

- [41] R. C. Williams, Jr., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 70, 1506 (1973).
- [42] W. W. Wilson, M. R. Luzzana, J. T. Penniston u. C. S. Johnson, Jr., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 71, 1260 (1974).
- [43] T. R. Lindstrom u. S. H. Koenig, *J. Magn. Reson.* 15, 344 (1974).
- [44] R. W. Briehl: *Proceedings of the Symposium on the Molecular and Cellular Aspects of Sickle Cell Disease*. DHEW Pub., Dallas 1976, im Druck.
- [45] T. R. Lindstrom, S. H. Koenig, T. Boussios u. J. F. Bertles, persönliche Mitteilung (1976).
- [46] G. L. Cottam, K. M. Valentine, K. Yamaoka u. M. R. Waterman, *Arch. Biochem. Biophys.* 162, 487 (1974).
- [47] B. C. Thompson, M. R. Waterman u. G. L. Cottam, *Arch. Biochem. Biophys.* 166, 193 (1975).
- [48] A. H. Chuang, M. R. Waterman, K. Yamaoka u. G. L. Cottam, *Arch. Biochem. Biophys.* 167, 145 (1975).
- [49] G. L. Cottam u. M. R. Waterman, *Arch. Biochem. Biophys.*, im Druck.
- [50] M. R. Waterman, K. Yamaoka, A. H. Chuang u. G. L. Cottam, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 63, 580 (1975).
- [51] A. P. Minton, *J. Mol. Biol.* 82, 483 (1974).
- [52] A. P. Minton, *J. Mol. Biol.* 95, 289 (1975).
- [53] A. P. Minton, *Biophys. Chem.* 1, 387 (1974).
- [54] A. P. Minton: *Proceedings of the Symposium on the Molecular and Cellular Aspects of Sickle Cell Disease*. DHEW Pub., Dallas 1976, im Druck.
- [55] C. A. Stetson, *J. Exp. Med.* 122, 341 (1966).
- [56] J. G. White, *Arch. Intern. Med.* 133, 545 (1966).
- [57] J. T. Finch, M. F. Perutz, J. F. Bertles u. J. Dobler, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 70, 718 (1973).
- [58] S. J. Edelstein, J. N. Telford u. R. H. Crepeau, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 70, 1104 (1973).
- [59] S. J. Edelstein, R. Josephs, R. H. Crepeau, J. N. Telford u. G. Dykes: *Proceedings of the Symposium on the Molecular and Cellular Aspects of Sickle Cell Disease*. DHEW Pub., Dallas 1976, im Druck.
- [60] B. Magdoff-Fairchild, P. H. Swerdlow u. J. F. Bertles, *Nature* 229, 217 (1972).
- [61] B. C. Wishner, K. B. Ward, E. E. Lattman u. W. E. Love, *J. Mol. Biol.* 98, 179 (1975).
- [62] B. C. Wishner, J. C. Hanson, W. M. Ringle u. W. E. Love: *Proceedings of the Symposium on the Molecular and Cellular Aspects of Sickle Cell Disease*. DHEW Pub., Dallas 1976, im Druck.
- [63] R. M. Bookchin, R. L. Nagel u. H. M. Ranney, *J. Biol. Chem.* 242, 248 (1967).
- [64] C. Levinthal, S. J. Wodak, P. Kahn u. A. K. Dadivanian, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 72, 1330 (1975).
- [65] R. M. Bookchin, R. L. Nagel u. A. M. Ranney, *Biochim. Biophys. Acta* 221, 373 (1970).
- [66] R. M. Bookchin u. R. L. Nagel, *J. Mol. Biol.* 60, 263 (1971).
- [67] R. M. Macleod u. R. J. Hill, *J. Biol. Chem.* 248, 100 (1973).
- [68] K. Moffat, *Science* 185, 274 (1974).
- [69] J. F. Bertles, R. Rabinowitz u. J. Dobler, *Science* 169, 375 (1970).
- [70] R. M. Nalbandian, R. L. Henry, P. L. Wolf u. F. R. Camp, *Ann. Clin. Lab. Sci.* 1, 26 (1971).
- [71] M. R. Waterman, K. Yamaoka, L. Dahm, J. Taylor u. G. L. Cottam, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 71, 2222 (1974).
- [72] D. Elbaum, R. L. Nagel, R. M. Bookchin u. T. T. Herskovits, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 71, 4718 (1974).
- [73] J. A. Sophianopoulos, A. J. Sophianopoulos, J. S. Knowles u. R. J. Hill, *Arch. Biochem. Biophys.* 173, 517 (1976).
- [74] C. L. Natta, persönliche Mitteilung (1976).
- [75] A. Cerami u. J. M. Manning, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 68, 1180 (1971).
- [76] F. G. DeFuria, D. R. Miller, A. Cerami u. J. M. Manning, *J. Clin. Invest.* 51, 566 (1972).
- [77] C. K. Lee u. J. M. Manning, *J. Biol. Chem.* 248, 5861 (1973).
- [78] L. M. Kraus, A. Rasod u. A. P. Kraus, *Adv. Exp. Med. Biol.* 28, 279 (1972).
- [79] B. H. Lubin, V. Pena, W. C. Menteer, E. Bymun, T. B. Bradley u. L. Packer, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 72, 43 (1975).
- [80] J. M. Manning u. A. M. Nigen: *Proceedings of the Symposium on the Molecular and Cellular Aspects of Sickle Cell Disease*. DHEW Pub., Dallas 1976, im Druck.
- [81] A. M. Nigen, N. Njikam, C. K. Lee u. J. M. Manning, *J. Biol. Chem.* 249, 6611 (1974).
- [82] W. A. Eaton, J. Hofrichter u. P. D. Ross, *Blood* 47, 621 (1976).

Ist Gold-Chemie aktuell?

Von Hubert Schmidbaur^[*]

Die im Titel dieses Fortschrittsberichts aufgeworfene Frage wird im folgenden Zug um Zug mit einem klaren Ja beantwortet: Von kompaktem Gold, Clustern von Goldatomen in niederen Valenzzuständen, den Verbindungen von Au^I, Au^{II}, Au^{III} und Au^V, Organogoldderivaten, Ylid- und Carbenkomplexen bis hin zur katalytischen Aktivität des Golds erschließt sich ein lange Zeit vernachlässigtes Gebiet der Chemie, auf dem noch manche Entdeckung zu machen ist.

1. Einleitung

1.1. Historisches

Metallisches Gold gilt von alters her als der Inbegriff materiellen Wertes. Die nach wie vor ungebrochene Übung, dieses Metall für Münzzwecke zu verwenden (wenn schon nicht für den direkten Zahlungsverkehr, so doch zur wertbeständigen und spekulativen Geldanlage), die wenigstens teilweise noch gültige Beziehung der echten Zahlungsmittel zu bestimmten nationalen Goldrücklagen (Fort Knox!) und schließlich die unangefochtene Bevorzugung des Golds als Grundelement von Schmuckgegenständen sind dafür naheliegender Grund und unübersehbarer Ausdruck. Daraus erwuchs schon früh

nicht nur für den Laien, sondern auch für den Chemiker die Vorstellung, daß dem Gold unter den Elementen eine Sonderstellung einzuräumen sei. Nicht selten trifft man auf das Vorurteil, daß die Beschäftigung mit der Gold-Chemie mangelndes Einschätzungsvermögen für die Realitäten erkennen lasse, da an eine Nutzbarmachung von Gold und seinen Verbindungen für andere als die eingangs angeführten Zwecke nicht zu denken wäre. Die Frage nach der „Relevanz“ müßte deshalb hier vorsorglich am besten ganz ausgeklammert werden.

In diesem Sinne mag man auch durch eine allgemeine Übersicht über die wichtigsten Elementkombinationen bestärkt werden, die zeigt, daß in den meisten chemischen Systemen das elementare Gold gegenüber seinen Verbindungen thermodynamisch deutlich bevorzugt ist^[1]. Die Natur selbst hat Gold also als Edelmetall im wahrsten Sinne des Wortes prädestiniert. Mit Ausnahme der Kombinationen mit den stark oxidierenden

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
Arcisstraße 21, D-8000 München 2

Halogenen ist die Chemie des Golds daher eine Chemie metastabiler Verbindungen und führt grosso modo – gewollt oder ungewollt – zu elementarem Gold als der letztlich stabilen Spezies. Mit wenigen Ausnahmen sind auch die natürlichen Vorkommen des Metalls gediegenes Gold^[1].

1.2. Die aktuelle Situation

Bei solcher Betrachtungsweise bleiben jedoch einige Gesichtspunkte außer acht, die dieses vernachlässigte Gebiet der Anorganischen und Metallorganischen Chemie in einem weit günstigeren Licht erscheinen lassen. Zunächst ist hervorzuheben, daß der Preis des Golds gegenwärtig tief unter dem vieler sogenannter „seltener“ Metalle liegt. So sind z. B. Platin, Palladium, Iridium, Rhodium, Osmium sowie Ruthenium mit einem Mehrfachen des Goldpreises im Handel. Trotzdem finden solche Metalle und ihre Verbindungen häufig in der Praxis Verwendung und werden intensiv weiter untersucht. Gold gehört auch keinesfalls zu den seltensten Elementen, sondern rangiert nach Häufigkeit z. B. klar vor den genannten Edelmetallen. Seine Verknappung könnte also zunächst nur eine Konsequenz der Hortung von Reserven sein.

Darüber hinaus ist die Verwendung des Golds und seiner Verbindungen längst nicht mehr auf den Münz- und Schmuckbereich beschränkt, vielmehr nehmen Zahl sowie Vielfalt der Einsatzmöglichkeiten ständig zu. Ein durch spektakuläre Bilder sehr bekannt gewordenes Beispiel ist die Beschichtung von Weltraumgeräten mit gleißender Goldplattierung, ein anderes die Goldbelegung strahlungshemmender Fensterscheiben, die das Erscheinungsbild vieler moderner Gebäude prägt. Gold wird auch in Kollektoren für Sonnenenergie benutzt, und es ist ihm dort eine große Zukunft vorhergesagt worden. Mannigfaltiger, aber weniger augenfällig nimmt sich die Rolle im Mikrokosmos der jüngsten Generationen elektronischer Geräte aus, bei deren Bau- und Schaltelementen häufig auf Gold nicht verzichtet werden kann.

Nach einer alten Regel der *Katalysator*-Forschung scheint Gold ein schwarzes Schaf unter den Edelmetallen zu sein, da man bisher dafür noch praktisch keine Verwendung als Reaktions-Kontaktmaterial finden konnte. Die Wirksamkeit gerade der Nachbarlemente Platin und Palladium unterstreicht diesen Mangel. In den letzten Jahren wurden jedoch auch hier Ansätze für eine Revision erkennbar.

Schließlich sei auf den Gebrauch von Gold in *Medizin* und *Zahnmedizin* hingewiesen. Wenngleich mehrfach versucht wurde, für das klassische Anwendungsgebiet der Gold-Therapie, die Polyarthrit, neue Behandlungsmethoden zu entwickeln, so ist doch diese „Chryso-Therapie“ keineswegs entbehrlich. Es ist ein Forschungsanliegen, Goldverbindungen zu finden, bei denen therapeutische Wirkung und Schwermetalltoxizität ein möglichst günstiges Verhältnis aufweisen^[2].

Diese kurze Aufzählung soll zeigen, daß Forschungsaktivitäten im Bereich der Goldchemie einen oft sehr handfesten Hintergrund haben. Die meisten der neuen Verarbeitungsformen des Golds werden über Goldverbindungen erzeugt, und so ist eine Vertiefung des Verständnisses chemischer Zusammenhänge erwünscht.

