

0.096 g **1** (19%) und 0.241 g rotorangefarbenes **5** (39%). Setzte man **1** auf ähnliche Weise mit  $\text{PCl}_3$  und  $\text{AsCl}_3$  um, erhielt man **3** bzw. **4** in 29% bzw. 33% Ausbeute.

Ausgewählte spektroskopische Daten: IR-Spektren ( $\nu_{\text{CO}}$ ) wurden in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung,  $^1\text{H}$ -NMR- sowie  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren in  $\text{CDCl}_3$ -Lösung aufgenommen. Chemische Verschiebungen für  $^{31}\text{P}$  sind auf  $\text{P}(\text{OMe})_3$  ( $\delta = 0.0$ ) als Standard bezogen; positive chemische Verschiebungen entsprechen tieferem Feld. Zur Umrechnung auf 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  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)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = -188.5$  (s). – **4**: IR:  $\tilde{\nu} = 1959$  (vs), 1908 (vs)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 5.17$  (s);  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = -111.5$  (s); Fastatom-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)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$ -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. Greisinger, 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  $P2_1/c$ ,  $a = 13.497(4)$ ,  $b = 7.479(4)$ ,  $c = 15.852(3)$ ,  $\beta = 96.03(2)^\circ$ ,  $V = 1591.3(10) \text{ \AA}^3$  (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,  $0.40 \times 0.25 \times 0.25 \text{ mm}^3$ ,  $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 3.752 \text{ mm}^{-1}$ , semiempirische Absorptionskorrektur basierend auf  $\psi$ -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 Wichtigkeitsschema war  $w = 1/[\sigma^2(F_o)^2 + (\alpha P)^2 + \beta P]$  mit  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ .  $x$  und  $y$  sind vom Programm eingestellte Konstanten; 199 Parameter, GOF = 1.075, maximales  $\Delta/\sigma = 0.001$ , max./min. Restelektronendichte  $0.796/-1.179 \text{ e \AA}^{-3}$ . b) **5**:  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_4\text{PSb}$ ,  $M_r = 586.82$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 13.535(3)$ ,  $b = 7.640(2)$ ,  $c = 15.848(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 95.09(2)^\circ$ ,  $V = 1632.3(6) \text{ \AA}^3$  (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,  $0.42 \times 0.30 \times 0.25 \text{ mm}$ ,  $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 3.266 \text{ mm}^{-1}$ , semiempirische Absorptionskorrektur basierend auf  $\psi$ -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 [ $I > 2\sigma(I)$ ]. Wichtigkeitsschema wie bei **4**; 200 Parameter, GOF = 1.073,

maximales  $\Delta/\sigma = 0.001$ , max./min. Restelektronendichte  $1.120/-1.240 \text{ e \AA}^{-3}$ . c) Allgemeines: Graphit-monochromatisierte  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ , Rigaku-AFC5R-Diffraktometer,  $\omega$ - $2\theta$ -Scans. Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXL PLUS<sup>[7]</sup>) und nachfolgenden Fourier-Synthesen. Anisotrope Volle-Matrix-kleinst-Quadrat-Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome gegen  $F^2$  (SHELXL 93<sup>[8]</sup>) 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, SHELXL PLUS, Siemens Analytical Instruments, Madison, WI, USA, **1990**.

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

## Kationische Gold(II)-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.<sup>[1]</sup> Der ursprüngliche Katalysator wurde zwar weiterentwickelt,<sup>[2]</sup> 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.<sup>[2g]</sup> Dieser Katalysator ist in der Lage, die Addition primärer, sekundärer und sogar einiger tertiärer Alkohole sowohl an Acetylen<sup>[2a]</sup> als auch an mono-<sup>[2b]</sup> und disubstituierte Acetylene zu katalysieren.<sup>[2c]</sup> 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.

