

tionsspektroskopie untersuchen. Wie im Fall von Benzol sollte die hochfrequente 8b₂-Schwingung im Spektrum vorherrschen.^[9a] Da der Übergang vom ÜZ zum angeregten Zwillingszustand schwach Franck-Condon-erlaubt ist, ist das Signal möglicherweise nur wenig intensiv, und die tatsächliche Lebensdauer des Zustandes könnte durch einen strahlungslosen Übergang in den Grundzustand verkürzt werden, was die Schwingungsstruktur des Übergangs verwischen könnte. Gelänge es, diese Schwierigkeiten zu umgehen (z.B. durch eine geeignete Folge von IR- und Vis-Laserpulsen), so ließen sich aus den Informationen aus dem Spektrum (Anregung und Emission) Angaben über die Struktur des Zwillingszustandes und somit über die des ÜZ-Bereichs erhalten.

Ein eingegangen am 14. November 1997 [Z11161]

Stichwörter: Spektroskopie • Umlagerungen • Übergangszustände

- [1] a) J. C. Polanyi, A. H. Zewail, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 119; b) D. M. Neumark, *ibid.* **1993**, 26, 33; c) P. G. Wenthold, D. A. Hrovat, W. T. Borden, W. C. Lineberger, *Science* **1996**, 272, 1456; d) T. Bally, S. Chai, M. Neunschawander, Z. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1869; e) C. E. H. Dessent, M. A. Johnson, *ibid.* **1997**, 119, 5067.
- [2] a) S. Shaik, S. Zilberg, Y. Haas, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 211; b) Y. Haas, S. Zilberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5387; c) S. Zilberg, Y. Haas, S. Shaik, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 16558; d) S. Shaik, A. Shurki, D. Danovich, P. C. Hiberty, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 666; e) S. Zilberg, Y. Haas, *Int. J. Quantum Chem.*, eingereicht.
- [3] S. S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 3692.
- [4] I. B. Bersuker, *Nouv. J. Chim.* **1980**, 4, 139.
- [5] M. Klessinger, J. Michl, *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*, VCH, Weinheim, **1995**, Kap. 4 und 6.
- [6] Eine kürzlich erschienene Arbeit über Rechnungen mit Semibullvalenzen: H. Jiao, R. Nagelkerke, H. A. Kurtz, R. V. Williams, W. T. Borden, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5921.
- [7] H. Quast, J. Christ, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 606; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 631; H. Quast, K. Knoll, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnerring, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1047; H. Quast, T. Herkert, A. Witzel, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnerring, *ibid.* **1994**, 127, 921.
- [8] S. Shaik, P. C. Hiberty, *Adv. Quantum Chem.* **1995**, 26, 99.
- [9] a) L. Wunsch, F. Metz, H. J. Neusser, E. W. Schlag, *J. Chem. Phys.* **1976**, 66, 386; b) P. Swiderek, G. Hohlneicher, S. A. Maluendes, M. Dupuis, *ibid.* **1993**, 98, 974; c) N. Mikami, M. Ito, *Chem. Phys.* **1977**, 23, 141; d) J. Wolf, G. Hohlneicher, *ibid.* **1994**, 181, 185; e) S. Zilberg, U. Samuni, R. Fraenkel, Y. Haas, *ibid.* **1994**, 186, 303.
- [10] E. C. daSilva, J. Gerratt, D. L. Cooper, M. Raimondi, *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 3866.
- [11] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 797; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, 8, 781.
- [12] P. J. Reid, M. K. Lawless, S. D. Wickham, R. A. Mathies, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 5597.
- [13] S. Zilberg, Y. Haas, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [14] R. P. Feynman, M. Leighton, M. Sands, *The Feynman Lectures in Physics*, Vol. III, Addison-Wesley, Reading, MA, **1965**, Kap. 10.
- [15] S. Shaik, A. C. Reddy, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, 90, 1631.
- [16] Eine Zusammenfassung der experimentellen Daten und eine Übersicht über frühere mechanistische Interpretationen: M. J. S. Dewar, C. Jie, *Tetrahedron* **1988**, 44, 1351.
- [17] Eine Übersicht über frühere mechanistische Interpretationen und eine Ab-initio-Rechnung zum Mechanismus: D. A. Hrovat, K. Morokuma, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1072.
- [18] K. A. Owens, J. A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5973.
- [19] Gaussian 94, Revision D.4: M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-

Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Ciosowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1995**.

