

schiebung aufgrund des Feldeffektes eines fernen Substituenten zeigen, wohl aber Arylfluoride. Dies kommt offensichtlich daher, daß der Feldeffekt die ungepaarten *p*-Elektronen des Fluoratoms von Arylfluoriden dazu bringt, mit dem π -System des aromatischen Rings in Konjugation zu treten; das ist bei den alicyclischen Systemen nicht möglich.

Außerdem gibt es wahrscheinlich einen geringen σ -induktiven Effekt, der aber schnell – und alternierend – mit der Länge der Kohlenstoffkette abnimmt.

Bei disubstituierten Benzolen existiert die zusätzliche Möglichkeit der Wechselwirkung zwischen den Substituenten, die hauptsächlich als Konjugationseffekt bemerkt wird, wozu die Substituenten in *o*- oder *p*-Stellung zueinander stehen müssen.

Eingegangen am 21. Oktober 1968,
ergänzt am 6. Oktober 1969 [A 720]
Übersetzt von Dr. Barbara Schröder, Heidelberg

- [120] I. Mochida u. Y. Yoneda, Bull. chem. Soc. Japan 41, 1479 (1968).
- [121] N. Bodor, Rev. roum. Chim. 13, 555 (1968).
- [122] K. Bowden u. D. C. Parkin, Canad. J. Chem. 47, 185 (1969).
- [123] V. Palm, Org. Reactivity (Tartu State Univ.) 5, 583 (1968).
- [124] N. C. Baird u. M. J. S. Dewar, J. Amer. chem. Soc. 91, 352 (1969).
- [125] Siehe z. B. J. D. Bene u. H. H. Jaffé, J. chem. Physics 49, 1221 (1968).
- [126] G. P. Schiemenz, Spectrochim. Acta A 25, 439 (1969), und frühere Mitteilungen in dieser Reihe.
- [127] Umfassende Zusammenstellung von H-Verschiebungen bei monosubstituierten Benzolen s. K. Hayamizu u. O. Yamamoto, J. molecular Spectroscopy 28, 89 (1968).

- [128] G. G. Dveryantseva, V. P. Lezina, V. F. Bystrov, T. N. Olyanova, G. P. Syrova u. Yu. N. Sheinker, Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Otdel. chim. Nauk 1968, 994.
- [129] Y. Nomura u. Y. Takeuchi, Tetrahedron Letters 1968, 5585, 5665.
- [130] K. Hayamizu u. O. Yamamoto, J. molecular Spectroscopy 29, 183 (1969).
- [131] J. W. Emsley, J. chem. Soc. (London) A 1968, 2018, 2735, und dort zit. Lit.
- [132] M. J. S. Dewar u. J. Keleman, J. chem. Physics 49, 499 (1968).
- [133] R. Ditchfield u. J. N. Murrell, Molecular Physics 15, 533 (1968).
- [134] Y. Sasaki, S. Ozaki u. M. Suzuki, Chem. pharmac. Bull. (Japan) 16, 2137 (1968).
- [135] R. W. Crecely, J. M. Read jr., R. S. Butler u. J. H. Goldstein, Spectrochim. Acta A 24, 685 (1968).
- [136] J. E. Loemker, K. M. Pryse, J. M. Read jr. u. J. H. Goldstein, Canad. J. Chem. 47, 209 (1969).
- [137] M. R. Bramwell u. E. W. Randall, Chem. Commun. 1969, 250.
- [138] J. C. Duinker u. I. M. Mills, Spectrochim. Acta A 24, 417 (1968).
- [139] R. T. C. Brownlee, A. R. Katritzky, M. V. Sinnott, M. Szafran, R. D. Topsom u. L. Yakhontov, Tetrahedron Letters 1968, 5773.
- [140] R. T. C. Brownlee, A. R. Katritzky, M. V. Sinnott, M. Szafran, R. D. Topsom u. L. Yakhontov, J. Amer. chem. Soc., im Druck.
- [141] A. K. Chandra, Molecular Physics 14, 577 (1968).
- [142] V. O. Jarchow u. L. Kuhn, Acta crystallogr. B 24, 222 (1968).
- [143] S. R. Hartschorn u. J. H. Ridd, J. chem. Soc. (London) B 1968, 1063.
- [144] D. T. Clark, Theoret. chim. Acta 10, 352 (1968).
- [145] E. W. Della, Chem. Commun. 1968, 1558.
- [146] P. E. Petersen, R. J. Bopp u. W. A. Sheppard, J. Amer. chem. Soc. 91, 1251 (1969).

Organogoldchemie

Von Brunhilde Armer[*] und Hubert Schmidbaur[**]

Organogoldverbindungen mit mindestens einer Au–C- σ - oder - π -Bindung sowie Gold-Carboran-Komplexe beanspruchen in zuletzt rasch zunehmendem Maße Beachtung, sowohl in valenztheoretischer und struktureller als auch in praktischer Hinsicht. Insbesondere im Zusammenhang mit der Verwendung von Gold und Derivaten dieses Edelmetalls als heterogene oder homogene Katalysatoren für Reaktionen der Organischen Chemie eröffnen sich interessante Möglichkeiten, stellen sich neue Probleme.

1. Einleitung

Innerhalb der Chemie der Edelmetalle^[1] wird den Organo-Derivaten dieser Elemente seit einigen Jahren zunehmend Bedeutung beigemessen. Diese Entwicklung ist z. B. für Iridium und Platin unübersehbar ge-

worden^[2,3]. – Auch Organogoldverbindungen haben in letzter Zeit steigendes Interesse gefunden, nicht zuletzt wegen ihrer potentiellen Verwendungsmöglichkeiten: Bekannte Beispiele sind die katalytische Aktivität von Gold-Metall bei zahlreichen Syntheseprozessen und die Anwendung thermisch instabiler Organogoldverbindungen zur Erzeugung hochreiner, festhaftender Goldüberzüge auf geeignetem Trägermaterial.

[*] Dr. B. Armer
Internationale Dokumentationsgesellschaft für Chemie mbH
6 Frankfurt, Liebigstraße 19

[**] Prof. Dr. H. Schmidbaur
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] W. P. Griffith: The Chemistry of the Rarer Platinum Metals. Interscience, London 1967.

[2] M. Dub: Organometallic Compounds. Springer, New York 1966, 2. Aufl., Bd. 1.

[3] a) M. L. H. Green in G. E. Coates, M. L. H. Green u. K. Wade: Organometallic Compounds. Methuen, London 1968, Bd. 2, S. 28, 208, 255–257, 274, 277–280; b) G. E. Coates u. F. Glockling in H. H. Zeiss: Organometallic Chemistry. Reinhold, New York 1960, S. 426.

In den mehr als 30 Jahren seit dem Erscheinen des klassischen Werkes von *Krause* und *v. Grosse*^[4], das die Literatur zur Organometallchemie bis 1936 umfaßt, ist dieses aktuelle Gebiet jedoch nicht mehr zusammenfassend beschrieben worden. Auch in neueren Monographien wurde es entweder ganz ausgeklammert^[2] oder nur kurz behandelt^[3]. Wir wollen im folgenden einen kritischen Überblick über die bis 1969 über Organogoldverbindungen veröffentlichten Arbeiten geben. Nach einer allgemein anerkannten Definition^[2] werden dabei nur solche Verbindungen berücksichtigt, die mindestens eine Gold-Kohlenstoff-Bindung enthalten. Von den dieser Definition entsprechenden Verbindungen werden lediglich einfache und komplexe Goldcyanide ausgeschlossen.

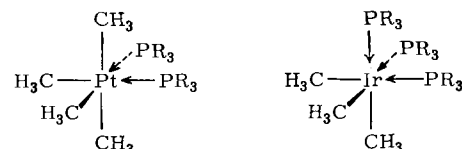
2. Organogoldverbindungen mit Gold-Kohlenstoff-σ-Bindung

2.1. Trialkylgold(III)-Verbindungen und ihre Derivate

Obwohl schon vor mehr als 100 Jahren, also in der Pionierzeit der Organometallchemie, erste Anstrengungen zur Darstellung von Organogoldverbindungen gemacht wurden^[5,6], gelang es doch erst zu Beginn dieses Jahrhunderts, ihre Existenzfähigkeit sicher nachzuweisen^[7]. Es war aber auch damals noch nicht möglich, die Stammverbindungen zu isolieren. Dieser Erfolg war den Versuchen von *Gilman*^[8,9] und *Coates*^[10] in den Vierziger- bzw. Sechzigerjahren vorbehalten. Erste Kenntnisse über die schon früher zugänglichen funktionellen Verbindungen der Typen R_2AuX und $RAuX_2$ gingen fast ausnahmslos aus dem Laboratorium von *Gibson* hervor, der praktisch im Alleingang die Grundlage für spätere und umfangreichere Arbeiten schuf (s. Abschnitt 2.2 und 2.3).

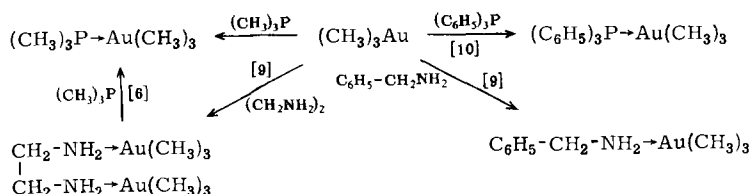
Die ätherischen Lösungen, die das Reaktionsprodukt als Äther-Addukt enthalten, zeigen bereits bei -40 bis $-35^\circ C$ erste Anzeichen von Zersetzung unter Bildung eines Goldspiegels und eines Gemisches von Methan und Äthan. Es gelingt auch bei tiefer Temperatur nicht, $(CH_3)_3Au$ vom Lösungsmittel zu befreien, so daß seine physikalischen Eigenschaften bis heute unbekannt sind.

Für diesen Tatbestand findet sich eine interessante Parallele bei Platin und Iridium, wo sich die reinen Alkylmetallverbindungen auf ähnliche Weise bisher der Isolierung entzogen^[11]. $(CH_3)_4Pt$ und $(CH_3)_3Ir$ scheinen nur als Komplexkomponente existenzfähig zu sein. Gleiches gilt nun auch für $(CH_3)_3Au$.



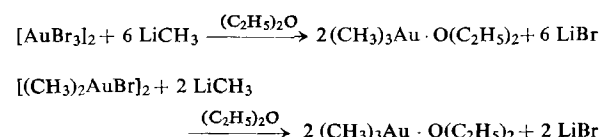
2.1.2. Komplexe des Trimethylgolds mit n-Donoren

Der Einfluß des komplex-gebundenen Äthers reicht offenbar nicht aus, $(CH_3)_3Au$ bei Normalbedingungen beständig zu halten; es kann jedoch mit Stickstoff-, vor allem aber mit Phosphor-Donoren so stabilisiert werden, daß entsprechende Koordinationsverbindungen bei Raumtemperatur und darüber ohne Schwierigkeiten gehandhabt werden können^[9,10].



2.1.1. Trimethylgold

Trimethylgold^[8,9] bildet sich bei der Umsetzung einer Suspension von Goldtribromid oder Dimethylgoldbromid in Äther mit Methylolithium bei $-65^\circ C$ nach



[4] *E. Krause u. A. v. Grosse*: Die Chemie der metall-organischen Verbindungen. Bornträger, Berlin 1937.

[5] Vgl. *R. Jones*, Chem. Reviews 68, 785 (1968).

[6] *E. Frankland u. D. F. Duppa*, Liebigs Ann. Chem. 130, 125 (1864); J. chem. Soc. (London) 17, 21 (1864).

[7] *W. J. Pope u. C. S. Gibson*, J. chem. Soc. (London) 91, 2061 (1907).

[8] *L. A. Woods u. H. Gilman*, Proc. Iowa Acad. Sci. 49, 286 (1943); Chem. Abstr. 37, 5696 (1943).

[9] *H. Gilman u. L. A. Woods*, J. Amer. chem. Soc. 70, 550 (1948).

[10] *G. E. Coates u. C. Parkin*, J. chem. Soc. (London) 1963, 421.

[10a] *B. J. Gregory u. C. K. Ingold*, J. chem. Soc. (London) A 1969, 276.