Unter diesem Aspekt wird im folgenden versucht, anhand wichtiger Beiträge zur Chemie des Golds aus den letzten fünf Jahren die Fortschritte und Entwicklungslinien deutlich zu machen und zu weiterer Beschäftigung mit dieser „reizvoll-

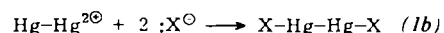
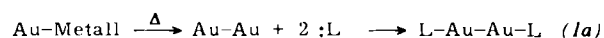
sten Materie“ anzuregen. Dabei kann keine Vollständigkeit angestrebt werden, und die Auswahl ist natürlich subjektiv. Die *Organogoldverbindungen* werden separat (Abschnitt 7) behandelt, was der Tatsache Rechnung trägt, daß diese Klasse sich wie kein anderes Teilgebiet der Goldchemie entwickelt hat^[3]. Zum Vorteil besserer Übersichtlichkeit erhält man so die Möglichkeit zur detaillierteren Betrachtung einiger Teilaspekte.

2. Elementares Gold und Cluster von Goldatomen in niederen Valenzzuständen

2.1. Golddampf und Goldmetall

Die drei Aggregatzustände des elementaren Golds sind schon früh sehr genau untersucht worden^[1]. Ein besonders bemerkenswerter Befund ist, daß *Golddampf* oberhalb des Siedepunkts des Metalls vor allem aus *Dimeren* Au₂ besteht, die sich durch eine der höchsten Dissoziationsenergien homonuclearer zweiatomiger Moleküle auszeichnen^[4]. Der experimentell gefundene Wert von E_D=232 kJ/mol übertrifft z. B. die Dissoziationsenergien fast aller Halogene und Interhalogenverbindungen vom Typ A₂ bzw. AB.

Es hat deshalb nicht an Versuchen gefehlt^[5-7], das Au₂-Teilchen durch Komplexbildung abzufangen; mit einfachen Donorpartnern sollten Produkte (*1a*) entstehen, die zu den Quecksilber(II)-Verbindungen (*1b*) isoelektronisch sind:



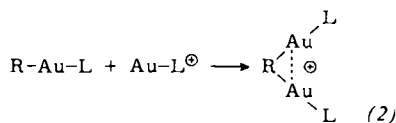
Als Liganden L wurden zumeist Phosphane R₃P oder Sulfane R₂S herangezogen. Erstaunlicherweise ist es jedoch bisher nicht gelungen, die entsprechenden Komplexe (*1a*) zu isolieren oder auch nur nachzuweisen.

Gleiches gilt zwar ebenso für Reduktionsversuche an Goldverbindungen *in Lösung*, die – wie schon sehr lange bekannt ist – zur Bildung vielerlei Typen von Gold-Kolloiden führen^[1]. Hierbei konnte aber in jüngster Zeit erstmals das Auftreten diskreter, wohldefinierter mehratomiger Aggregate, sogenannter *Cluster*, nachgewiesen werden. Die metallischen Kerne dieser mit einer Hülle von Liganden belegten Cluster sind als Bindeglieder zwischen den im Metolldampf gefundenen Teilchen einerseits und den praktisch unendlich großen Aggregaten der Metallschmelze sowie des kristallinen Metalls andererseits anzusehen. Bei keinem anderen Metall sind bisher so viele und so unterschiedliche homoatomare (aus gleichen Metallatomen aufgebaute) Cluster entdeckt worden wie beim Gold. Aus der Kenntnis der Struktur solcher Gebilde kann man wichtige Aussagen über Metallkeime, ihre Bildung und ihr Wachstum erwarten^[5].

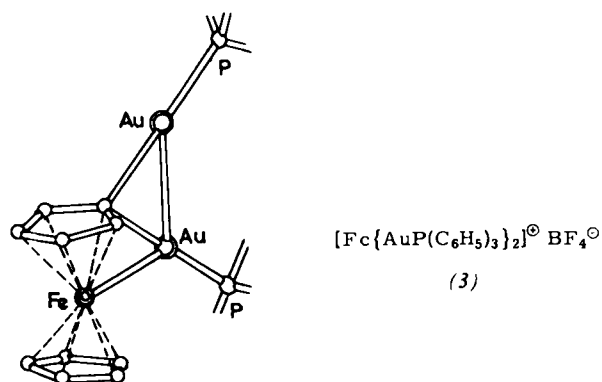
2.2. Goldcluster

Goldmetall kristallisiert im kubisch-flächenzentrierten Gitter, wo jedes Metallatom von zwölf äquidistanten Nachbarn (Au—Au-Abstand 288.4 pm) umgeben ist. Hauptsächlich auf diesen Gittertyp lassen sich die mechanischen und elektrischen Eigenschaften des weichen, gut bearbeitbaren Metalls mit seiner hohen elektrischen und thermischen Leitfähigkeit zurückführen (Fp=1064.43°C, Kp=2860°C).

Das kleinste Metallaggregat aus zwei Atomen niedriger Oxidationsstufe (<1), die Au_2 -Einheit, wurde erstmals von Nesmeyanov et al. in Organogoldverbindungen des Typs (2) gefunden^[8]. Es handelt sich hierbei jedoch nicht um die einfache, unverbrückte Form [vgl. (1a)], sondern um dreiatomige CAu_2 -Struktureinheiten, in denen ein tetraedrisch koordiniertes C-Atom als Brücke zwischen zwei auch direkt verknüpften Goldatomen fungiert. Sie entstehen, wenn RAuL -Komplexe mit AuL^\ominus -Ionen reagieren:

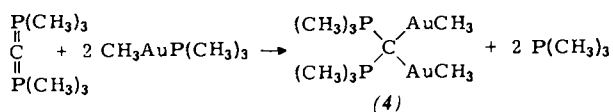


R ist hier zunächst ein dreifach koordiniertes C-Atom eines Aromaten oder eines Olefins, das im Zuge der Reaktion die Koordinationszahl 4 erreicht: $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, $\text{CH}_2=\text{CH}$, Ferrocenyl (Fc) etc. Das zuletzt genannte Beispiel [(3)] wurde röntgenographisch gesichert^[9]:



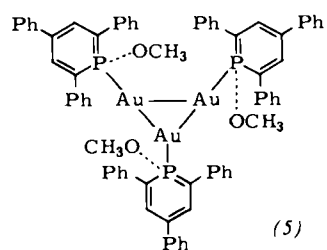
Der Au—Au-Abstand beträgt 277 pm, ist also kürzer als im Goldmetall. (Über Verbindungen mit $\text{Au}_2^{4\oplus}$ -Einheiten wird in Abschnitt 4 berichtet.)

Auch Verbindungstypen, bei denen zwei *nicht* miteinander verknüpfte Goldatome an das gleiche C-Atom gebunden sind, wurden schon aufgefunden. Während eine erste Reihe von Beispielen^[8] denen vom Typ (2) sehr nahe steht, leitet sich eine zweite von den Carbodiphosphoranen $\text{R}_3\text{P}=\text{C}=\text{PR}_3$ ab^[10]. Letztere bilden mit Gold(I)-Partnern leicht 1:2-Komplexe nach

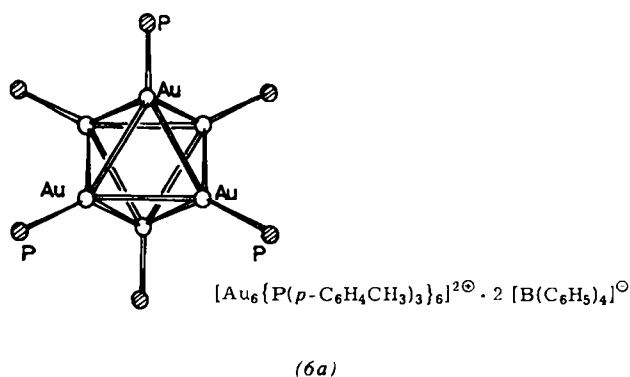


Eine Au_3 -Einheit wurde von Dimroth et al.^[11] kürzlich für eine Verbindung postuliert, die bei der Reaktion des AuCl -Komplexes von 2,4,6-Triphenyl- λ^3 -phosphorin^[12] mit Natrium-methanolat entsteht. Die Bestimmung der relativen Molekülmasse zeigt das Trimer an, und spektroskopische Daten sind in Einklang mit der Struktur (5).

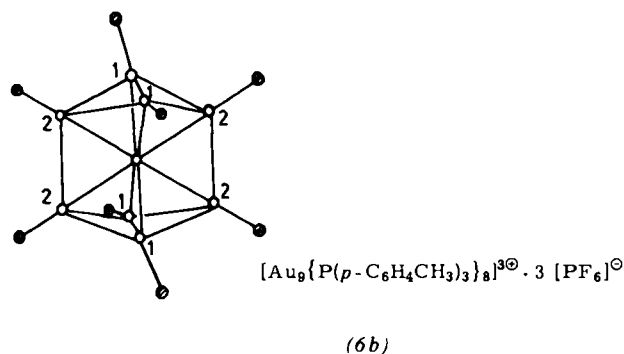
Das nächstgrößere Cluster-Element, ein Au_6 -Oktaeder, fand sich erstmals in der Gruppe von Goldverbindungen, die von Malatesta et al. in den letzten Jahren eingehend studiert worden sind^[13]. Zu ihrer Synthese werden Phosphankomplexe LAuX ($\text{X} = (\text{Pseudo})\text{halogen}$, $\text{L} = \text{Phosphan}$) vorsichtig redu-



ziert und die Produkte durch spezielle Kristallisationsbedingungen isoliert. Ein Teil der Produkte hat die Zusammensetzung $[\text{Au}_6\text{L}_6]^{2\oplus} \cdot 2\text{X}^\ominus$, was den Goldatomen eine formale Oxidationsstufe von +0.33 zuweist. Die Struktur wurde am Beispiel (6a) röntgenographisch bestimmt. Der Au—Au-Abstand im Kation ist mit ca. 300 pm länger als im Goldmetall!

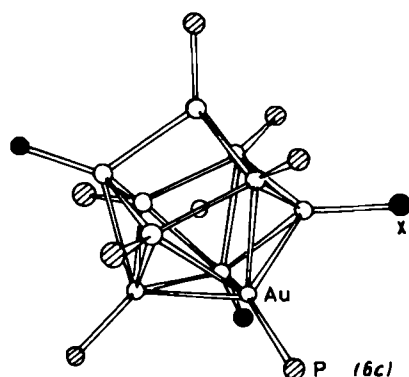


Die gleiche Reduktion, die zumeist (wie viele Prozesse der Goldkolloid-Herstellung) mit Alkalimetalltetrahydridboraten durchgeführt wird, liefert als weiteren Clustertyp Produkte der Zusammensetzung $[\text{Au}_9\text{L}_8]^{3\oplus} \cdot 3\text{X}^\ominus$. Man kann auch hier den Goldatomen eine mittlere Oxidationsstufe zuordnen (+0.33), doch zeigt die Struktur (6b), daß eines der Metallatome eine ausgezeichnete, zentrale Position besetzt. Darin kommt die Metall-Keimbildung klar zum Ausdruck, wenngleich die Koordinationszahl vorerst nur 8 beträgt. Die Au—Au-Distanz (ca. 276 pm) nähert sich aber bereits dem Sollwert des Metalls^[14].