- [20] Y. C. Wang, S. H. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 5651.

[21] Um die berechnete Frequenz des angeregten Zustandes mit der aus dem Experiment erhaltenen vergleichen zu können, muß sie mit einem Faktor von etwa 0.9 multipliziert werden. Der so erhaltene Wert von ca. 1480 cm⁻¹ ist 15–20 % größer als die Frequenz ähnlicher Schwingungen im Grundzustand.

- [22] M. Dohle, J. Manz, G. K. Paramanov, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1995**, 99, 478; M. Dohle, J. Manz, G. K. Paramanov, H. Quast, *Chem. Phys.* **1995**, 197, 91.

Synthesen der ersten Komplexe mit $\mu,\eta^2\text{-PE}$ -Heteroliganden aus ECl_3 und $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-PH}_2)]^-$ ($\text{E} = \text{As}, \text{Sb}$)**

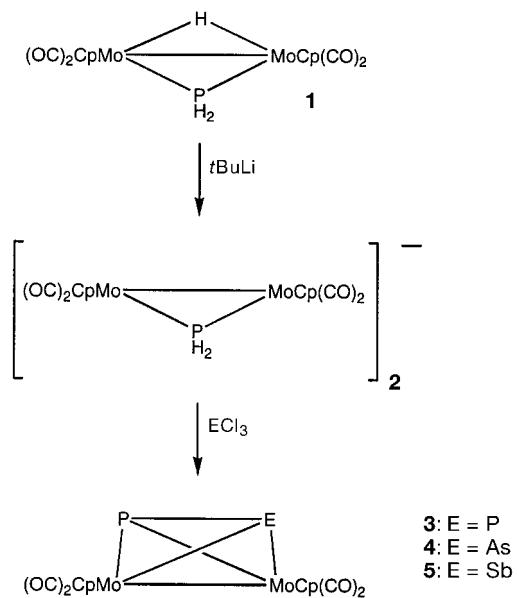
John E. Davies, Lesley C. Kerr, Martin J. Mays,*
Paul R. Raithby, Peter K. Tompkin und
Anthony D. Woods

Die Synthese metallorganischer Verbindungen mit unsubstituierten Liganden der Gruppe 15 ist seit einigen Jahren ein fruchtbare Forschungsgebiet. Komplexe mit E₂-Liganden ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) sind besonders gut bekannt, wobei sowohl Phosphor- als auch Arsen-haltige Verbindungen häufig auftreten, Antimon- und Bismut-haltige dagegen seltener.^[1] Der Vielzahl solcher Komplexe mit E₂-Liganden stehen unseres Wissens keine strukturell charakterisierten Komplexe mit EE'-Heteroliganden gegenüber, etwa PAs- oder PSb-Liganden; strukturell charakterisierte Verbindungen mit P-Sb-Bindungen sind ohnehin sehr selten.^[2] Wir beschreiben hier die Reaktionen von $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-PH}_2)]^-$ **2** mit ECl_3 ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$), die in moderaten Ausbeuten zu den Tetrahedran-Komplexen $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_2(\mu,\eta^2\text{-PE})]$ **3**, **4** bzw. **5** führen, wobei vermutlich je ein Äquivalent LiCl und zwei Äquivalente HCl eliminiert werden.