Diese Addukte lassen sich in allen Fällen durch Umsetzung der ätherischen Lösung von Trimethylgold mit den Basen^[9,10] darstellen. Trimethylgold-Trimethylphosphin ist auch aus dem Äthylendiamin-Addukt durch eine Verdrängungsreaktion zu erhalten. Mit Anilin, Dimethylanilin, *p*-Phenylendiamin, Piperidin, Äthylamin, Dimethylamin und Glycosin reagiert Trimethylgold-Diäthyläther jedoch nicht. Die IR-Banden

Tabelle 1. Trimethylgold-Additionsverbindungen.

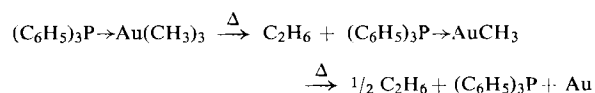
| | Fp ($^\circ C$) | Zers. ($^\circ C$) | Lit. |
|--|----------------------------|----------------------|--------|
| $(CH_3)_3Au \cdot O(C_2H_5)_2$ | — | —40 bis —35 | [8, 9] |
| $[(CH_3)_3Au \cdot NH_2CH_2]_2$ | — | 94—98 | [9] |
| $(CH_3)_3Au \cdot 2\text{-Aminopyridin}$ | — | — | [9] |
| $(CH_3)_3Au \cdot NH_2CH_2-C_6H_5$ | 51.5—53 | — | [9] |
| $(CH_3)_3Au \cdot P(C_6H_5)_3$ | 120 (Zers.) | — | [10] |
| | 119 | — | [10a] |
| $(CH_3)_3Au \cdot P(CH_3)_3$ | 23 | — | [10] |
| | (Subl.-Pkt. 25/0.004 Torr) | | |

[11] a) *J. D. Ruddick u. B. L. Shaw*, Chem. Commun. 1967, 2025; b) *J. Chatt u. B. L. Shaw*, J. chem. Soc. (London) A 1966, 1836; c) *B. L. Shaw u. A. C. Smithies*, ibid. A 1967, 1047.

der Phosphinkomplexe von $(\text{CH}_3)_3\text{Au}$ wurden im wesentlichen zugeordnet, und auch die Dipolmomente der Verbindungen wurden bestimmt^[10]. Charakteristische Temperaturwerte für Trimethylgold-Addukte sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Sehr wahrscheinlich sind diese Verbindungen als annähernd quadratisch-planar gebaute Komplexe von Au^{III} (dsp^2 !) anzusehen; in keinem Fall ist diese Annahme jedoch bisher experimentell geprüft worden.

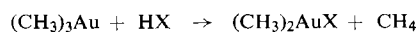
Die thermische Zersetzung von Trimethyl-triphenylphosphin-gold(III) verläuft stufenweise^[10]:



Hierbei wird nur Äthan (kein Methan!) gebildet.

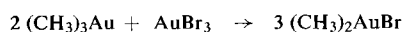
2.1.3. Reaktionen des Trimethylgolds mit Säuren

Trimethylgold reagiert mit Säuren HX unter Spaltung einer Gold-Kohlenstoff-Bindung und Methanbildung:



$\text{X} = \text{Cl}, \text{SC}_6\text{H}_5, \text{SCH}_2\text{COOH}$

In Gegenwart von Bromid führt die Spaltung mit Chlorwasserstoff nicht zu Dimethylgoldchlorid, sondern zu Dimethylgoldbromid. Gegenüber Phenol und Trichloressigsäure erweist sich Trimethylgold merkwürdigerweise als stabil. Der Verlauf von Kommutierungsreaktionen mit der Lewis-Säure AuBr_3 ^[9] nach



entspricht der Erwartung, wenn man das Verhalten der Alkylmetallverbindungen von Aluminium, Gallium, Indium oder Thallium zugrunde legt^[3].

Über höhere Homologe des Trimethylgolds gibt es bis heute nur sehr spärliche Angaben. Besonders auffallend ist das Fehlen nahezu jeglicher Information über den möglichen Existenzbereich von Triarylgoldverbindungen. Hier scheint noch völlig unbearbeitetes, möglicherweise aber auch unwirtliches Neuland vorzuliegen!

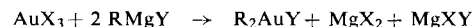
2.2. Dialkylgold(III)-halogenide und verwandte Verbindungen

Man kennt zahlreiche Beispiele für Organogoldverbindungen der allgemeinen Formel R_2AuX , worin X sowohl einen einzähnigen (etwa Halogenid und Cyanid) als auch einen mehrzähnigen Liganden (etwa 2,4-Pentandionat, 8-Chinolinolat, Sulfat) bedeuten kann; sie gehören zum Teil zu den am längsten bekannten Organogoldverbindungen.

2.2.1. Dialkylgoldhalogenide und -pseudohalogenide

2.2.1.1. Darstellung

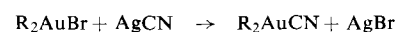
Dialkylgoldhalogenide (s. Tabelle 2) entstehen allgemein bei der Umsetzung von Gold(III)-halogeniden^[7,12] mit Alkylmagnesiumhalogeniden in Äther:



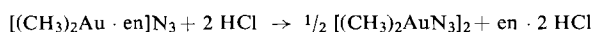
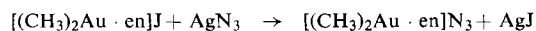
Als Goldhalogenid-Komponente können auch Tetra-bromogold(III)-säure^[13] sowie die Pyridin-Komplexe von Goldtribromid und -chlorid^[14,15] verwendet werden. Aus $\text{AuCl}_3 \cdot \text{py}$ und dem Grignard-Reagens aus 1,5-Dibrompentan und Magnesium^[6,17] bilden sich hauptsächlich Decamethylengoldbromid und (in geringen Mengen) Pentamethylengoldbromid, die sich als Äthylendiamin-Komplexe isolieren lassen. Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf den Komplex der letztgenannten Verbindung ergibt farblose Kristalle, deren Analysedaten auf ein Dimeres der Zusammensetzung $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{AuBr})_2$ schließen lassen:



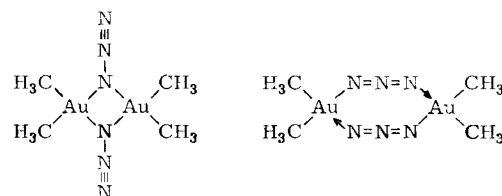
Dialkylgoldcyanide können aus den Bromiden durch Umsetzung mit Silbercyanid erhalten werden^[12].



Vor kurzem wurde auch das explosive Dimethylgoldazid erstmals dargestellt^[12a].



Für seine Struktur kommen nach der Molekulargewichtsbestimmung und aufgrund der IR- und NMR-Spektren die beiden folgenden Strukturen (beide D_{2h} !) in Frage:



Ein Dialkylgoldfluorid ist noch nicht beschrieben worden. Umfangreiche Versuche zur Darstellung des Dimethylgoldfluorids, dessen Struktur im Hinblick

[12] M. S. Kharasch u. H. S. Isbell, J. Amer. chem. Soc. 53, 2701 (1931).

[12a] W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöhlmann u. R. S. Tobias, Inorg. chim. Acta 2, 467 (1968).

[13] C. S. Gibson u. W. M. Colles, J. chem. Soc. (London) 1931, 2407.

[14] A. Buraway u. C. S. Gibson, J. chem. Soc. (London) 1934, 860.

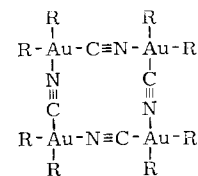
[15] F. H. Brain u. C. S. Gibson, J. chem. Soc. (London) 1939, 762.

auf die spektakulären Verhältnisse beim Goldtrifluorid^[18] ganz besonders interessiert, waren wenig erfolgreich^[19]. Es gelang nicht, diese Verbindung in reiner, kristalliner Form zu isolieren, obgleich ihre Existenz außer Frage steht, wofür IR- und NMR-Spektren ausreichende Hinweise geben. Die Hoffnung auf die Entdeckung einer Molekülstruktur, die einerseits der des AuF₃, andererseits der des (isosteren!) (CH₃)₂AuOH entsprechen würde (s. Abschnitt 2.2.2), blieb bisher unerfüllt.

2.2.1.2. Eigenschaften

Charakteristika der bekannten Dialkylgoldhalogenide und -cyanide sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Alle Verbindungen sind lichtempfindlich. Molekulargewichtsbestimmungen an einigen Beispielen in Benzol

Röntgenographische Untersuchungen^[24] ergaben, daß sich vier monomere Einheiten zu einem Quadrat der Kantenlänge 5.18 Å zusammenlagern, auf dessen Kanten und Ecken zwölf Atome untergebracht sind.

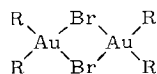


Nur wenige Dialkylgoldhalogenide wurden spektroskopisch untersucht. Die ¹H-NMR-Spektren von Dimethylgoldbromid^[25] und -jodid^[25,26] in CCl₄/CHCl₃ sowie von wäßrigen Lösungen des Dimethylgoldnitrats und -perchlorats^[26] zeigen jeweils nur ein

Tabelle 2. Dialkylgoldhalogenide und -cyanide, R₂AuX.

| R \ X = | Chlorid | | | Bromid | | | Jodid | | | Cyanid | | |
|-------------|---------|------------|------|---------|------------|------------------------|---------|------------|---------|---------|------------|--------------|
| | Fp (°C) | Zers. (°C) | Lit. | Fp (°C) | Zers. (°C) | Lit. | Fp (°C) | Zers. (°C) | Lit. | Fp (°C) | Zers. (°C) | Lit. |
| Methyl | 71–72 | — | [9] | 68–69 | — | [9, 15, 25, 30] | 95–96 | — | [26–28] | — | — | — |
| Äthyl | 48 | 48 | [12] | 58 | — | [7, 12, 14, 20–22, 29] | 67–68 | 70–71 | [20] | 103–105 | 110–120 | [12, 23] |
| Propyl | fl. | 107 | [12] | fl. | 95 | [12, 13, 21, 22] | — | — | — | 94–95 | 105 | [12, 23, 24] |
| Isopropyl | Zers. | 95 | [12] | Zers. | 100–130 | [12] | — | — | — | 88–90 | 121–133 | [12] |
| Butyl | — | — | [12] | fl. | 65 | [12, 13] | — | — | — | Zers. | 125–130 | [12] |
| Isobutyl | — | — | [12] | fl. | — | [12] | — | — | — | 112–113 | 160 | [12] |
| Isoamyl | — | — | [12] | fl. | — | [12] | — | — | — | 70 | 135–140 | [12] |
| Cyclohexyl | — | 180–190 | [12] | 148 | 140–148 | [12] | — | — | — | 152 | 155 | [12] |
| Benzyl | Zers. | 70–110 | [12] | Zers. | 77 | [12] | — | — | — | Zers. | 122 | [12] |
| Phenyläthyl | — | — | [12] | 112–115 | 105–115 | [12] | — | — | — | — | — | — |
| Neopentyl | — | — | — | 121–123 | — | [9] | — | — | — | — | — | — |

oder Bromoform^[14,15,20] sprechen für einen dimeren Molekülaufbau. Das kleine Dipolmoment des Diäthylgoldbromids von 1.37 D^[21,22] sowie die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse^[22] bestätigen die für die Dialkylgold(III)-halogenide erwartete viergliedrige Ringstruktur mit annähernd quadratisch-ebener Anordnung der Liganden um die Goldatome:



Auch für Diäthyl- und Dipropylgoldcyanid ist eine quadratisch-ebene Anordnung der Liganden erwiesen; die Verbindungen sind tetramer^[23]. Dipropylgoldcyanid hat ein Dipolmoment von nur 1.47 D^[22].

[16] C. S. Gibson, Nature 131, 130 (1933).

[17] A. Buraway u. C. S. Gibson, J. chem. Soc. (London) 1936, 324.

[18] F. W. B. Einstein, P. R. Rao, J. Trotter u. N. Bartlett, J. chem. Soc. (London) A 1967, 478.

[19] M. Bergfeld u. H. Schmidbaur, unveröffentlicht.

[20] C. S. Gibson u. J. L. Simonsen, J. chem. Soc. (London) 1930, 2531.

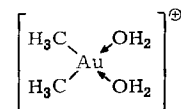
[21] A. Buraway u. C. S. Gibson, J. chem. Soc. (London) 1935, 219.

[22] A. Buraway, C. S. Gibson, G. C. Hampson u. H. M. Powell, J. chem. Soc. (London) 1937, 1690.

[23] A. Buraway, C. S. Gibson u. S. Holt, J. chem. Soc. (London) 1935, 1024.

Signal und bestätigen so die symmetrische Ligandenanordnung in den Oligomeren.

