp^3)$

Schema 31. Unterschiedliche Mechanismen für die reduktive Eliminierung von $C(sp^3)$ - $C(sp^3)$ -Bindungen (oben) und für die reduktive Eliminierung von $C(sp^3)$ - $C(sp^2)$ - oder $C(sp^2)$ - $C(sp^3)$ -Bindungen (unten).

zum Mechanismus von Kochi, Tobias und Komiya übereinstimmt.

Die elektronischen Eigenschaften von Arylgruppen beeinflussen die Barrieren der reduktiven Eliminierungen von $C(sp^2)$ - $C(sp^2)$ -Bindungen erheblich. Für elektronenreiche Arene wurden höhere Geschwindigkeiten vorausgesagt, und die reduktive Eliminierung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{-C}_6\text{F}_5$ aus dem isolierten $\text{AuCl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_3)$ -Komplex wurde übereinstimmend als



Schema 33. Vorgeschlagene bimolekulare reduktive Eliminierung von Toluol durch Reaktion eines Gold(III)-fluorids mit Phenylboronsäure über einen konzentrierten Außensphären-Mechanismus.

Insgesamt zeigen diese Studien, dass die reduktive Eliminierung aus vierfach koordinierten Gold(III)-Komplexen über zwei Wege verläuft, je nach Art der zu bildenden Bindung. Die reduktive Eliminierung von $C(sp^2)$ -X-, $C(sp^3)$ -X- (X = Halogen), $C(sp^2)$ - $C(sp^3)$ - und $C(sp^3)$ - $C(sp^3)$ -Bindungen erfolgt aus dreifach koordinierten Gold(III)-Intermediaten nach Ligandendissoziation, die reduktive Eliminierung von $C(sp^2)$ - $C(sp^2)$ -Bindungen hingegen direkt aus vierfach koordinierten (Bis)arylgold(III)-Komplexen.

Diese Arbeiten haben wichtige Erkenntnisse zum Mechanismus der reduktiven Eliminierung von C-X- und C-C-

Bindungen an einem Goldzentrum geliefert, es sind aber weitere Studien unerlässlich, um umfassendere Einblicke in den Mechanismus zu gewinnen, die Anwendungsbreite der Reaktion zu umreißen und den Einfluss elektronischer/sterischer Parameter genauer zu bestimmen. Beispielsweise wurden die vorgeschlagenen dreifach koordinierten Gold(III)-Intermediate noch nicht direkt beobachtet. Die Selektivität von reduktiven Eliminierungen wirft ebenso mehrere Fragen auf. In diesem Zusammenhang besteht eines der Hauptprobleme in einem begrenzten Zugang zu geeigneten Gold(III)-Komplexen. Tatsächlich wurden viele der Studien mit instabilen Gold(III)-Spezies durchgeführt, die *in situ* durch Oxidation von zweifach koordinierten Gold(I)-Komplexen erzeugt wurden. Die Synthese von definierten Gold(III)-Komplexen über oxidative C-X- und C-C-Additionen (Abschnitt 2) wird gewiss mehr Erkenntnisse zu den Hauptfaktoren liefern, die die Geschwindigkeit und Selektivität reduktiver Eliminierungen beeinflussen.

4. Transmetallierungen und Metallierungen (C-H-Aktivierung)

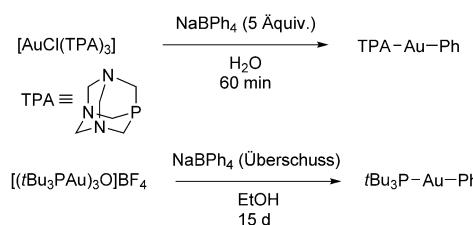
Die Transmetallierung spielt eine zentrale Rolle in verschiedenen Kupplungsreaktionen. Sie ist der entscheidende Schritt, in dem ein organisches Fragment von einem Kupplungsreagens (einem nucleophilen metallorganischen Derivat oder einem einfachen Aren) auf eine Übergangsmetallspezies übertragen wird. Transmetallierungen zwischen Gold und verschiedenen Übergangsmetallen wurden unter stöchiometrischen und katalytischen Bedingungen beschrieben.^[15, 81–88] Am bemerkenswertesten ist die Entwicklung der Dimetallkatalyse unter Beteiligung von Organogoldspezies als Cokatalysatoren, die als Transmetallierungsmittel agieren und organische Fragmente auf andere Übergangsmetalle, häufig Pd, übertragen.^[89] Diese Reaktivität der Organogoldkomplexe wurde kürzlich umfassend besprochen^[86] und wird daher hier nicht diskutiert. Dieser Abschnitt behandelt insbesondere Transmetallierungen von Hauptgruppen-elementverbindungen (Bor-, Silicium- und Zinnreagentien) auf Goldkomplexe und direkte C-H-Aurierungen.

4.1. Transmetallierung zwischen Goldkomplexen und Borverbindungen

4.1.1. Reaktion mit Boraten

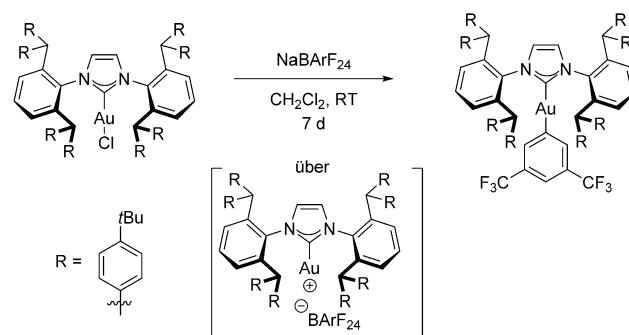
Die Gruppen von Schmidbaur und Fackler erbrachten unabhängig erste Nachweise für die Übertragung einer Arylgruppe von Bor auf Gold (Schema 34).^[90, 91] Es wurde gezeigt, dass Natriumtetraphenylborat leicht eine Phenylgruppe auf Gold(I) übertragen kann und der entsprechende (TPA)₂AuPh-Komplex erhalten wird (TPA = 1,3,5-Triaza-7-phosphaadamantan). Eine ähnliche, wenn auch langsamere Reaktion, wurde mit einem dreikernigen Goldoxid beobachtet.

Ein verwandter Aryltransfer von Bor auf Gold wurde jüngst von Straub und Mitarbeitern durch die Reaktion eines sterisch gehinderten NHC-Gold(I)-Chloridkomplexes mit



Schema 34. Wegweisende Berichte über die Bor-Gold-Transmetallierung mit Natriumtetraphenylborat.

NaBArF₂₄ (BArF₂₄⁻ = Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat) beschrieben.^[92] Durch NMR-Reaktionskontrolle wurde die Bildung eines kurzlebigen kationischen NHC-Gold(I)-Komplexes beobachtet, der bei Raumtemperatur langsam eine Arylgruppe von dem schwach koordinierten Boration (BArF₂₄⁻) abspaltet (Schema 35). Diese Reaktivität

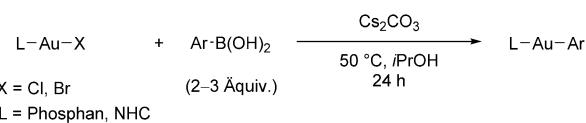


Schema 35. Übertragung einer Bis(trifluormethyl)phenyl-Gruppe von Bor auf Gold(I).

hebt den stark elektrophilen Charakter kationischer einfacher koordinierter Gold(I)-Komplexe hervor.

4.1.2. Reaktion mit Boronsäuren

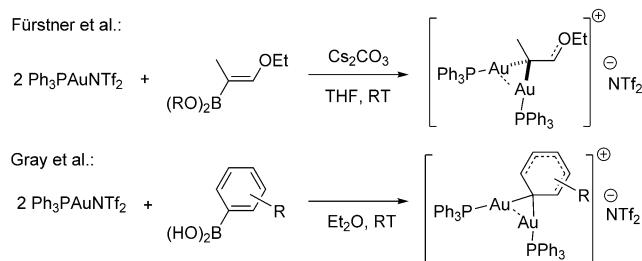
Die Transmetallierung von Arylboronsäuren auf Gold wurde für eine Reihe von Au^I- und Au^{III}-Komplexen veranschaulicht. Gray und Mitarbeiter entwickelten eine effiziente Methode für die Synthese von Arylgold(I)-Verbindungen durch Reaktion von Arylboronsäuren mit LAuX-Komplexen (L = Phosphan oder NHC, X = Cl oder Br) in Gegenwart einer milden Base (Schema 36).^[93, 94] Durch Erhitzen bei 50 °C über 24 h werden quantitative Ausbeuten erhalten. Eine weitere Reaktionsoptimierung durch Mikrowellenbestrahlung ermöglichte kürzere Reaktionszeiten.^[95] Viele Aryl- und Vinylgruppen können effizient auf Gold(I) übertragen



Schema 36. Synthese von Arylgold(I)-Komplexen über B-Au-Transmetallierung.

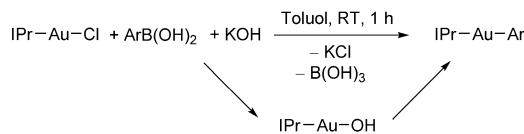
werden, darunter auch Arylgruppen, deren Transfer über Grignard- oder Lithiumreagentien nicht möglich ist.^[94, 96–100]

Interessanterweise führt die Reaktion von zwei Äquivalenten Phosphangold(I)-triflimidat mit Vinyl- oder Arylboronsäureester in Gegenwart von Cs_2CO_3 zur entsprechenden *gem*-Digoldvinyl-^[101] bzw. *gem*-Digoldaryl-Spezies^[102] (Schema 37).



Schema 37. Synthese von *gem*-Digoldvinylkomplexen und -arylkomplexen über B-Au-Transmetallierung.

Nolans Gruppe untersuchte die Reaktion von Arylboronsäuren mit $\text{AuCl}(\text{IPr})$ genauer.^[103] Die Verwendung von Kaliumhydroxid anstelle von Cs_2CO_3 ermöglichte die Transmetallierung bei Raumtemperatur. Es wurde angenommen, dass die Bildung einer Gold(I)-Hydroxidspezies als Schlüsselintermediat auftritt (Schema 38), obgleich auch eine alternative Route mit Beteiligung eines Borats nicht ausgeschlossen wurde.