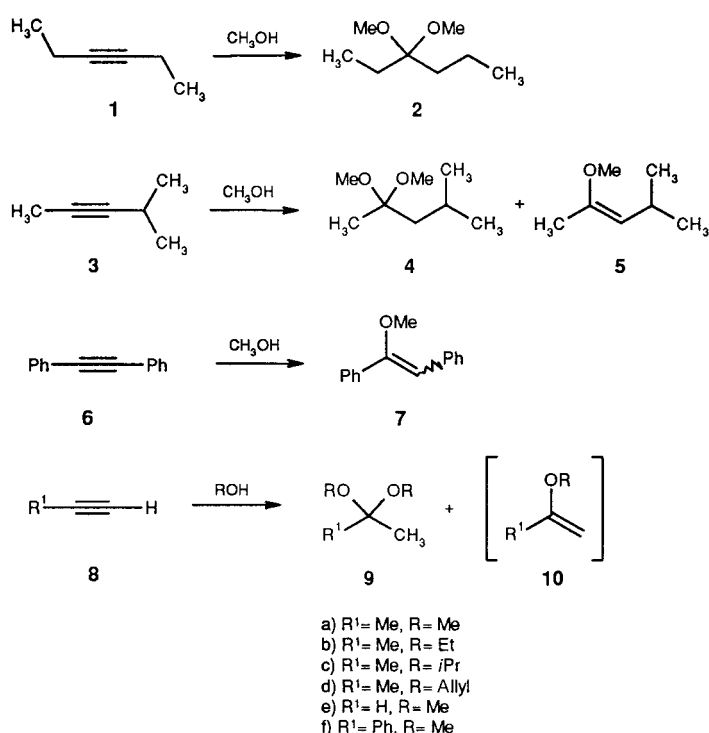
Nach einem quecksilberfreien Katalysator für diese Reaktion ist lange gesucht worden, jedoch mit wenig Erfolg.<sup>[3]</sup> Vor kurzem erschienen zwei Veröffentlichungen zur Verwendung von Gold(III)-Katalysatoren ( $\text{NaAuCl}_4$ ) für die Addition von Wasser und Methanol an nichtaktivierte Alkine,<sup>[4]</sup> 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**.

Die Tatsache, daß die Literatur über homogene Katalyse mit Goldkomplexen extrem spärlich ist<sup>[4, 5]</sup> und daß Gold bis vor kurzem für „katalytisch tot“ gehalten wurde,<sup>[6]</sup> machte die Suche nach einem effizienten Gold(I)-Katalysator um so interessanter.

In folgenden möchten wir über eine neue, sehr effiziente Klasse von Gold(I)-Katalysatoren für die Addition von Alkoholen an Alkine unter schonenden Bedingungen ( $T = 20 - 50^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}^+$  als Cokatalysator) berichten.<sup>[7]</sup> In zahlreichen Untersuchungen fanden wir, daß kationische Gold(I)-Komplexe des allgemeinen Typs  $[\text{L-Au}^+]$ , wobei L entweder ein Phosphan, ein Phosphit oder ein Arsan ist,<sup>[8]</sup> ausgezeichnete Katalysatoren für die Addition von Alkoholen an Alkine sind. Diese Katalysatoren erreichen Gesamt-Turnover-Zahlen von bis zu  $10^5$  Mol Produkt pro Mol Katalysator mit Turnover-Frequenzen (TOF) bis zu  $5400\text{ h}^{-1}$ . Sie sind weder wasser- noch luftempfindlich; in der Regel kann die Reaktion ohne ein Lösungsmittel durchgeführt werden. Schema 1 zeigt



Schema 1. Addition von Alkoholen an unsubstituierte Alkine in Gegenwart des aus Methyl(triphenylphosphan)gold(I) und Methansulfonsäure in situ erhaltenen Katalysators.

