

Ein thermisch stabiles Gold(III)-Hydrid: Synthese, Reaktivität und reduktive Kondensation als Weg zu Gold(II)-Komplexen**

Dragoș-Adrian Roșca, Dan A. Smith, David L. Hughes und Manfred Bochmann*

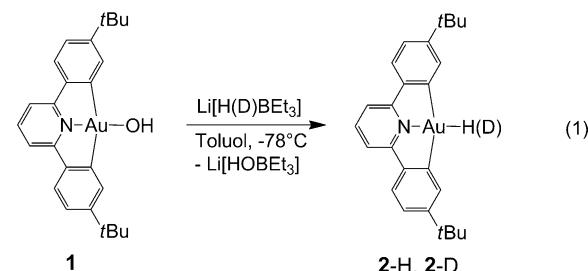
Hydridkomplexe von Übergangsmetallen sind als Zwischenstufen vieler homogen- und heterogenkatalysierter Reaktionen wohlbekannt,^[1] so wurden z. B. Platin(II)-Hydride erstmals vor über 50 Jahren beschreiben.^[2] Analoge Verbindungen des zu Platin(II) isoelektronischen Gold(III) sind dagegen anscheinend unbekannt.^[3] Dies überrascht umso mehr, als Goldkomplexe in den letzten Jahren intensiv als Katalysatoren oder Katalysatorvorstufen untersucht worden sind.^[4]

So wurden z. B. heterogene Goldkatalysatoren für selektive Hydrierungen eingesetzt,^[5] und für Gold-Hydrierungskatalysatoren auf Zirconiumoxidträgern wurden Au^{3+} -Ionen als aktive Zentren vorgeschlagen.^[6] Gold(I)- und Gold(III)-Hydride wurden als Zwischenstufen zahlreicher homogenkatalysierter Prozesse postuliert, wie Hydrierungen,^[7,8] Hydrosilylierungen,^[9] dehydrierende Alkohol-Silylierungen,^[10] Hydrierungen^[11] und andere organische Reaktionen.^[12] Corma und Mitarbeiter verwendeten immobilisierte Gold(III)-Chelatkomplexe als Hydrierungskatalysatoren und untersuchten die Rolle von Gold(III)-Hydriden detailliert mit kinetischen Methoden und Modellrechnungen.^[13] Die stark positiven Standardpotentiale ($\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+ = 1.36 \text{ V}$; $\text{Au}^{3+}/\text{Au}^0 = 1.52 \text{ V}$)^[14] deuten wiederum auf die leichte Reduzierbarkeit von Au^{III} in Gegenwart von Hydrid-Ionen. Binäre Hydride wie AuH , $(\text{H}_2)\text{AuH}$, $(\text{H}_2)\text{AuH}_3$ und $[\text{AuH}_4]^-$ konnten durch Matrixisolierung unterhalb von 5 K nachgewiesen werden.^[15]

Wir berichten hier über die Synthese und Reaktivität des ersten thermisch stabilen Gold(III)-Hydrids,

$[(\text{C}^{\text{N}}\text{C}^{\text{N}}\text{C})^*\text{AuH}]$, wobei $(\text{C}^{\text{N}}\text{C}^{\text{N}}\text{C})^*$ ein doppelt cyclometallierter 2,6-Bis(4'-*tert*-butylphenyl)pyridin-Ligand ist.

Die Umsetzung von $[(\text{C}^{\text{N}}\text{C}^{\text{N}}\text{C})^*\text{AuOH}]^{[16]}$ (**1**) mit LiHBET_3 in Toluol bei -78°C , gefolgt von 15 Minuten Röhren bei Raumtemperatur ergibt $[(\text{C}^{\text{N}}\text{C}^{\text{N}}\text{C})^*\text{AuH}]$ (**2-H**), das in Form von gelben Kristallen isoliert wurde [Gl. (1)]. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt ein verbreitertes Singulett bei $\delta = -6.51$ in CD_2Cl_2 und $\delta = -5.73$ in C_6D_6 . Die Präsenz des Hydridliganden führt außerdem zu einer ^4J -Kopplung von 1 Hz mit den Protonen in β -Position zum Goldatom an den beiden Phenylringen. Diese Zuordnung konnte durch Synthese der



analogen Deuteriumverbindung **2-D** bestätigt werden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2-D** zeigt zu **2-H** identische Signale, allerdings ohne die Hydridresonanz und ohne die Kopplung zu den β -Phenylprotonen (siehe die Hintergrundinformationen). Das $^2\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2-D** in CH_2Cl_2 besteht aus einem Singulett bei $\delta = -6.58$.