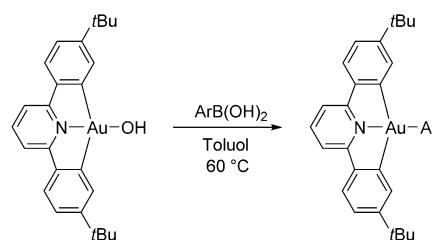


Schema 38. B-Au-Transmetallierung mithilfe von KOH.

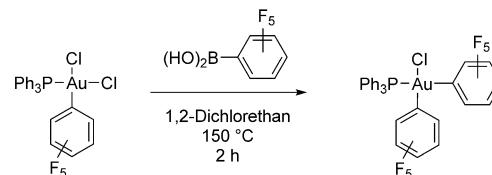
Die Reaktivität von Goldhydroxidspezies in B-Au-Transmetallierungen wurde von Bochmann und Mitarbeitern durch Reaktion eines isolierten CNC-Gold(III)-OH-Pinzenkomplexes mit Boronsäuren bestätigt.^[104, 105] Der Hydroxidkomplex reagiert direkt mit elektronenreichen wie elektronenarmen Arylboronsäuren in Toluol bei 60°C zu den entsprechenden CNC-Gold(III)-Arylspezies (Schema 39).

Nevado und Mitarbeiter zeigten, dass der Aryltransfer von B auf Au im Fall von Gold(III)-Dichloridkomplexen auch ohne Base ablaufen kann. Jedoch erfordert die Reaktion harsche Bedingungen (150°C) und elektronenarme Arylboronsäuren (Schema 40).^[80] Auf der Grundlage von DFT-Untersuchungen wurde ein schrittweiser Mechanismus vorgeschlagen, in dem nach Chloridabspaltung vom Gold eine Übertragung der Arylgruppe von Bor auf Gold(III) stattfindet.^[106]

You Gruppe veröffentlichte mechanistische Studien über die Reaktion von C,N-cyclometallierten $\text{Au}^{\text{III}}\text{X}_2$ -Komplexen ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) mit Arylboronsäuren in Gegenwart von Fluorid.

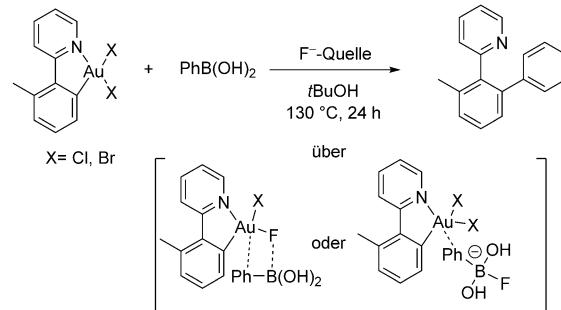


Schema 39. Aryltransfer von Boronsäuren auf einen (CNC)-Gold(III)-Hydroxidkomplex. Ar = *p*-F-C₆H₄, *p*-tBu-C₆H₄, Furyl, Acenaphthényl, Thietyl, Benzothienyl.



Schema 40. Übertragung einer elektronenarmen Arylgruppe zwischen Boronsäure und einem Gold(III)-Chloridkomplex.

ridquellen.^[107] Die Reaktion verläuft unter stöchiometrischen und katalytischen Bedingungen (bei Zugabe von Oxidationsmittel) und führt zur C-C-Kupplung des Arylfragments von $\text{ArB}(\text{OH})_2$ mit dem C,N-Liganden (Schema 41). Es wurde angenommen, dass die Fluoridquelle die B-Au-Transmetallierung über die Bildung von Au^{III} -Fluorid- oder Au^{III} -Fluorboratspezies begünstigt.^[108]

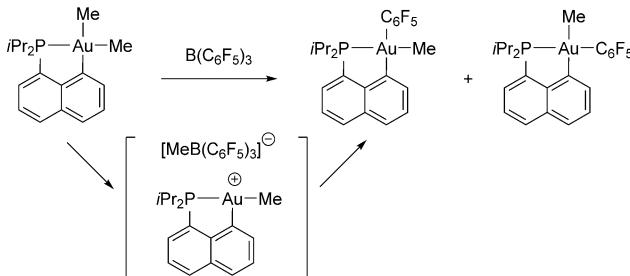


Schema 41. Reaktion von (C,N)- $\text{Au}^{\text{III}}\text{X}_2$ -Komplexen mit $\text{PhB}(\text{OH})_2$ in Gegenwart von Fluorid.

4.1.3. Reaktion mit Boranen

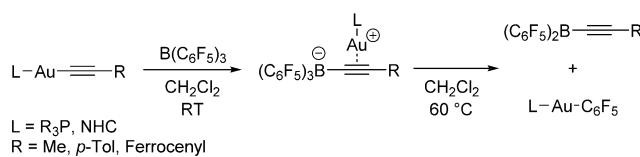
Reaktionen von Organogoldspezies mit der starken Lewis-Säure Tris(pentafluorophenyl)boran [$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$] wurden kürzlich untersucht, um kationische Goldspezies zu erzeugen (als alternative Strategie zur Halogenidabstraktion mit Silbersalzen). Amgoune, Bourissou und Mitarbeiter brachten einen cyclometallierten (P,C) $\text{Au}^{\text{III}}\text{Me}_2$ -Komplex mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ zur Reaktion, um ein Methid abzuspalten und einen kationischen Gold(III)-Methylkomplex zu erzeugen.^[109] Stattdessen wurde aber die glatte Bildung von zwei (P,C) $\text{Au}^{\text{III}}\text{Me}-(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Isomeren beobachtet. Analog zu Beobachtungen von

Straub verläuft die Umverteilung von Me und C_6F_5 vermutlich über Methidabstraktion, Bildung eines transienten dreifach koordinierten kationischen Gold(III)-Methylkomplexes und anschließende Abstraktion einer C_6F_5 -Gruppe von Bor (Schema 42).



Schema 42. Umverteilung von Me und C_6F_5 bei Reaktion eines P,C-cyclometallierten $Au^{III}Me_2$ -Komplexes mit $B(C_6F_5)_3$.

Ein ähnlicher Alkin- C_6F_5 -Austausch zwischen (L)Gold(I)-Acetyliden ($L = NHC$ oder Phosphoran) und $B(C_6F_5)_3$ wurde von Hansmann, Stephan und Hashmi beschrieben.^[110] Die Reaktion verläuft über die Abspaltung des Alkinylfragments durch $B(C_6F_5)_3$ und Bildung der entsprechenden Alkinylboratspezies, die über ihre Dreifachbindung im π -Modus an das $[(L)Au]^+$ -Fragment koordiniert (Schema 43).



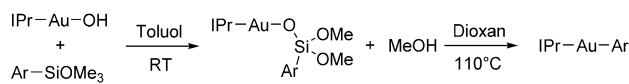
Schema 43. Alkin- C_6F_5 -Austausch zwischen Goldacetyliden und $B(C_6F_5)_3$.

Diese σ -B/ π -Au-Spezies wurde isoliert und vollständig charakterisiert. Nach längerem Erhitzen bei 60 °C wird eine C_6F_5 -Gruppe auf das kationische Goldfragment übertragen und der (NHC)Au(C_6F_5)-Komplex erhalten. Die gleiche Art eines Alkin-Aryl-Austauschprozesses wurde bei Verwendung von $PhB(C_6F_5)_2$ oder BPh_3 beobachtet, wobei das σ -B/ π -Au-Intermediat allerdings nicht nachgewiesen werden konnte. Die Reaktion zwischen NHC-Goldarylspezies und $B(C_6F_5)_3$ erfolgt auf andere Weise und führt zur kationischen *gem*-diaurierten Gold(I)-Spezies $[(LAu)_2Ar]^+[ArB(C_6F_5)_3]^-$.

4.2. Transmetallierung zwischen Goldkomplexen und Verbindungen der Gruppe 14

4.2.1. Reaktion mit Silanen

Nolan und Mitarbeiter berichteten kürzlich über eine fluoridfreie Transmetallierung von Organosilanen auf Gold.^[111] IPr-Goldhydroxidkomplexe reagieren mit Aryltrimethoxysilanen bei Raumtemperatur zu IPr-Arylgoldkomplexen (Schema 44). Die Reaktion umfasst die Bildung

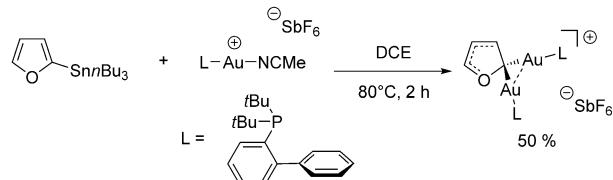


Schema 44. Synthese von Arylgoldkomplexen durch Si-Au-Transmetallierung aus Goldhydroxiden und unter Bildung von Goldsilanolatkomplexen.

von Goldsilanolatintermediaten, die isoliert und charakterisiert werden können. Die Si-Au-Transmetallierung verläuft am erfolgreichsten in 1,4-Dioxan und vermutlich über eine fünfach koordinierte Si-Spezies. In dem Prozess werden funktionelle Gruppen gut toleriert und auch Vinyl- und Arylgruppen übertragen.