Die Umsetzung einer THF-Lösung von $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-PH}_2)]$ **1** (nach Literaturangaben hergestellt^[3]) mit tBuLi (1 Äquiv.) führte zu einem sofortigen Farbwechsel von orange nach violett und nahezu quantitativer Bildung von **2**. Setzte man ECl_3 ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$; je 1 Äquiv.) zu, wurde die Lösung wieder orange (Schema 1). Durch Chromatographie an Kieselgel (Hexan:Dichlormethan 1:1) wurden neben einer kleinen Menge **1** die luftstabilen Derivate **3–5** als einzige

[*] Dr. M. J. Mays, Dr. J. E. Davies, L. C. Kerr, Dr. P. R. Raithby, Dr. P. K. Tompkin, A. D. Woods
Department of Chemistry
Lensfield Road, Cambridge, CB21EW (Großbritannien)
Fax: (+44) 1223-336-362
E-mail: mjm14@cam.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde vom Engineering and Physical Sciences Research Council (Personalmittel für J.E.D., L.C.K., M.J.M., P.R.R. und A.D.W.) und dem Cambridge Crystallographic Data Centre (J.E.D.) unterstützt.



Schema 1. Synthese von 3–5.

isolierbare Produkte erhalten. Der bereits bekannte Komplex **3** wurde anhand des IR-Spektrums identifiziert;^[4] die neuen Komplexe **4** und **5** konnten durch IR-, NMR- und Massenspektren sowie Elementaranalysen identifiziert und durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert werden.^[5]

Die Komplexe **4** und **5** kristallisieren in der Raumgruppe $P2/c$, und die Elementarzellen enthalten zwei kristallographisch verschiedene Moleküle. Dies ist auch bei der analogen Diarsenverbindung $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4(\mu,\eta^2\text{-As}_2)]$ **6**^[6] der Fall, nicht aber beim Diphosphorkomplex **3**.^[4] Die Strukturen von **4** und **5** sind in den Abbildungen 1 bzw. 2 gezeigt;

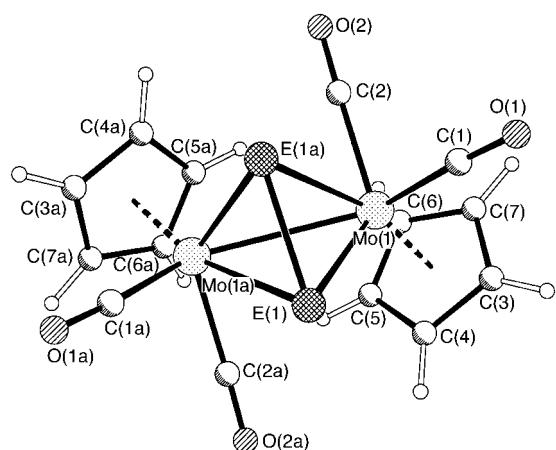


Abb. 1. Struktur von 4 im Kristall. Die mit E bezeichneten Atome sind Phosphor- oder Arsenatome.

ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 1 aufgeführt. Der PA₂-Ligand in **4** ist über beide Lagen fehlgeordnet (50:50-Fehlordnung), wobei der P-As-Abstand von 2.2324(13) Å zwischen dem P-P-Abstand von **3** und dem As-As-Abstand von **6** liegt.^[4, 6] Ähnliches gilt für den P-Sb-Liganden in **5**, bei dem der P-Sb-Abstand 2.4699(14) Å beträgt. Die Mo-Mo-Bindungslängen von 3.0191(9) Å in **4**

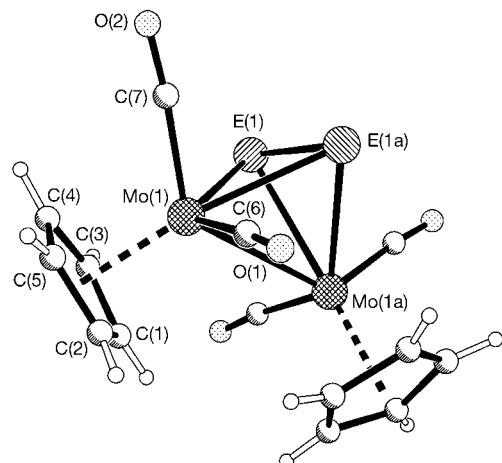


Abb. 2. Struktur von 5 im Kristall. Die mit E bezeichneten Atome sind Phosphor- oder Antimonatome.