Aus den Raman-Spektren wäßriger Lösungen von Dimethylgoldnitrat oder -perchlorat und von Natriumdimethyldihydroxoaurat^[26] geht hervor, daß die Struktureinheit (CH₃)₂Au nicht linear, sondern gewinkelt ist. Im solvatisierten Dimethylgold-Ion befinden sich die Methylgruppen in cis-Stellung:



Die Hydrolysegleichgewichte dieses Kations wurden im Detail studiert^[26a].

Dimethylgoldbromid und -jodid wurden auch IR-spektroskopisch vermessen^[25–27]. Aus der Abhängigkeit der Bandenform der antisymmetrischen CH₃-De-

[24] R. F. Phillips u. H. M. Powell, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 173, 147 (1939).

[25] H. Schmidbaur u. M. Bergfeld, Inorg. Chem. 5, 2069 (1966).

[26] M. G. Miles, G. E. Glass u. R. S. Tobias, J. Amer. chem. Soc. 88, 5738 (1966).

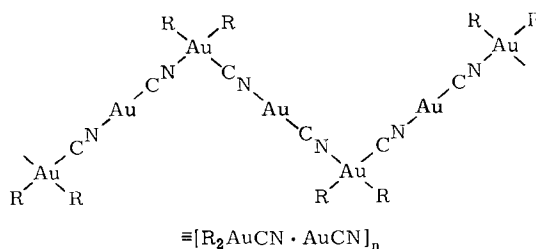
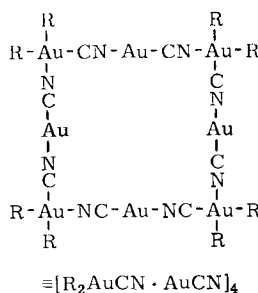
[26a] S. J. Harris u. R. S. Tobias, Inorg. Chem. 8, 2259 (1969).

[26b] G. E. Glass u. R. S. Tobias, J. organometallic Chem. 15, 481 (1968).

[27] R. C. Leech, D. B. Powell u. N. Sheppard, Spectrochim. Acta 21, 559 (1965); 22, 1931 (1966).

formationsschwingung in $(\text{CH}_3)_2\text{AuJ}$ von der Temperatur (90–298 °K) wurde die Energieschwelle der

zenden Solventien unlöslichen Verbindungen sind vor allem die folgenden Strukturen zu diskutieren [32].



inneren Rotation bestimmt, welche ≈ 770 cal/mol beträgt [27].

Chakravorty [28] kommt aufgrund von UV-spektroskopischen Untersuchungen an Alkylgoldverbindungen zu dem Schluß, daß die Alkylgruppen ein stärkeres Ligandenfeld bewirken als Halogenid: Diäthylgoldbromid ist im Gegensatz zum Tetrabromoaurat farblos. Die Energie des $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals kann daher in der Alkylgoldverbindung höher angesetzt werden als im Tetrabromoaurat.

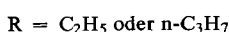
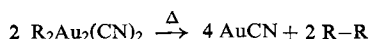
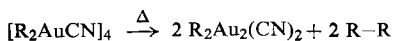
Eine noch unbekannte, flüchtige Goldverbindung entsteht, wenn Methylchlorid durch eine eutektische Gold-Silicium-Schmelze (380 °C) geblasen wird [29]; die bei –196 °C farblosen Kristalle zerfallen schon ab –70 °C unter Goldabscheidung.

Organogoldverbindungen werden auch als Zwischenstufen der Reaktion von Alkylbleiverbindungen mit Goldtrichlorid postuliert [30], ohne daß ihre Isolierung bisher gelungen wäre.

2.2.1.3. Thermisches Verhalten

Dialkylgoldhalogenide und -cyanide sind thermisch instabil. So zerfällt Dimethylgoldbromid bei 48-stündigem Erwärmen in siedendem Äther [8, 31] unter Bildung von Äthan, Gold-Metall, Spuren von Methylgolddibromid und Goldtribromid.

Diäthyl- und Dipropylgoldcyanid zersetzen sich ähnlich [23]: Diäthylgoldcyanid langsam bereits bei Raumtemperatur, Dipropylgoldcyanid hingegen erst in siedendem Benzol. Die Alkylgruppen werden dabei stufenweise abgespalten.

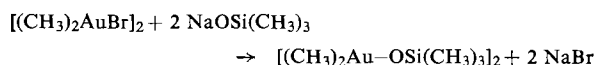


Das als Zwischenprodukt formulierte Dialkyldigold-dicyanid ist isolierbar; für diese in allen nicht-zerset-

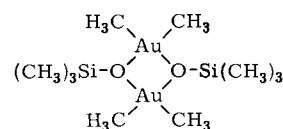
Sie entsprechen Koordinationsverbindungen von Dialkylgold(m)-cyaniden und Gold(I)-cyanid.

2.2.2. Dialkylgoldverbindungen mit Gold-Sauerstoff-Bindung

Die strukturell einfachste der bisher bekannten Dialkylgoldverbindungen mit Au–O-Bindung (s. Tabelle 3) ist Trimethylsiloxodimethylgold, das sich aus Dimethylgoldbromid und Natrium-trimethylsilanolat bildet [25].

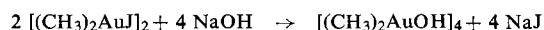


Aus dem Ergebnis von Molekulargewichtsbestimmungen sowie aus den NMR- und IR-spektroskopischen Daten ist zu schließen, daß Trimethylsiloxodimethylgold dimer als viergliedriger Ring vorliegt, was wieder eine quadratisch-ebene Anordnung der Liganden um die Goldatome ermöglicht. Das diamagnetische Verhalten der Verbindung bestätigt diese Vermutung.



Die farblosen Kristalle sind im Hochvakuum unzersetzt sublimierbar. Bei 120 °C zerfallen sie unter Verpuffen und Abscheidung eines Goldspiegels an den Gefäßwänden.

Besonders interessant ist Dimethylgoldhydroxid. Es wird aus Dimethylgoldjodid und Natriumhydroxid erhalten [26]:



Diese Verbindung ist nicht dimer, sondern *tetramer* [33]. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt statt des erwarteten CH_3 -Singulets zwei Signale der gleichen Intensität. Eine dreidimensionale Röntgenstrukturanalyse [33] ergab ein gewelltes achthgliedriges Au–O-Ringsystem; die Goldatome erreichen darin dennoch die erwartete quadratische Anordnung der Liganden. In dieser

[28] A. Chakravorty, *Naturwissenschaften* 48, 643 (1961).

[29] E. W. Krahé u. E. G. Rochow, *Inorg. nuclear Chem. Letters* 1, 117 (1965).

[30] U. Belluco, L. Riccoboni u. G. Tagliavini, *Ricerca sci.* 30, 1255 (1960); *Chem. Abstr.* 55, 7273 (1961); *Ric. sci.*, Parte II, Sez. A 2, 323 (1962); *Chem. Abstr.* 58, 13976 (1963).

[31] L. W. Woods, *Iowa State Coll. J. Sci.* 19, 61 (1944); *Chem. Abstr.* 39, 693 (1949).

[32] C. S. Gibson, *Proc. Roy. Soc. (London)*, Ser. A 173, 160 (1939); *Chem. Abstr.* 34, 1578 (1940).

[33] G. E. Glass, J. H. Konnert, M. G. Miles, D. Britton u. R. S. Tobias, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 1131 (1968).

Struktur (Abb. 1) befinden sich die beiden Methylgruppen an jedem Goldatom in strukturell unterschiedlicher Umgebung und sind daher magnetisch nicht äquivalent.

Das isostere $(\text{CH}_3)_2\text{AuF}$ sollte analog aufgebaut sein (s. Abschnitt 2.2.1.1).

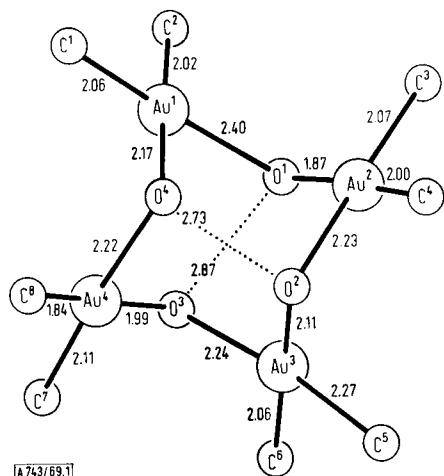
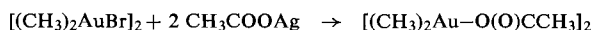


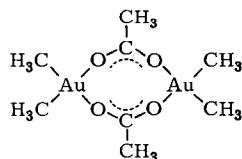
Abb. 1. Struktur von *cyclo*-Tetrakis(hydroxodimethylgold). Bindungslängen in Å.

Trimethylplatinhydroxid existiert ebenfalls oligomer; es bildet jedoch Tetramere mit cuban-artigem Gerüst [34].

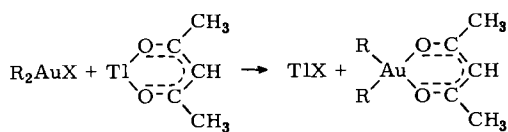
Das erst kürzlich aus Dimethylgoldbromid und Silberacetat in Tetrahydrofuran dargestellte farblose, kristalline Dimethylgoldacetat [35] ist nach Molekulargewichtsbestimmungen wiederum dimer.



Die IR- und NMR-Spektren erhärten die Vermutung, daß in den dimeren Molekülen die Acetat-Gruppen als zweizählige Liganden fungieren. Daraus ergibt sich eine Struktur mit ebenem achteckligem Ringsystem und coplanarer Anordnung (Punktgruppe D_{2h}) aller schweren Atome (Au, O, C). Die hauchdünnen, plättchenförmigen Kristalle und ihr Diamagnetismus passen gut in diese Vorstellung.



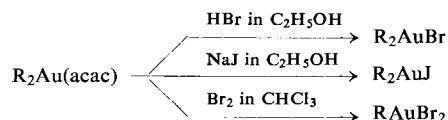
Dialkyl(2,4-pentandionato)gold-Komplexe (Acetylacetonate) wurden schon viel früher aus Dialkylgoldhalogeniden und 2,4-Pentandionatothallium synthetisiert [15, 22].



[34] R. E. Rundle u. J. H. Sturdivant, J. Amer. chem. Soc. 69, 1561 (1947); siehe auch [3a, b].

[35] M. Bergfeld u. H. Schmidbaur, Chem. Ber. 102, 2408 (1969).

Die Verbindungen sind farblos, kristallin und in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich. Sie zeigen charakteristische Spaltungsreaktionen:



Nach IR-spektroskopischen Untersuchungen [26] liegen typische Chelatkomplexe vor. Die Kinetik von Ligandenaustauschreaktionen wurde an Dimethylgold-2,4-pentandionat studiert [26b]; die Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren von Lösungen in 2,4-Pentandion gab Auskunft über die Aktivierungsparameter dieses Austauschprozesses, in dem Ligand und Solvens um das Goldatom konkurrieren.

8-Chinolinol verhält sich in entsprechenden Verbindungen ebenfalls als zweizähliger, chelat-bildender Ligand [36]:

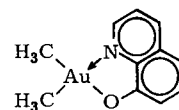
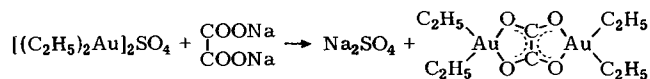


Tabelle 3. Dialkylgold(III)-Verbindungen mit Au—O-Bindung.