4.2.2. Reaktion mit Stannanen

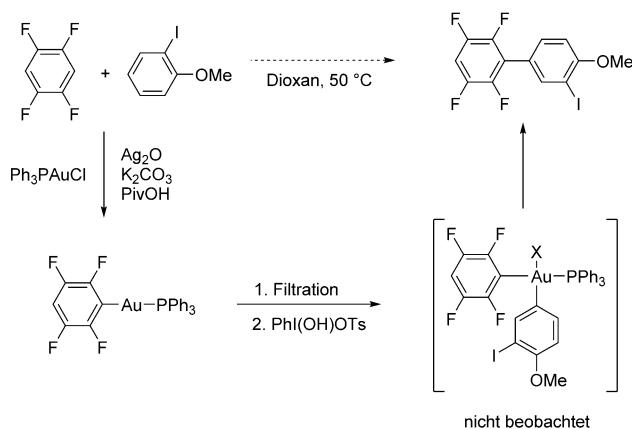
In mechanistischen Untersuchungen von goldkatalysierten Cycloisomerisierungen/Stannylierungen von 1,6-Diin-4-enolen führte Liu eine Sn-Au-Transmetallierung durch und isolierte dabei einen *gem*-diaurierten Furylkomplex (Schema 45).^[112] Die Übertragung organischer Fragmente



Schema 45. Transmetallierung eines Organostannans auf einen kationischen Goldkomplex.

von Zinn auf Gold wurde im Zusammenhang mit der Au/Pd-Katalyse untersucht. Zuerst berichteten Blum und Mitarbeiter, dass $(Ph_3P)AuSbF_6$ die Transmetallierung von Zinn auf Palladium in der Carbostannylierung von Alkinen vermitteln kann.^[82,83] Dann zeigte eine Gruppe um Casares und Espinet, dass $(Ph_3E)AuX$ ($E = P, As; X = Cl, I$) die Sn-Pd-Transmetallierung begünstigen kann und dass Au/Pd-Systeme die Stille-Kupplung sperriger Substrate besonders effizient katalysieren.^[89]

Insgesamt zeigen diese Beispiele, dass Organogold(I)- und Organogold(III)-Komplexe durch Transmetallierung von Organobor-, Organosilicium- oder Organozinnnderivaten leicht zugänglich sind. In Abhängigkeit von der Art des Transferreagens und den Reaktionsbedingungen wurden verschiedene Mechanismen vorgeschlagen. Bisher blieb die Übertragung organischer Fragmente von Hauptgruppenelementen auf Gold hauptsächlich auf Aryleinheiten und vereinzelt Vinylgruppen beschränkt. Die Zugänglichkeit von Alkylgoldspezies durch Transmetallierung muss noch untersucht werden.



Schema 46. Sequentielle $\text{Au}^{\text{I}}/\text{Au}^{\text{III}}$ -C-H-Bindungsaktivierung und anschließende reduktive Eliminierung von Biarylen.

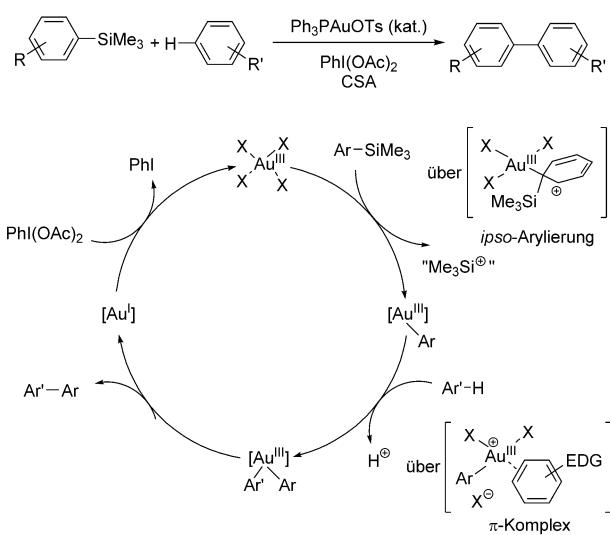
4.3. Direkte C-H-Aurierung

Ein weiterer Weg zu Arylgoldkomplexen ist die direkte C-H-Aktivierung einfacher Arene. Gold(III)-Salze sind seit längerem dafür bekannt, dass sie leicht eine $\text{C}(\text{sp}^2)$ -H-Bindungsaktivierung bewirken können.^[113] Diese Aurierungen sind bequemer als klassische Transmetallierungen, für die die C-H-Bindung zuvor funktionalisiert und ein reaktiveres metallorganisches Derivat gebildet werden muss. Es wurden katalytische C-H-Bindungsfunktionalisierungsprozesse für Gold entwickelt, und mehrere Übersichtsartikel behandeln neuere Erfolge auf diesem Gebiet.^[11d, 114–116] Für die folgende Diskussion wurden aktuelle Berichte ausgewählt, die grundlegende Erkenntnisse zur C-H-Bindungsaktivierung an Gold lieferten.

Abhängig von der Oxidationsstufe des Golds wurden verschiedene Mechanismen vorgeschlagen. Für Gold(III)-Komplexe wird allgemein angenommen, dass der Prozess über eine elektrophile Aktivierung ($\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$ -Weg) verläuft und nur elektronenreiche Arene leicht reagieren.^[11d, 117] Dagegen aktivieren Gold(I)-Komplexe bevorzugt elektronenarme Arene, und für die Aurierung wird in diesem Fall ein konzertierter Metallierungs-Deprotonierungs-Mechanismus vermutet (typische Bedingungen umfassen ein Silbersalz, eine milde Base und Pivalinsäure).^[118]

Aufgrund der orthogonalen Reaktivität von $\text{Au}^{\text{I}}/\text{Au}^{\text{III}}$ -Komplexen bei der C-H-Aktivierung^[11d, 119, 120] entwickelte Larrosas Gruppe eine stöchiometrische oxidative Kreuzkupplung für elektronenarme und elektronenreiche Arene (Schema 46).^[119] Zuerst erfolgt die Aurierung des elektronenarmen Arens mit einem Phosphangold(I)-Komplex in Gegenwart von Ag_2O und K_2CO_3 . Nach Abtrennung der Silber- und Kaliumsalze reagiert der entstehende Arylgold(I)-Komplex mit Hydroxy(phenyl)iodoniumtosylat zur selektiven Bildung des Kreuzkupplungsprodukts. Angenommen wurde, dass die in situ erzeugte Arylgold(III)-Spezies eine selektive C-H-Aktivierung des elektronenreichen Arens bewirkt und einen Bis(aryl)gold(III)-Komplex bildet, der eine reduktive Eliminierung eingeht.

Die Entdeckung goldkatalysierter Kupplungen zwischen einfachen Arenen und Aryltrimethylsilanen durch Lloyd-Jones, Russell und Ball war ein entscheidender Durchbruch.^[120] Die Reaktion wurde mithilfe kinetischer Analysen sorgfältig untersucht,^[121] und eine vereinfachte Darstellung des Katalysezyklus ist im Schema 47 gezeigt. Die aktive



Schema 47. Vereinfachter Katalysezyklus für die goldkatalysierte direkte Arylierung von Arylsilanen mit vorgeschlagenen Schlüsselintermediaten.

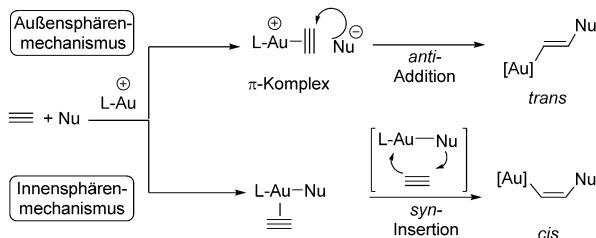
Spezies ist ein „ligandenfreies“ Gold(III)-Derivat, das in situ durch Oxidation erzeugt wird. Die Reaktion erfolgt über zwei aufeinanderfolgende elektrophile Arylierungen ($\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$) mit dem Arylsilan und dem Aren, an die sich eine reduktive Eliminierung anschließt. Die Reaktion führt hochselektiv zur Heterokupplung, im Vergleich zur Homokupplung, insbesondere mit elektronenreichen Arenen. Es wurde angenommen, dass die erste Aurierung selektiv am Arylsilan auftritt (die Silylgruppe wirkt aktivierend und lenkt die Reaktion an die *ipso*-Position), während die zweite Aurierung durch π -Koordination des elektronenreichen Arens kontrolliert wird.

Die Verwendung von Goldkomplexen, insbesondere Gold(III)-Spezies, zur Aurierung einer $\text{C}(\text{sp}^2)$ -H-Bindung wurde belegt, es sind jedoch nur wenige Beispiele bekannt. Bisher sind nur wenige Informationen über den Mechanismus ($\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$ oder CMD) der C-H-Aurierung und die wichtigsten Kontrollfaktoren verfügbar. Genau definierte Gold(III)-Komplexe werden gewiss zur Entwicklung dieses Gebiets und zum besseren Verständnis der Parameter beitragen, die die Effizienz und Selektivität von C-H-Aurierungen bestimmen. Weitere Untersuchungen sind auch zur Bestimmung der Bedingungen erforderlich, unter denen die Umwandlungen als stöchiometrisch bis katalytisch vorhergesagt werden können.

5. Migratorische Insertion und verschiedene andere Reaktionen

Die migratorische Insertion ist für alle Übergangsmetalle bekannt. Dieser Elementarschritt der Organometallchemie liegt vielen wichtigen katalytischen Prozessen zugrunde, die die Funktionalisierung, Derivatisierung oder Kupplung ungesättigter Substrate (Olefine, Alkine, Ketone, Imine usw.) umfassen.

In den letzten Jahren wurde die migratorische Insertion von C-C-Mehrfachbindungen an Gold häufig als möglicher Weg zur Erklärung goldkatalysierter Funktionalisierungsreaktionen betrachtet.^[6, 122–124] Eingehende mechanistische Untersuchungen wurden insbesondere für die goldkatalysierte Hydroaminierung von Alkinen,^[125–129] Allenen^[127, 130–132] und Alkenen durchgeführt.^[133, 134] Obwohl einige Berichte einen Innensphären-Insertionsweg vorschlugen (d.h. migratorische Insertion des π -Substrats in eine Au-N-Bindung unter Bildung eines *cis*-Vinylgoldkomplexes, Schema 48),^[125, 126, 128, 130]



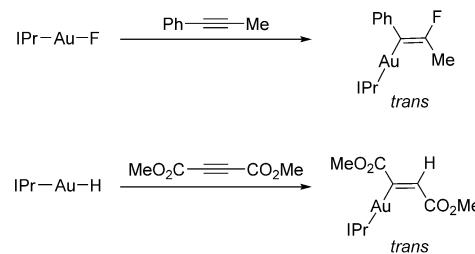
Schema 48. Außensphären- und Innensphären-Mechanismus für die goldkatalysierte Addition von Nucleophilen an Alkine.

stützen die meisten experimentellen und rechnerischen Ergebnisse einen Außensphären-Mechanismus (nucleophiler Angriff des π -Komplexes in *anti*-Stellung zu Gold und Bildung eines *trans*-Vinylgoldkomplexes, Schema 48).^[6, 135] Außerdem wurde gezeigt, dass isolierte NHC-Gold(I)-Amidkomplexe^[136] und -Phenoxidkomplexe^[137] auch bei hohen Temperaturen nicht mit Alkinen reagieren. Somit sind diese Verbindungen sehr wahrscheinlich keine Intermediate in der goldkatalysierten Addition von O- und N-Nucleophilen an π -Substrate.