Das IR-Spektrum von **2-H** zeigt eine starke, scharfe Bande bei 2188 cm^{-1} , deutlich höher als die Au-H -Strengfrequenz von $[(\text{IPr})\text{AuH}]$ (1976 cm^{-1})^[3a] aber vergleichbar mit den Schwingungsfrequenzen von AuH und $(\text{H}_2)\text{AuH}$ in gefrorenem Argon (2226.6 bzw. 2173.6 cm^{-1}).^[15] Die Au-D -Strengschwingung von **2-D** (bei etwa 1550 cm^{-1} erwartet) konnte nicht gefunden werden; sie ist wahrscheinlich durch andere Banden in diesem Bereich verdeckt.

In festen Zustand ist **2-H** bei Raumtemperatur weder luft- noch feuchtigkeitsempfindlich. Obwohl die Hydrid- und Phenylliganden in *cis*-Position zueinander stehen, und obwohl dieses „Pincer“-System unter sauren Bedingungen für Au-C -Bindungsspaltungen anfällig ist,^[17] erschwert die Starrheit dieses Chelatliganden die Zersetzung über eine reduktive Eliminierung. Dagegen färben sich Toluol- und Dichlormethanlösungen von **2-H** bei Einwirkung von Licht schnell dunkel, wenn auch im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kaum eine Veränderung erkennbar war. Längere Einwirkung von Sonnenlicht auf **2-H** in Dichlormethan führt allerdings zu $[(\text{C}^{\text{N}}\text{C}^{\text{N}}\text{C})^*\text{AuCl}]$ ($t_{1/2} \approx 4 \text{ h}$). Erhitzen von **2-H** in C_6D_6 für 12 Stunden ergibt ein Gemisch, das ca. 30% freigesetztes Diphenylpyridin enthält und in dem sich **2-H** nicht mehr nachweisen lässt. Die Struktur von **2-H** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Abbildung 1).^[18]

2-H reagiert nicht mit Ethylen, 3-Hexin, Phenylacetylen oder selbst Acetylendimethylcarboxylat. Mit CO_2 oder Benzaldehyd wurde weder im Dunkeln noch bei Lichteinwirkung eine Reaktion beobachtet. Der Komplex ist außerdem resistent gegen schwache Säuren wie Essigsäure. Mit Trifluoressigsäure (HOAc^F) zerstellt sich **2-H** sofort zu einem komplexen Produktgemisch, in dem sich das erwartete $[(\text{C}^{\text{N}}\text{C}^{\text{N}}\text{C})^*\text{AuOAc}^F]$ allerdings nicht nachweisen ließ. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass der Hydridcharakter in **2-H** weniger stark ausgeprägt ist, als in den bekannten, mit hete-

[*] D.-A. Roșca, Dr. D. A. Smith, Dr. D. L. Hughes, Prof. M. Bochmann
Wolfson Materials and Catalysis Centre, School of Chemistry
University of East Anglia, Norwich, NR4 7TJ (Großbritannien)
E-Mail: m.bochmann@uea.ac.uk

[**] Wir danken dem Leverhulme Trust für finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten und Johnson Matthey PLC für Leihgaben von Goldsalzen. Photolumineszenzmessungen wurden dankenswerterweise von Dr. Yimin Chao (UEA) ermöglicht. D.A.R. dankt der University of East Anglia für ein Doktorandenstipendium.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (Angaben zur Synthese, spektroskopische und kristallographische Daten) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201206468> zu finden.