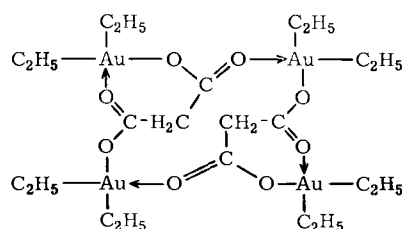
| | Fp (°C) | Zers. (°C) | Lit. |
|--|----------------------------------|------------|--------------|
| $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)$ | 84 | — | [15] |
| (-2,4-pentandionat) | 80—81 | — | [26, 26b] |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Au}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)$ | 9—10 | — | [20] |
| $[(\text{CH}_3)_2\text{AuOH}]_4$ | — | 120 | [26, 33] |
| $[(\text{CH}_3)_2\text{AuOSi}(\text{CH}_3)_3]_2$ | 39—40 subl. 40/ ≈ 0.1 Torr | 120 | [25] |
| $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})$ (-8-chinolinolat) | 131 | — | [36] |
| $[(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{OOCCH}_3)]_2$ (-acetat) | 97—97.5 | 175 | [35] |
| $\{[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Au}]_2\text{SO}_4\}_2$ | 96—97 | 96—97 | [37, 38, 46] |
| $\{[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Au}]_2\text{SO}_4\}_2$ | — | — | [37] |
| $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Au}]_2\text{SO}_4$ | — | 108 | [12] |
| $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Au}]_2\text{C}_2\text{O}_4$ (-oxalat) | 81 | 120 | [37] |
| $\text{Na}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AuC}_2\text{O}_4]$ | — | — | [37] |
| $\{[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Au}]_2\text{CH}_2(\text{COO})_2\}_2$ (-malonat) | 136 | — | [37] |
| $\{[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Au}]_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COO})_2\}_2$ (-methylmalonat) | 90—100 | 140 | [37] |
| $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Au}]_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2$ n = 2 (-succinat) | 145—146 | — | [37] |
| n = 3 (-glutarat) | 90 | — | [37] |
| n = 4 (-adipat) | 124—132 | — | [37] |
| n = 5 (-pimelat) | 97—81 | 100 | [37] |
| n = 6 (-seberat) | 86—88 | 110 | [37] |
| Bis(diäthylgold)saccharat | — | — | [37] |
| $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Au}]_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2$ (-phthalat) | — | 120 | [37] |
| $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Au}]_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{COO})_2\text{NO}_2$ (-3-nitro-phthalat) | — | — | [37] |
| $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Au}]_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2$ (-isophthalat) | — | — | [37] |
| $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Au}]_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{COO})_2\text{NO}_2$ (-3-nitro-isophthalat) | — | — | [37] |
| $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Au}]_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2$ (-terephthalat) | — | — | [37] |
| $\{[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Au}]_2\text{O}_3\text{POC}_6\text{H}_5\}_2$ (-phenylphosphat) | 130 | 160 | [39] |
| $\{[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Au}]_2\text{O}_3\text{AsOC}_6\text{H}_5\}_2$ (-phenylarsenat) | 128 | 133 | [39] |
| $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Au}]_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (-dichromat) | 186 | — | [39] |
| $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AuO}_2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2]_2$ (-diphenylphosphat) | 70—71 | — | [39] |
| $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Au}]_3\text{PO}_4$ | — | — | [33] |
| $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Au}]_3\text{PO}_4$ | 145 | — | [33] |

[36] E. Rivarola, G. C. Stocco, B. L. Pepe u. R. Barbieri, J. organometallic Chem. 14, 467 (1968).

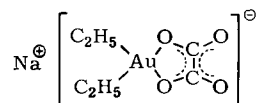
Dialkylgoldverbindungen von Dicarbonsäuren sind schon längere Zeit bekannt^[37]. Man stellt sie durch Umsetzung wäßriger Lösungen von Bis(dialkylgold)-sulfaten mit den Natriumsalzen der entsprechenden Dicarbonsäuren dar, z. B.:



Bis(diäthylgold)oxalat kristallisiert in langen, farblosen Nadeln. Das Ergebnis von Molekulargewichtsbestimmungen ist mit der angegebenen Struktur mit zwei fünfgliedrigen Ringsystemen vereinbar. Der Übergang von der Oxalsäure zur Malonsäure bedingt eine grundlegende Änderung der Struktur. Bis(diäthylgold)malonat enthält offenbar nicht zwei, sondern vier Goldatome pro Molekül; die Verbindung ist dimer. Es wird folgende Struktur vermutet:



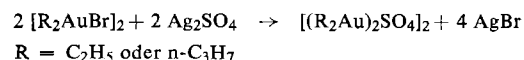
Die höheren Homologen scheinen ebenfalls dimer zu sein. Bis(diäthylgold)oxalat löst sich in einer wäßrigen Lösung von Natriumoxalat; daraus läßt sich dann ein Salz der Zusammensetzung



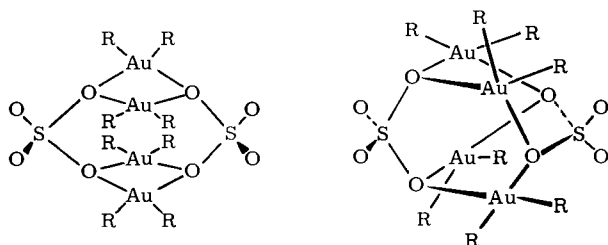
isolieren.

Bis(diäthylgold)phthalat^[37] besitzt wohl eine ähnliche Struktur wie das -oxalat. Das Derivat der Iso-phthalsäure ist trimer, das der Terephthalsäure polymer und unlöslich.

Die Umsetzung von Dialkylgoldbromiden mit Silber-sulfat in Aceton ergibt Bis(dialkylgold)sulfate^[12].



Die Struktur der dimeren Verbindungen ist nicht bekannt; es stehen zwei Vorschläge zur Diskussion^[38]:



Von diesen dürfte der erste aus sterischen Gründen weniger wahrscheinlich sein^[38].

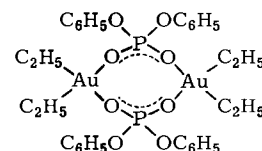
[37] C. S. Gibson u. W. P. Weller, J. chem. Soc. (London) 1941, 102.

[38] R. V. G. Ewens u. C. S. Gibson, J. chem. Soc. (London) 1941, 109.

Aus Bis(diäthylgold)sulfat und 2,2'-Bipyridyl entsteht das Komplexsalz

$[(C_2H_5)_2Au \cdot bipy]_2^+ [(C_2H_5)_2Au(SO_4)_2Au(C_2H_5)_2]^{2-}$, in dem das Anion vermutlich eine dem Diäthylgold-diphenylphosphat (s. u.) ähnliche Struktur besitzt.

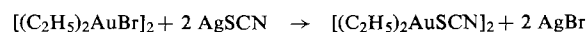
Verwandte Verbindungen wurden auch aus den Disilbersalzen des Monophenyl-phosphorsäure- und -arsensäureesters synthetisiert^[39]. Sie sind wie die Sulfate dimer und dürften eine analoge Konstitution haben. In diesem Zusammenhang muß auch das dimere Diäthylgold-diphenylphosphat erwähnt werden, für das zweifellos wiederum eine Struktur mit achteckrigem Ringsystem anzunehmen ist.



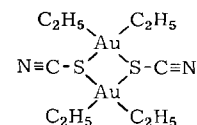
Umsetzungen von Diäthyl- und Di-n-butylgoldbromid mit Silberphosphat liefern in allen Lösungsmitteln schwer lösliche Polymere der Zusammensetzung $(R_2Au)_3PO_4$ ^[33].

2.2.3. Dialkylgoldverbindungen mit Gold-Schwefel-Bindung

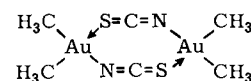
Dimethylgoldthiolate wurden bereits bei den Reaktionen des Trimethylgolds erwähnt (Abschnitt 2.1.3). Sie lassen sich auch aus Dialkylgoldhalogeniden und Thiolen in Gegenwart von Basen darstellen^[12]. Dimeres Diäthylgoldthiocyanat bildet sich bei der Umsetzung von Diäthylgoldbromid mit Silberthiocyanat^[40].



Erste Anzeichen schienen darauf hinzudeuten, daß in diesem Molekül keine Gold-Stickstoff-Bindungen vorliegen; ihm wurde deshalb folgende Struktur zugeschrieben:



Die Verbindung zersetzt sich oberhalb 80 °C unter Bildung von Gold(I)-thiocyanat. Inzwischen wurde aber auch Dimethylgoldthiocyanat dargestellt und näher untersucht^[40a]. Diese Verbindung ist zwar ebenfalls dimer, besitzt aber eine Doppelbrückenstruktur:



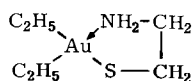
Denn nur daher ist die magnetische Nichtäquivalenz der Methylgruppen verständlich!

[39] M. E. Foss u. C. S. Gibson, J. chem. Soc. (London) 1949, 3075.

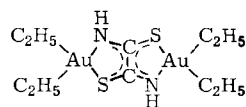
[40] W. L. G. Gent u. C. S. Gibson, J. chem. Soc. (London) 1949, 1835.

[40a] R. S. Tobias et al., unveröffentlicht; zitiert in [12a].

Aus Diäthylgoldbromid und 2-Aminoäthanthiol erhält man eine Verbindung, in der auch das Stickstoffatom Donorfunktion hat [41]:



Bis(diäthylgold)dithiooxamid [41] entsteht bei der Umsetzung von Diäthylgoldbromid mit Dithiooxamid. Diesem Komplex kommt die Struktur



zu. Dialkylgoldverbindungen mit Au–S-Bindung (vgl. Tabelle 4) sind auch die entsprechenden Derivate der Mono- und Dithiokohlensäure sowie der Thioessigsäure [35].

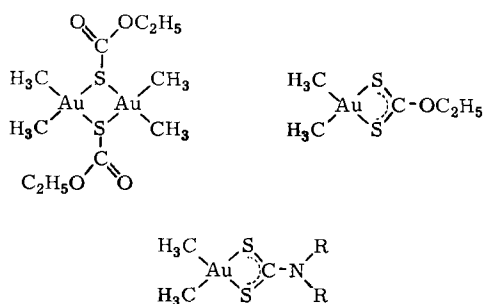
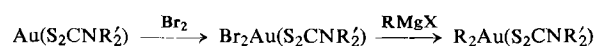


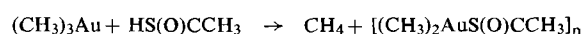
Tabelle 4. Dialkylgold(III)-Verbindungen mit Au–S-Bindung.

| | Fp (°C) | Zers. (°C) | Lit. |
|---|---------|------------|-------|
| $[(\text{CH}_3)_2\text{AuSCN}]_2$ | — | — | [40a] |
| $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AuSCN}]_2$ | 62–64 | — | [40] |
| $(n\text{-C}_6\text{H}_{13})_2\text{AuSC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ | — | 173–180 | [12] |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AuSCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ | 172–173 | — | [41] |
| $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Au}]_2\text{C}_2\text{S}_2(\text{NH})_2$ | 142–143 | — | [41] |
| $(\text{CH}_3)_2\text{AuSC}(\text{S})\text{N}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2$ (<i>N,N</i> -dialkylthiocarbamat) | | | |
| <i>n</i> = 1 | 168 | — | [42] |
| <i>n</i> = 2 | 90 | 90 | [42] |
| <i>n</i> = 3 | 47.5 | — | [42] |
| <i>n</i> = 4 | 41 | — | [42] |
| <i>n</i> = 9 | 54–57 | — | [42] |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AuSC}(\text{S})\text{N}(\text{CH}_3)_2$ | 59–62 | — | [42] |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AuSC}(\text{S})\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ | — | — | [42] |
| $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{AuSC}(\text{S})\text{N}(\text{CH}_3)_2$ | 87.5–89 | — | [42] |
| $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{AuSC}(\text{S})\text{N}(\text{CH}_3)_2$ | 109–110 | — | [42] |
| $[(\text{CH}_3)_2\text{AuOC}(\text{S})\text{OC}_2\text{H}_5]_2$ | — | 115 | [35] |
| (<i>O</i> -äthylthiocarbonat) | | | |
| $[(\text{CH}_3)_2\text{AuSC}(\text{S})\text{OC}_2\text{H}_5]_2$ | 3–4 | — | [35] |
| (<i>O</i> -äthylthiocarbonat) | | | |
| $[(\text{CH}_3)_2\text{AuSC}(\text{O})\text{CH}_3]_n$ | — | 90 | [35] |

Die *N,N*-Dialkylthiocarbamate sind außerdem aus Gold(I)-*N,N*-dialkylthiocarbamaten erhältlich [42]:



Thioessigsäure und Trimethylgold reagieren zu polymerem Dimethylgold-monothioacetat [35].



[41] R. V. G. Ewens u. C. S. Gibson, J. chem. Soc. (London) 1949, 431.

[42] H. J. A. Blaauw, R. J. F. Nivard u. G. J. M. van der Kerk, J. organometallic Chem. 2, 236 (1964).