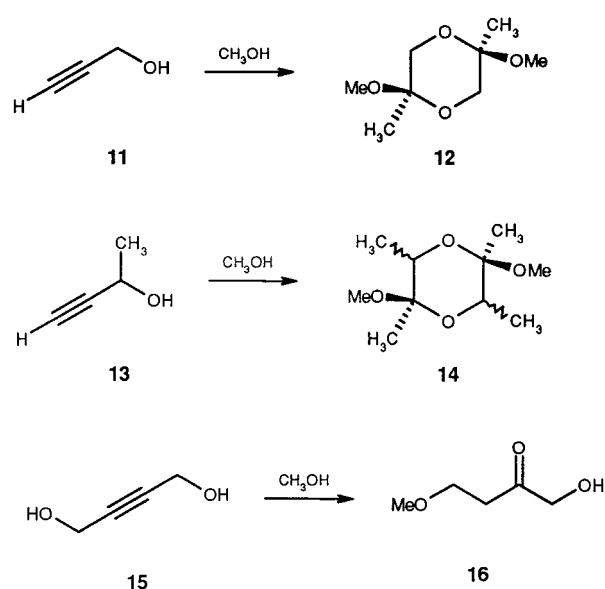
einige Beispiele für die Addition von Alkoholen an unsubstituierte Alkine unter Verwendung von Methyl(triphenylphosphan)gold(I) und Methansulfonsäure für die In-situ-Bildung des Katalysators.

Im Falle symmetrischer disubstituierter Alkine wie 3-Hexin **1** entsteht bei Verwendung des Alkohols im Überschuß als einziges Produkt 3,3-Dimethoxyhexan **2**.<sup>[9]</sup> Mit unsymmetrischen Alkinen wie Methylisopropylacetylen **3** wird durch Addition an die sterisch weniger gehinderte Position ausschließlich das Acetal **4** gebildet; daneben entsteht in geringer Menge der Enolether **5**. Die Regioselektivität der Goldkatalysatoren ist somit höher als die der Quecksilberkatalysato-

ren.<sup>[10]</sup> Mit Diphenylacetylen **6** ist der Enolether **7** das Hauptprodukt, selbst bei einem großen Methanolüberschuß. Zu Beginn herrscht das *Z*-Isomer vor (*Z*:*E*  $\approx$  8:1); im Verlauf der Reaktion isomerisiert es jedoch teilweise (wahrscheinlich über das korrespondierende Acetal), und am Ende der Reaktion beträgt das *Z*:*E*-Verhältnis ca. 2:1, was annähernd dem Gleichgewichtsverhältnis entspricht.<sup>[11]</sup>

Terminale Alkine wie **8a–e** eignen sich ebenfalls als Substrate. In diesem Fall findet die Addition fast ausschließlich an dem am höchsten substituierten Kohlenstoffatom statt und liefert die erwarteten Acetale **9a–e**. Phenylacetylen gibt ein Gemisch aus dem Enolether **10f** und dem Acetal **9f** im Verhältnis 2:1.

Auch Propargylalkohole reagieren glatt: 2-Propinol **11**, 1-Butin-3-ol **13** und 2-Butin-1,4-diol **15** reagieren mit Methanol im Überschuß zu den erwarteten Produkten **12**,<sup>[12]</sup> **14** (als Isomerengemisch) bzw. **16** (Schema 2).<sup>[2f, 13]</sup> 1,4-Dichlor-2-butin und Propargylsäuremethylester reagieren hingegen nicht.



Schema 2. Gold(I)-katalysierte Addition von Methanol an Propargylalkohole.

Die Reaktivität der Alkine steigt mit zunehmender Elektronendichte der Dreifachbindung und sinkt mit zunehmender sterischer Hinderung. Die Reaktivität der Alkohole sinkt beim Übergang von primären zu sekundären Alkoholen ungefähr um den Faktor 10. Tertiäre Alkohole und Phenole reagieren nicht.<sup>[14]</sup>