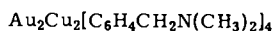
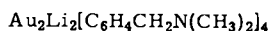
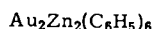


In Clustern der Formel $[\text{Au}_{11}\text{L}_7]^{3\oplus} \cdot 3\text{X}^\ominus$ wird dann sogar die Koordinationszahl 10 erreicht^[15a], bei Au—Au-Abständen von ca. 270 (zentral) und 290 pm (peripher) und einer mittleren Oxidationsstufe von nur +0.27. Der Nucleationsprozeß ist somit in (6c) schon fast ganz der Anordnung im Metall angenähert. Die Kenntnis der genauen Geometrie der

Atomanordnungen ermöglicht eine theoretische Näherungsbe-
trachtung der Elektronenkonfiguration^[15b].

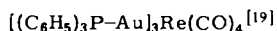
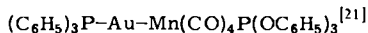
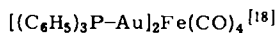
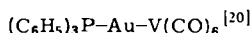
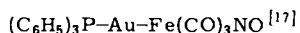


Unter den zahlreichen Komplexen mit direkten Bindungen zwischen *Gold- und anderen Metallatomen* finden sich auch Cluster, von denen die Kombinationen mit Li, Cu oder Zn besonders erwähnenswert sind. Für sie werden Strukturen vorgeschlagen, deren Metalleinheiten an Bauelemente von Legierungen erinnern^[16a, b]:



Analoge Kupfer- und Silberverbindungen sind bekannt^[16c].

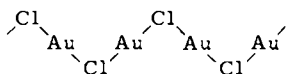
Diskrete, nicht zu Clustern führende Gold-Übergangsmetall-Bindungen kommen in vielen Carbonylkomplexen vor. Die nachfolgenden Beispiele zeigen, daß bis zu drei Goldatome an ein Metallzentrum gebunden werden können:



3. Gold(I)-Verbindungen

3.1. Einfache Halogenide und Halogenokomplexe

Von den Gold(I)-halogeniden AuX sind das Chlorid, Bromid und Iodid seit langem bekannt, aber nur die Struktur des letzteren war ausreichend untersucht worden^[22]. Erst vor kurzem konnte in zwei Laboratorien auch die Kristallstruktur von AuCl studiert und voll aufgeklärt werden. Die Röntgenbeugungsanalyse der durch chemischen Transport hergestellten Einkristalle ergab das Bild gewinkelter Ketten, wie sie auch in AuI vorliegen; der Valenzwinkel am Chloratom erweist sich jedoch als deutlich größer, und die $\text{X}-\text{Au}-\text{X}$ -Einheit ist erwartungsgemäß stark verlängert^[23]:



Fast gleichzeitig wurden auch schwingungsspektroskopische Untersuchungen im langwelligen Bereich beschrieben, die nun exaktere Aussagen über die Kraftkonstanten und

Bindungsordnungen für die Gold(I)-halogenide zulassen. Für AuBr wurde der Valenzwinkel am Brom, der noch nicht gemessen wurde, vorhergesagt^[24, 25].

Frühere Hinweise auf die Existenz von Halogenokomplexen AuX_2^\ominus wurden durch die Isolierung und schwingungsspektroskopische Charakterisierung von Tetraalkylammoniumsalzen wie $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^\oplus\text{AuX}_2^\ominus$ mit $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, bestätigt^[26]. Der gleiche Verbindungstyp wurde in Dimethylsulfoxid-Lösung mit elektrochemischen Methoden untersucht^[27]. Ein Beispiel für eine röntgenographische Aufklärung der linearen dreiatomigen BrAuBr^\ominus -Einheit ist die Struktur des Bis(di-*n*-butyldithiocarbamato)gold(III)-dibromaurats (I)^[28]. Es gelang hingegen nicht, AuX_2^\ominus in Schmelzen von Gold(I)- und Alkalimetallhalogeniden nachzuweisen. Bei entsprechenden Schmelzversuchen, die für die elektrochemische Goldbeschichtung von Oberflächen bedeutsam sind, tritt Disproportionierung ein^[29].

Gold(I)-halogenide sind gute *Komplexbildner*. In den letzten Jahren wurden vor allem Komplexe mit Schwefel- und Phosphor-Donorliganden studiert. Aber auch für den schon vor über 50 Jahren erstmals dargestellten Carbonylkomplex wurde eine neue, sehr einfache Synthese gefunden^[30]:



Dieses zwar thermolabile, aber in organischen Lösungsmitteln gut lösliche Carbonylderivat ist ein vielseitig verwendbares Ausgangsmaterial für andere Au^I -Komplexe, da sich der CO-Ligand sehr leicht verdrängen läßt^[31]. Die außerordentlich kurzwellige $\nu(\text{CO})$ -Absorption der Verbindung (2158 cm^{-1}) deutet ebenfalls auf die schwache Wechselwirkung zwischen Ligand und Metallatom hin^[30, 31].

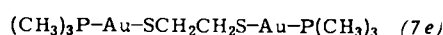
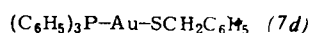
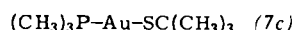
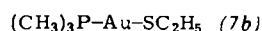
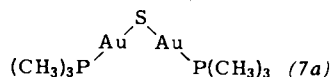
Die Gold-Halogen-Schwingungen wurden speziell auch an Pyridinkomplexen eingehend untersucht^[32] und sind ein wichtiger Teil der meisten Arbeiten über Sulfid- und Phosphankomplexe.

Über die Komplexchemie des Golds mit *Pseudohalogenen* wurde erst kürzlich zusammenfassend berichtet^[33, 34].

3.2. Schwefelverbindungen

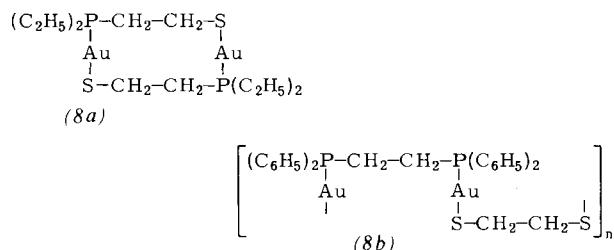
Für Schwefelverbindungen des Golds interessierte man sich schon sehr früh, da sie zur thermischen Erzeugung von Gold-überzügen auf Keramik, Porzellan, Glas und Metall (später auch auf Kunststoffen) gebraucht wurden („Goldschwefel“). Dies betrifft weniger die reinen Sulfide, als vielmehr die Organoschwefelderivate. Goldmetall ist übrigens das einzige Metall, das nicht direkt mit Schwefel reagiert!

Abgesehen von Au_2S ist die Natur der Gold(I)-sulfide und -thiolate der Formeln Au_2S_n bzw. AuSR noch wenig aufgeklärt^[35, 36]. Jedoch konnten an einigen Phosphankomplexen dieser Verbindungen weitergehende Informationen gewonnen

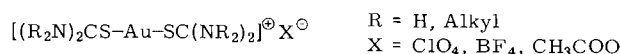


werden. Ein wohldefinierter Bis(phosphan)-Komplex des Au_2S (7a) wird beispielsweise aus Trimethylphosphan-goldchlorid und H_2S erhalten^[37]. Eng verwandt damit sind die komplexen Thiolate (7b-e)^[37-39].

Für therapeutische Zwecke wurden Verbindungen der Zusammensetzung und mutmaßlichen Struktur (8) hergestellt^[40]; (8a) hat antiarthritische Eigenschaften.



Gold(I)-Salze bilden auch stabile Komplexe mit *Thioharnstoffen*, die bei einem Ligandenangebot von 1:2 ionisch zu formulieren sind^[41]:

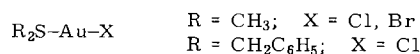


Sie sind für analytische Zwecke von Interesse. Analoge Bindungsverhältnisse wurden für den schon klassischen *Thiosulfat*-Komplex (9) nun röntgenographisch bewiesen^[42]:



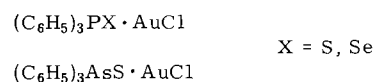
Diese Koordinationsverbindung spielte, ähnlich wie der entsprechende Silberkomplex, in den Anfängen der Photographie eine große Rolle, für die Produkte mit Goldtönungen charakteristisch waren^[43]. Sie wurde darüber hinaus als Therapeutikum für Arthritis, Tuberkulose und Lepra verwendet^[44].

Die Komplexchemie des Au^{I} -Ions mit *Thioethern* ist recht umfangreich, brachte jedoch bisher wenig Überraschungen. Zahlreiche Verbindungen wurden spektroskopisch charakterisiert, z. B. ^[45-47]



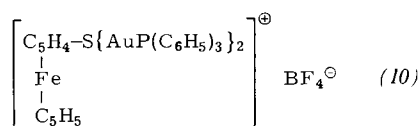
Solchen Komplexen des Golds kommt bei der Extraktion des Edelmetalls Bedeutung zu^[48].

Eine weitere Verbindungsreihe leitet sich von den *Phosphansulfiden* und *-seleniden* ab; typische Beispiele sind^[38, 49, 50]:

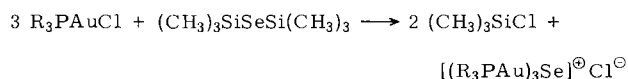


Im System *Gold/Selen/Tellur* wurden die neuen Phasen AuSe und Au_2SeTe entdeckt^[36].

Ferroceniolat tritt als brückenbildender Ligand im Goldkomplex (10) auf^[51].



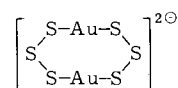
Goldatome als „Liganden“ von *Chalkogenonium-Zentren* findet man auch in Komplexen $[(\text{LAu})_3\text{S}]^\oplus \text{X}^\ominus$, die über Silylsulfidvorstufen überraschend leicht zugänglich sind^[52]. Auf ähnliche Weise wurden Triarioselenoniumsalze erhalten^[37]:



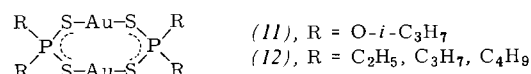
Siloxyderivate von Au^{I} erfahren im Gegensatz zu den Silylthioderivaten keine Heterolyse zu Oxoniumsalzen^[53]; Verbindungen wie $\text{R}_3\text{P}-\text{Au}-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$, $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ etc., sind stabil. Von *Nesmeyanov* et al. sind aber Beispiele für Triariosenoniumsalze $[(\text{R}_3\text{PAu})_3\text{O}]^\oplus \text{X}^\ominus$ beschrieben worden^[54].

Brücken-Komplexe mit zweizähligen Schwefel- oder Selenliganden

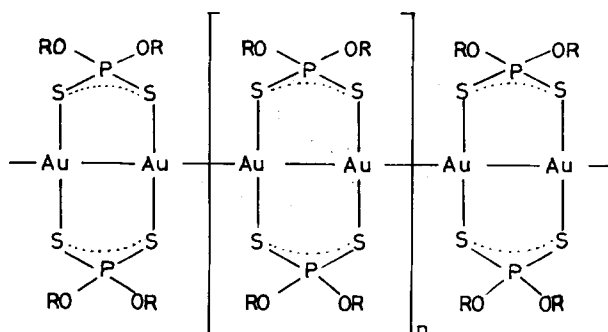
Einwertiges Gold hat eine auffallende Tendenz zur Bildung von Schwefelkomplexen, in denen zwei Metallatome der Koordinationszahl 2 (und mit linearer Konfiguration ihrer Liganden) Bestandteile eines achtegliedrigen Ringes sind. Das älteste Beispiel, dessen Bau seinerzeit aber noch unaufgeklärt bleiben mußte^[55], ist wohl das Gold(I)trisulfid-Anion AuS_3^\ominus , das nach neueren Befunden als $\text{Au}_2\text{S}_6^{2\ominus}$ zu formulieren ist:



Dazu gesellten sich bald die Au^{I} -*dithiophosphate* und *-phosphinate*, deren dimere Natur gesichert ist und für die auch röntgenographische Daten vorliegen^[56].