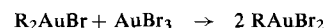
2.3. Alkyl- und Arylgold(III)-dihalogenide und verwandte Verbindungen

2.3.1. Alkylgolddihalogenide

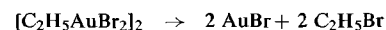
Die Alkylgoldderivate des Typs RAuX_2 sind merkwürdigerweise wenig beständig. Man kennt bisher überhaupt nur Alkylgolddibromide (s. Tabelle 5). Sie entstehen bei der Umsetzung von Dialkylgoldbromiden mit Brom in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff [7, 12, 14, 15, 21],



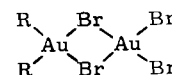
in geringen Ausbeuten auch bei der Kommutierungsreaktion [14]



Die Verbindungen lösen sich nur schwer in organischen Lösungsmitteln. Ihre hohe Reaktivität gegenüber Partnern mit olefinischer Doppelbindung sowie Benzol ist besonders charakteristisch. So entstehen bei der Umsetzung von Äthylgolddibromid mit Benzol Brombenzol, Diäthylgoldbromid und Gold(I)-bromid [14]. Äthylgolddibromid zersetzt sich bei 80 bis 85 °C nach



Alkylgolddibromide sind wie Dialkylgoldhalogenide *dimer* [14, 21]. Ihr Dipolmoment ist im Vergleich zu dem der Dialkylverbindungen ungewöhnlich hoch [21]; daraus schließt man auf die unsymmetrische Struktur



Auf eine solche Struktur weist auch das Reaktionsverhalten hin: z. B. setzt sich Äthylgolddibromid mit einer wäßrigen Lösung von KBr zu $\text{K}[\text{AuBr}_4]$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AuBr}$ um [14]. *n*-Donoren wie Äthylendiamin [14] und Pyridin [21] reagieren mit Alkylgolddibromiden zu Komplexen des Gold(III)-bromids und des Dialkylgoldbromids.

2.3.2. Arylgolddihalogenide

Benzol reagiert heftig mit wasserfreiem Gold(III)-chlorid unter Bildung von 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol; großer Benzol-Überschuß führt zu Chlorbenzol und Gold(I)-chlorid. Wird diese Halogenierung durch Zusatz von Äther, Essigsäure, Essigester oder Alkohol gestoppt, so läßt sich in geringer Ausbeute Phenylgolddichlorid isolieren [43] – ein Produkt, das sich auch bei der als „Aurierung“ des Benzols schon lange bekannten Reaktion als Vorstufe bilden soll [43]. Phenylgolddichlorid ist in Wasser und Äther wenig, in Salzlösungen und Alkohol hingegen gut löslich. Dihalogenogold-Derivate konnten auch von substituierten Benzolen [43, 44] erhalten werden. Diese Verbindungen sind jedoch bisher unzureichend untersucht worden; in Tabelle 5 sind deshalb nicht alle Beispiele angeführt.

[43] M. S. Kharasch u. H. S. Isbell, J. Amer. chem. Soc. 53, 3053 (1931).

[44] M. S. Kharasch u. P. M. Beck, J. Amer. chem. Soc. 56, 2057 (1934).

Tabelle 5. Alkyl- und Arylgolddihalogenide, RAuX₂.

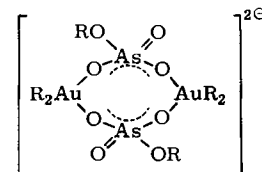
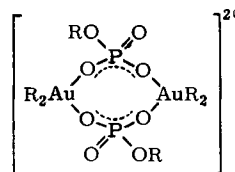
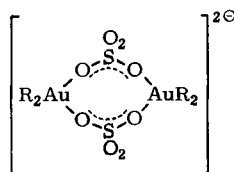
| | Zers. (°C) | Lit. |
|---|------------|-----------------|
| [CH ₃ AuBr ₂] ₂ | — | [15, 31] |
| [C ₂ H ₅ AuBr ₂] ₂ | 80–85 | [7, 12, 14, 31] |
| [C ₆ H ₅ CH ₂ AuBr ₂] ₂ | 140 | [12] |
| [C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ AuBr ₂] ₂ | 150–160 | [12] |
| [n-C ₃ H ₇ AuBr ₂] ₂ | 54 (Fp) | [21] |
| [n-C ₆ H ₁₃ AuBr ₂] ₂ | 150 | [12] |
| C ₆ H ₅ AuCl ₂ | 73–75 | [43] |
| CH ₃ C ₆ H ₄ AuCl ₂ | — | [43] |
| C ₆ H ₅ C ₆ H ₄ AuCl ₂ | 65 | [43] |
| NCC ₆ H ₄ AuCl ₂ | — | [44] |

Gold(III)-chlorid und Pyrrol reagieren zu einem goldhaltigen, schwerlöslichen, schwarzen Farbstoff, dessen Konstitution nicht bekannt ist [45].

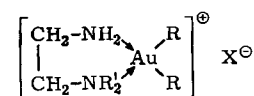
2.4. Komplexe Organogold(III)-Verbindungen mit n-Donoren

Aus den Molekülstrukturen der funktionellen Organogoldverbindungen wird bereits die ausgeprägte Tendenz der dreibindigen Goldatome zur Komplexbildung deutlich. Fehlt ein geeigneter stärkerer Donor, so tritt Oligo- oder Polymerisation ein.

Die Konstitution der in Gegenwart von Komplexbildnern entstehenden Additionsverbindungen war längere Zeit unbekannt oder wurde sogar unrichtig



beschrieben; spätere Arbeiten brachten dann die gewünschte Klärung [46]. Viele Verbindungen besitzen – entgegen den früheren Anschauungen – eine ionische Struktur, vor allem im Falle mehrzähliger Liganden. Typische Beispiele sind die Äthylendiamin-Komplexe der Dialkylgoldhalogenide:



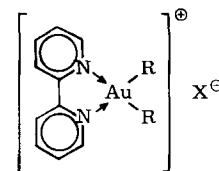
| R | R' | X | Fp (°C) | Zers. (°C) | Lit. |
|-------------------------------|-------------------------------|---|---------|------------|-------------------|
| C ₂ H ₅ | H | Br | — | 182 | [20] |
| C ₃ H ₇ | H | Br | — | 190 | [13, 21] |
| C ₄ H ₉ | H | Br | — | 190 | [13] |
| CH ₃ | H | J | 168 | — | [12a, 15, 26, 46] |
| C ₂ H ₅ | H | J | 162 | — | [20] |
| C ₃ H ₇ | H | AuBr ₂ | — | 140 | [21, 46] |
| C ₂ H ₅ | H | (C ₂ H ₅) ₂ AuBr ₂ | — | 113–114 | [37, 46] |
| C ₂ H ₅ | H | Au(CN) ₂ | 161–162 | — | [23, 46] |
| C ₃ H ₇ | H | Au(CN) ₂ | 151–152 | — | [23, 46] |
| C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | Br | 83.5–84 | — | [15, 46] |
| C ₂ H ₅ | H | 1/2 [(C ₂ H ₅) ₂ AuSO ₄] ₂ [a] | — | 147 | [46] |
| CH ₃ | H | N ₃ | — | — | [12a] |

[a] Struktur s. Text!

[45] G. Giuliani, Gazz. chim. ital. 64, 894 (1934).

[46] M. E. Foss u. C. S. Gibson, J. chem. Soc. (London) 1949, 3063.

Gleiches gilt für die 2,2'-Bipyridyl-Komplexe:



| R | X | Fp (°C) | Lit. |
|-------------------------------|---|-----------|----------|
| C ₂ H ₅ | NO ₃ | 191–192 | [46] |
| C ₂ H ₅ | Pikrat | 190–191 | [46] |
| C ₂ H ₅ | (C ₂ H ₅) ₂ AuBr ₂ | 168 (121) | [15, 46] |
| C ₂ H ₅ | AuBr ₂ | 169 | [46] |
| C ₂ H ₅ | 1/2 [(C ₂ H ₅) ₂ AuSO ₄] ₂ [a] | 162–163 | [37, 46] |
| C ₂ H ₅ | 1/2 [(C ₂ H ₅) ₂ AuO ₃ POC ₆ H ₅] ₂ [a] | 120 | [39] |
| C ₂ H ₅ | 1/2 [(C ₂ H ₅) ₂ AuO ₃ AsOC ₆ H ₅] ₂ [a] | 138 | [39] |

[a] Struktur s. Text!

An die Stelle von Bipyridyl kann auch Phenanthrolin treten [46]. Der Nachweis des ionischen Charakters basiert vor allem auf den Ergebnissen von Leitfähigkeitsmessungen und von doppelten Umsetzungen, bei denen die Gegenionen austauschbar sind.

Als Gegenionen fand man in einigen Fällen interessante Organogold-Komplexionen mit Sulfat-, Phenylphosphat- und Phenylarsenat-Gruppen als zweizähligen Liganden:

Ihr Strukturprinzip entspricht vermutlich dem der ungeladenen Organogoldsulfate, -phosphate etc. Die bei planarer Anordnung der Glieder des Ringsystems möglichen großen Valenzwinkel erscheinen gegenüber jenen bevorzugt, die sich bei der Ausbildung viergliedriger Ringe ergäben. Zugleich wird im achtegliedrigen Ring eine Dreibindigkeit der Sauerstoffatome vermieden. In der Chemie anorganischer Heterocyclen finden sich hierfür zahlreiche Parallelen [47–52].

Diäthylgoldbromid bildet auch Addukte mit Ammoniak [7, 20], Pyridin [20] und Dibenzylsulfid [15, 53]. Die Zusammensetzung einiger derartiger Komplexe ist in Tabelle 6 angegeben; ihre Struktur ist unbekannt.

[47] H. Schmidbaur, Allg. prakt. Chem. (Wien) 18, 138 (1967); Fortschr. chem. Forsch., 13, 167 (1969).

[48] M. Schmidt u. H. Schmidbaur, Chem. Ber. 93, 878 (1960); 94, 2446 (1961).

[49] H. Schmidbaur u. H. F. Klein, Chem. Ber. 101, 2278 (1968).

[50] H. Schmidbaur u. G. Kammel, J. organometallic Chem. 14, P 28 (1968).

[51] J. Goubeau, Pure appl. Chem. 13, 81 (1966).

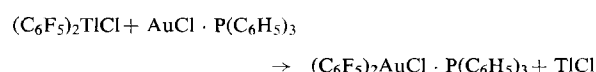
[52] G. E. Coates u. R. N. Mukherjee, J. chem. Soc. (London) 1964, 1295.

[53] C. S. Gibson, Brit. Assoc. Advancement Sci., Rep. annu. Meeting 1938, 35; Chem. Abstr. 33, 2838 (1939).

Tabelle 6. Addukte von Alkygoldhalogeniden mit monofunktionellen Donoren.

| | Fp (°C) | Lit. |
|---|--------------------|--------------|
| (C ₂ H ₅) ₂ AuBr · NH ₃ | 60 (Zers.) | [7, 20] |
| (C ₂ H ₅) ₂ AuBr · py | 59–60 (Zers.) | [20] |
| (C ₃ H ₇) ₂ AuBr · py | 61–62 | [21] |
| (C ₂ H ₅) ₂ AuBr · S(CH ₂ C ₆ H ₅) ₂ | 91 | [15, 53] |
| (CH ₃) ₂ AuBr · P(C ₆ H ₅) ₃ | 151 | [10a] |
| (CH ₃) ₂ AuI · S(CH ₂ C ₆ H ₅) ₂ | 77–78 (Zers.) | [15] |
| [(CH ₃) ₂ Au(OH ₂) ₂]NO ₃ , ClO ₄ | — | [26, 54, 55] |
| (C ₆ F ₅) ₂ AuCl · P(C ₆ H ₅) ₃ | 150 | [55a] |
| C ₆ F ₅ AuBr ₂ · P(C ₆ H ₅) ₃ | 199–201 (Zers.) | [55c] |

Ein Triphenylphosphin-Komplex des Bis(pentafluorphenyl)goldchlorids wurde vor kurzem von *Nyholm* und *Royo* [55a] durch die Redox-Reaktion



erhalten. Dieser Komplex ist die erste perfluoraryl-substituierte Gold(III)-Verbindung; seine Reduktion mit Hydrazin führt zu Pentafluorphenyl-triphenylphosphin-gold(I) [55a], das auch über die Umsetzung von AuCl · P(C₆H₅)₃ mit C₆F₅MgBr zugänglich ist [55c]. Ein Triphenylphosphin-Komplex des Dimethylgoldbromids entsteht aus (CH₃)₃Au · P(C₆H₅)₃ und Br₂ oder HgBr₂ [10a], der des Pentafluorphenylgolddibromids aus C₆F₅Au · P(C₆H₅)₃ und Br₂ [55c]. Dialkylgoldhalogenide werden in Wasser hydratisiert. Für Diäthylgoldbromid wurde schon frühzeitig ein Dihydrat [(C₂H₅)₂Au(OH₂)₂]Br postuliert [20]; neuere Untersuchungen haben diese Vorstellungen bestätigt [25, 26, 26a, 54, 55].