Parallel dazu wurden kürzlich grundlegende Untersuchungen zur Reaktion genau definierter Gold(I)- und Gold(III)-Komplexe mit Alkinen, Alkenen und Allenen durchgeführt. Entsprechend wurden stöchiometrische Insertionen in verschiedene Au-X-Bindungen ($X = H, C, O, F, Si$) beobachtet.

5.1. Stöchiometrische Insertionen mit Gold(I)-Komplexen

Sadighi und Mitarbeiter berichteten über die Insertion von Alkinen in Au-F- und Au-H-Bindungen von NHC-Gold(I)-Fluoridkomplexen^[138] bzw. -Hydridkomplexen.^[139] Die entstehenden Vinylgoldkomplexe weisen eine *trans*-Anordnung auf (Schema 49), was einen einstufigen *syn*-Insertionsmechanismus ausschließt. Für das Gold(I)-fluorid wird ein



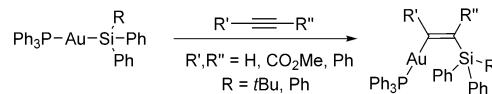
Schema 49. Stöchiometrische Reaktionen zwischen Alkinen und NHC-Goldfluoridkomplexen und NHC-Goldhydridkomplexen.

Verlauf über eine Verdrängung des Fluorids und eine anschließende nucleophile *anti*-Addition an das π -koordinierte Alkin angenommen. Für die Insertion des elektronenarmen Alkins in die Au-H-Bindung wurde ein Radikalmechanismus oder eine *syn*-Insertion/Isomerisierung vorgeschlagen.

Das NHC-Gold(I)-hydrid reagiert nicht mit terminalen und nichtaktivierten Alkinen. Hashmi, Köppel und Mitarbeiter berichteten auch, dass Olefine wie Ethylen oder Norbornen auch bei Erhitzen nicht in die Au-H-Bindung inserieren. Tatsächlich zeigten Rechnungen, dass zum Einschub von Olefinen in Gold(I)-Wasserstoff-Bindungen eine große Aktivierungsbarriere überwunden werden muss und hohe Temperaturen notwendig sind ($> 150^\circ\text{C}$).^[140]

Somit reagieren zweifach koordinierte Gold(I)-Komplexe, mit ungesättigten Substraten nicht über einen Innenosphären-Koordinations-Insertions-Mechanismus.^[141] Wie bereits in Abschnitt 2 angeführt, ist die Koordination eines dritten Liganden an zweifach koordinierte Gold(I)-Komplexe sehr ungünstig^[40–57] aufgrund einer hohen Deformationsenergie.^[40, 53] Dies stellt für die Entwicklung von migratorischen Insertionen mit Gold(I)-Komplexen ein Hauptproblem dar.

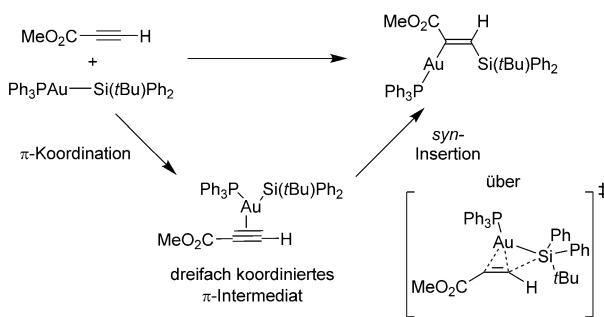
Eine bemerkenswerte Ausnahme betrifft Gold(I)-Silylkomplexe. Amgoune, Bourissou und Mitarbeiter berichteten kürzlich, dass innere und terminale Alkine sowie Allenen leicht *syn*-selektiv in die Au-Si-Bindungen von $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}(\text{SiPh}_2\text{R})$ -Komplexen inserieren (Schema 50).^[142]



Schema 50. Selektive *syn*-Insertion von Alkinen in die Au-Si-Bindung von Phosphangold(I)-Silylkomplexen.

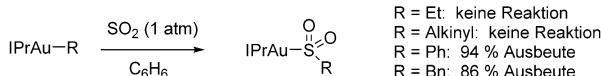
Die entstehenden β -Silylvinylgoldkomplexe wurden isoliert und strukturell charakterisiert, wodurch in allen Fällen eine *cis*-Anordnung der Gold- und Siliciumatome bestimmt wurde. Der Reaktionsmechanismus wurde durch einen kombinierten experimentellen und rechnerischen Ansatz eingehend untersucht.^[142b] Kinetische Experimente zeigten, dass für das Alkin und den Goldsilylkomplex eine Reaktion erster Ordnung vorliegt. Miqueu untersuchte mehrere Reaktionswege durch DFT-Rechnungen, einschließlich der direkten 1,2-Addition der Au-Si-Bindung an das Alkin mit oder ohne Phosphandissoziation. Der bevorzugte Weg umfasst

einen zweistufigen Koordinations-Insertions-Prozess. Zuerst koordiniert das Alkin zum Phosphangold(I)-Silylkomplex unter Bildung eines dreifach koordinierten π -Komplexes, worauf eine migratorische Insertion als geschwindigkeitsbestimmender Schritt folgt (Schema 51). Die elektronischen Eigenschaften des Silylliganden, insbesondere der starke σ -Donorcharakter, spielen eine entscheidende Rolle bei der Bildung des intermediären π -Komplexes und der anschließenden *syn*-Insertion.



Schema 51. Zweistufiger Innensphären-Mechanismus für die Insertion von Methylpropiolat in die Au-Si-Bindung von Phosphangold(I)-Silylkomplexen.

Diese Ergebnisse zeigen deutlich, dass die Insertion von Alkinen in Gold-Silyl-Bindungen über einen Innensphären-Mechanismus verlaufen kann, und sie stützen die vorgeschlagenen Mechanismen für die Funktionalisierung von Alkinen mit (Di)Silanen durch Katalyse mit Goldnanopartikeln.^[143–145] Auffallend ist, dass der entsprechende Gold(I)-Methylkomplex gegenüber Alkinen inert ist. Organogold(I)-Komplexe reagieren nicht mit Vinylketonen,^[99] und das einzige Beispiel für eine Insertion in Au-C-Bindungen ist durch die Reaktion mit Schwefeldioxid gegeben (Schema 52).^[146]



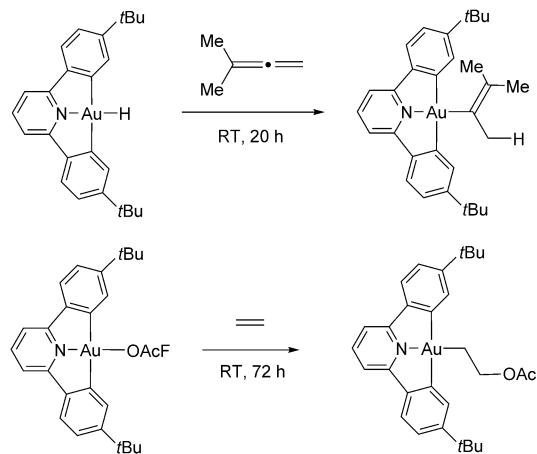
Schema 52. Reaktion von SO_2 mit NHC-Gold(I)-Kohlenstoff-Bindungen.

Während mit Phenylacetylid- und Ethyl-NHC-Goldkomplexen keine Reaktion beobachtet wurde, inserierte SO_2 bei Raumtemperatur in Au-Ph- und Au-CH₂Ph-Bindungen. Die Goldsulfonatkoplexe wurden in guten Ausbeuten isoliert und vollständig charakterisiert. Dieser Elementarschritt wurde in eine mehrstufige Reaktionssequenz eingebettet, die B-Au-Transmetallierung und Ligandenaustausch umfasste und insgesamt die katalytische Sulfinierung von Arylboronsäuren ermöglichte.

5.2. Stöchiometrische Insertionen mit Gold(III)-Komplexen

Aufgrund ihres ungesättigten Charakters (d^8 -Konfiguration) sind Gold(III)-Komplexe vielversprechende Kandidaten für die migratorische Insertion. Obwohl die geringe Stabilität von Gold(III)-Spezies eine Untersuchung beschränkt, führte die Verwendung stark koordinierender Liganden zu beachtlichen Fortschritten in den letzten Jahren.^[147] Die Koordination von Alkenen an definierte Gold(III)-Komplexe wurde belegt, und es wurden detaillierte Einblicke in die Bindungssituation gewonnen.^[148,149] Einige neuere Berichte stützen auch die Insertion von Alkenen in Au^{III}-H-, -O- und -C-Bindungen.

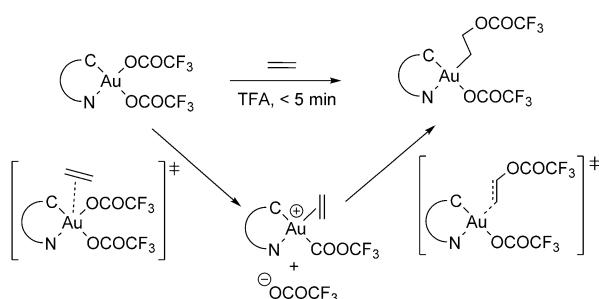
Bochmann und Mitarbeiter berichteten kürzlich über die Synthese und Charakterisierung des ersten Gold(III)-Hydridkomplexes unter Verwendung eines starren C,N,C-Pinzenliganden auf Basis von 2,6-Bis(*4'-tert*-butylphenyl)pyridin.^[150,151] Der Hydridkomplex geht Insertionen mit Allenen ein und bildet regioselektiv Gold(III)-Vinylkomplexe (Schema 53). Doch im Unterschied zu dem von Sadighi be-



Schema 53. Reaktionen eines Gold(III)-hydrids mit Allen (oben) und eines Gold(III)-trifluoracetats mit Ethylen (unten).

schriebenen NHC-Gold(I)-Hydridkomplex wurde mit Alkinen keine Reaktion beobachtet, auch nicht mit Ethylen. Nach Substitution des Hydrids durch einen Trifluoracetatliganden erfolgte bei Raumtemperatur eine langsame, doch quantitative Insertion von Ethylen in die Au^{III}-OAc^F-Bindung ($\text{OAc}^F = \text{OCOCF}_3$; Schema 53).