Tabelle 1. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **4** und **5**.^[a]

	4	5
Mo(1)-Mo(1 a)	3.0191(9)	3.0563(11)
E(1)-E(1 a)	2.2324(13)	2.4699(14)
Mo(1)-E(1)	2.6428(9)	2.6942(9)
Mo(1 a)-E(1 a)	2.6428(9)	2.6942(9)
Mo(1 a)-E(1)	2.5468(10)	2.7972(9)
Mo(1)-E(1 a)	2.5468(10)	2.7972(9)
E(1)-Mo(1)-E(1 a)	50.91(3)	53.42(3)
E(1)-Mo(1)-Mo(1 a)	55.92(2)	57.80(2)
E(1 a)-Mo(1)-Mo(1 a)	52.96(2)	54.59(2)
E(1 a)-E(1)-Mo(1)	66.67(3)	65.42(2)
E(1 a)-E(1)-Mo(1 a)	62.32(2)	61.16(2)
Mo(1)-E(1)-Mo(1 a)	71.12(3)	65.42(2)

[a] In der Elementarzelle sind zwei unabhängige, aber nicht signifikant verschiedene Moleküle vorhanden. Die angegebenen Werte beziehen sich nur auf ein Molekül.

und 3.0563(11) Å in **5** ähneln der in **6**^[6] (3.038 Å) sowie der in **3**^[4] (3.021 Å) und sprechen für eine Mo-Mo-Einfachbindung, die vorliegen muß, wenn die 18-Elektronen-Regel erfüllt sein soll.

Komplexe, die derartige heteroatomare Liganden aus Elementen der Gruppe 15 enthalten, sind bisher nicht hergestellt worden. Derzeit untersuchen wir, welche anderen Komplexe sich ausgehend von $\mu\text{-PH}_2$ -Spezies auf diese Weise herstellen lassen und wie sich deren Reaktivitäten von denen der bekannten Komplexe unterscheiden, die entsprechende homoatomare Liganden enthalten.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter trockenem, sauerstofffreiem Stickstoff durchgeführt; die Lösungsmittel wurden frisch vom Trockenmittel abdestilliert.

5: Zu einer Lösung von 0.497 g **1** (1.062 mmol) in 40 mL THF gab man 0.63 mL einer 1.7 M Lösung von *t*BuLi in Pentan (1.01 Äquiv.). Die Lösung wurde sofort violett. Es wurden 0.244 g SbCl_3 (1.070 mmol) zugefügt; danach wurde die Lösung 2 min gerührt, wobei die Farbe wieder nach Orange umschlug. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand für die präparative DC-Trennung (Hexan:Dichlormethan 1:1) in der kleinstmöglichen Menge Dichlormethan aufgenommen. Man erhielt

0.096 g **1** (19 %) und 0.241 g rotorangefarbenes **5** (39 %). Setzte man **1** auf ähnliche Weise mit PCl_3 und AsCl_3 um, erhielt man **3** bzw. **4** in 29 % bzw. 33 % Ausbeute.

Ausgewählte spektroskopische Daten: IR-Spektren (ν_{CO}) wurden in CH_2Cl_2 -Lösung, $^1\text{H-NMR}$ - sowie $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren in CDCl_3 -Lösung aufgenommen. Chemische Verschiebungen für ^{31}P sind auf $\text{P}(\text{OMe})_3$ ($\delta = 0.0$) als Standard bezogen; positive chemische Verschiebungen entsprechen tieferem Feld. Zur Umrechnung auf 85proz. H_3PO_4 als Standard muß man 146.2 zu den angegebenen Werten addieren. Bei den elementaranalytischen Daten stehen die berechneten Werte in Klammern. – **3**: IR: $\tilde{\nu} = 1965$ (vs), 1913 (vs) cm^{-1} ; $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = -188.5$ (s). – **4**: IR: $\tilde{\nu} = 1959$ (vs), 1908 (vs) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 5.17$ (s); $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = -111.5$ (s); Fast-atom-bombardment(FAB)-MS: 541 [M^++1], 484, 457, 428 [$M^+ - n\text{CO}$, $n = 2-4$]; Elementaranalyse: C 30.96 (31.08), H 1.76 (1.85). – **5**: IR: $\tilde{\nu} = 1949$ (vs), 1900 (vs) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 5.14$ (s); $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = -50.6$ (s); FAB-MS: 588 [M^++2], 532, 504 [$M^+ - n\text{CO}$, $n = 2, 3$]; Elementaranalyse: C 28.45 (28.65), H 1.64 (1.72), P 5.31 (5.28).