Die schwingungsspektroskopischen Aspekte wurden bereits im Abschnitt 2.2.1.2 erwähnt. Von daher ist die *cis*-Stellung der Liganden gesichert. In aufwendigen Experimenten wurde jetzt aufgrund von ¹⁷O-NMR-Spektren versucht, Aufschluß über die Gleichgewichtskonstante der Solvatisierung der Dimethylgoldkationen und über die Austauschgeschwindigkeit der Wassermoleküle in der ersten Koordinationssphäre des Goldatoms zu erhalten [55]. Für den H₂O-Austausch beträgt die Aktivierungsenergie 8.4 ± 1.8 kcal/mol. Daraus ergibt sich eine mittlere Aufenthaltsdauer („preexchange-lifetime“) der an Gold gebundenen Wassermoleküle von 2.2 · 10⁻⁵ s bei 25 °C. Beide Werte sind für das analoge Trimethylplatin-Kation deutlich höher, nämlich 9.4 ± 1.0 kcal/mol bzw. 8.0 · 10⁻⁵ s, ebenfalls bei 25 °C. Diese Differenz hat wohl vor allem sterische Gründe.

[54] R. S. Tobias, *Organometallic Chem. Reviews* 1, 93 (1966).
[55] G. E. Glass, W. B. Schwabacher u. R. S. Tobias, *Inorg. Chem.* 7, 2471 (1968).

[55a] R. S. Nyholm u. P. Royo, *Chem. Commun.* 1969, 421; R. W. Baker u. P. Pauling, *ibid.* 1969 745.

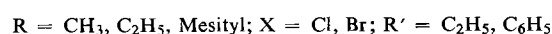
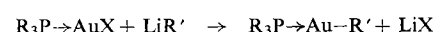
[55b] A. Sacco u. M. Freni, *Gazz. chim. ital.* 86, 195 (1956).

[55c] L. G. Vaughan u. W. A. Sheppard, *J. Amer. chem. Soc.* 91, 6161 (1969).

2.5. σ-Organogold(I)-Verbindungen

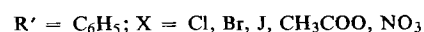
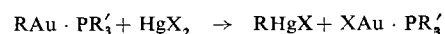
2.5.1. Phosphin-stabilisierte Alkyl- und Arylgold(I)-Verbindungen

σ-Alkyl- und -Arylderivate von Au^I scheinen – ähnlich wie die von Au^{III} – nur in Gegenwart von stabilisierenden Komplexbildnern existenzfähig zu sein. Jedenfalls enthalten alle bekannten Verbindungen dieses Typs solche Liganden, insbesondere tertiäre Phosphine. Derartige Komplexe wurden von *Coates* et al. erstmals dargestellt [56], durch Umsetzung von Organolithiumverbindungen mit den Phosphin-Komplexen der Gold(I)-halogenide.



Einige der nach diesem Verfahren synthetisierten Verbindungen sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Sie erreichen zum Teil eine beachtliche thermische und chemische Stabilität, sind in organischen Lösungsmitteln als Monomere löslich und sind diamagnetisch. Ihre Dipolmomente im Bereich von 5.4–5.6 D [57] zeigen eine verhältnismäßig geringe Polarität an. IR-spektroskopische Untersuchungen stießen wegen der geringen Intensität einiger wichtiger Banden zwar auf Schwierigkeiten, lieferten aber doch grundlegende Informationen [10].

Als Modells substanzen für mechanistische Untersuchungen haben solche Verbindungen im Laboratorium von C. K. Ingold in jüngster Zeit neues Interesse gefunden [10a]. Als typische Reaktanden für sonst so seltene uni- und bimolekulare *elektrophile* Substitutionen (S_E1 bzw. S_E2) sind sie jetzt den Paradebeispielen der einschlägigen Literatur, nämlich den Organogoldsilberverbindungen, an die Seite gestellt worden. In kinetischer Hinsicht entspricht die Reaktion



für R = CH₃, C₂H₅ klar dem S_E2-Typ, für R = C(CN)(C₄H₉)(OCOC₂H₅) aber erwartungsgemäß S_E1. Die Substitution an den Kohlenstoffatomen von Alkylgold(III)-Komplexen, R₃Au · PR₃, verläuft ebenfalls nach S_E2 [10a].

Die Struktur der Verbindungen ist als linear anzunehmen, was einem sp-hybridisierten Goldatom entspricht. Für die Au–P-Bindung sind beträchtliche (d→p)π-Rückbindungsanteile wahrscheinlich [10, 57]. Aus dieser Betrachtungsweise oder aber aus dem SHAB [61, 62]-Prinzip ergeben sich Möglichkeiten zur Erklärung der stabilisierenden Wirkung der Phosphinliganden.

Eine interessante Variante findet sich in Arbeiten von *Lewis* et al. [59]: Bei der Reaktion von Chlorotriphenyl-

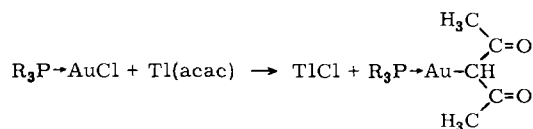
[56] G. Calvin, G. E. Coates u. P. S. Dixon, *Chem. and Ind.* 1959, 1628.

[57] G. E. Coates u. C. Parkin, *J. chem. Soc. (London)* 1962, 3220.

Tabelle 7. σ -Alkyl- und σ -Arylgold(I)-Verbindungen.

| | Fp (°C) | Lit. |
|--|-------------|--------------|
| $\text{CH}_3\text{Au} \cdot \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ | 62 | [56, 57] |
| $\text{CH}_3\text{Au} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ | 175 | [10, 56, 57] |
| | 173—175 | [10a] |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{Au} \cdot \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ | 51 | [56, 57] |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{Au} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ | 130 | [56, 57] |
| | 150—152 | [10a] |
| $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{Au} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ | 0 (Zers.) | [10a] |
| $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CHAu} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ | 164—165 | [10a] |
| $(\text{CN})(\text{C}_4\text{H}_9)(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO})\text{CAu} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ | 131—132 | [10a] |
| $(\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO})\text{CHAu} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ | 253—255 | [10a] |
| $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO})_2(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CAu} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ | 212 | [10a] |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{Au} \cdot \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ | 68 | [56, 57] |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{Au} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ | 152 (164) | [56, 58] |
| $p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{Au} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ | 154 | [55c] |
| $m\text{-FC}_6\text{H}_4\text{Au} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ | 141 | [55c] |
| $m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Au} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ | 150 | [55c] |
| (mesityl)Au $\cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ | Zers. 100 | [56, 57] |
| (acac)Au $\cdot \text{PR}_3$ | — | [59] |
| $\text{C}_5\text{H}_5\text{Au}$ | — | [60] |
| $\text{C}_5\text{H}_5\text{Au} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ | Zers. > 100 | [60] |
| $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Au} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ | — | [60] |
| $\text{C}_6\text{F}_5\text{Au} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ | Zers. 160 | [55a] |
| | 171—172 | [55c] |

phosphingold(1) mit 2,4-Pentandionatothallium(1) bildet sich ein entsprechender Au^{I} -Komplex, in dem aber das Schwermetall an Kohlenstoff und nicht an die chelatisierenden Sauerstoffatome gebunden ist!


$$R_3 = (C_6H_5)_3, (C_6H_5)_2C_2H_5 \text{ oder } (C_2H_5)_3$$

NMR- und IR-Spektren sichern Zusammensetzung und Konstitution. Diese Bevorzugung des C- vor dem O-Liganden ist in der Chemie der Metall-acetylacetonate nahezu einzigartig^[63]. Parallelen gibt es bezeichnenderweise lediglich bei Platin^[64] und Rhodium^[65].

2.5.2. Alkenyl- und Alkynylgold(1)-Verbindungen

2.5.2.1. Cyclopentadienylgold-Derivate

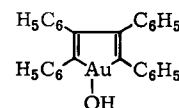
Hüttel et al. beschrieben eine Verbindung der Zusammensetzung C_5H_5Au ^[60] und schlossen damit eine der letzten Lücken in der Systematik der Cyclopentadienyl-Metall-Derivate^[66]. Die Reaktion bestimmter

- [58] *F. Glockling* u. *K. A. Hooton*, J. chem. Soc. (London) 1962, 2658.
- [59] *D. Gibson*, *B. F. G. Johnson*, *J. Lewis* u. *C. Oldham*, Chem. and Ind. 1966, 342.
- [60] *R. Hüttel*, *U. Raffay* u. *H. Reinheimer*, Angew. Chem. 79, 859 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 862 (1967).
- [61] *R. G. Pearson*, J. Amer. chem. Soc. 85, 3533 (1963).
- [62] *S. Ahrland*, *J. Chatt* u. *N. R. Davies*, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 12, 265 (1958).
- [63] *J. P. Collman*, Advances Chem. Ser. 37, 78 (1963); Angew. Chem. 77, 154 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 132 (1965).
- [64] *A. G. Swallow* u. *M. R. Truter*, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 254, 205 (1960).
- [65] *G. W. Parshall* u. *F. N. Jones*, J. Amer. chem. Soc. 87, 5356 (1965).
- [66] Siehe [3a], dort S. 90ff; *J. M. Birmingham*, Advances organometallic Chem. 2, 365 (1964).

Olefinkomplexe von AuCl mit NaC_5H_5 in Tetrahydrofuran bei -60°C ergibt die gesuchte Verbindung als sehr empfindliches gelbes Pulver. Aufgrund von spektroskopischen Untersuchungen können eine π -gebundene Struktur vom Ferrocen-Typ sowie ein ionischer Bau ausgeschlossen werden; eine Konstitution mit Au–C- σ -Bindung wird so wahrscheinlich. Diese Auffassung wird stark gestützt durch die Befunde an dem zugehörigen Phosphin-Komplex, der sich bei der Umsetzung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} \cdot \text{AuCl}$ mit NaC_5H_5 oder mit C_5H_6 in Gegenwart von Basen sowie aus $\text{C}_5\text{H}_5\text{Au}$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ bildet. Er ist in organischen Lösungsmitteln löslich und somit NMR-spektroskopisch zu messen^[60]. Für die C_5H_5 -Protonen wurde nur ein einziges Signal registriert, wie es für Cyclopentadienyl-Metall-Verbindungen mit „nicht-stationärer“ M–C-Bindung typisch ist^[67–73]. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Au}$ -Verbindungen wären deshalb zur Klasse der stereochemisch-dynamischen Organometallverbindungen zu zählen^[67,68]. Dem widerspricht auch nicht das NMR-Spektrum des Methylcyclopentadienyl-Derivats^[60], das drei Signalgruppen mit den relativen Flächen 2 : 2 : 3 aufweist^[71]. In beiden Fällen stehen aber die notwendigen Tieftemperatur-Messungen zum gültigen Beweis noch aus.

2.5.2.2. Goldhaltige ungesättigte Heterocyclen

Bei der Untersuchung des Reaktionsverhaltens von 1,2,3,4-Tetraphenylbutadienyl-1,4-dilithium setzten *Braye et al.* [74] es auch mit Goldtrichlorid um. Sie erhielten nach nicht ganz überschaubarem Reaktionsverlauf eine gelbe, kristalline Verbindung, $F_p = 190\text{--}195^\circ\text{C}$ (Zers.), der sie die Struktur eines 1-Aur-cyclopentadiens zuschrieben:



Beweise für diese Struktur liegen nicht vor; sie ist deshalb nur mit Vorbehalt aufgeführt.