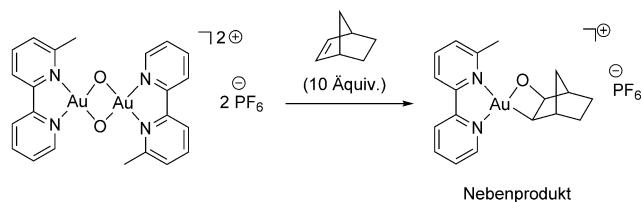
Die Insertion von Ethylen in die Au-OAc^F-Bindung eines Gold(III)-Komplexes mit C,N-cyclometalliertem 2-(*p*-Tolyl)pyridin-Ligand wurde eingehend von Tilset und Mitarbeitern untersucht.^[152] Entsprechend einer Röntgenstrukturanalyse inseriert Ethylen in die Au-O-Bindung in *trans*-Stellung zum Stickstoffatom des C,N-Liganden. Experimentelle und theoretische Untersuchungen zeigten, dass die Reaktion in zwei Schritten abläuft (Schema 54). Zunächst wird der OAc^F-Ligand in *trans*-Stellung zum N durch Ethylen über einen assoziativen Mechanismus unter Bildung des entsprechenden Gold(III)-Ethylene- π -Komplexes verdrängt. Markierungsexperimente mit Deuterium zeigten, dass der zweite



Schema 54. Insertion von Ethylen in die $\text{Au}\text{-OAc}^{\text{F}}$ -Bindung eines C,N -cyclometallierten $\text{Au}^{\text{III}}(\text{OAc}^{\text{F}})_2$ -Komplexes.

Schritt über eine *anti*-Addition des freien OAc^{F} -Anions an das koordinierte Olefin erfolgt (Außensphäre). Die *syn*-Insertion des koordinierten Ethylens in die $\text{Au}^{\text{III}}\text{-OAc}^{\text{F}}$ -Bindung (Innensphäre) scheint weniger günstig zu sein.

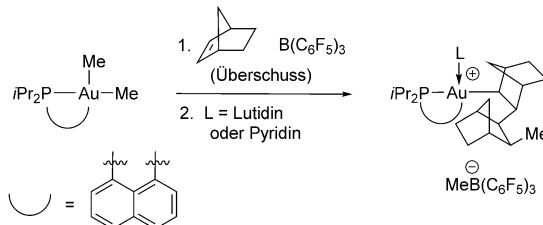
In einer Studie über dimere Goldoxospezies gelang Cinelly et al. die Isolierung und strukturelle Charakterisierung eines einzigartigen Auraoxetans als Nebenprodukt der Reaktion mit Norbornen (*syn*-Oxyaurierung, formale Insertion von Norbornen in die $\text{Au}^{\text{III}}\text{-O}$ -Bindung; Schema 55).^[153]



Schema 55. Reaktion einer Goldoxospezies mit Norbornen.

Zum Nachweis der migratorischen Insertion von Olefinen in Gold-Kohlenstoff-Bindungen untersuchten Amgoune, Bourissou und Mitarbeiter kürzlich die Reaktivität von P,C-cyclometallierten Gold(III)-Dimethylkomplexen mit Alkenen in Gegenwart von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.^[109] In Abhängigkeit von der Art des Olefins trat ein kompetitiver $\text{Me}/\text{C}_6\text{F}_5$ -Transfer auf (siehe Abschnitt 4). Während Ethylen und Styrol unter diesen Bedingungen nicht reagierten, inserierte Norbornen (NB) bei tiefer Temperatur leicht in die $\text{Au}^{\text{III}}\text{-C}$ -Bindung. Der entstehende instabile kationische Gold(III)-Norbornylkomplex konnte mit Pyridinen oder Chlorid abgefangen werden und bildete thermisch stabile, vierfach koordinierte Gold(III)-Alkylkomplexe (Schema 56). Eine Röntgenstrukturanalyse bestätigte die Insertion von zwei NB-Einheiten von der *exo*-Seite in *syn*-Anordnung, was für einen Innensphären-Mechanismus spricht. Diese Ergebnisse verdeutlichen die Fähigkeit von Gold(III)-Alkylkomplexen zur migratorischen Insertion von Olefinen, doch es sind zusätzliche Studien erforderlich, um weitere Einblicke in den Mechanismus zu erlangen und den Prozess für andere Olefine allgemein anwenden zu können.

Diese neueren Erkenntnisse zeigen, dass Gold(III)-Komplexe vielversprechende Verbindungen für die Entde-



Schema 56. Insertion von Norbornen in $\text{Au}^{\text{III}}\text{-C}$ -Bindungen.

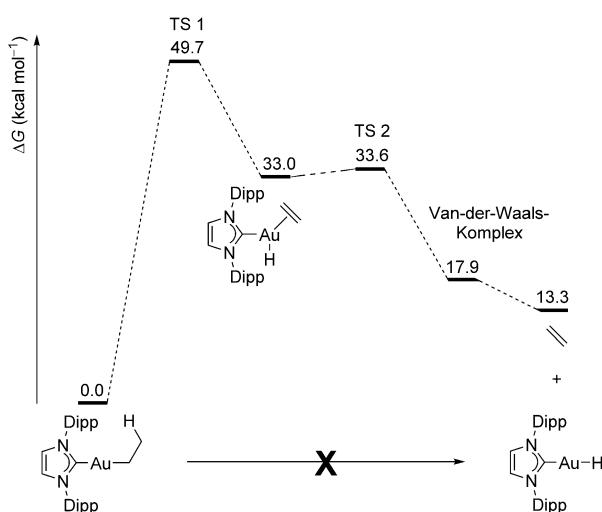
ckung neuer goldvermittelter Insertionsprozesse sind, und die Erzeugung relativ stabiler Gold(III)-Komplexe mit einer migrationsfähigen Gruppe und einer freien Koordinationsstelle wird gewiss für zukünftige Entwicklungen eine wichtige Rolle spielen.

5.3. β -Hydrideliminierung

Die β -Hydrideliminierung tritt bei Metallalkylkomplexen auf und ist die mikroskopische Umkehrung der Olefininsertion in M-H-Bindungen. Die Eliminierung eines Wasserstoffatoms in β -Position zum Metallzentrum erzeugt eine Metallhydridspezies und ein Olefin. Diese Umwandlung ist für die Katalyse von großer Bedeutung und wird häufig als Nebenreaktion in Umsetzungen mit Metallalkylkomplexen beobachtet. Während die Neigung später Übergangsmetalle zur β -Hydrideliminierung bekannt ist, ist die Reaktivität von Goldalkylkomplexen noch immer schlecht verstanden, und Goldkomplexe werden oft als sehr inaktiv für β -Hydrideliminierungen angesehen.^[154] Eines von wenigen Beispielen wurde von Toste und Mankad nach der Untersuchung von NHC-Alkylgold(III)-Fluoridkomplexen beschrieben (siehe Abschnitt 3.2). In diesem Fall scheint die Bildung von Alkenen als Nebenprodukte darauf hinzuweisen, dass die β -Hydrideliminierung mit der reduktiven C-F-Eliminierung konkurriert.^[69]

Köppel, Hashmi und Mitarbeiter untersuchten die β -H-Eliminierung an Gold.^[140] DFT-Rechnungen prognostizierten eine hohe Barriere ($49.7 \text{ kcal mol}^{-1}$) für die β -Hydrideliminierung von Ethylen aus dem $(i\text{Pr})\text{Au}(\text{Et})$ -Komplex und die Bildung einer energiereichen dreifach koordinierten Ethylengold(I)-Hydridspezies. Damit übereinstimmend wurde experimentell gezeigt, dass der $(i\text{Pr})\text{Au}(\text{Et})$ -Komplex erst bei etwa 180°C und vermutlich nicht über eine β -Hydrideliminierung zerfällt (Schema 57).

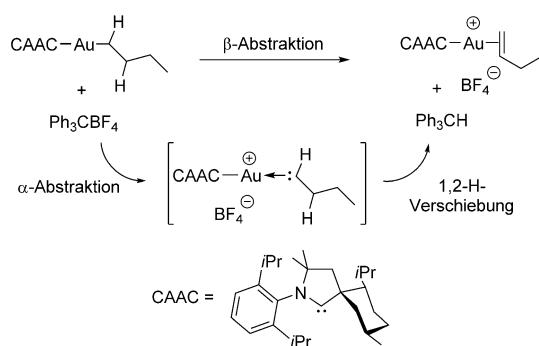
Die mangelnde Reaktivität von Gold(I)-Komplexen wurde mit der gefüllten 5d-Schale erklärt, wodurch keine für die Eliminierung notwendige C-H \cdots Au-Wechselwirkung möglich ist. Schmidbaur, Raubenheimer und Dobrzańska schrieben in einer ausführlichen Analyse von Gold-Wasserstoff-Wechselwirkungen dazu: „*there is currently no evidence for agostic interactions in organogold compounds [...]*“.^[155] Dennoch könnten diese Wechselwirkungen, wie von Köppel und Hashmi vorgeschlagen, in Gold(III)-Alkylkomplexen existieren,^[140] und Untersuchungen zu diesem Thema würden sicher wertvolle Ergebnisse liefern.



Schema 57. Berechnetes Reaktionsprofil für die β -Hydrideliminierung aus einem NHC-Gold(I)-Ethylkomplex. Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl.

5.4. α - und β -Hydridabstraktion

Anders als im Fall der β -Hydrideliminierung wurde von Bertrand gezeigt, dass α - und β -Hydridabstraktionen mit Gold(I)-Alkylkomplexen glatt ablaufen.^[156] Die Behandlung eines (CAAC)-Gold(I)-n-Butylkomplexes mit Triphenylcarbeniumtetrafluorborat führte schnell und quantitativ zu dem entsprechenden (2-Buten)gold(I)-Komplex. Zur Unterscheidung zwischen einer direkten β -Hydridabstraktion und einer zweistufigen Sequenz aus α -Hydridabstraktion und anschließender 1,2-Wasserstoffverschiebung wurden am Gold verschiedene Alkylgruppen eingeführt (*tert*-Butyl, Neopenetyl). Demzufolge sind Wasserstoffatome in β -Position reaktiv, doch beide Stellungen sind ausreichend hydridisch (Schema 58).