Eingegangen am 11. September 1997 [Z10914]

Stichwörter: Antimon • Arsen • Phosphor • Strukturaufklärung • Zweikernkomplexe

- [1] Siehe z.B.: O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1137; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1104.
- [2] a) H.-A. Kaul, D. Greissinger, W. Malisch, H.-P. Klein, U. Thewald, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 60; b) B. Sigwarth, U. Weber, L. Zsolnai, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3114; c) W. Clegg, M. R. J. Elsewood, V. Graham, N. C. Norman, N. L. Pickett, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 997; d) E. Lindner, M. Heckmann, R. Fawzi, W. Hiller, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2171; e) W. Clegg, M. R. J. Elsewood, V. Graham, N. C. Norman, N. L. Pickett, K. Tavakkoli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1743; f) P. Jutzi, U. Meyer, S. Opiela, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1990**, *9*, 1459.
- [3] J. E. Davies, M. J. Mays, P. R. Raithby, G. P. Shields, P. K. Tompkin, *Chem. Commun.* **1997**, 361.
- [4] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *268*, C9.
- [5] Kristallstrukturanalysen. a) **4**: $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{AsMo}_2\text{O}_4\text{P}$, $M_r = 539.99$, monoklin, Raumgruppe $P2/c$, $a = 13.497(4)$, $b = 7.479(4)$, $c = 15.852(3)$, $\beta = 96.03(2)^\circ$, $V = 1591.3(10) \text{ \AA}^3$ (nach Kleinst-Quadrat-Verfeinerung von 25 zentrierten Reflexen zwischen $30 < 2\theta < 40^\circ$), $T = 196(2) \text{ K}$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.254 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 1032$, orangefarbener Block, $0.40 \times 0.25 \times 0.25 \text{ mm}^3$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 3.752 \text{ mm}^{-1}$, semiempirische Absorptionskorrektur basierend auf Ψ -Scans, relative Transmission 0.837–1.000, Reflexe wurden zwischen $5.16^\circ < 2\theta < 54.96^\circ$, $-17 \leq h \leq 17$, $0 \leq k \leq 9$, $-20 \leq l \leq 20$ aufgenommen, 3 Standardreflexe wiesen keine signifikanten Intensitätsveränderungen auf. Es wurden 7614 Reflexe gemessen, davon wurden 3655 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.047$) in allen Berechnungen verwendet. Der abschließende $wR(F^2)$ -Wert betrug 0.168 für alle Daten; der konventionelle $R(F)$ -Wert betrug 0.029 für 3030 beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]. Das Wichtungsschema war $w = 1/[\sigma^2(F) + (xP)^2 + yP]$ mit $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$. x und y sind vom Programm eingestellte Konstanten; 199 Parameter, $\text{GOF} = 1.075$, maximales $\Delta/\sigma = 0.001$, max./min. Restelektronendichte 0.796/–1.179 e \AA^{-3} . b) **5**: $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_4\text{PSb}$, $M_r = 586.82$, monoklin, Raumgruppe $P2/c$, $a = 13.535(3)$, $b = 7.640(2)$, $c = 15.848(3) \text{ \AA}$, $\beta = 95.09(2)^\circ$, $V = 1632.3(6) \text{ \AA}^3$ (nach Kleinst-Quadrat-Verfeinerung von 25 zentrierten Reflexen, $20 < 2\theta < 30^\circ$), $T = 180(2) \text{ K}$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.388 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 1104$, orangefarbener Block, $0.42 \times 0.30 \times 0.25 \text{ mm}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 3.266 \text{ mm}^{-1}$, semiempirische Absorptionskorrektur basierend auf Ψ -Scans, relative Transmission 0.873–1.000, Reflexe wurden zwischen $5.16^\circ < 2\theta < 55.02^\circ$, $0 \leq h \leq 17$, $0 \leq k \leq 9$, $-20 \leq l \leq 20$ aufgenommen, 3 Standardreflexe wiesen keine signifikanten Intensitätsveränderungen auf. Von 3912 gemessenen Reflexen wurden 3758 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.045$) in allen Berechnungen verwendet. Der abschließende $wR(F^2)$ -Wert betrug 0.1029 für alle Daten; der konventionelle $R(F)$ -Wert betrug 0.0369 für 3029 beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]. Wichtungsschema wie bei **4**; 200 Parameter, $\text{GOF} = 1.073$,