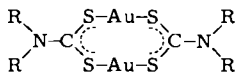


Die Dithiophosphate eignen sich als Additive zu Schmiermitteln, da sie in Mineralölen löslich sind und bei mechanischer sowie thermischer Beanspruchung durch Ablagerung feinsten Edelmetallüberzüge neuartige Lubrikationsphänomene zeigen. Die Kristallstrukturbestimmung weist das Diisopropyldithiophosphat (11) als Polymer mit einer Kette aus Goldatomen aus; in Lösung liegt es wie die Dithiophosphinate (12) als Dimer vor^[57].



Wegen der guten Löslichkeit und Flüchtigkeit wurden die Dithiophosphinate (12) zur gaschromatographischen Trennung und für den Nachweis von Gold vorgeschlagen^[58].

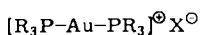
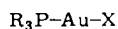
Eine zweite Klasse solcher Schwefelkomplexe sind die *Au^I-dithio(oder -diseleno)carbamate*. Auch hiervon wurde ein Beispiel röntgenographisch untersucht^[59] und andere analytisch und spektroskopisch genau studiert^[60–62].



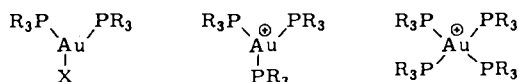
Auch die Thiophosphat- und -carbamat-Komplexe sollten auf ihre therapeutische Wirksamkeit geprüft werden, doch sind noch keine endgültigen Resultate bekannt^[2].

3.3. Phosphorverbindungen

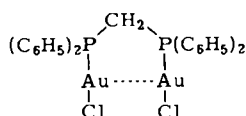
Entsprechend den heutigen Vorstellungen von den Bindungsverhältnissen in Metallkomplexen bildet Au^I als niedrig geladenes, großes und leicht polarisierbares Metall-Ion besonders stabile Koordinationsverbindungen mit Phosphor (und mit Schwefel). Man kennt bereits sehr viele derartige Komplexe, vor allem mit Triorganophosphan-Liganden. Neben den häufigsten Verbindungstypen



existieren auch solche mit höheren Koordinationszahlen^[31]:

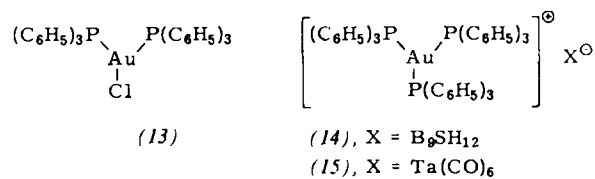


Beim einfachsten Typ R_3PAuX sind in den letzten Jahren zahlreiche neue Beispiele hinzugekommen^[31, 63–69]. Die Palette der Verbindungen reicht von den Komplexen des Phosphans selbst ($R=H$)^[70] über die von Trialkyl-, Triaryl- und Alkyl-aryl-phosphanen bis zu denen von Phosphiten ($R=OR'$) oder Aminophosphanen ($R=NR_2$). Dazu kommen noch analoge Arsan- und Stibanverbindungen. Als Ligand X fungieren Halogenid, Pseudohalogenid, Carboxylat^[71, 72], aber auch Carbaboran-Anionen (z. B. $2,3-B_4C_2H_7^-$ und $B_{10}C_2H_{10}R^-$, $R=H, CH_3, C_6H_5$)^[73]. Die Kristallstruktur des 2:1-Komplexes von AuCl mit Metylenbis(diphenylphosphan) wurde aufgeklärt^[74]; sie zeigt einen auffallend kurzen Au—Au-Abstand.



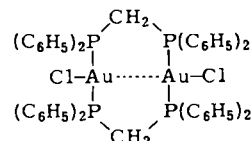
Bei Verbindungen mit zwei Phosphanliganden, $(R_3P)_2AuX$, hängt die Struktur häufig stark vom Milieu ab. Ist X eine gute Abgangsgruppe, so wird im Kristall, jedenfalls aber in gut solvatisierenden Lösungsmitteln, eine ionische Struktur $[R_3P-Au-PR_3]X$ beobachtet^[31, 75]. Bis(triphenylphosphan)goldchlorid (13) hingegen ist im Kristall nicht ionischer Natur und enthält Au^I der Koordinationszahl 3^[76].

Trigonal-planar konfiguriertes Au^I findet sich auch im Tris(triphenylphosphan)gold-thiadecaborat (14)^[77] und im -hexacarbonyltantalat (15)^[78], deren Struktur röntgenographisch gesichert ist. Mit wenig sperrigen Phosphanen und



großen, schlecht koordinierenden Liganden X ist schließlich sogar die AuP_4^+ -Konfiguration zu erreichen^[31, 78–80].

Der 1:1-Komplex von AuCl mit Metylenbis(diphenylphosphan) besitzt die Struktur eines achteckrigen Rings mit schwacher transannularer Au—Au-Wechselwirkung zwischen den trigonal-planar konfigurierten Metallatomen^[74b].



Triethylphosphan-gold(I)-chlorid wurde neuerdings für eine bisher nicht bekannte Variante der Gold-Therapie propagiert^[81a]. Es scheint einige wesentliche Vorteile gegenüber den lange Zeit fast ausschließlich verwendeten Schwefelverbindungen (Thiomalat, Thiogluconat etc.) zu bieten^[81b]. Die Substanz wirkt in vitro stark hemmend bei Mycoplasmeninfektionen^[82].

4. Gold(II)-Verbindungen

4.1. Au^I/Au^{III}-Verbindungen

In der Literatur tauchen schon früh Verbindungen auf, in denen Gold formal die Oxidationsstufe +2 aufweist^[83]. Von den meisten davon weiß man aber inzwischen, daß es sich um Au^I/Au^{III}-Kombinationen handelt. Einige Beispiele wurden röntgenographisch, andere magnetochemisch oder spektroskopisch charakterisiert, manchmal genügten einfache Analogieschlüsse:

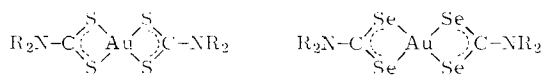
Summenformel	Struktur
$AuSO_4$	$Au^IAu^{III}(SO_4)_2$
AuO, AuS	$Au^IAu^{III}O_2, Au^IAu^{III}S_2$
$Cs[AuX_3]$	$Cs_2[AuX_2][AuX_4]; X=Cl, Br, I$
$(C_6H_5CH_2)_2S \cdot AuX_2$	$(C_6H_5CH_2)_2SAuX, (C_6H_5CH_2)_2SAuX_3$
$Au(Hdmg)Cl$	$Au^IAu^{III}(Hdmg)_2Cl_2$
$(n-C_4H_9)_2NCS_2AuCl$	$[\{ (n-C_4H_9)_2NCS_2 \}_2Au]^+ AuCl^-$

In den ersten beiden Fällen ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß Au_2^{3+} anstelle von Au^I/Au^{III} vorliegen könnte.

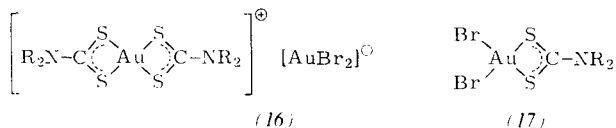
4.2. Echte Au^{II}-Verbindungen

An echten Gold(II)-Derivaten, in denen alle Metallatome die gleiche chemische Umgebung besitzen, sind nach neueren Befunden vier Verbindungstypen als gesichert anzusehen. Neben Phthalocyanin-Au^{II}^[84] („AuPc“) und einem ungewöhnlichen Carbaborankomplex („Au^{II}-carbolid“) gehören dazu die erstmals 1959 beschriebenen *Dithiocarbamate* der Zusammensetzung $Au(S_2CNR_2)_2$ ^[86]. Für diese Verbindungen, die durch Komproportionierung von Au^I/Au^{III} oder durch Reduk-

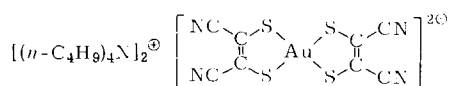
tion bzw. Oxidation von Au^{III} bzw. Au^{I} erhalten werden, ist die ungerade Elektronenzahl (d^9 -Konfiguration am Metall!) vor allem durch ESR-Messungen bewiesen worden. Als Struktur wird ein Bischelat angenommen, was auch für die Selenanaloge zutreffen sollte^[87].



Es sei darauf hingewiesen, daß die Halogeno-dithiocarbamate wie (16) hingegen eine $\text{Au}^{\text{I}}/\text{Au}^{\text{III}}$ -Struktur besitzen (vgl. Abschnitt 4.1). Die Dihalogeno-dithiocarbamate sind analog konfiguriert, z. B. (17)^[28, 88, 89].



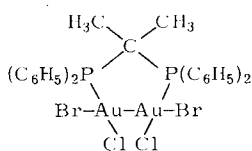
Der vierte Typ einer Au^{II} -Verbindung wurde bei den *cis*-1,2-Dicyanethyldithiolaten („Maleonitrildithiolaten“) gefunden, er ist ebenfalls nach mehreren Synthesewegen zugänglich^[90].



Wiederum gelang die Identifizierung durch magnetochemische und ESR-spektroskopische Untersuchungen [$\mu_{\text{eff}} = 1.85 \mu_B$; $g = 2.009$. Hyperfeinaufspaltung $A = 41.7 \text{ G}$ (^{197}Au ; $I = 3/2$)]. Mit dem Nachweis der Natur dieser Verbindungen wurden die Zweifel an der Existenz echter Au^{II} -Komplexe endgültig ausgeräumt.

4.3. Au_2^{IV} -Verbindungen

Verbindungen mit dem Au_2^{IV} -Strukturelement sind zuerst bei den Ylidkomplexen des Golds aufgefunden worden (vgl. Abschnitt 7.5). Inzwischen sind aber auch Beispiele entsprechender Methylenbis(phosphan)-Komplexe bekannt. Sie bilden sich durch oxidative Addition von Halogen und haben nach Mößbauer- und ESCA-Untersuchungen folgende Struktur^[91]:

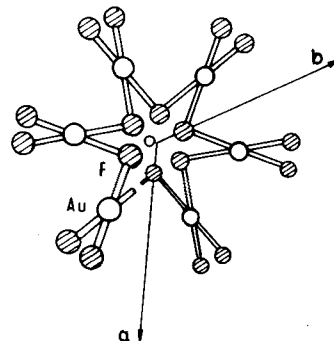


5. Gold(III)-Verbindungen

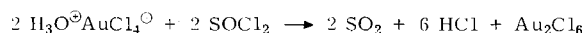
5.1. Goldtrihalogenide und ihre Halogenokomplexe

Gold bildet nur mit Fluor, Chlor und Brom Trihalogenide. Der Aufbau des Trifluorids blieb lange verborgen. Erst mit modernen, verbesserten Methoden der Synthese und der Einkristallzüchtung, für die auch eine so schwer handhabbare Substanz wie AuF_3 kein Problem mehr ist, gelang die vollstän-

dige Aufklärung der Struktur dieser Verbindung^[92]. Im Gegensatz zu den Dimeren von AuCl_3 und AuBr_3 finden sich hier helicale Polymere, deren AuF_3 -Einheiten über Fluorbrücken verknüpft sind:



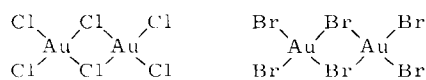
Goldtrichlorid hingegen ist im festen Zustand, in vielen Lösungsmitteln und in der Gasphase dimer, und es gehört zu den am besten untersuchten Goldverbindungen^[1]. Vor kurzem wurde ein besonders bequemes Darstellungsverfahren beschrieben^[30]:



Auch gelang erstmals die Synthese eines wohldefinierten Oxidhalogenids AuOCl ^[93], und die Bildungsenthalpie des Oxids Au_2O_3 konnte genau gemessen werden^[94]. Beide Verbindungen sind Hydrolyseprodukte der Trihalogenide.