Schema 58. Hydridabstraktion aus einem CAAC-Gold(I)-Alkylkomplex.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Mit Ausnahme einiger weniger bemerkenswerter Beiträge aus den 1970er Jahren wurde die Reaktivität von Goldkomplexen früher kaum untersucht, und lange Zeit wurde nur ihr Lewis-Säure-Charakter wahrgenommen. Eine Reihe grundlegender Untersuchungen hat aber kürzlich gezeigt,

dass die Reaktivität von Goldkomplexen vielfältig ist und weit über die π -Aktivierung hinausreicht. Beispiele für oxidative Addition, reduktive Eliminierung, Transmetallierung und migratorische Insertion wurden beschrieben, und die Reaktionsfähigkeit von Gold in diesen wichtigen metallorganischen Elementarschritten wurde aufgezeigt.

Doch wie bereits hier verdeutlicht, wird die Reaktivität von Gold und anderen Übergangsmetallen, insbesondere der Metalle der benachbarte Gruppe 10, nicht zwingend durch analoge Faktoren bestimmt. Gold hat ungewöhnliche Koordinations-eigenschaften und seine Koordinationsumgebung spielt eine wesentliche Rolle für die Reaktivität, sowohl für Gold(I)- als auch Gold(III)-Komplexe. Das Design passender Liganden und die Synthese geeigneter Komplexe sind daher entscheidend.

Auch wenn die Reaktivität von Goldkomplexen erheblich erweitert wurde, steht dieser Forschungsbereich noch am Anfang, und es müssen weiterhin große Anstrengungen unternommen werden, bis ein vergleichbarer Kenntnisstand erreicht ist wie für die Metalle der Gruppe 10. Einige der Elementarreaktionen (migratorische Insertion, oxidative Addition) wurden erst kürzlich nachgewiesen, und ihre Anwendung ist noch immer relativ begrenzt. Andere Umwandlungen, wie β -Hydrid-/Halogenid-/Alkyleliminierungen, sind bislang unbekannt. Eine große Herausforderung besteht auch in der Entwicklung realisierbarer Katalysezyklen basierend auf diesen Elementarschritten.^[12, 22, 120, 121]

Das Ziel dabei ist nicht, die bekannten Pd-katalysierten Umwandlungen mit Goldkomplexen zu reproduzieren, sondern die Vorteile der besonderen Eigenschaften von Gold (insbesondere die einzigartige Toleranz gegenüber funktionalen Gruppen und die Lewis-Acidität) zur Entwicklung wertvoller Synthesemethoden zu nutzen. Entsprechend könnten milder Bedingungen, eine größere Substratbreite und eine ungewöhnliche Selektivität erzielt sowie neue Umwandlungen entdeckt werden.

Danksagung

Wir danken dem Centre National de la Recherche Scientifique, der Université de Toulouse und der Agence Nationale de la Recherche (ANR-10-BLAN-070901 und ANR-JCJC-2012-POGO) für die finanzielle Unterstützung. Unser Dank gilt auch Umicore AG für die großzügige Schenkung der Goldvorstufen. Ein besonderer Dank gilt den folgenden Mitarbeitern für ihre wertvollen Beiträge: P. Gualco, N. Lassauque, J. Guenther, F. Chadoura, F. Rekhroukh, A. Zeineddine (LHFA), C. E. Kefalidis, L. Maron (LPCNO), L. Estévez, K. Miqueu (IPREM).

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15022–15045
Angew. Chem. **2015**, *127*, 15234–15258

- [1] H. Schmidbaur, *Naturwiss. Rundsch.* **1995**, *48*, 443–451.
- [2] a) Y. Fukuda, K. Utimoto, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3729–3731;
b) J. H. Teles, S. Brode, M. Chaban, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1415–1418; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1475–1478;
c) A. S. K. Hashmi, L. Schwarz, J. H. Choi, T. M. Frost, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2285–2288; *Angew. Chem.* **2000**, *112*,

- 2382–2385; d) A. S. K. Hashmi, T. M. Frost, J. W. Bats, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11553–11554.
- [3] Übersichtsartikel zur Goldkatalyse: a) A. S. K. Hashmi, G. J. Hutchings, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7896–7936; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8064–8105; b) A. S. K. Hashmi, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3180–3211; c) A. Fürstner, P. W. Davies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3410–3449; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3478–3519; d) A. Arcadi, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3326–3350; f) D. J. Gorin, B. D. Sherry, F. D. Toste, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3351–3378; g) A. Fürstner, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3208–3221; h) A. Corma, A. Leyva-Perez, M. J. Sabater, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1657–1712; i) M. Rudolph, A. S. K. Hashmi, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2448–2462.
- [4] Ein neuerer Übersichtsartikel zur dualen Goldkatalyse: A. S. K. Hashmi, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 864–876.
- [5] a) A. S. K. Hashmi, D. F. Toste, *Modern Gold Catalyzed Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**; b) R. Dorel, A. M. Echavarren, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 9028–9072.
- [6] Übersichtsartikel zu katalytischen Intermediaten in der Goldkatalyse: a) A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5232–5241; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5360–5369; b) L. P. Liu, G. B. Hammond, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3129–3139; c) A. M. Echavarren, C. Obradors, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 16–28.
- [7] Übersichtsartikel zu π -Komplexen: a) H. Schmidbaur, A. Schier, *Organometallics* **2010**, *29*, 2–23; b) R. E. M. Brooner, R. A. Widenhoefer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11714–11724; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 11930–11941.
- [8] Zur Isolierung von σ,π -diarierten Komplexen: a) A. Gómez-Suárez, S. Dupuy, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 938–942; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 972–976; b) D. Weber, M. R. Gagné, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 335–338; c) A. S. K. Hashmi, T. Lauterbach, P. Nösel, M. H. Vilhelmsen, M. Rudolph, F. Rominger, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 1058–1065.
- [9] Übersichtsartikel zu Carben-/Carbenoid-/Carbokationspezies: a) H. G. Raubenheimer, S. Cronje, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1998–2011; b) A. M. Echavarren, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 431–433; c) D. Benitez, N. D. Shapiro, E. Tkatchouk, Y. Wang, W. A. Goddard III, F. D. Toste, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 482–486; d) Y. Wang, M. E. Muratore, A. M. Echavarren, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 7332–7339; e) D. Qian, J. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 677–698.
- [10] J. F. Hartwig, *Organotransition Metal Chemistry: From Bonding to Catalysis*, University Science Books, Sausalito, **2009**.
- [11] Neuere Übersichtsartikel: a) M. N. Hopkinson, A. D. Gee, V. Gouverneur, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8248–8262; b) P. Garcia, M. Malacria, C. Aubert, V. Gandon, L. Fensterbank, *Chem-CatChem* **2010**, *2*, 493–497; c) H. A. Wegner, M. Auzias, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8236–8247; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8386–8397; d) T. C. Boorman, I. Larrosa, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1910–1925.
- [12] Kürzlich wurden alternative Strategien zur Umsetzung von $\text{Au}^{\text{I}}/\text{Au}^{\text{III}}$ -Katalysezyklen unter Verwendung von Aryldiazonium- oder Aryliodoniumspezies entwickelt. Siehe: a) B. Sahoo, M. N. Hopkinson, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5505–5508; b) X.-Z. Shu, M. Zhang, Y. He, H. Frei, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5844–5847; c) R. Cai, M. Lu, E. Y. Aguilera, Y. Xi, N. G. Akhmedov, J. L. Petersen, H. Chen, X. Shi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8772–8776; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 8896–8900.
- [13] D. J. Gorin, F. D. Toste, *Nature* **2007**, *446*, 395–403.
- [14] a) T. Lauterbach, M. Livendahl, A. Rosellón, P. Espinet, A. M. Echavarren, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3006–3009; b) M. Livendahl, P. Espinet, A. M. Echavarren, *Platinum Met. Rev.* **2011**, *55*, 212–214.
- [15] A. S. K. Hashmi, C. Lothschütz, R. Döpp, M. Ackermann, J. D. B. Becker, M. Rudolph, C. Scholz, F. Rominger, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 133–147.
- [16] Die Standardelektrodenpotentiale für $\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+$ und Pd^{2+}/Pd in wässriger Lösung betragen 1.41 bzw. 0.94 V. Siehe: S. G. Bratsch, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1989**, *18*, 1–21.
- [17] J. H. Teles, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5556–5558; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 5648–5650.
- [18] A. Tamaki, J. K. Kochi, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *40*, C81–C84.
- [19] A. Shiotani, H. Schmidbaur, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *37*, C24–C26.
- [20] a) A. Johnson, R. Puddephatt, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1973**, *9*, 1175–1177; b) A. Johnson, R. J. Puddephatt, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *85*, 115–121.
- [21] M. T. Johnson, J. M. J. van Rensburg, M. Axelsson, M. S. G. Ahlquist, O. F. Wendt, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2373–2377.
- [22] M. D. Levin, F. D. Toste, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6211–6215; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6325–6329.
- [23] Schmidbaur und Fackler zeigten, dass Zweikernkomplexe der allgemeinen Formel $[\text{Au}(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2]$ mit Methyliodid bei 25°C innerhalb von Minuten reagieren und die entsprechenden formalen $\text{Au}^{\text{II}}\text{-}\text{Au}^{\text{II}}$ - und $\text{Au}^{\text{III}}\text{-}\text{Au}^{\text{III}}$ -Komplexe bilden (je nachdem, wie viele Äquivalente MeI eingesetzt wurden). Die Reaktionen verlaufen nach $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismen und werden durch die zwei nahe gelegenen Metallzentren begünstigt. Siehe: a) A. Laguna, M. Laguna, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193–195*, 837–856; b) J. P. Fackler, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6959–6972; c) P. Jandik, U. Schubert, H. Schmidbaur, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 73; *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 74–75.
- [24] K. L. Vikse, A. Zavras, T. H. Thomas, A. Arafard, G. N. Khairallah, A. J. Canty, B. F. Yates, R. A. J. O'Hair, *Organometallics* **2015**, *34*, 3255–3263.
- [25] M. S. Winston, W. J. Wolf, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7777–7782.
- [26] C. González-Arellano, A. Corma, M. Iglesias, F. Sánchez, *J. Catal.* **2006**, *238*, 497–501.
- [27] C. González-Arellano, A. Abad, A. Corma, H. García, M. Iglesias, F. Sánchez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1536–1538; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1558–1560.
- [28] Die Katalyseaktivität wurde auf Palladium-Verunreinigungen im niedrigen ppm-Bereich zurückgeführt. Siehe Lit. [14] und *Chem. Eng. News* **2011**, *89*, 30–31.
- [29] A. Corma, R. Juárez, M. Boronat, F. Sánchez, M. Iglesias, H. García, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1446–1448.
- [30] Ein neuerer Übersichtsartikel zur Katalyseaktivität dieser Goldspezies im Subnanometerbereich: M. Boronat, A. Leyva-Pérez, A. Corma, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 834–844.
- [31] P. S. D. Robinson, G. N. Khairallah, G. da Silva, H. Lioe, R. A. J. O'Hair, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3812–3817; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3878–3883.
- [32] R. E. Bachman, S. A. Bodolosky-Bettis, C. J. Pyle, M. A. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14303–14310.
- [33] Davison und Ibers berichteten schon früh über die oxidative Addition von Bis(trifluormethyl)-1,2-dithioethan an $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ unter Bildung eines Chlorotriphenylphosphonium-tetrathiolatoaurat(III)-Salzes. Siehe: a) A. Davison, D. V. Howe, E. T. Shawl, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 458–463; b) J. H. Enemark, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 2636–2642.
- [34] P. Gualco, S. Ladeira, K. Miqueu, A. Amgoune, D. Bourissou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8320–8324; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8470–8474.
- [35] Der Bis(silyl)gold(III)-Komplex mit einem Chloridion ist oberhalb -60°C nicht stabil. Er reagiert mit Wasser oder Sauerstoff zu einem Diphenylgold(I)-Komplex mit einem eingeschobenen Sauerstoffatom in der Si-Si-Bindung. Dieser Ablauf ist eines von wenigen Beispielen für einen Gold(I)-