Der Einfluß der Struktur des Katalysators auf die Aktivität wurde am Beispiel der Addition von Methanol an Propin **8a** als Modellreaktion ( $\rightarrow$  **9a**) untersucht. Der Ligand L im kationischen Goldkomplex beeinflusst die katalytische Aktivität erheblich. Die Anfangs-Turnover-Frequenzen bei der Addition von Methanol an Propin wurden mit unterschiedlichen  $[\text{L-Au}^+]$ -Katalysatoren gemessen.<sup>[15]</sup> Für die Aktivität der untersuchten Liganden wurde folgende Reihenfolge gefunden (Anfangs-Turnover-Frequenzen  $[\text{h}^{-1}]$  in Klammern):  $\text{Ph}_3\text{As}$  (430) <  $\text{Et}_3\text{P}$  (550) <  $\text{Ph}_3\text{P}$  (610) < (4-F- $\text{C}_6\text{H}_4$ )<sub>3</sub>P (640) <  $(\text{MeO})_3\text{P}$  (1200) <  $(\text{PhO})_3\text{P}$  (1500).<sup>[16]</sup> Wie er-

wartet, steigern elektronenarme Liganden die Aktivität; die Stabilität der Komplexe ist jedoch geringer. Der Katalysator mit  $L = (\text{PhO})_3\text{P}$  ist mehr als doppelt so aktiv wie der mit  $L = \text{Ph}_3\text{P}$ , jedoch nach nur 2500 Umwandlungen (Turnovers) vollständig deaktiviert, während der Katalysator mit  $L = \text{Ph}_3\text{P}$  auch nach 5000 Umwandlungen noch aktiv ist.

Wie bereits erwähnt, ist  $\text{H}^+$  als Kokatalysator erforderlich,<sup>[2h]</sup> doch können auch Lewis-Säuren allein eingesetzt werden, z. B. Bortrifluorid, da es unter den Reaktionsbedingungen rasch zu Trimethylborat und HF hydrolysiert wird.<sup>[17]</sup> Die Turnover-Frequenz steigt etwa linear mit der Konzentration an  $\text{H}^+$ .

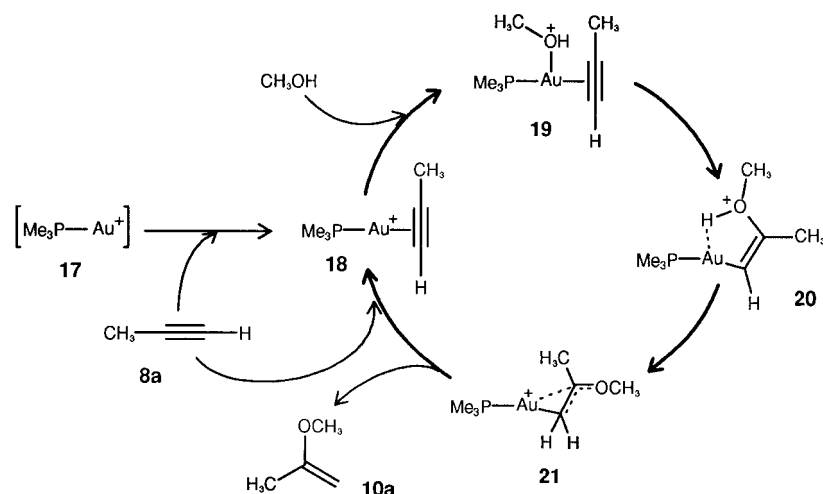
Auch die in Lösung vorliegenden Anionen haben einen sehr großen Einfluß auf die katalytische Aktivität. Bei Verwendung der Kombination von  $[\text{Ph}_3\text{PAuX}]$  und  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  steigt die Reaktivität beim Übergang von weichen zu harten Anionen (Anfangs-Turnover-Frequenzen [ $\text{h}^{-1}$ ] in Klammern):  $\text{I}^- (2) < \text{Cl}^- (7) < \text{NO}_3^- \approx \text{CF}_3\text{COO}^- \approx \text{CH}_3\text{SO}_3^- (700)$ .<sup>[18]</sup> Bei sehr harten Anionen bleiben die Turnover-Frequenzen fast konstant, vermutlich wegen des aus der Hydrolyse von  $\text{BF}_3$  stammenden überschüssigen Fluorids. Diese Interpretation wird durch die Tatsache gestützt, daß der aus  $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{CH}_3\text{SO}_3)]$  und  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  gebildete Katalysator ( $\text{TOF} = 700 \text{ h}^{-1}$ ) weniger aktiv ist als der unter halogenid-freien Bedingungen aus  $[\text{Ph}_3\text{PAuCH}_3]$  und  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  gebildete ( $\text{TOF} = 1500 \text{ h}^{-1}$ ).