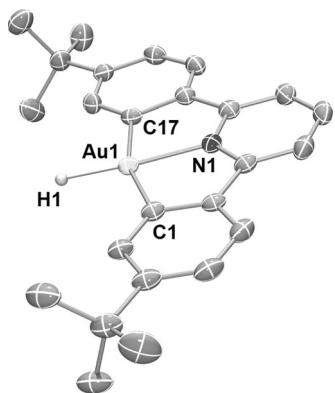
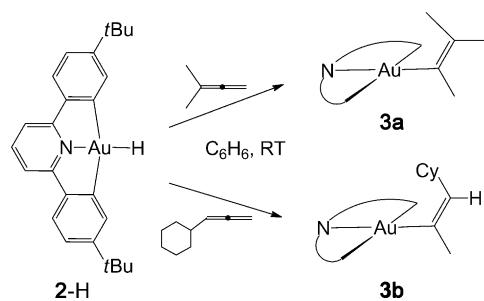


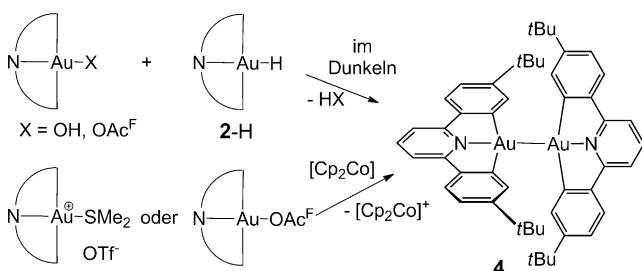
Abbildung 1. Molekülstruktur von $[(C^N^N^C)^*AuH] \cdot (2\text{-H})$ im Kristall. Ellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit. Mit Ausnahme des an Gold gebundenen H-Atoms sind keine Wasserstoffatome gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Au-N1 2.035(3), Au-C17 2.073(4), Au-C1 2.074(4); C17-Au-C1 161.63(16).

rocyclischen Carbenliganden stabilisierten Gold(I)-Hydriden.^[3a] Demgegenüber reagiert **2-H** regioselektiv mit 1,1-Dimethylallen und Cyclohexylallen zu den Vinylkomplexen **3a** bzw. **3b** (Schema 1).



Schema 1. Insertionen von $[(C^N^C)^*AuH]$ mit Allenen.

Überraschenderweise reagiert **2-H** auch mit dem Hydroxid **1**, wenn auch langsam. In Benzol oder Dichlormethan bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss bildet sich im Verlauf mehrerer Tage dabei die dimere Gold(II)-Verbindung **4**, die in Form von gelben Kristallen isoliert wurde. Die Reaktion von **2-H** mit $[(C^N^C^C)^*AuOAc^F]$ verläuft schneller und ergibt **4** in 75 % Ausbeute innerhalb weniger Minuten, allerdings zusammen mit nicht identifizierten Nebenprodukten (Schema 2).



Schema 2. Reaktionswege zur Bildung des Au^{II}-Au^{II}-Dimeren 4.

Die Reaktion eines Metallhydrids mit einem Metallhydroxid (oder Carboxylat) unter Eliminierung von Wasser (oder Säure) bei gleichzeitiger Reduktion beider Metallzentren stellt eine reduktive Kondensation dar. Dimere Gold(II)-Verbindungen wurden bisher durch Oxidation von Gold(I)-Komplexen^[19-21] oder durch Komproportionierung hergestellt.^[22] Unseres Wissens ist die reduktive Synthese einer Gold(II)-Spezies ohne Präzedenz. Über die Umkehrung der reduktiven Kondensation, die oxidative Spaltung einer $\text{Pd}^{\text{I}}\text{-Pd}^{\text{I}}$ -Bindung durch Addition von H_2O oder NH_3 , wurde dagegen vor kurzem berichtet.^[23]

Zur Identitätsbestätigung wurde **4** auch über andere Wege synthetisiert, durch Reduktion von $[(C^N^C)^*Au(SMe_2)]^+$ oder $[(C^N^C)^*AuOAc^F]$ mit Cobaltocen. Außerdem wird **4** in etlichen Reaktionen von **2-H** gefunden, möglicherweise ein Indikator für radikalische Nebenreaktionen. Die Struktur von **4** wurde kristallographisch bestätigt (Abbildung 2). Der Gold-Gold-Abstand ist mit 2.4941(4) Å einer der kleinsten Werte für $Au^{II}-Au^{II}$ -Bindungen ohne Brückenliganden.^[24]