- Gold(III)-Gold(I)-Redoxprozess. Siehe: P. Gualco, S. Ladeira, K. Miqueu, A. Amgoune, D. Bourissou, *Organometallics* **2012**, *31*, 6001–6004.
- [36] N. Lassauque, P. Gualco, S. Mallet-Ladeira, K. Miqueu, A. Amgoune, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13827–13834.
- [37] Durch Koordination zu Kupfer wurde ein sehr seltener σ-Komplex isoliert und strukturell charakterisiert. Siehe: P. Gualco, A. Amgoune, K. Miqueu, S. Ladeira, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4257–4259.
- [38] J. Guenther, S. Mallet-Ladeira, L. Estevez, K. Miqueu, A. Amgoune, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1778–1781.
- [39] A. M. Echavarren, M. Livendahl, C. Goehry, F. Maseras, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1533–1536.
- [40] M. A. Carvajal, J. J. Novoa, S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1465–1477.
- [41] M. Joost, P. Gualco, Y. Coppel, K. Miqueu, C. E. Kefalidis, L. Maron, A. Amgoune, D. Bourissou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 747–751; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 766–770.
- [42] C.-Y. Wu, T. Horibe, C. B. Jacobsen, F. D. Toste, *Nature* **2015**, *517*, 449–454.
- [43] K. Ruhland, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 2683–2706.
- [44] W. D. Jones in *C–C Bond Activation* (Hrsg.: G. Dong), Springer, Berlin, Heidelberg, **2013**, S. 1–31.
- [45] Zum Einfluss des Bisswinkels von zweizähnigen Liganden: P. W. N. M. van Leeuwen, P. C. J. Kamer, J. N. H. Reek, P. Dierkes, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2741–2770.
- [46] Der Einfluss des Bisswinkels von zweizähnigen Liganden auf die Art und Energieniveaus der Grenzmolekülorbitale wurde schon früh für oxidative Additionen an Pd- und Pt-Komplexe hervorgehoben. Siehe: a) S. Otsuka, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *200*, 191–205; b) P. Hofmann, H. Heiß, G. Müller, *Z. Naturforsch. B* **1987**, *42*, 395–409. Neuere Diskussionen: c) W. Nakanishi, M. Yamanaka, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1446; d) N. Yoshikai, E. Nakamura, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2339.
- [47] a) H. Schmidbaur, *Gold Bull.* **2000**, *33*, 3–10; b) H. Schmidbaur, *Nature* **2001**, *413*, 31–33.
- [48] H. Schmidbaur, A. Schier, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 370–412.
- [49] M. C. Gimeno, A. Laguna, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 511–522.
- [50] O. Crespo, M. C. Gimeno, A. Laguna, P. G. Jones, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1601–1605.
- [51] M. Joost, A. Zeineddine, L. Estévez, S. Mallet-Ladeira, K. Miqueu, A. Amgoune, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14654–14657.
- [52] Zhang schlug eine 2e-Redoxsequenz für die Gold(I)-katalysierte Dehydrofluorierung von Perfluorarenen vor, und gemäß DFT-Rechnungen ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die oxidative Addition der $C(sp^2)$ -F-Bindung an den $[(Xantphos)Au]^+$ -Komplex ($PAuP = 152^\circ$, $\Delta E^\ddagger \approx 30 \text{ kcal mol}^{-1}$). Siehe: J.-H. Zhan, H. Lv, Y. Yu, J.-L. Zhang, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 1529–1541.
- [53] I. Fernández, L. P. Wolters, F. M. Bickelhaupt, *J. Comput. Chem.* **2014**, *35*, 2140–2145.
- [54] M. Joost, L. Estévez, K. Miqueu, A. Amgoune, D. Bourissou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5236–5240; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 5325–5329.
- [55] Ausgewählte Übersichtsartikel, in denen die Bedeutung relativistischer Effekte für die intrinsischen Eigenschaften von Goldkomplexen behandelt wird: a) P. Pyykkö, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4412–4456; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4512–4557; b) P. Pyykkö, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1967–1997; c) A. Leyva-Pérez, A. Corma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 614–635; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 636–658 und Lit. [3c,13].
- [56] Rechnungen haben gezeigt, dass die Stärke von L-Au-Bindungen in L_2Au^{+} - und $LAuCl$ -Komplexen ($L = R_3P$) durch relativistische Effekte wesentlich erhöht wird. Siehe: G. A. Bowmaker, H. Schmidbaur, S. Krüger, N. Rösch, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1754–1757.
- [57] P. Schwerdtfeger, H. L. Hermann, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1334–1342.
- [58] F. H. Brain, C. S. Gibson, *J. Chem. Soc. Resumed* **1939**, 762–767.
- [59] M. Aresta, G. Vasapollo, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *50*, C51–C53.
- [60] Ähnliche Arylhalogenidbildung wurden auch bei Reaktion von Perhalogenphenylphosphan- oder -arsingold(I)-Komplexen mit Dihalogenen (Cl_2 , Br_2 , I_2) beobachtet, obgleich die vermuteten intermediären Gold(III)-Komplexe nicht charakterisiert wurden. Siehe: a) R. Usón, A. Laguna, J. Pardo, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1974**, *4*, 499–513; b) R. Usón, A. Laguna, J. Vicente, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *86*, 415–421.
- [61] A. Tamaki, S. A. Magennis, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6140–6148.
- [62] S. Komiya, T. A. Albright, R. Hoffmann, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7255–7265.
- [63] S. Komiya, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7599–7607.
- [64] Sehr wenig ist über dreifach koordinierte Gold(III)-Intermediate bekannt. Sie könnten eine T- oder Y-Geometrie annehmen. Siehe Lit. [62]. Bisher weist nichts darauf hin, dass dies die reduktive Eliminierung beeinflusst, und es ist wahrscheinlich, dass die Komplexe schnell in Lösung isomerisieren. Der Einheitlichkeit halber werden alle dreifach koordinierten Gold(III)-Intermediate in Y-Geometrie dargestellt.
- [65] L. P. Kuch, R. S. Tobias, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *122*, 429–446.
- [66] S. Komiya, A. Shibue, *Organometallics* **1985**, *4*, 684–687.
- [67] S. Komiya, S. Ozaki, A. Shibue, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1555–1556.
- [68] V. J. Scott, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Organometallics* **2010**, *29*, 4090–4096.
- [69] N. P. Mankad, F. D. Toste, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 72–76.
- [70] N. P. Mankad, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12859–12861.
- [71] M. J. Ghidiu, A. J. Pistner, G. P. A. Yap, D. A. Lutterman, J. Rosenthal, *Organometallics* **2013**, *32*, 5026–5029.
- [72] M. J. Ghidiu, A. J. Pistner, G. P. A. Yap, D. A. Lutterman, J. Rosenthal, *Organometallics* **2013**, *32*, 6628.
- [73] Kürzlich wurde gezeigt, dass die Selektivität der reduktiven Eliminierung – $C(sp^2)\text{-X}$ oder $C(sp^2)\text{-CF}_3$ – von der Art des Halogenids abhängt. Siehe: M. S. Winston, W. J. Wolf, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7921–7928.
- [74] S. Lavy, J. J. Miller, M. Pažický, A.-S. Rodrigues, F. Rominger, C. Jäkel, D. Serra, N. Vinokurov, M. Limbach, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 2993–3000.
- [75] J. Vicente, M. D. Bermúdez, J. Escribano, M. P. Carrillo, P. G. Jones, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3083.
- [76] J. Vicente, M. D. Bermudez, J. Escribano, *Organometallics* **1991**, *10*, 3380–3384.
- [77] J. Vicente, M. D. Bermúdez, F. J. Carrión, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *220*, 1–3.
- [78] W. J. Wolf, M. S. Winston, F. D. Toste, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 159–164.
- [79] A. Nijamudheen, S. Karmakar, A. Datta, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 14650–14658.
- [80] M. Hofer, E. Gomez-Bengoa, C. Nevado, *Organometallics* **2014**, *33*, 1328–1332.
- [81] M. Contel, M. Stol, M. A. Casado, G. P. M. van Klink, D. D. Ellis, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **2002**, *21*, 4556–4559.
- [82] Y. Shi, S. M. Peterson, W. W. Haberaecker, S. A. Blum, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2168–2169.