Auf der Grundlage von experimentellen Befunden und Ab-initio-Rechnungen<sup>[19]</sup> schlagen wir für die katalytische Addition von Alkoholen an Alkine den folgenden Mechanismus vor (gezeigt in Schem 3 für die Addition von Methanol an Propin). Der kationische Gold(I)-Komplex **17**, der beispielsweise durch Protonolyse eines Methylgoldkomplexes entsteht, wird nicht in freier Form vorliegen, sondern, wie das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt, an jedweden in der Lösung vorhandenen Donor koordinieren. Bei der Umsetzung von  $[\text{Ph}_3\text{PAuCH}_3]$  mit einem Äquivalent  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  in  $[\text{D}_2]$ -Dichlormethan bei  $-40^\circ\text{C}$  und anschließendem Abkühlen auf  $-80^\circ\text{C}$  treten im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zwei verbreiterte Signale bei  $\delta = 36$  und  $28$  auf, die wir als Signale des Dichlormethan- und des Methansulfonat-Komplexes des Triphenylphosphangold(I)-Kations interpretieren.<sup>[20]</sup> Der Zu-

satz von fünf Äquivalenten Methanol bei  $-80^\circ\text{C}$  führte zu einem einzelnen breiten Signal bei  $\delta = 38$ , das vorläufig dem Methanolkomplex zugeordnet wurde. Werden stattdessen fünf Äquivalente 3-Hexin bei  $-80^\circ\text{C}$  zugegeben, beobachtet man ein einziges verbreitertes Signal bei  $\delta = 28$  (vorläufig dem Alkinkomplex zugeordnet), das bis  $0^\circ\text{C}$  fast unverändert bleibt. Aus Ab-initio-Rechnungen ergaben sich die relativen Stabilitäten der Komplexe des Trimethylphosphangold(I)-Kations **17** mit verschiedenen neutralen Liganden wie folgt (Energien [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ] relativ zum 2-Butinkomplex in Klammern angegeben): Dichlormethan (+63) < Wasser (+44) < Acetylen (+38) < Methanol  $\approx$  1,4-Dioxan (+24) < Propin (+18) < Tetrahydrofuran (+2) < 2-Butin (0) < Dimethylsulfid (−18) < Triphenylphosphan (−114). Erwartungsgemäß geben die weichen Basen Triphenylphosphan und Dimethylsulfid die stabilsten Komplexe. Es überrascht etwas, daß mono- und disubstituierte Alkine bessere Liganden sind als Methanol oder Dioxan, was die Bildung von **18** begünstigt.

Der Propingold(I)-Komplex **18** wird dann von einem Methanolmolekül angegriffen. Laut Ab-initio-Rechnungen verläuft dieser Angriff nach einem assoziativen Mechanismus über den intermediären Komplex **19**.<sup>[21]</sup> Diese Vorkoordination ist den Berechnungen nach  $-24 \text{ kJ mol}^{-1}$  exotherm. Die berechnete Aktivierungsenergie der Umlagerung von **19** zu **20** beträgt nur  $43 \text{ kJ mol}^{-1}$ , womit diese Reaktion um  $-37 \text{ kJ mol}^{-1}$  exotherm ist. Sowohl **19** als auch der Übergangszustand der Reaktion von **19** zu **20** sind sterisch recht überladen; dies könnte der Grund dafür sein, daß sekundäre Alkohole fast zehnmal langsamer reagieren als primäre. Interessanterweise wird das gezeigte Isomer von **20** (das *Z*-Isomer) durch eine starke Wechselwirkung zwischen dem Gold- und dem O-gebundenen Wasserstoffatom ( $2.26 \text{ \AA}$ ) in einem fünfgliedrigen planaren Chelatring gegenüber dem *E*-Isomer um fast  $10 \text{ kJ mol}^{-1}$  stabilisiert.