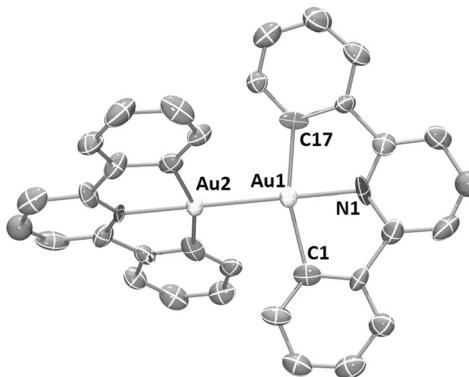


Abbildung 2. Molekülstruktur von $[(C^N^C)_{2}Au] (4)$ im Kristall. Wasserstoffatome und *tert*-Butyl-Gruppen sind nicht gezeigt. Ellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Au1-Au2 2.4941(4); N1-Au1-Au2 179.4(2), C1-Au1-C17 162.3(5).

In festem Zustand zeigt Komplex **4** eine Photolumineszenz im grünen Bereich ($\lambda_{\text{emiss}} = 444, 457, 479 \text{ nm}$). Kristallin ist die Verbindung luftstabil, auch in Dichlormethanlösung tritt bei -25°C für lange Zeit keine Zersetzung auf, und Erhitzen mit elementarem Schwefel auf 60°C in Toluol führte zu keiner Reaktion. Diese Stabilität ist wahrscheinlich eine Folge der sterischen Hinderung durch die vier *tert*-Butyl-Gruppen, die die Au-Au-Bindung abschirmen. Die Metall-Metall-Bindung wird allerdings von Iod unter Bildung von $[(\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C})^*\text{AuI}]$ gespalten, und **4** zersetzt sich langsam bei Belichtung in Dichlormethan bei Raumtemperatur.

Es konnte damit gezeigt werden, dass sich die seit langem als instabile katalytische Zwischenstufen postulierten Hydride von Gold(III) unter Verwendung geeigneter Liganden als thermisch stabile und beständige Verbindungen isolieren lassen. Die Au-H-Bindung ist stark kovalent und reagiert mit Allenen regioselektiv zu Gold(III)-Vinylkomplexen, während nichtcyclische Alkine nicht insertieren. Der starre Ligand (C^N^C)^{*} lässt nur assoziative Reaktionen zu, was im

quadratisch-planaren d⁸-System Au^{III} den Ligandenaustausch erschwert. Der Hydridkomplex reagiert allerdings mit [(C^NC)ⁿAu^{III}X] (X = OH, OAc^F) unter HX-Eliminierung in einem reduktiven Kondensationsprozess zu einem Produkt mit nichtverbrückter Au^{II}-Au^{II}-Bindung.

Eingegangen am 10. August 2012
Online veröffentlicht am 20. September 2012

Stichwörter: Gold · Insertionen · Metallhydride · Metall-Metall-Bindungen · Reduktionen

[1] B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Wiley-VCH, Weinheim, **1996**.

[2] a) J. Chatt, L. A. Duncanson, B. L. Shaw, *Chem. Ind.* **1958**, 27, 859–860; b) P. G. Owen, J. M. Partridge, J. M. Rowe, *Acta Crystallogr.* **1960**, 13, 246–252; c) J. Chopoorian, R. S. Nyholm, J. Lewis, *Nature* **1961**, 190, 528–529.

[3] Carben- und Phosphan-stabilisierte Gold(I)-Hydride wurden vor kurzem beschrieben: a) E. Y. Tsui, P. Müller, J. P. Sadighi, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 9069–9072; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 8937–8940; b) A. Escalle, G. Mora, F. Gagosc, N. Mézailles, X. F. Le Goff, Y. Jean, P. Le Floch, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 8415–8422; c) S. Gaillard, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 2742–2744.