- [83] J. J. Hirner, Y. Shi, S. A. Blum, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 603–613.
- [84] D. Serra, M.-E. Moret, P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8914–8926.
- [85] M. H. Pérez-Temprano, J. A. Casares, Á. R. de Lera, R. Álvarez, P. Espinet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4917–4920; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5001–5004.
- [86] M. H. Pérez-Temprano, J. A. Casares, P. Espinet, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1864–1884.
- [87] T. P. Cornell, Y. Shi, S. A. Blum, *Organometallics* **2012**, *31*, 5990–5993.
- [88] M. Al-Amin, K. E. Roth, S. A. Blum, *ACS Catal.* **2013**, *622*–629.
- [89] Neuere mechanistische Studien über Au-Pd-Transmetallierung sind beschrieben in: J. delPozo, D. Carrasco, M. H. Pérez-Temprano, M. García-Melchor, R. Álvarez, J. A. Casares, P. Espinet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2189–2193; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2245–2249.
- [90] A. Sladek, S. Hofreiter, M. Paul, H. Schmidbaur, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, 47–51.
- [91] J. M. Forward, J. P. Fackler, R. J. Staples, *Organometallics* **1995**, *14*, 4194–4198.
- [92] S. G. Weber, D. Zahner, F. Rominger, B. F. Straub, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11325–11327.
- [93] D. V. Partyka, M. Zeller, A. D. Hunter, T. G. Gray, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8188–8191; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8368–8371.
- [94] D. V. Partyka, M. Zeller, A. D. Hunter, T. G. Gray, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 8394–8401.
- [95] H. K. Lenker, T. G. Gray, R. A. Stockland, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 13274–13276.
- [96] D. V. Partyka, A. J. Esswein, M. Zeller, A. D. Hunter, T. G. Gray, *Organometallics* **2007**, *26*, 3279–3282.
- [97] D. V. Partyka, J. B. Updegraff, M. Zeller, A. D. Hunter, T. G. Gray, *Organometallics* **2009**, *28*, 1666–1674.
- [98] L. Gao, M. A. Peay, D. V. Partyka, J. B. Updegraff, T. S. Teets, A. J. Esswein, M. Zeller, A. D. Hunter, T. G. Gray, *Organometallics* **2009**, *28*, 5669–5681.
- [99] a) A. S. K. Hashmi, T. D. Ramamurthy, F. Rominger, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 592–597; b) A. S. K. Hashmi, T. D. Ramamurthy, M. H. Todd, A. S. K. Tsang, K. Graf, *Aust. J. Chem.* **2010**, *63*, 1619–1626.
- [100] D. Y. Melgarejo, G. M. Chiarella, J. P. Fackler, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2009**, *65*, m299–m301.
- [101] G. Seidel, C. W. Lehmann, A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8466–8470; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8644–8648.
- [102] J. E. Heckler, M. Zeller, A. D. Hunter, T. G. Gray, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5924–5928; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6026–6030.
- [103] S. Dupuy, L. Crawford, M. Bühl, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 2380–2386.
- [104] D.-A. Roșca, D. A. Smith, M. Bochmann, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7247–7249.
- [105] D. A. Smith, D.-A. Roșca, M. Bochmann, *Organometallics* **2012**, *31*, 5998–6000.
- [106] Im Unterschied zu Gold(III)-Chloridkomplexen reagieren Gold(III)-Fluoridspezies mit elektronenreichen und elektronenarmen Arylboronsäuren direkt zu C-C-Kupplungsprodukten. Siehe Lit. [70]. Doch es wurde vorgeschlagen (siehe Abschnitt 3.3), dass diese Reaktionen über eine konzertierte bimolekulare reduktive Eliminierung, anstelle einer B-Au-Transmetallierung, verlaufen.
- [107] Q. Wu, C. Du, Y. Huang, Z. Long, X. Liu, F. Song, J. You, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 288–293.
- [108] Die Pd-katalysierte Suzuki-Miyaura-Kupplung von Arylboronsäuren wurde kürzlich auf C,N-cyclometallierte Gold(III)-chloride angewendet, wodurch eine Reihe mono- und diaryl-
- lierter C,N-Gold(III)-Komplexe effizient zugänglich wurde. Siehe: A. Maity, A. N. Sulicz, N. Deligonul, M. Zeller, A. D. Hunter, T. G. Gray, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 981–986.
- [109] F. Rekhroukh, R. Brousse, A. Amgoune, D. Bourissou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *54*, 1266–1269; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 1282–1285.
- [110] M. M. Hansmann, F. Rominger, M. P. Boone, D. W. Stephan, A. S. K. Hashmi, *Organometallics* **2014**, *33*, 4461–4470.
- [111] S. Dupuy, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14923–14928.
- [112] Y. Chen, M. Chen, Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6181–6186; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6285–6290.
- [113] M. S. Kharasch, H. S. Isbell, *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 3053–3059.
- [114] Z. Li, C. Brouwer, C. He, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3239–3265.
- [115] T. de Haro, C. Nevado, *Synthesis* **2011**, *2011*, 2530–2539.
- [116] J. Xie, C. Pan, A. Abdukader, C. Zhu, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5245–5256.
- [117] M. Hofer, C. Nevado, *Tetrahedron* **2013**, *69*, 5751–5757.
- [118] P. Lu, T. C. Boorman, A. M. Z. Slawin, I. Larrosa, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5580–5581.
- [119] X. C. Cambeiro, T. C. Boorman, P. Lu, I. Larrosa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1781–1784; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1825–1828.
- [120] L. T. Ball, G. C. Lloyd-Jones, C. A. Russell, *Science* **2012**, *337*, 1644–1648.
- [121] L. T. Ball, G. C. Lloyd-Jones, C. A. Russell, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 254–264.
- [122] M. Lein, M. Rudolph, A. S. K. Hashmi, P. Schwerdtfeger, *Organometallics* **2010**, *29*, 2206–2210.
- [123] C. M. Krauter, A. S. K. Hashmi, M. Pernpointner, *ChemCat-Chem* **2010**, *2*, 1226–1230.
- [124] R. Casado, M. Contel, M. Laguna, P. Romero, S. Sanz, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11925–11935.
- [125] E. Mizushima, T. Hayashi, M. Tanaka, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3349–3352.
- [126] V. Lavallo, G. D. Frey, B. Donnadieu, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5224–5228; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5302–5306.
- [127] R. Kinjo, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5560–5563; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5674–5677.
- [128] K. D. Hesp, M. Stradiotto, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 18026–18029.
- [129] G. Kovács, A. Lledós, G. Ujaque, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11147–11151; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11343–11347.
- [130] N. Nishina, Y. Yamamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3314–3317; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3392–3395.
- [131] N. Nishina, Y. Yamamoto, *Synlett* **2007**, 1767–1770.
- [132] X. Zeng, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3166–3169.
- [133] Z. J. Wang, D. Benitez, E. Tkatchouk, W. A. Goddard III, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13064–13071.
- [134] R. L. LaLonde, J. William, E. Brenzovich, D. Benitez, E. Tkatchouk, K. Kelley, I. I. I. William, A. Goddard, F. D. Toste, *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 226–233.
- [135] A. Zhdanko, M. E. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7760–7764; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 7894–7898.
- [136] M. W. Johnson, S. L. Shevick, F. D. Toste, R. G. Bergman, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1023–1027.
- [137] Y. Oonishi, A. Gómez-Suárez, A. R. Martin, S. P. Nolan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9767–9771; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 9949–9953.
- [138] J. A. Akana, K. X. Bhattacharyya, P. Müller, J. P. Sadighi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7736–7737.
- [139] E. Y. Tsui, P. Müller, J. P. Sadighi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8937–8940; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9069–9072.

- [140] G. Klatt, R. Xu, M. Pernpointner, L. Molinari, T. Q. Hung, F. Rominger, A. S. K. Hashmi, H. Köppel, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 3954–3961.
- [141] Kürzlich zeigten Blum et al., dass *syn*-Carboaurierungen durch Pd-Komplexe effizient katalysiert werden können. Siehe: Y. Shi, S. D. Ramgen, S. A. Blum, *Organometallics* **2009**, *28*, 1275–1277.
- [142] a) M. Joost, P. Gualco, S. Mallet-Ladeira, A. Amgoune, D. Bourissou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7160–7163; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7301–7304; b) M. Joost, L. Estévez, S. Mallet-Ladeira, K. Miqueu, A. Amgoune, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10373–10382.
- [143] V. Kotzabasaki, I. N. Lykakis, C. Gryparis, A. Psyllaki, E. Vasiliogiannaki, M. Stratakis, *Organometallics* **2013**, *32*, 665–672.
- [144] C. Gryparis, M. Kidonakis, M. Stratakis, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 6038–6041.
- [145] K. Yamaguchi, Y. Wang, T. Oishi, Y. Kuroda, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5627–5630; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5737–5740.
- [146] M. W. Johnson, S. W. Bagley, N. P. Mankad, R. G. Bergman, V. Mascitti, F. D. Toste, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4404–4407; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 4493–4496.
- [147] W. Henderson, *Adv. Organomet. Chem.* **2006**, *54*, 207–265.
- [148] E. Langseth, M. L. Scheuermann, D. Balcells, W. Kaminsky, K. I. Goldberg, O. Eisenstein, R. H. Heyn, M. Tilset, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1660–1663; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1704–1707.
- [149] N. Savjani, D.-A. Roșca, M. Schormann, M. Bochmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 874–877; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 908–911.
- [150] D.-A. Rosca, D. A. Smith, D. L. Hughes, M. Bochmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10643–10646; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10795–10798.
- [151] A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12935–12936; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 13109–13110.
- [152] E. Langseth, A. Nova, E. A. Tråseth, F. Rise, S. Øien, R. H. Heyn, M. Tilset, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10104–10115.
- [153] M. A. Cinelli, G. Minghetti, F. Cocco, S. Stoccoro, A. Zucca, M. Manassero, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6892–6895; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7052–7055.
- [154] Es wurden mitunter β -Hydrideliminierungen an Gold vorgeschlagen. Siehe: B. Alcaide, P. Almendros, T. M. del Campo, I. Fernández, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9054.
- [155] H. Schmidbaur, H. G. Raubenheimer, L. Dobrzańska, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 345–380.
- [156] G. Ung, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11388–11391; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 11599–11602.

Eingegangen am 8. Juli 2015

Online veröffentlicht am 13. November 2015

Übersetzt von Ines Sprung, Edinburgh