Die Umlagerung von **20** zu **21** kann im Prinzip auf zwei Pfaden verlaufen: entweder über eine Deprotonierung am Sauerstoffatom mit Reprotonierung am Kohlenstoffatom oder über eine 1,3-Wasserstoffwanderung. Die relative Bedeutung dieser beiden Pfade anhand von Ab-initio-Rechnungen vorherzusagen, ist nicht einfach. Für die 1,3-Wasserstoffwanderung gelang es uns, den Übergangszustand zu lokalisieren. Dieser Pfad, bei dem das Goldzentrum als Protonenüberträger fungiert, hat eine berechnete Aktivierungsenergie von nur  $67 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; das Wasserstoffatom wird dabei in die zur Methoxygruppe *cis*-ständige Position übertragen. Die Rotation um die C-C-Doppelbindung in **21** hat jedoch eine niedrige Aktivierungsenergie (weniger als  $70 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Der Katalysezyklus schließt sich dann durch einen Ligandenaustausch, wobei wieder **18** gebildet wird (den Rechnungen zufolge ist dieser Ligandenaustausch um  $41 \text{ kJ mol}^{-1}$  endotherm). Eine andere Möglichkeit ist, daß das Zwischenprodukt **21**, dessen Struktur der von protoniertem 2-Methoxypropen ähnelt, ein zweites Mol Methanol addiert und dann durch Protodeaurierung direkt zu 2,2-Dimethoxypropan reagiert. Die-



Schem 3. Vorschlag zum Mechanismus für die durch das Trimethylphosphangold(I)-Kation katalysierte Addition von Methanol an Propin.

se Pfade sind nicht unterscheidbar, da das Gleichgewicht zwischen Methanol, 2-Methoxypropen und 2,2-Dimethoxypropan unter den Reaktionsbedingungen sehr schnell ist.

## Experimentelles

Typisches Verfahren für die Addition von Methanol an Propin: Methanol (2.5 mol) und eine Lewis- oder Brønsted-Säure (1.25 mmol) wurden auf 40 °C erhitzt und mit Propin gesättigt, bevor der Goldkatalysator (0.125 mmol Au) zugegeben wurde.<sup>[8]</sup> Während der Reaktion wurde ein kontinuierlicher Strom von Propin mit einer konstanten Menge je Zeiteinheit in die Lösung eingeleitet. In regelmäßigen Zeitabständen wurden Proben entnommen und die Reaktion darin durch Zugabe von festem Natriummethanolat im Überschuss abgebrochen. Die Konzentrationen von Methanol, 2,2-Dimethoxypropan und 2-Methoxypropen wurde gaschromatographisch bestimmt und zur Berechnung der Turnover-Zahlen und -Frequenzen benutzt.

*trans*-2,5-Dimethyl-2,5-dimethoxy-1,4-dioxan **12**: Propargylalkohol (15.1 mol, 848 g, frisch destilliert), Methanol (59.6 mol, 1908 g) und konzentrierte Schwefelsäure (15 mmol, 1.47 g) wurden gemischt und auf 55 °C erhitzt. Eine Lösung von Methyl(triphenylphosphan)gold(III)<sup>[22]</sup> (148 μmol, 70.4 mg) in 125 mL Dioxan wurde dann innerhalb von 10 h zugegeben. Das Gemisch wurde weitere 10 h gerührt, anschließend wurde der größte Teil des Methanols bei vermindertem Druck abdestilliert. Die verbliebene Lösung wurde mit 30proz. Natriummethanolat in Methanol neutralisiert und in einem Eisbad gekühlt. Das ausgefallene Produkt wurde abfiltriert und getrocknet. Durch weiteres Einengen der Mutterlauge ließ sich die Ausbeute steigern. Isolierte Gesamtausbeute: 1238 g (93 %). Farblose Kristalle. Schmp. 127–129 °C (Lit.: 126–128 °C).<sup>[12, 23]</sup>

Eingegangen am 23. Dezember 1997 [Z11290]