Gold(III)-sulfid-, -selenid- und -tellurid-halogenide sind diskrete Phasen im System Gold Chalkogen Halogen. Typische Beispiele sind AuSeCl , AuSeBr ^[95a, b], AuTe_2Cl und AuTe_2I ^[95c]. AuCl_3 bildet mit FeCl_3 im Gaszustand einen Komplex AuFeCl_6 ^[96].

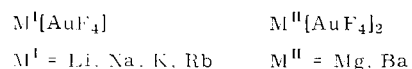
Die Struktur des Goldtribromids, einer ebenfalls altbekannten Verbindung, wurde erst in jüngster Zeit bestimmt^[97]; sie gleicht weitgehend der des Trichlorids.



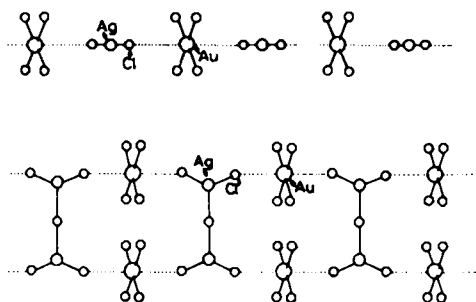
Ergänzend wurden auch die Kristalldaten für $\text{Rb}[\text{AuBr}_4]$ und $\text{Rb}_2[\text{Au}_2\text{Br}_6]$ angegeben^[98].

Solche *Halogenaurat-Komplexe*, insbesondere die Tetra-chloroaurat-Einheit, sind Bestandteil vieler salzartiger Verbindungen. Ihre Struktur- und Bindungsverhältnisse sind bekannt^[99–104]. AuCl_4^{\ominus} -Ionen kommen nicht nur in kristallinen Verbindungen, sondern auch in Salzschmelzen vor^[29].

Synthesen und Strukturbestimmungen von Tetrafluoroauraten sind fast ausnahmslos neueren Datums. An einer Reihe von Alkali- und Erdalkalimetallsalzen wurde die quadratisch-planare Anionenstruktur bestätigt gefunden. Die Kaliumverbindung kristallisiert im KBrF_4 -Typ^[105].



Bei den gemischten Edelmetall-halogenoauraten seien die besonders reizvollen Strukturen der Komplexe $\text{Cs}_2\text{AuAgCl}_6$ und $(\text{NH}_4)_6\text{Au}_3\text{Ag}_2\text{Cl}_{17}$ hervorgehoben^[106]:

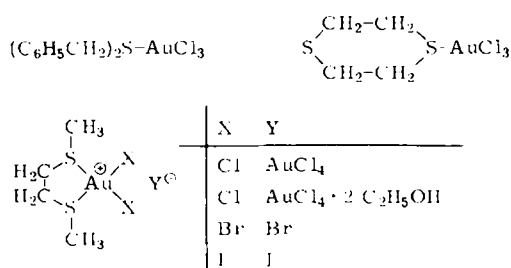


In ihnen wechseln sich AuCl_4^- - mit AgCl_2^- - bzw. $\text{Ag}_2\text{Cl}_3^{3-}$ -Gruppen ab [vgl. auch $\text{Cs}_2(\text{AuCl}_2)(\text{AuCl}_4)$ in Abschnitt 4.1].

Der Mechanismus von Reaktionen am quadratisch-planar konfigurierten AuCl_4^- -Ion mit verschiedenen Substraten wurde mehrfach aufzuklären versucht, doch stellen sich die einzelnen Reaktionsfolgen recht unterschiedlich dar^[107–111], so daß eine generelle Betrachtungsweise noch nicht möglich ist. Über Gold(III)-pseudohalogenide wurde schon zusammenfassend berichtet^[133, 112, 113].

5.2. Schwefel-, Phosphor- und andere Au^{III}-Verbindungen

Auch Gold(III)-halogenide bilden Komplexe mit Thioethern, doch sind diese weniger stabil als die Gold(I)-Verbindungen. Beispiele dafür sind^[46, 47, 114]

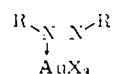


Es gibt entsprechende Koordinationsverbindungen mit Diphenylthioharnstoff^[115] und mit Dimethylsulfoxid^[116], das vermutlich über das S-Atom koordiniert wird. Auf die Dithiocarbamate^[117], Dithiomalonamide^[118] und Dithiooxamide^[119] wurde zum Teil schon hingewiesen^[189].

Das nicht streng unter die Gold-Schwefel-Verbindungen einzuordnende Gold(III)-fluorsulfat $\text{Au}(\text{SO}_3\text{F})_3$ konnte erst vor wenigen Jahren synthetisiert werden; seine Struktur ist noch nicht völlig geklärt^[120].

Wie von anderen Edelmetallen wurde auch von Gold ein wasserfreier Nitratkomplex der Zusammensetzung $[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]^\ominus$ erhalten^[121]. Die analytischen Daten lassen darauf schließen, daß die Nitratgruppen als einzähnige Liganden gebunden sind.

Goldtrihalogenide bilden erwartungsgemäß stabile Komplexe mit Nitrilen^[122], Aminen^[123], Phosphanoxiden und -sulfiden^[38, 124] sowie mit Triorganophosphanen. Trichloro(triphenylphosphan)gold wurde röntgenographisch untersucht und zeigt die schon vermutete quadratisch-planare Ligan­denanordnung^[125]. Im Gegensatz zu den Au^I - bilden die Au^{III} -halogenide auch Komplexe mit Azoverbindungen, die eine asymmetrische Struktur besitzen^[126]:



Durch Ammonolyse von Tetrachlorogoldsäure entsteht nach alten Angaben explosives „Knallgold“. Diese komplizierte Reaktion wird zur Zeit erneut studiert und es gelang, die Stabilitätskonstanten des Au^{III} -Amminkomplexes zu messen^[127a] und die Kristallstruktur von $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_3$ zu bestimmen^[127b]. Auf Au^{III} -Komplexe von Aminosäuren^[128a,b], Aldaminen^[128c] und Tetracyclinen^[128d] kann hier nicht eingegangen werden.

6. Gold(v)-Verbindungen

Gold der Oxidationsstufe +5 war bis vor wenigen Jahren unbekannt. Erst im Zusammenhang mit der Chemie der Edelgashalogenide gelang überraschend die Synthese von Hexafluoroaurat(v)-Salzen, deren sorgfältige Untersuchung keine Zweifel an diesem neuen d⁶-Valenzzustand des Golds offen ließ. Inzwischen kann bei der Synthese auf Edelgasfluoride bereits verzichtet werden, da auch andere Fluorierungsmethoden zum Ziele führen^[129]:



Das oktaedrische AuF_6^- -Ion entspricht dem PtF_6^\ominus und anderen, schon länger vertrauten analogen Anionen. Arbeiten aus jüngster Zeit haben die Reihe seiner Salze um $\text{KrF}[\text{AuF}_6]$ vermehrt^[130]. Das nicht komplexe Goldpentafluorid AuF_5 entsteht bei der Vakuumthermolyse der KrF^\ominus - oder O_2^\ominus -Hexafluoroaurate(v) als oranges Pulver^[130].

7. Organogoldverbindungen

7.1. Alkylgold(I)-Komplexe und Dialkylaurate(I)

Reine, nicht komplex-stabilisierte Alkylgoldverbindungen RAu konnten noch nicht isoliert werden. Die Zahl der sich von ihnen ableitenden Komplexe nimmt jedoch laufend zu. Eine tabellarische Zusammenstellung solcher Triphenylphosphankomplexe möge die Variationsbreite der bisherigen Untersuchungen verdeutlichen^[131, 131–136].

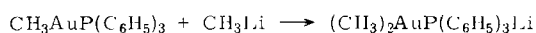
$\text{R}-\text{Au}-\text{PR}'_3$	R	R'	Lit.
	CH_3	$\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$	[131a]
	$\text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_4\text{H}_9$	C_6H_5	[134a]
	$n\text{-C}_4\text{H}_9, n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	C_6H_5	[134a]
	$n\text{-C}_4\text{H}_9, i\text{-C}_4\text{H}_9$	C_6H_5	[134a]
	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2$	C_6H_5	[133, 134a]
	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2$	C_6H_5	[132, 133]
	CH_3COCH_2	C_6H_5	[136a]
	C_6H_5	C_6H_5	[136b]

Neben diesen Beispielen verdienen die Cyclopentadienylverbindungen Erwähnung, für die eine fluktuierende Struktur mit $\text{Au}-\text{C}-\sigma$ -Bindung nachgewiesen wurde^[137]. Die Ferrocenderivate, in denen die Cyclopentadienylgruppe zugleich Bestandteil des π -Komplexes ist, sind eine interessante Variante dieses Verbindungstyps^[138].

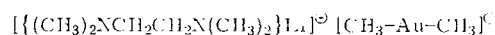
In fast allen zitierten Arbeiten findet man detaillierte Angaben über spektroskopische Eigenschaften der Komplexe RAuL ^[139]. Die Einfachheit der NMR-spektroskopischen

Erscheinungsbilder erwies sich als besonders nützlich beim Studium von Reaktionsabläufen^[131, 132, 134, 135].

Es war schon früher beobachtet worden, daß Komplexe $R-Au-L$ mit Alkylmetallverbindungen vermutlich zu Anionen $R-Au-R^{\ominus}$ reagieren^[140], doch konnten diese Spezies nicht direkt nachgewiesen werden. In neueren Untersuchungen ist nun gezeigt worden, daß solche Produkte sowohl in Gegenwart stabilisierender Phosphan-Donoren^[141] als auch als solvatreie Komplexe^[142] bis Raumtemperatur und sogar darüber beständig sind. Ein Beispiel für den erstgenannten Fall ist:



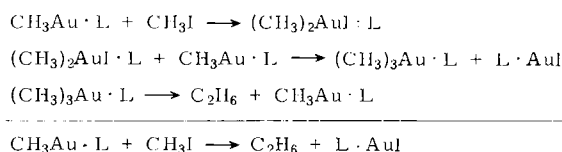
Die Struktur des Produkts ist allerdings nicht genau bekannt^[141]. Wird für eine wirksamere koordinative Absättigung des Lithium-Ions gesorgt, so nimmt die thermische Stabilität stark zu, und es entstehen Salze, die aus linearen Dialkylgold-Anionen und Chelat-Kationen aufgebaut sind, z. B.^[142]



Die so erhaltenen Verbindungen reagieren mit Alkylhalogeniden unter Bildung von Trialkylgold(III)-Komplexen, die sich bei geeigneten Bedingungen unter reduktiver Eliminierung von Alkan zersetzen^[141b, 143]. Man vermutet deshalb, daß ihnen eine Rolle bei der von Gold(I)-Salzen katalysierten CC-Verknüpfung zukommt, die von Alkylmetallverbindungen und Alkylhalogeniden ausgeht^[143]. Häufiger werden dafür auch Kupfer(I)-Salze verwendet. Die $R-Au-R^{\ominus}$ -Ionen entsprechen den neutralen Quecksilberderivaten $R-Hg-R$.