[4] Ausgewählte Übersichtsartikel: a) A. S. K. Hashmi, *Gold Bull.* **2004**, 37, 51–65; b) A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7150–7154; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6990–6993; c) A. S. K. Hashmi, R. Salathé, T. M. Frost, L. Schwarz, J.-H. Choi, *Appl. Catal. A* **2005**, 291, 238–246; d) A. S. K. Hashmi, G. J. Hutchings, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 8064–8105; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 7896–7936; e) A. Fürstner, P. W. Davies, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 3478–3519; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3410–3449; f) X. Sun, W. Sun, R. Fan, J. Wu, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, 349, 2151–2155; g) Z. Li, C. Brower, C. He, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 3239–3265; h) A. Arcadi, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 3266–3325; i) E. Jiménez-Núñez, A. M. Echavarren, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 3326–3350; j) D. J. Gorin, B. D. Sherry, F. D. Toste, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 3351–3378; k) N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1776–1782; l) A. Fürstner, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 3208–3221; m) N. D. Shapiro, F. D. Toste, *Synlett* **2010**, 675–691; n) H. Schmidbaur, A. Schier, *Z. Naturforsch. B* **2011**, 66, 329–350; o) M. Rudolph, A. S. K. Hashmi, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 6536–6544; p) M. Rudolph, A. S. K. Hashmi, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 2448–2462; q) M. Bandini, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 1358–1367; r) A. Leyva-Pérez, A. Corma, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 636–658; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 614–635; s) H. Schmidbaur, A. Schier, *Arabian J. Sci. Eng.* **2012**, 37, 1187–1225; t) L. Liu, G. B. Hammond, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 3129–3139.

[5] Beispiele für Hydrierungen mit Gold-Heterogenkatalysatoren: a) L. McEwan, M. Julius, S. Roberts, J. C. Q. Fletcher, *Gold Bull.* **2010**, 43, 298–306; b) H. U. Blaser, H. Steiner, M. Struder, *ChemCatChem* **2009**, 1, 210–221; c) A. Corma, P. Perna, *Science* **2006**, 313, 332–334; d) A. Corma, P. Concepción, P. Serna, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 7404–7407; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7266–7269; e) A. Corma, P. Serna, H. García, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 6358–6359; f) M. Boronat, P. Concepción, A. Corma, S. González, F. Illas, P. Serna, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 16230–16237; g) A. Girrane, A. Corma, H. García, *Science* **2008**, 322, 1661–1664; h) P. Chen, G. Q. Xie, M. F. Luo, *Prog. Chem.* **2012**, 24, 17–30.

[6] X. Zhang, H. Shi, B. Q. Xu, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7294–7297; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7132–7135.

[7] Ausgewählte Übersichtsartikel: a) R. Skouta, C.-J. Li, *Tetrahedron* **2008**, 64, 4917–4938; b) A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 5360–5369; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 5232–5241; c) T. C. Boorman, I. Larrosa, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 1910–1925.

[8] a) C. González-Arellano, A. Corma, M. Iglesias, F. Sánchez, *Chem. Commun.* **2005**, 3451–3453; b) M. Boronat, A. Corma, C. González-Arellano, M. Iglesias, F. Sánchez, *Organometallics* **2010**, 29, 134–141; c) A. Negoi, S. Wuttke, E. Kemnitz, D. Macovci, V. I. Paroulescu, C. M. Teodorescu, S. M. Coman, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 8311–8315; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 8134–8138; d) A. Arnanz, C. González-Arellano, A. Juan, G. Vilaverde, A. Corma, M. Iglesias, F. Sánchez, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 3001–3003.

[9] a) D. Lantos, M. Contel, S. Sanz, A. Bodor, I. T. Horvath, *Organomet. Chem.* **2007**, 692, 1799–1805; b) A. Corma, C. González-Arellano, M. Iglesias, F. Sánchez, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 7966–7968; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7820–7822.

[10] a) H. Ito, T. Yajima, J.-I. Tateiwa, A. Hosomi, *Chem. Commun.* **2000**, 981–982; b) H. Ito, T. Saito, T. Miyahara, C. Zhong, M. Sawamura, *Organometallics* **2009**, 28, 4829–4840; c) S. Labouille, A. Escalle-Lewis, Y. Jean, N. Mézailles, P. Le Floch, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 2256–2265.

[11] a) T. R. Baker, J. C. Calabrese, S. A. Westcott, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 498, 109–117; b) A. Leyva, X. Zhang, A. Corma, *Chem. Commun.* **2009**, 4947–4949.