maximales $\Delta/\sigma = 0.001$, max./min. Restelektronendichte 1.120/–1.240 e \AA^{-3} . c) Allgemeines: Graphit-monochromatisierte $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, Rigaku-AFC5R-Diffraktometer, $\omega - 2\theta$ -Scans. Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXL PLUS^[7]) und nachfolgenden Fourier-Synthesen. Anisotrope Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome gegen F^2 (SHELXL 93^[8]) unter Berücksichtigung der Wasserstoffatome nach dem Reiter-Modell. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100994“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

[6] P. J. Sullivan, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1982**, *1*, 1547.

[7] G. M. Sheldrick, SHELXTL PLUS, Siemens Analytical Instruments, Madison, WI, USA, 1990.

[8] G. M. Sheldrick, SHELXL 93, Universität Göttingen, 1993.

Kationische Gold(I)-Komplexe: hocheffiziente Katalysatoren für die Addition von Alkoholen an Alkine**

J. Henrique Teles,* Stefan Brode und Mathieu Chabanas

In memoriam Marco Häser

Die Quecksilber(ii)-katalysierte Addition von Alkoholen an Alkine ist schon seit fast einem Dreivierteljahrhundert bekannt.^[1] Der ursprüngliche Katalysator wurde zwar weiterentwickelt,^[2] doch hat seine Herstellung durch Erhitzen von rotem Quecksilber(ii)-oxid mit Bortrifluoridetherat und Trichloressigsäure in Methanol noch immer einen Hauch von Alchemie, und man weiß nur sehr wenig über den Reaktionsmechanismus.^[2g] Dieser Katalysator ist in der Lage, die Addition primärer, sekundärer und sogar einiger tertiärer Alkohole sowohl an Acetylenen^[2a] als auch an mono-^[2b] und disubstituierte Acetylene zu katalysieren.^[2c] Er hat jedoch den gravierenden Nachteil, daß das Quecksilber(ii) unter den Reaktionsbedingungen rasch zu metallischem Quecksilber reduziert wird, das katalytisch inaktiv ist, so daß höchstens 100 Mol des Produkts pro Mol des eingesetzten Quecksilber(ii)-Salzes erhalten werden können.

Nach einem quecksilberfreien Katalysator für diese Reaktion ist lange gesucht worden, jedoch mit wenig Erfolg.^[3] Vor kurzem erschienen zwei Veröffentlichungen zur Verwendung von Gold(III)-Katalysatoren (NaAuCl_4) für die Addition von Wasser und Methanol an nichtaktivierte Alkine,^[4] doch weist auch dieser Katalysator den Nachteil auf, rasch zu inaktivem metallischem Gold reduziert zu werden, so daß nicht mehr als 50 Mol des Produkts pro Mol Gold erhalten werden können.

[*] Dr. J. H. Teles, Dr. S. Brode, M. Chabanas
BASF AG, Ammoniaklaboratorium
D-67056 Ludwigshafen
Fax: (+49) 621-60-56116
E-mail: Joaquim-Henrique.Teles@zag.x400.basf-ag.de

[**] Wir danken Dr. M. Schulz und Dr. E. Zeller für hilfreiche Diskussionen und Dr. N. Walker für die Kristallstrukturbestimmung von **12**.