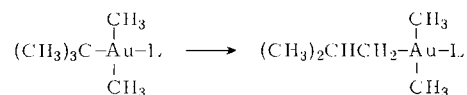
7.2. Oxidative Addition an Alkylgold(I)-Komplexe und mechanistische Aspekte

Methyliodid reagiert mit Methyl(trimethylphosphan)gold(I), wobei über zunächst unbekannte Zwischenstufen Ethan und Iodo(trimethylphosphan)gold(I) gebildet werden^[144]. Der Primärschritt wurde als oxidative Addition gedeutet, deren Produkt aber nicht faßbar war. In späteren Untersuchungen unter Verwendung anderer Liganden ist dann bewiesen worden, daß diese Reaktion nach folgendem Schema abläuft^[134b]:



Unerwartet wirkt also CH_3AuL auf den Dimethylgold(III)-iodid-Komplex *methylierend*, wodurch der $(CH_3)_3Au$ -Komplex entsteht, welcher schließlich unter Ethan-Eliminierung zerfällt. Dieser letzte Teilschritt ist insofern noch ungeklärt, als reines $(CH_3)_3AuL$ unter den Reaktionsbedingungen stabil ist und offenbar nur die Nebenprodukte seine reduktive Zersetzung katalysieren^[145].

Bei analogen Umsetzungen mit komplizierteren Alkylgruppen am Goldatom kann es zusätzlich zu Isomerisierungen kommen, bevorzugt auf der Au^{III} -Stufe^[143], beispielsweise zur Umwandlung einer *tert*-Butylgruppe in eine Isobutylgruppe nach^[143]



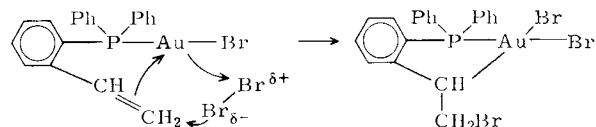
Die Geschwindigkeit dieser Umlagerung entspricht einer Reaktion 1. Ordnung in Bezug auf die Komplexkonzentration, ist aber abhängig von der Phosphankonzentration $[L]$. Daraus wird auf eine Prädissoziation zu freiem L und Trialkylgold geschlossen. Ein assoziativer Mechanismus war allgemein für die Ligandensubstitution an Komplexen R_3AuL auch aufgrund von NMR-Messungen unwahrscheinlich^[131], doch zeigten präparative Experimente die leichte Substituierbarkeit von L in Gegenwart von überschüssigem Konkurrenzligand^[131].

Alkylgold(I)-Komplexe reagieren mit Thiophenol überraschend nach einem Radikalmechanismus, nicht aber Alkylgold(III)-Komplexe^[39, 146].

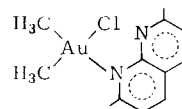
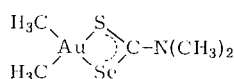
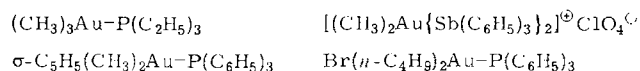
7.3. Alkylgold(III)-Komplexe und Tetraalkylaurate(III)

Freie Trialkylgold(III)- sind wie freie Alkylgold(I)-Moleküle bisher nicht bekannt. Die Zahl der Komplexverbindungen hat jedoch stark zugenommen, und viele Beispiele wurden eingehend studiert. Neben dem Typ $R_3Au \cdot L$ selbst^[131, 134, 135] sind vor allem monofunktionelle Derivate $R_3XAU \cdot L$ von Interesse, die in der Regel als *cis*-Isomere vorliegen^[147]. Der Großteil dieser neuen Verbindungen wurde nach konventionellen Syntheseverfahren erhalten oder als Produkte der oxidativen Addition an Alkylgold(I)-Komplexe (vgl. Abschnitt 7.2)^[141-145].

Eine Besonderheit ist die Bildung von Heterocyclen durch Halogenierung einer Olefin-Vorstufe und Alkoholyse des Zwischenprodukts unter Ringerweiterung, die praktisch ohne Präzedenzfall ist. Die Struktur dieser Verbindungen ist röntgenographisch gesichert^[148].



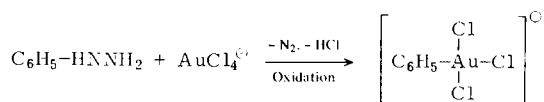
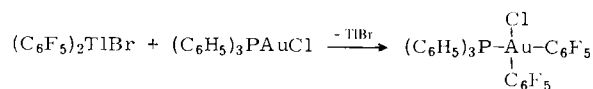
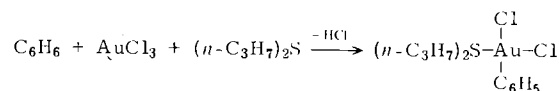
Ähnlich wie die Darstellung definierter Dialkylaurate(I) gelang auch die Synthese von Tetraalkylauraten(III). Die koordinative Absättigung des Kations (Li^+) durch mehrzählige Liganden steigert die Stabilität der Salze soweit, daß sie sich in reiner Form isolieren lassen und auch oberhalb Raumtemperatur haltbar sind^[142]. Die folgenden Formeln geben einige Hinweise auf typische Alkylgold(III)-Verbindungen^[132c, 149-151]:



7.4. Arylgold(I)- und -gold(III)-Verbindungen

Arylgoldverbindungen waren bis vor kurzem kaum bekannt^[3], die ersten wohlcharakterisierten Beispiele stammen aus dem Jahre 1972^[152]. Durch eine Verbesserung der Pheny-

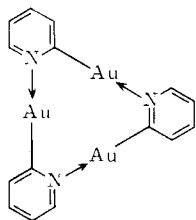
lierungsverfahren^[153-155], speziell durch die Verwendung von Phenylthallium-Reagentien^[156, 157] sind jedoch seither große Fortschritte erzielt worden. Dies betrifft vor allem Perhalogenarylderivate. Eine Auswahl von Reaktionsgleichungen zeigt die Synthesemethoden und die Struktur der Produkte, die zum Teil wiederum röntgenographisch gesichert wurde^[158, 159].



Im ersten Fall handelt es sich um ein Beispiel der klassischen „Aurierung“ von Aromaten nach *Kharasch* und *Isbell*^[160], die in anderen Fällen oft schlechte Ergebnisse liefert. Phenylgold(I)-Komplexe wie $\text{C}_6\text{H}_5\text{AuP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ wurden von *Perevalova* et al. beschrieben^[155a]. Ihre *o*-,*p*-substituierten Homologen weisen eine besonders hohe thermische Stabilität auf^[161, 162], z. B.



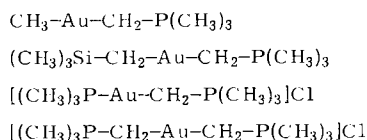
Die Struktur des aurierten Pyridins^[163] ist – wie die des ebenfalls trimeren 1-Pyrazolylgold(I)^[164] – ein besonders reizvolles Beispiel für die mannigfaltigen Konstitutionsvarianten.



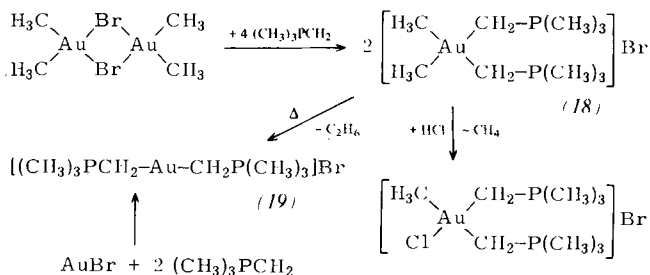
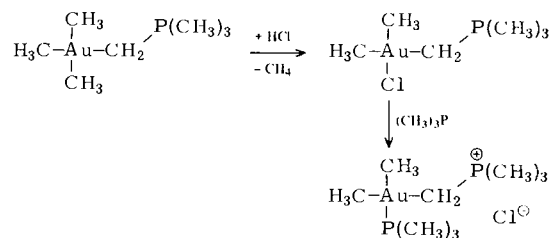
7.5. Gold(I,II,III)-Ylidkomplexe

Die schon ansehnliche Zahl von Verbindungstypen und ihre vielfältigen Strukturphänomene rechtfertigen einen eigenen Abschnitt für die Goldderivate von Yliden des Phosphors, Arsens und Schwefels^[165]. Die Verbindungen zeichnen sich durch ungewöhnlich hohe thermische Stabilität und stark modifizierte chemische Verhaltensweisen aus.

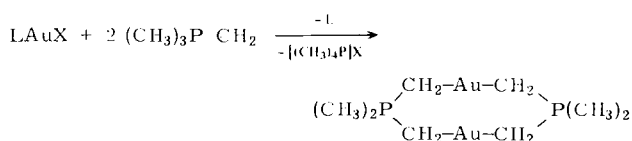
Prototyp dieser Verbindungsklasse sind Methyl(trimethylphosphoniomethylid)gold(I) und seine Homologen sowie die zugehörigen Phosphankomplexe und Bis(ylid)gold-Salze^[166a]:



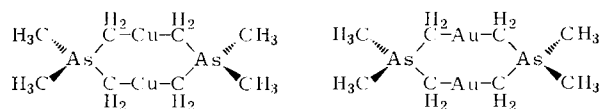
Diese Substanzen entstehen aus den entsprechenden Gold(II)-Vorstufen durch Substitution von Phosphan oder Halogen. Mit Trialkylgold-Komponenten lassen sich analog Gold(III)-Ylidkomplexe erhalten^[166b]:



Das Bis(ylid)gold(III)-Salz (18) ist durch thermisch induzierte reduktive Eliminierung von Ethan in das Bis(ylid)gold(I)-Salz (19) umwandelbar^[166b]. Ein weiterer Typ von Gold-Ylidkomplexen ist zugänglich, wenn durch überschüssige Ylid-Base ein Umylidierungsschritt eingeleitet wird. Dabei entstehen cyclische Verbindungen mit zwei Goldatomen in linearer Anordnung ihrer Liganden^[166c]:

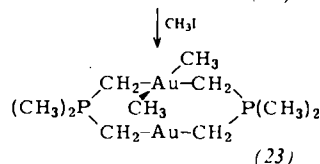
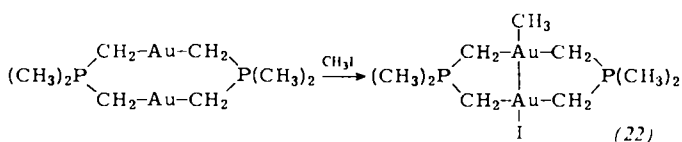
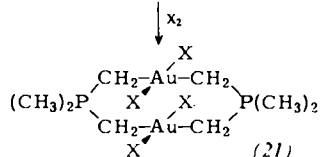
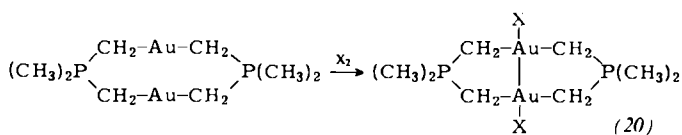


Solche Heterocyclus wurden mit verschiedenen Substituenten am Phosphoratom dargestellt, und mit $(\text{CH}_3)_3\text{As}=\text{CH}_2$ gelang auch die Synthese eines arsenanalogen Komplexes^[167]. Die Kristallstruktur der entsprechenden Kupferverbindung ist bereits bekannt^[168]. Kürzlich wurde die Struktur des vierfach ethylsubstituierten Goldanalogen bestimmt^[169].



Durch Umsetzung mit Halogenen entstehen aus den genannten Heterocyclen zunächst bicyclische Derivate (20) mit einer transannularen Au—Au-Bindung^[166c]. Für die Ethylverbindung liegt eine Kristallstrukturbestimmung vor^[169]. Auch hier finden sich also Au_2^{2+} -Einheiten und damit Goldatome der formalen Oxidationsstufe +2 (vgl. Abschnitt 4.3). Mit Methyljodid führt die oxidative Addition wie mit Halogen zu einem Produkt (22), dessen Methylierung (23) ergibt^[166c].