2.5.2.3. Alkynylgold-Verbindungen

Das allgemeine Interesse an Metallacetylenen [2,3] dokumentiert sich auch für Gold in einigen umfangreichen Arbeiten [75–78]. Äthynylendigold(I) (Gold(I)-

- [67] *S. J. Lippard*, Trans. New York Acad. Sci. 29, 917 (1967); Chem. Abstr. 68, 3862 (1968).
- [68] *M. J. Bennett, F. A. Cotton, A. Davison, J. W. Faller, S. J. Lippard u. S. M. Morehouse*, J. Amer. chem. Soc. 88, 4371 (1966).
- [69] *H. P. Fritz u. C. G. Kreiter*, J. organometallic Chem. 4, 313 (1965).
- [70] *Ch. S. Kraihanzel u. M. L. Losee*, J. Amer. chem. Soc. 90, 4701 (1968).
- [71] *A. Davison u. P. E. Rakita*, J. Amer. chem. Soc. 90, 4479 (1968).
- [72] *F. A. Cotton, A. Musco u. G. Yagupsky*, J. Amer. chem. Soc. 89, 6136 (1967).
- [73] *G. A. Shchembelov u. Yu. A. Ustynyuk*, Doklady Akad. Nauk. SSSR 173, 847, 1364 (1967).
- [74] *E. H. Braye, W. Hübel u. I. Caplier*, J. Amer. chem. Soc. 83, 4406 (1961).
- [75] *G. E. Coates u. C. Parkin*, J. chem. Soc. (London) 1962, 3220.
- [76] *R. Nast u. U. Kirner*, Z. anorg. allg. Chem. 330, 311 (1964).
- [77] *A. Matthews u. L. L. Waters*, J. Amer. chem. Soc. 22, 108 (1900), dort weitere Literatur.
- [78] a) *P. W. R. Corfield u. H. M. M. Shearer*, Acta crystallogr. 23, 156 (1967); b) 20, 502 (1966); c) 21, 957 (1966).

acetylid, -carbid) ist lange bekannt und als hochbrisant gefürchtet^[76, 77]. Ein relativ stabiles Ammoniak-Addukt von Au_2C_2 wird nach *Nast*^[76] aus AuJ und KC_2H in flüssigem NH_3 erhalten. Mit einem Überschuß an KC_2H entstehen komplexe Kaliumgold-acetylide, z. B.

$\text{K}[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CH})_2]$ und $\text{K}_2[\text{HC}\equiv\text{CAu}\text{C}\equiv\text{CAu}\text{C}\equiv\text{CH}]$, letzteres bei gleichzeitigem Einleiten von Acetylen (Tabelle 8).

Tabelle 8. Alkinyl- und Aralkinyl-Verbindungen des Golds.

| | Fp (°C) | Zers. (°C) | Lit. |
|--|---------|------------|------------|
| $\text{Au}_2\text{C}_2 \cdot (\text{NH}_3)_x$ | — | expl. | [76, (77)] |
| $\text{K}[\text{Au}(\text{C}_2\text{H})_2]$ | — | — | [76] |
| $\text{K}_2[\text{Au}_2\text{C}_2(\text{C}_2\text{H})_2]$ | — | — | [76] |
| $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CAu}]_x$ | — | 105 | [75, 76] |
| $[(\text{CH}_3)_3\text{CC}\equiv\text{CAu}]_4$ | — | 150 | [75] |
| $(\text{CH}_3)_3\text{CC}\equiv\text{CAu} \cdot \text{NH}_3$ | — | 155 | [75] |
| $(\text{CH}_3)_3\text{CC}\equiv\text{CAu} \cdot \text{P}(\text{CH}_3)_3$ | 194—195 | — | [75] |
| $\text{K}[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_2]$ | — | — | [76] |

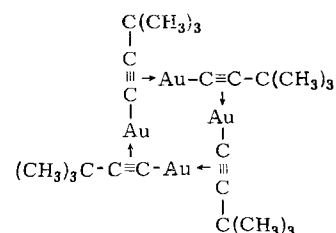
Von größerer Beständigkeit sind die 1962 erstmals von *Coates* und *Parkin*^[75] synthetisierten Aralkinylgoldverbindungen vom Typ $\text{RC}\equiv\text{CAu}$ und ihre Komplexe $\text{RC}\equiv\text{CAu} \cdot \text{L}$ (s. Tabelle 9).

Tabelle 9. Komplexe $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CAu} \cdot \text{L}$ von Phenyläthinylgold.

| L | Fp (°C) | Zers. (°C) | Lit. |
|---|-----------|------------|-----------|
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$ | 83—85 | — | [75] |
| $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ | 163—164 | — | [75] |
| $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$ | 113—114 | — | [75] |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{As}$ | 67—68 | — | [75] |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sb}$ | 96—97 | — | [75] |
| Pyridin | — | 80 | [75] |
| Piperidin | 111.5—112 | — | [75] |
| NH_3 | — | 120 | [75, 76] |
| $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ | — | 115 | [75, 78a] |
| $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2$ | 124—125 | — | [75] |
| $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2$ | — | 120 | [75] |
| $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NH}_2$ | 117—118 | — | [75] |
| $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$ | 91—92 | — | [75] |
| | (Zers.) | — | |
| $\text{C}_4\text{H}_9\text{NC}$ | 40.5—41.5 | — | [75] |
| $o\text{-C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}$ | 107—108 | — | [75] |
| $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}$ | 176—177 | — | [75] |
| $1/2 [(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2]_2$ | — | 200 | [75] |

Sie bilden sich bei der Umsetzung von frisch reduziertem AuCl_3 mit entsprechenden Alkalimetall-alkiniden; die Produkte sind schwerlösliche, gelbe Polymere. Bei Gegenwart von Donoren (Amine, Phosphine oder Arsine) entstehen jedoch niedermolekulare Komplexe, die in organischen Lösungsmitteln meist monomer löslich sind. Dies gilt nicht für die *Amin*-Komplexe, wo vermutlich Wasserstoffbrücken eine Oligomerisation bewirken, wie auch aus einer Röntgenstrukturanalyse an Isopropylamin-phenyläthinylgold(i) hervorgeht^[78a]; selbst im festen Zustand besteht hier keine π -Wechselwirkung des Goldatoms mit dem Elektronensystem der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung, wie dies bei entsprechenden Verbindungen des Kupfers und Silbers der Fall ist^[78b,c]. Daraus ergibt sich ein wichtiger Hinweis auf die relativ geringere Tendenz des Golds zur Ausbildung von Metall-Olefin- π -Bindungen (s. Abschnitt 4).

Die bei der nicht-komplexierten tert.-Butyläthynyl-Verbindung beobachtete Oligomerisation ist jedoch ohne die Annahme solcher Bindungen nicht zu erklären.



Die nur wenig veränderten IR-Absorptionen der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungen weisen allerdings darauf hin, daß die Wechselwirkung schwach ist^[75, 76].

3. Isocyanid-Komplexe des Golds

Sacco und *Freni* haben schon vor über zehn Jahren Isocyanid-Komplexe des ein- und dreiwertigen Golds beschrieben (Tabelle 10)^[55b]. Auch diese Verbindungen enthalten diskrete Gold-Kohlenstoff-Bindungen, z. B. $\text{R}-\text{N}\equiv\text{C}\rightarrow\text{Au}-\text{X}$.

Das Interesse an solchen Komplexen ist jetzt neu ange-regt worden, als *Vaughan* und *Sheppard*^[55c] eine Reihe von Fluorphenylisocyanid-Derivaten von Fluorphenyl-gold(i)-Verbindungen erhalten konnten (Tabelle 10).

Tabelle 10. Isocyanid-Komplexe von Goldhalogeniden und Organogoldverbindungen (vgl. auch Tabelle 9!).

| | Fp (°C) | Lit. |
|---|-----------------|-------|
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{NC} \cdot \text{AuCl}$ | — | [55b] |
| $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NC} \cdot \text{AuCl}$ | — | [55b] |
| $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NC} \cdot \text{AuCN}$ | 244 (Zers.) | [55b] |
| $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NC} \cdot \text{AuCl}$ | — | [55b] |
| $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{NC})_4\text{Au}]\text{Cl}$ | — | [55b] |
| $[(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NC})_4\text{Au}]\text{Cl}$ | 190 | [55b] |
| $[(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NC})_4\text{Au}][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ | 175 (Zers.) | [55b] |
| $[(p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NC})_4\text{Au}]\text{Cl}$ | — | [55b] |
| $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NC} \cdot \text{AuCl}_3$ | gelb | [55b] |
| $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NC} \cdot \text{AuCl}_3$ | gelb | [55b] |
| $p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{NC} \cdot \text{AuCl}$ | 247—248 (Zers.) | [55c] |
| $m\text{-FC}_6\text{H}_4\text{NC} \cdot \text{AuCl}$ | 223—225 | [55c] |
| $p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{NC} \cdot \text{AuC}_6\text{H}_4(p\text{-F})$ | 153—155 (Zers.) | [55c] |
| $m\text{-FC}_6\text{H}_4\text{NC} \cdot \text{AuC}_6\text{H}_4(p\text{-F})$ | 126—128 (Zers.) | [55c] |
| $p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{NC} \cdot \text{AuC}_6\text{H}_4(m\text{-F})$ | 138—140 (Zers.) | [55c] |
| $m\text{-FC}_6\text{H}_4\text{NC} \cdot \text{AuC}_6\text{H}_4(m\text{-F})$ | 110—111 (Zers.) | [55c] |

^{19}F -NMR-Untersuchungen erbrachten Aussagen über die Rückbindungs-Effekte am Goldatom; die Empfindlichkeit der chemischen Verschiebung von F-Atomen am Phenylring gegenüber Veränderungen der Bindungsverhältnisse im aromatischen System bietet hierfür besonders günstige Voraussetzungen.

4. Organogoldverbindungen mit Gold-Kohlenstoff- π -Bindung

Es ist bemerkenswert, wie spät die Existenz einfacher Olefin-Gold-Komplexe gesichert werden konnte, wenn man bedenkt, daß die entsprechenden Verbindungen des Platins (Zeisesches Salz!) zu den klassischen Ver-

tretern dieses Verbindungstyps zählen. Zwar waren schon früher derartige Verbindungen als Reaktionszwischenstufen vermutet worden, ihre Isolierung gelang jedoch nicht^[79]. Erst Untersuchungen von Hüttel et al.^[80,82-85] und von Chalk^[81] haben gezeigt, daß auch Gold sehr wohl fähig ist, einigermaßen stabile π -Komplexe zu bilden. Dies gilt vor allem für Au^{I} , weniger für Au^{III} . Das Ergebnis ist in Einklang mit den Stabilitätsverhältnissen der π -Komplexe von Pt^{II} und Pt^{IV} . Aber auch die Beständigkeit von Au^{I} -Komplexen ist noch recht gering, so daß reversible Anlagerung oder Abspaltung der Olefin-Liganden oft ohne weiteres möglich ist. Gerade das macht solche Komplexe als Zwischenprodukte bei Reaktionen von

Olefinen in Gegenwart von Gold und seinen Verbindungen als homogene oder heterogene Katalysatoren besonders interessant^[86].

Die bekannten Olefin-Gold-Komplexe wurden meistens durch Umsetzung von Goldtrichlorid oder Tetrachlorogoldsäure oder deren Salzen mit einem Olefin^[80,81] – es tritt zunächst Reduktion zu Au^{I} ein – oder aus AuCl und Olefin dargestellt^[80,81]. Es wird bei möglichst niedriger Temperatur (-60 bis $+20^\circ\text{C}$) gearbeitet. Bei der AuCl_3 -Reduktion können unter schonenden Bedingungen oder bei Zusatz von Komplexbildnern auch Zwischenstufen abgefangen werden, in denen sowohl AuCl als auch AuCl_3 komplex gebunden sind^[83-85]. Ihre Bruttozusammensetzung ist $\text{Olefin} \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$; ihr Diamagnetismus (NMR) beweist aber, daß es sich nicht um Au^{II} , sondern um $\text{Au}^{\text{I}}/\text{Au}^{\text{III}}$ -Verbindungen handelt. Die Bindung der Olefinliganden an das Gold ist zum Teil so schwach, daß man bei Raumtemperatur gravimetrisch das Abdissoziieren des Kohlenwasserstoffs verfolgen kann^[82], z. B. beim Cyclopentenchlorogold(II). In den IR-Spektren ist infolge der Komplexbildung eine charakteristische Verschiebung der $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung nach niedrigen Wellenzahlen zu beobachten ($\Delta\tilde{\nu} \approx 120-140\text{ cm}^{-1}$); die NMR-Spektren der Olefine ändern sich ebenfalls. Nicht in jedem Falle aber ist die Struktur der Verbindungen in allen Einzelheiten gesichert. Vor allem röntgenographische Untersuchungen stehen noch aus. Tabelle 11 enthält deshalb keine strukturellen Hinweise; die davorstehenden Formelbilder deuten die bisher gültigen Vorstellungen an^[80-85].