**Stichwörter:** Additionen • Alkine • Gold • Homogene Katalyse

- [1] J. S. Reichert, J. H. Bailey, J. A. Niewland, *J. Am. Chem. Soc.* **1923**, 45, 1553.
- [2] a) H. D. Hinton, J. A. Niewland, *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, 52, 2892; b) D. B. Killian, G. F. Hennion, J. A. Niewland, *ibid.* **1934**, 56, 1384; c) G. F. Hennion, J. A. Niewland, *ibid.* **1935**, 57, 2006; d) D. B. Killian, G. F. Hennion, J. A. Niewland, *ibid.* **1936**, 58, 1658; e) *ibid.* **1936**, 58, 80; f) G. F. Hennion, W. S. Murray, *ibid.* **1942**, 64, 1220; g) M. Bassetti, B. Floris, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1988**, 227. h) Unter basischen Bedingungen ist die Reaktion stöchiometrisch bezüglich Quecksilber, und anstelle von Acetalen werden Enoether gebildet: J. Barluenga, F. Aznar, M. Bayod, *Synthesis* **1988**, 144.
- [3] a) I. K. Meier, J. A. Marsella, *J. Mol. Catal.* **1993**, 78, 31; b) P. W. Jennings, J. W. Hartman, W. C. Hiscox, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, 222, 317; c) Y. Kataoka, O. Matsumoto, K. Tani, *Organometallics* **1996**, 15, 5246, zit. Lit.
- [4] a) Y. Fukuda, K. Utimoto, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 3729; b) Y. Fukuda, K. Utimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, 64, 2013.
- [5] a) Y. Ito, M. Sawamura, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 6405; b) Y. Fukuda, K. Utimoto, H. Nozaki, *Heterocycles* **1987**, 25, 297; c) Y. Fukuda, K. Utimoto, *Synthesis* **1991**, 975; d) S. Komiya, T. Sone, Y. Usui, M. Hirano, A. Fukuoka, *Gold Bull. (London)* **1996**, 29, 131; e) Q. Xu, Y. Imamura, M. Fujiwara, Y. Souma, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 1594.
- [6] H. Schmidbaur, *Naturwiss. Rundsch.* **1995**, 48, 443.
- [7] J. H. Teles, M. Schulz (BASF AG), WO-A1 9721648, **1997** [*Chem. Abstr.* **1997**, 127, 121499].
- [8] Diese kationischen Gold(III)-Komplexe können durch verschiedene Verfahren in situ erhalten werden: a) Protonierung von [LAuCH<sub>3</sub>] mit einer starken Säure, deren Anion Gold nicht stark koordiniert (CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HBF<sub>4</sub> etc.). Dies ist die bevorzugte Methode und wurde immer verwendet, wenn nichts anderes angegeben ist; b) [LAuX] + BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>, wobei X ein hartes Anion wie NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> ist; c) [LAuHal] + AgX, Hal ist dabei Cl, Br oder I, und X ist ein nichtkoordinierendes Anion wie BF<sub>4</sub><sup>-</sup>; d) [(LAu)<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] oder [(LAu)<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup>] + BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>.
- [9] Unter den Reaktionsbedingungen steht das Acetal in einem raschen Gleichgewicht mit den korrespondierenden Enoethern (vier Isomere). Bei Verwendung des Alkins im Überschuss können die Enoether die Hauptprodukte sein.
- [10] Die quecksilberkatalysierte Addition von Wasser an **3** führt zu einem 2:1-Gemisch aus den beiden isomeren Ketonen 4-Methyl-2-pentanone und 2-Methyl-3-pentanone; J. W. Hartman, W. C. Hiscox, P. W. Jennings, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 7613.
- [11] E. Taskinen, M. Anttila, *Tetrahedron* **1977**, 33, 2423.
- [12] **12** wird als Gemisch aus zwei Isomeren gebildet, die unter den Reaktionsbedingungen rasch äquilibrieren. Das *trans*-Isomer mit axialständigen Methoxygruppen kristallisiert bevorzugt aus dem Reaktionsgemisch und kann mit nur 10<sup>-4</sup> Mol-% Katalysator in mehr als 90 % Ausbeute erhalten werden.