[12] Neuere Beispiele: a) B. Alcaide, P. Almendros, T. Martínez del Campo, I. Fernández, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 9054–9056; b) J. Xie, H. Li, J. Zhou, Y. Cheng, C. Zhu, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 1278–1281; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 1252–1255; c) C.-M. Ting, Y.-L. Hsu, R.-S. Liu, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 6577–6579.

[13] a) A. Comas-Vives, C. Gonzalez-Arellano, A. Corma, M. Iglesias, F. Sanchez, G. Ujaque, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4756–4765; b) A. Comas-Vives, C. González-Arellano, M. Boronat, A. Corma, M. Iglesias, F. Sánchez, G. Ujaque, *J. Catal.* **2008**, 254, 226–237.

[14] A. J. Bard, R. Parsons, J. Jordan, *Standard Potentials in Aqueous Solutions*, Marcel Dekker, New York, **1985**.

[15] a) X. Wang, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 12899–12900; b) X. Wang, L. Andrews, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5359–5364; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5201–5206; c) L. Andrews, X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11751–11760; d) M. J. Crawford, T. M. Klapötke, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2373–2375; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2269–2271; e) L. Andrews, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 123–132.

[16] D.-A. Roșca, D. A. Smith, M. Bochmann, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 7247–7249.

[17] D. A. Smith, D.-A. Roșca, M. Bochmann, *Organometallics* **2012**, 31, 5998–6000.

[18] CCDC-895565 (2-H) und -895566 (4) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.

[19] A. Laguna, M. Laguna, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 193–195, 837–856.

[20] Beispiele für Zugänge zu Au^{II}-Verbindungen durch Oxidation: a) H. H. Murray, A. M. Mazany, J. P. Fackler, Jr., *Organometallics* **1985**, 4, 154–157; b) V. W.-W. Yam, S. W.-K. Choi, K.-K. Cheung, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1996**, 1173–1174; c) V. W.-W. Yam, C.-K. Li, C.-L. Chan, K.-K. Cheung, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 7054–7058; d) M. D. Irwin, H. E. Abdou, A. A. Mohamed, J. P. Fackler, Jr., *Chem. Commun.* **2003**, 2882–2883; e) D. Y. Melgarejo, G. M. Chiarella, J. P. Fackler, Jr., L. M. Perez, A. Rodrigue-Witchel, C. Reber, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 4238–4240.

[21] Beispiele für Zugänge zu Au^{II}-Verbindungen durch oxidative Addition: a) H. Schmidbaur, J. R. Mandl, A. Frank, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 466–472; b) D. C. Calabro, B. A. Harrison, G. T. Palmer, M. K. Moguel, R. L. Rebbert, J. L. Burmeister, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 4311–4316; c) H. H. Murray, J. P. Fackler, Jr., *Organometallics* **1984**, *3*, 821–823; d) J. D. Basil, H. H. Murray, J. P. Fackler, Jr., J. Tocher, A. M. Mazany, B. T. Bancroft, H. Knachel, D. Dudas, T. J. Delord, D. O. Marler, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6908–6915; e) R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, M. N. Fraile, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 291–296; f) H. H. Murray, J. P. Fackler, Jr., L. C. Porter, D. A. Briggs, M. A. Guerra, R. J. Lagow, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 357–363; g) C. King, D. D. Heinrich, G. Garzon, J. C. Wang, J. P. Fackler, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2300–2302; h) R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, J. Jimenez, P. G. Jones, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1361–1365; i) M. C. Gimeno, J. Jimenez, P. G. Jones, A. Laguna, M. Laguna, *Organometallics* **1994**, *13*, 2508–2511; j) M. Bardají, N. G. Connally, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, M. Laguna, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 2245–2250; k) H. E. Abdou, A. A. Mohamed, J. P. Fackler, Jr., *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9692–9699.

[22] Zugang zu Au^{II}-Verbindungen durch Komproportionierung: J. Coetzee, W. F. Gabrielli, K. Coetzee, O. Schuster, S. D. Nogai, S. Cronje, H. G. Raubenheimer, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2549–2552; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2497–2500.

[23] C. M. Fafard, D. Adhikari, B. M. Foxman, D. J. Mindiola, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10318–10319.

[24] D. Zopes, C. Hegemann, W. Tyrra, S. Mathur, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8805–8807, zit. Lit.