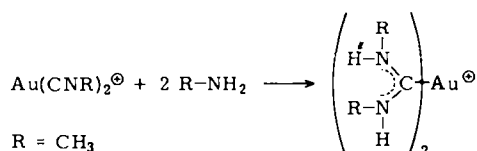
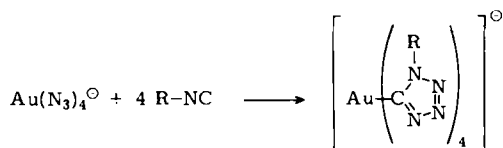
Die Weiterhalogenierung der Dihalogenide (20) resultiert schließlich im Wiederaufbrechen der Au—Au-Bindung unter Bildung des Au^{III}-Heterocyclus (21). Mößbauer- und ESCA-



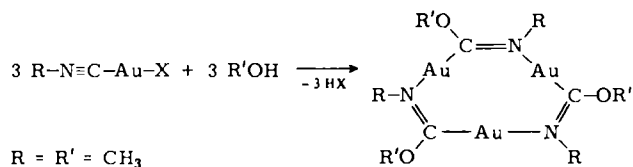
Spektren bestätigen die unterschiedlichen Valenzzustände der Metallatome in den Produkten (20) bis (23)^[170].

7.6. Carbenkomplexe des Golds

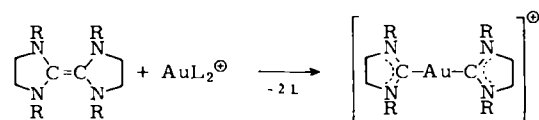
In der sich rasch entwickelnden Chemie der Metall-Carben-Komplexe wurden auch Au^I und Au^{III} auf ihre Eignung als Koordinationszentren für Carbenoidliganden untersucht. So entstand ein neues Teilgebiet der Organogoldchemie. Erste Beispiele derartiger Verbindungen wurden durch Additionsreaktionen an Isocyanide^[171, 172] oder ihre Komplexe^[173-175] erhalten:



Für jeden Typ stehen Röntgen-Strukturdaten zur Verfügung^[171b, 176]. Monoisocyanidkomplexe bilden mit Alkoholen cyclische Produkte^[177]:



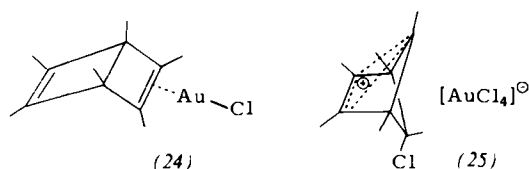
Ein neues Verfahren zur Synthese von Carbenkomplexen, wie es aus folgender Gleichung deutlich wird, ist bei vielen Metallen anwendbar und ergibt im Falle von Au^I sehr gute Ausbeuten^[178]:



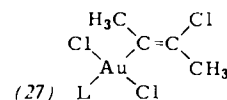
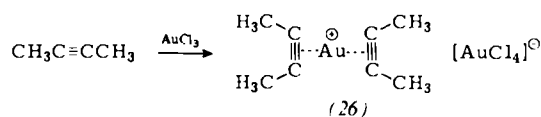
7.7. Reaktionen von Alkenen und Alkinen mit Goldverbindungen

Untersuchungen von Hüttel et al.^[179] haben gezeigt, daß vor allem Gold(I)-Salze mit einer Reihe von Olefinen π -Komplexe zu bilden vermögen, die zum Teil sogar beträchtliche Stabilität aufweisen. Über diese Befunde wurde größtenteils schon früher referiert^[3].

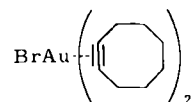
In neueren Untersuchungen galt das Interesse speziellen Problemen, z. B. der Reaktion von Hexamethyl-Dewarbenzol mit Goldtrichlorid, die zu einem AuCl-Komplex (24) dieses Kohlenwasserstoffs sowie zum Tetrachloraurat seines Monochlorierungsprodukts (25) führt^[179b].



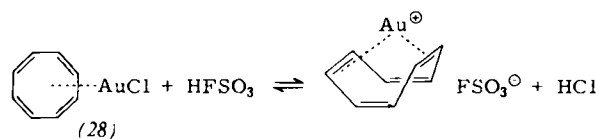
Die Wechselwirkung von Acetylenen mit Goldhalogeniden führt im Falle des Dimethylacetylens^[180] zu π -Komplexen, z. B. (26), die sich jedoch schon unter milden Bedingungen zu σ -Verbindungen wie (27) umlagern.



Cyclooctin ergibt mit AuBr einen 2:1-Komplex unbekannter Struktur, der eine auffallend hohe Stabilität besitzt^[181].

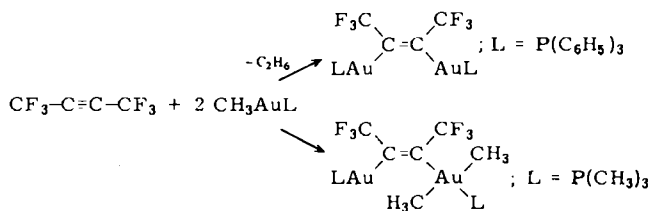


Cyclooctatetraen (COT) bildet mit AuCl einen nur sehr schwachen Komplex (28), dessen Bildungskonstante zu K=9.1 l/mol bestimmt wurde^[182]; mit Fluoroschwefelsäure wird daraus ein vermutlich ionisches Produkt erhalten:



Aus (28) und AuCl₃ sowie auch aus COT und AuCl₃ (unter teilweiser Reduktion zu AuCl) entsteht ein instabiler Komplex der Zusammensetzung COT·Au₂Cl₄, dessen Mößbauer-Spektrum klar die Au^I/Au^{III}-Kombination erkennen läßt, dem je-

Bei Fluorolefinen findet sowohl mit Au^{I} als auch mit Au^{III} praktisch keine π -Koordination mehr statt, sondern es wird in allen bisher bekannten Fällen Einschlebung oder Eliminierung beobachtet^[183]:



Mit $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ werden aus CH_3AuL und $(\text{CH}_3)_3\text{AuL}$ die Produkte $\text{LAu}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CF}_3$ bzw. *cis*- $(\text{CH}_3)_2\text{AuL}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CF}_3$ erhalten^[184b].

Das kürzlich synthetisierte Gold(II)-ketenid $\text{Au}_2\text{C}_2\text{O}^{[189]}$ scheint ebenfalls katalytische Aktivität zu zeigen^[190], die an die des Gold(II)-acetylids erinnert^[191].

Schließlich verdienen Berichte Erwähnung, wonach Mikroorganismen enzymatisch zur Auflösung von elementarem Gold befähigt sind, so daß sie sogar für ein Auslaugen goldführender Gesteine und die Ansammlung des Metalls in konzentrierteren Lagerstätten verantwortlich gemacht werden. Dieser „bioanorganische Aspekt“ zeigt wiederum, auf welche Überraschungen man auch in der Goldchemie noch gefaßt sein muß.

- [1] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., System-Nr. 62: Gold. Verlag Chemie, Weinheim 1954.
- [2] R. H. Freyberg in J. H. Hollander: Arthritis and Allied Conditions. Lea and Febiger, Philadelphia 1966, S. 302ff.; W. D. Block u. K. van Goor: Metabolism, Pharmacology and Therapeutic Uses of Gold Compounds. Ch. C. Thomas, Springfield, Ill. 1956; P. J. Sadler, Gold Bull. 9, 110 (1976).
- [3] B. Arner u. H. Schmidbauer, Angew. Chem. 82, 120 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 101 (1970); A. N. Nesmeyanov, E. G. Peretolova, K. I. Grandberg u. D. A. Lemenorskii, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1974, 1124; G. Bähr u. P. Burba in Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie, Bd. 13/1, Thieme, Stuttgart 1970, S. 779.