- [13] W. Reppe, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1955**, 596, 1 (siehe dort S. 62 und 64).
- [14] Diese Katalysatoren waren auch in der Lage, die Addition von Wasser und Carbonsäuren an Alkine zu katalysieren. Ein vorläufiger Bericht zu diesen Arbeiten findet sich in Lit. [7].
- [15] Gebildet aus [LAu(NO<sub>3</sub>)] und 10 Äquiv. BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>. Die Nitrate wurden aus den bekannten Chloriden durch Umsetzung mit AgNO<sub>3</sub> synthetisiert. Ein typisches Verfahren ist beschrieben in: L. Malatesta, L. Naldini, G. Simonetta, F. Cariati, *Coord. Chem. Rev.* **1966**, 1, 255.
- [16] Nucleophile Carbene wie 1,3,4-Triphenyl-4,5-dihydro-1,2,4-triazol-1(1H)-ylden sind ebenfalls geeignete Liganden. Wir konnten seinen Gold(III)-chlorid-Komplex durch Reaktion des isolierten Carbens mit Dimethylsulfidgold(III)-chlorid herstellen. Dieser Carbengold(III)-Komplex war 3.5mal aktiver als Triphenylphosphangold(III)-chlorid. Leider gelang uns bisher weder die Herstellung des Carbengoldnitrats noch die des Carben(methyl)goldkomplexes.
- [17] Erstaunlicherweise wird sogar HBF<sub>4</sub> unter den Reaktionsbedingungen rasch zu Trimethylborat hydrolysiert.
- [18] Die gleiche Turnover-Frequenz (700 h<sup>-1</sup>) wird mit dem aus dem Oxoniumsalz [(Ph<sub>3</sub>PAu)<sub>3</sub>O<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup>] und BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> gebildeten Katalysator erzielt.
- [19] Alle Ab-initio-Rechnungen wurden mit dem TURBOMOLE-Programmpaket durchgeführt. Einen Überblick über TURBOMOLE geben R. Ahlrichs, M. von Arnim in *Methods and Techniques in Computational Chemistry: METECC-95* (Hrsg.: E. Clementi, G. Corongiu, STEF, Cagliari, **1995**, S. 509–554. Die Geometrien wurden auf dem RI-DFT-Niveau (K. Eichkorn, O. Treutler, H. Ihm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 242, 652) mit dem Becke-Perdew-Funktional unter Verwendung der SV(P)-Basissätze von TURBOMOLE berechnet (K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, 97, 119). Für Gold wurde das relativistische 60-mwb-Pseudopotential verwendet (D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1990**, 77, 123). Die Energien wurden auf dem MP2-Niveau mit TZVP-Basissätzen unter Verwendung der vor kurzem entwickelten RI-MP2-Implementierung berechnet (F. Weigend, M. Häser, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, 97, 331).
- [20] Die Signale koaleszieren bei –40 °C zu einem breiten Signal bei δ = 32. Oberhalb von –20 °C wird dieses Signal schärfer; bei 0 °C liegt nur noch das scharfe Signal von [Ph<sub>3</sub>PAuCl] bei δ = 31 vor. Unabhängig davon synthetisiertes Triphenylphosphangold(III)-methansulfonat (aus Triphenylphosphangold(III)-iodid und Silbermethansulfonat) gibt ein verbreitertes Signal bei δ = 27 (<sup>31</sup>P-NMR in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei –40 °C).
- [21] Die Koordination von Methanol an **18** unter Bildung des T-förmigen Komplexes **19** stört die Struktur nur leicht. Der Winkel zwischen dem P-Au-Vektor und dem vom Goldzentrum zur Mitte der Dreifachbindung beträgt bei **18** 179° und bei **19** 175°. Die Au-O-Bindung von **19** ist sehr lang (3.7 Å gegenüber 2.1 Å für eine Au-O-Einfachbindung); der P-Au-O-Winkel beträgt 83°.
- [22] A. Tamaki, J. K. Kochi, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 61, 441.
- [23] Die Konfiguration wurde röntgenkristallographisch bestimmt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100957“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).