5. Gold-Carboran-Verbindungen

Seit einigen Jahren weiß man, daß anionische Fragmente der Carboranikosaeder mit Übergangsmetallionen stabile, strukturell und valenztheoretisch völlig neuartige Komplexe zu bilden vermögen^[87-92]. Die

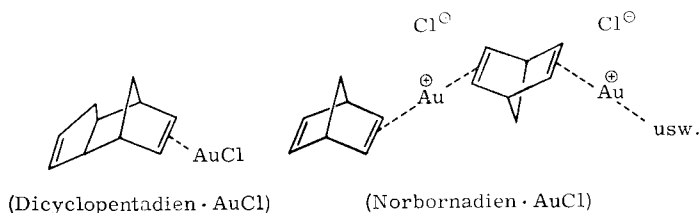


Tabelle 11. Olefin-Komplexe von Goldchloriden.

| $\text{L} \rightarrow \text{AuCl}$ | Zers. ($^\circ\text{C}$) | Lit. |
|--|----------------------------|----------|
| $\text{L} = \text{Cyclopenten}$ | 55–60 | [80, 82] |
| Cyclohexen | 55 (60) | [80, 82] |
| Cyclohepten | 93–98 | [82] |
| cis-Cycloocten | 81–85 (93–96) | [80, 82] |
| trans-Cyclodecen | 75–80 (90–93) | [80, 82] |
| 1-Octen | 0 | [83] |
| 1-Decen | 0 | [83] |
| 1-Dodecen | 23–24 | [83] |
| 1-Tetradecen | 33–35 | [83] |
| 1-Hexadecen | 43–45 | [83] |
| 1-Octadecen | 49–51 | [83] |
| 1,5-Cyclooctadien | 110–114 | [82] |
| cis,trans-1,5-Cyclodecadien | 73–74 | [82] |
| Norbornadien | 75–78 | [82] |
| Dicyclopentadien | 90–95 | [82, 85] |
| 1,4-Hexadien | 50 | [83] |
| 1,5-Hexadien | 50 | [83] |
| trans-1,4,9-Decatrien | 58–60 | [83] |
| cis,cis,trans-1,5,9-Cyclodecatrien | 102–103 | [82] |
| all-trans-1,5,9-Cyclodecatrien | 98–100 | [82] |
| $\text{L}_n \text{Au}_2\text{Cl}_4$ | | |
| $\text{L} = \text{Norbornadien (n} \approx 1)$ | 50 | [84, 85] |
| Norbornadien (n = 2) | 62–64 | [84] |
| Norbornadien (n = 3) | 78–80 | [84, 85] |
| Norbornen (n = 3) | 65–70 | [85] |
| cis-Buten (n = 3) | –10 | [85] |
| 1,5-Cyclooctadien (n = 2) | 98–102 | [85] |
| Dicyclopentadien (n = 3) | 80–85 | [85] |
| trans-Cyclodecen (n = 2) | 30 | [85] |

[79] F. H. Brain, C. S. Gibson, J. A. J. Jarvis, R. F. Phillips, H. M. Powell u. A. Tylji, J. chem. Soc. (London) 1952, 3686.

[80] R. Hüttel u. H. Dietl, Angew. Chem. 77, 456 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 438 (1965).

[81] H. J. Chalk, J. Amer. chem. Soc. 86, 4733 (1964).

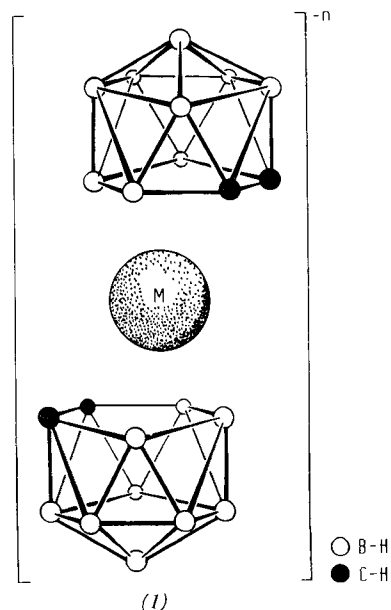
[82] R. Hüttel, H. Reinheimer u. H. Dietl, Chem. Ber. 99, 462 (1966).

[83] R. Hüttel u. H. Reinheimer, Chem. Ber. 99, 2778 (1966).

[84] R. Hüttel, H. Reinheimer u. H. Dietl, Tetrahedron Letters 1967, 1019.

[85] R. Hüttel, H. Reinheimer u. K. Nowak, Chem. Ber. 101, 3761 (1968).

[86] S. Carra u. R. Ugo, Inorg. chim. Acta Rev. 1, 49 (1967).



Entwicklung dieser Forschungsrichtung hat auch vor den Edelmetallen Gold und Platin nicht haltgemacht^[93,94]. Die bisher synthetisierten „Gold-dicarbollide“ enthalten Gold-Kohlenstoff-Bindungen eines ganz neuen Typs und sollen deshalb hier zum Schluß aufgeführt werden.

[87] L. F. Warren u. M. F. Hawthorne, J. Amer. chem. Soc. 89, 470 (1967); dort Angaben über frühere Publikationen aus diesem Arbeitskreis.

[88] M. F. Hawthorne, D. C. Young, T. D. Andrews, D. V. Howe, R. L. Pilling, A. D. Pitts, M. Reintjes, L. F. Warren u. P. A. Wagner, J. Amer. chem. Soc. 90, 879 (1968).

[89] D. E. Hyart, J. L. Little, J. T. Moran, F. R. Scholer u. L. J. Todd, J. Amer. chem. Soc. 89, 3342 (1967).

[90] W. H. Knoth, J. Amer. chem. Soc. 89, 3342 (1967).

[91] H. W. Ruhle u. M. F. Hawthorne, Inorg. Chem. 7, 2279 (1968).

[92] B. G. DeBoer, B. G. Zankin u. D. H. Templeton, Inorg. Chem. 7, 2288 (1968).

[93] L. F. Warren u. M. F. Hawthorne, J. Amer. chem. Soc. 90, 4823 (1968).

[94] a) R. M. Wing, J. Amer. chem. Soc. 90, 4828 (1968); b) 89, 5599 (1967).

Aufgrund der Röntgenstrukturuntersuchung^[94] der isomorphen Kupferverbindung $(C_6H_5)_3PCH_3[Cu(C_2B_9H_{11})_2]$ ist für die analoge Goldverbindung die Konstitution (1) des Anions ($M = Au$; $n = 1$) anzunehmen.

Diese Struktur scheint für d^8 - und d^9 -Komplexe insofern charakteristisch zu sein, als in ihr die beiden Carbollid-Kappen beträchtlich gegeneinander verschoben sind (in d^3 - bis d^7 -Komplexen wird eine symmetrische Anordnung bevorzugt). Wing interpretiert diese Anordnung als Konsequenz einer π -Allyl-Wechselwirkung^[94]. Es sind jedoch auch andere Deutungen möglich^[93].

Das rote $[Au(C_2B_9H_{11})_2]^\ominus$ -Ion mit Au^{III} kann elektrolitisch zum entsprechenden tiefblauen paramagnetischen Au^{II} -Komplex, $[Au(C_2B_9H_{11})_2]^{2\ominus}$, reduziert werden – der, cum grano salis, bisher einzigen „metallorganischen“ Gold(II)-Verbindung.

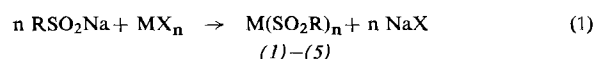
Eingegangen am 20. Januar 1969 [A 743]

ZUSCHRIFTEN

Metall-Ligand-Bindung in Sulfinato-Komplexen von Übergangsmetallen

Von E. Lindner, G. Vitzthum, D. Langner und I.-P. Lorenz^[*]

Bis- und Tris(sulfinato)-Komplexe entstehen bei der Umsetzung von Natrium-sulfinaten mit löslichen Verbindungen von Übergangsmetallen(II bzw. III) in Wasser oder Äthanol:



X = Halogen, Acetat

| M | R | $p\text{-CH}_3C_6H_4$ | C_6H_5 | CH_3 |
|------------|----|-----------------------|----------|--------|
| | | | | |
| (n = 2) Zn | | (1a) | (1b) | (1c) |
| | Cd | (2a) | (2b) | |
| | Hg | (3a) | (3b) | (3c) |
| (n = 3) Cr | | (4a) | (4b) | (4c) |
| | Fe | (5a) | (5b) | (5c) |

Die Toluol- und Benzolsulfinato-Komplexe von Zink, Cadmium^[1] und Quecksilber^[2] (1a)–(3b) wurden bereits beschrieben. Uns gelang jetzt auch die Darstellung von Bis-(methansulfinato)-quecksilber (3c) und -zink (1c) als *S*-Typ.

Sieht man von den wasserfreien Quecksilberverbindungen (3a) und (3b)^[2] ab, so wußte man über die Struktur der Komplexe (1a)–(2b) bisher nur, daß die RSO_2 -Liganden über Sauerstoff an M^{2+} geknüpft sind.

Wir fanden nun, daß der Typ der Bindung der Liganden an das Metallion in (1a)–(3b) entscheidend vom Wassergehalt der Verbindungen abhängig ist.

Die in Wasser bei Raumtemperatur dargestellten Benzol- und Methansulfinato-Komplexe (1b), (2b), (3b) und (3c) erhält man nach 12-stdg. Trocknen im Hochvakuum über P_4O_{10} bei 25 °C wasserfrei. Die *p*-Toluolsulfinato-Komplexe (1a)–(3a) kristallisieren unter gleichen Bedingungen als 1 : 2-Addukte mit Wasser; das „Kristallwasser“ läßt sich durch 60-stdg. Trocknen aus (1a) erst bei 120 °C, aus (2a) und (3a) – entgegen früheren Angaben^[1] – aber schon bei 25 °C entfernen. Werden KBr-Preßlinge an feuchter Luft hergestellt, so sind die IR-Spektren von (1b)–(3b) überraschenderweise denen von (1a)–(3a) analog: alle diese Verbindungen enthalten dann Wasser (Ausnahme: (3c)) und sind entsprechend der geringen Frequenzdifferenz^[3] von $\nu_s(SO_2)$ und $\nu_{as}(SO_2)$ (vgl. Tabelle 1) als verzerrt oktaedrisch konfigurierte Bis-(sulfinato-*O,O'*)-diaqua-Komplexe zu formulieren. Inter- oder intramolekulare Anordnung der RSO_2 -Gruppen lassen sich nicht unterscheiden.

Die große Frequenzdifferenz und die kurzweilige Lage von $\nu_s(SO_2)$ und $\nu_{as}(SO_2)$ sind ein Kriterium dafür, daß die wasserfreien Hg-Komplexe (3a)–(3c) *S*-gebunden sind.

Tabelle 1. SO_2 -Valenzschwingungen (cm^{-1}) von Sulfinato-Komplexen des Zinks, Cadmiums und Quecksilbers.

| | (a) | (b) | (c) | Zuordnung | Bindungstyp |
|-----------------|----------------------------------|--------------------------------------|--|-----------------------------------|---|
| (1) mit H_2O | 992 st; 966 sch 943 sst | 989 sst; 958 sch 942 sst | | $\nu_{as}(SO_2)$; $\nu_s(SO_2)$ | Sulfinato- <i>O,O'</i> |
| | ohne H_2O | 1050 m, 1020 sch 971 sst, 963 sst | 1051 m, 1024 s 1003 m, 985 sst 962 sst | 1025 sch, m; 960 st 930 st [4] | Sulfinato- <i>O</i> , vorwiegend Sulfinato- <i>O,O'</i> |
| (2) ohne H_2O | 1031 st; 924 m 1015 st; 904 m | 1030 st; 919 m 1024 st; 903 m | | $\nu(SO)$; $\nu_{as}(SOM)$ | Sulfinato- <i>O</i> |
| | mit H_2O | 990 sst; 965 sch 947 sst | 988 sst; 965 sch 946 sst | | Sulfinato- <i>O,O'</i> |
| (3) mit H_2O | 1037 sst; 980 st | 1022 sst; 980 st | | $\nu_{as}(SO_2)$; $\nu_s(SO_2)$ | |
| | ohne H_2O | 1229 m; 1040 sst 1203 sst | 1194 sst; 1037 sst | 1177 sst; 1061 sst | Sulfinato- <i>S</i> |