- 84

- [50] C. R. Lucas u. M. E. Peach, *Can. J. Chem.* **48**, 1869 (1970).
- [51] E. G. Perevalova, D. A. Lemenovskii, K. I. Grandberg u. A. N. Nesmeyanov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **203**, 1320 (1972); *Chem. Abstr.* **77**, 114528 (1972).
- [52] E. W. Abel u. C. R. Jenkins, *J. Organomet. Chem.* **14**, 285 (1968).
- [53] A. Shiotani u. H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 7003 (1970); H. Schmidbaur, J. Adlkofer u. A. Shiotani, *Chem. Ber.* **105**, 3389 (1972).
- [54] A. N. Nesmeyanov, E. G. Perevalova, K. I. Grandberg u. D. A. Lemenovskii, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1974**, 1124.
- [55] K. A. Hofmann u. F. Höchtlein, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **36**, 3090 (1903); **37**, 245 (1904).
- [56] W. Kuchen u. H. Mayatepek, *Chem. Ber.* **101**, 3454 (1968).
- [57] S. L. Lawton, W. J. Rohrbaugh u. G. T. Kokotailo, *Inorg. Chem.* **11**, 2227 (1972).
- [58] A. Kleinmann u. R. Neeb, *Naturwissenschaften* **60**, 201 (1973).
- [59] R. Hesse u. P. Jennische, *Acta Chem. Scand.* **26**, 3855 (1972).
- [60] F. J. Farrell u. T. G. Spiro, *Inorg. Chem.* **10**, 1606 (1971).
- [61] J. G. M. van der Linden u. W. P. M. Nijssen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **392**, 93 (1972).
- [62] F. W. Pijpers, A. H. Dix u. J. G. M. van der Linden, *Inorg. Chim. Acta* **11**, 41 (1974).
- [63] E. L. Muetterties u. C. W. Alegranti, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 4114 (1970).
- [64] D. A. Duddell, P. L. Goggin, R. J. Goodfellow, M. G. Norton u. J. G. Smith, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 545.
- [65] A. D. Westland, *Can. J. Chem.* **47**, 4135 (1969).
- [66] J. Bailey, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **35**, 1921 (1973).
- [67] A. T. T. Hsieh, J. D. Ruddick u. G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1972**, 1966.
- [68] D. A. Couch, S. D. Robinson u. J. N. Wingfield, *J. Chem. Soc. Dalton* **1974**, 1309.
- [69] H. G. Ang, W. E. Kow u. K. F. Mok, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **8**, 829 (1972).
- [70] H. Schlegel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **243**, 246 (1940).
- [71] R. F. Ziolo, J. A. Thich u. Z. Dori, *Inorg. Chem.* **11**, 626 (1972).
- [72] D. I. Nichols, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1216; J. S. Charlton u. D. I. Nichols, *ibid.* **A **1970**, 1481.**
- [73] C. P. Magee, L. G. Sneddon, D. C. Beer u. R. N. Grimes, *J. Organomet. Chem.* **86**, 159 (1975); C. M. Mitchell u. F. G. A. Stone, *Chem. Commun.* **1970**, 1263.
- [74] a) H. Schmidbaur, A. Wohlleben, G. Huttner u. O. Orama, *Chem. Ber.*, im Druck; b) H. Schmidbaur, A. Wohlleben, U. Schubert, A. Frank u. G. Huttner, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [75] D. A. Brown u. R. T. Sane, *Curr. Sci.* **41**, 877 (1972).
- [76] N. C. Baenziger, K. M. Dittmer u. J. R. Doyle, *Inorg. Chem.* **13**, 805 (1974).
- [77] L. J. Guggenberger, *J. Organomet. Chem.* **81**, 271 (1974).
- [78] A. Davison u. J. E. Ellis, *J. Organomet. Chem.* **36**, 113 (1972).
- [79] D. A. Couch u. S. D. Robinson, *Chem. Commun.* **1971**, 1508; *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **9**, 1079 (1973); *Inorg. Chim. Acta* **9**, 39 (1974); *Inorg. Chem.* **13**, 456 (1974).
- [80] G. P. Fenske u. W. R. Mason, *Inorg. Chem.* **13**, 1783 (1974).
- [81] a) D. T. Walz, M. J. DiMartino, B. M. Sutton u. A. Misher, *J. Pharmacol. Exp. Ther.* **181**, 292 (1972); b) D. T. Walz, M. J. DiMartino u. A. Misher, *Ann. Rheum. Dis.* **30**, 303 (1971).
- [82] C. E. Berkoff, *Arzneim.-Forsch.* **24**, 1988 (1974).
- [83] T. J. Bergendahl, *J. Chem. Educ.* **52**, 731 (1975).
- [84] A. MacCragh u. W. S. Koski, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 2496 (1965).
- [85] L. F. Warren u. M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4823 (1968).
- [86] T. Vännard u. S. Åkerström, *Nature* **184**, 183 (1959).
- [87] R. Kirmse, B. Lorenz, W. Windsch u. E. Hoyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **384**, 160 (1971); *Z. Chem.* **11**, 27 (1971).
- [88] H. J. A. Blaauw, R. J. F. Nivard u. G. J. M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.* **2**, 236 (1964).
- [89] P. T. Beurskens, J. A. Cras u. J. J. Steggerda, *Inorg. Chem.* **7**, 810 (1968); J. H. Enemark u. J. A. Ibers, *ibid.* **7**, 2636 (1968).
- [90] J. H. Waters u. H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 3534 (1965); J. H. Waters, T. J. Bergendahl u. S. R. Lewis, *Chem. Commun.* **1971**, 834; T. J. Bergendahl u. E. M. Bergendahl, *Inorg. Chem.* **11**, 638 (1972); R. L. Schlupp u. A. H. Maki, *ibid.* **13**, 44 (1974); T. J. Bergendahl u. J. H. Waters, *ibid.* **14**, 2556 (1975).
- [91] H. Schmidbaur, A. Wohlleben, F. E. Wagner, D. F. van de Vondel u. G. P. van der Kelen, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [92] E. W. B. Einstein, B. R. Rao, J. Trotter u. N. Bartlett, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 478.
- [93] E. Schwarzmann, E. Schulze u. J. Mohn, *Z. Naturforsch.* **29b**, 561 (1974).
- [94] O. Kubaschewski u. O. von Goldbeck, *Gold Bull.* **8**, 80 (1975); *zit. Lit.*
- [95] a) A. Rabenau, H. Rau u. G. Rosenstein, *Monatsh. Chem.* **102**, 1425 (1971); b) D. Mootz, A. Rabenau, H. Wunderlich u. G. Rosenstein, *J. Solid State Chem.* **6**, 583 (1973); c) H. M. Händler, D. Mootz, A. Rabenau u. G. Rosenstein, *ibid.* **10**, 175 (1974).
- [96] J. P. Hager u. R. B. Hill, *Metall. Trans. A*, 2723 (1970).
- [97] K.-P. Lörcher u. J. Strähle, *Z. Naturforsch.* **29b**, 266 (1974); **30b**, 662 (1975).
- [98] J. Strähle u. H. Bärnighausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [99] J. Reinhold, H. Zwanziger u. E. Hoyer, *Z. Chem.* **14**, 514 (1974).
- [100] P. L. Goggin u. J. Mink, *J. Chem. Soc. Dalton* **1974**, 1479.
- [101] D. R. Williamson u. M. C. Baird, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **34**, 3393 (1972).
- [102] J. M. Williams u. S. W. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 776 (1969).
- [103] M. R. Cair, L. R. Nassimbeni u. A. L. Rodgers, *Acta Crystallogr. B* **31**, 1112 (1975).
- [104] W. J. Louw u. W. Robb, *Inorg. Chim. Acta* **9**, 33 (1974).
- [105] R. Hoppe u. R. Homann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **379**, 193 (1970).
- [106] J. C. Bowles u. D. Hall, *Chem. Commun.* **1971**, 1523.
- [107] P. van Z. Bekker u. W. Robb, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **8**, 849 (1972).
- [108] R. Roulet, N. Q. Lun, W. R. Mason u. G. P. Fenske, *Helv. Chim. Acta* **56**, 2405 (1973).
- [109] D. L. Fant u. C. F. Weick, *Inorg. Chem.* **12**, 1864 (1973).
- [110] E. Bordinon, L. Cattalini, G. Natile u. A. Scatturin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 878.
- [111] A. J. Hall u. D. P. N. Satchell, *J. Chem. Soc. Perkin II* **1975**, 1351.
- [112] J. L. Burmeister u. E. T. Welleski, *Synth. Inorg. Met.-Org. Chem.* **2**, 295 (1972).
- [113] T. Boschi, B. Crociani, L. Cattalini u. G. Marangoni, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2408.
- [114] F. Hermann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **38**, 2813 (1905).
- [115] V. M. Schulman, Z. A. Savel'eva, J. M. Cheremisinina, Y. V. Yasil'ev u. V. F. Amfrienko, *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk* **1**, 77 (1972); *Cheminform* **1972**, 37-344.
- [116] R. A. Potts, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **34**, 1749 (1972).
- [117] J. G. M. van der Linden, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **90**, 1027 (1971).
- [118] G. C. Pellacani, *Inorg. Chim. Acta* **12**, L 3 (1975).
- [119] A. C. Fabretti, G. C. Pellacani, G. Peyronel u. B. Scapinelli, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **36**, 1067 (1974).
- [120] W. M. Johnson, R. Der u. G. H. Cady, *Inorg. Chem.* **11**, 2260 (1972).
- [121] C. C. Addison, G. S. Brownlee u. N. Logan, *J. Chem. Soc. Dalton* **1972**, 1440.
- [122] F. Calderazzo u. D. B. Dell'Amico, *J. Organomet. Chem.* **76**, C 59 (1974).
- [123] W. T. Robinson u. E. Sinn, *J. Chem. Soc. Dalton* **1975**, 726.
- [124] M. G. King u. G. P. McQuillan, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 898.
- [125] G. Bandoli, D. A. Clemente, G. Marangoni u. L. Cattalini, *J. Chem. Soc. Dalton* **1973**, 886.
- [126] R. Hüttel u. A. Konietzky, *Chem. Ber.* **106**, 2098 (1973).
- [127] a) L. H. Skibsted u. J. Bjerrum, *Acta Chem. Scand. A* **28**, 740 (1974); b) J. Schrägle, persönliche Mitteilung 1976.
- [128] a) M. K. Singh u. M. N. Srivastava, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **34**, 2067 (1972); b) J. Kollmann, C. Schröter u. E. Hoyer, *J. Prakt. Chem.* **317**, 515 (1975); c) K. S. Murray, B. E. Reichert u. B. O. West, *J. Organomet. Chem.* **61**, 451 (1973); d) M. R. Cair, G. V. Fazakerley, P. W. Linder u. L. R. Nassimbeni, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **9**, 25 (1973).
- [129] K. Leary u. N. Bartlett, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 903; K. Leary, A. Zalkin u. N. Bartlett, *ibid.* **1973**, 131; G. Kaindl, K. Leary u. N. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **59**, 5050 (1973).
- [130] J. H. Holloway u. G. J. Schrobilgen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 623; A. J. Edwards, W. E. Falconer, J. E. Griffiths, W. A. Sander u. M. J. Vasile, *J. Chem. Soc. Dalton* **1974**, 1129; M. J. Vasile, T. J. Richardson, F. A. Stevie u. W. E. Falconer, *ibid.* **1976**, 351.
- [131] a) A. Shiotani, H.-F. Klein u. H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1555 (1971); *Chem. Ber.* **104**, 2831 (1971); b) H. Schmidbaur u. A. Shiotani, *ibid.* **104**, 2821 (1971).
- [132] a) A. Shiotani u. H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 7003 (1970); b) H. Schmidbaur u. R. Franke, *Chem. Ber.* **108**, 1321 (1975); c) H. Schmidbaur u. K. C. Dash, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4855 (1973).
- [133] B. Wozniak, J. D. Ruddick u. G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 3116.
- [134] a) A. Tamaki u. J. K. Kochi, *J. Organomet. Chem.* **61**, 441 (1973); b) *ibid.* **40**, C 81 (1972).
- [135] C. F. Shaw u. R. S. Tobias, *Inorg. Chem.* **12**, 965 (1973); G. W. Rice u. R. S. Tobias, *J. Organomet. Chem.* **86**, C 37 (1975).
- [136] a) A. N. Nesmeyanov, K. I. Grandberg, E. I. Smyslova u. E. G. Perevalova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1972**, 2375; A. N. Nesmeyanov, E. G. Perevalova, K. I. Grandberg u. D. A. Lemenovskii, *ibid.* **1974**, 1124; b) A. Johnson u. R. J. Puddephatt, *J. Chem. Soc. Dalton* **1976**, 1360.
- [137] C. C. Hunt, *Diss. Abstr. B* **1969**, 4082; *Chem. Abstr.* **71**, 101937 (1969); C. H. Campbell u. M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 3282; G. Ortaggi, *J. Organomet. Chem.* **80**, 275 (1974).
- [138] E. G. Perevalova, D. A. Lemenovskii, O. B. Afanasyova, V. P. Dyadchenko, K. I. Grandberg u. A. N. Nesmeyanov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1972**, 11, 2594; E. G. Perevalova, D. A. Lemenovskii, T. V. Baukova, E. I. Smyslova, K. I. Grandberg u. A. N. Nesmeyanov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **206**, 883 (1972); A. N. Nesmeyanov, E. G. Perevalova, M. V. Ochinnikov u. K. I. Grandberg, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1975**, 2282.

- [139] A. G. Jones u. D. B. Powell, *Spectrochim. Acta* 30 A, 563 (1974).
- [140] G. E. Coates u. C. Parkin, *J. Chem. Soc.* 1962, 3220.
- [141] a) A. Tamaki u. J. K. Kochi, *J. Organomet. Chem.* 51, C 39 (1973); b) *J. Chem. Soc. Dalton* 1973, 2620; c) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 423.
- [142] G. W. Rice u. R. S. Tobias, *Inorg. Chem.* 14, 2403 (1975); 15, 489 (1976).
- [143] A. Tamaki, S. A. Magennis u. J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 6140 (1974).
- [144] A. Shiotani u. H. Schmidbaur, *J. Organomet. Chem.* 37, C 24 (1972).
- [145] A. Johnson u. R. J. Puddephatt, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 9, 1175 (1973); *J. Organomet. Chem.* 85, 115 (1975); M. P. Brown, R. J. Puddephatt u. C. E. E. Upton, *J. Chem. Soc. Dalton* 1974, 2457; R. J. Puddephatt u. P. J. Thompson, *ibid.* 1975, 1810.
- [146] N. G. Hargreaves, A. Johnson, R. J. Puddephatt u. L. H. Sutcliffe, *J. Organomet. Chem.* 69, C 21 (1974); R. J. Puddephatt u. P. J. Thompson, *ibid.* 117, 395 (1976).
- [147] A. Shiotani u. H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* 104, 2838 (1971); H. Schmidbaur u. K. C. Dash, *ibid.* 105, 3662 (1972); *J. Am. Chem. Soc.* 95, 4855 (1973); M. Bergfeld u. H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* 102, 2408 (1969).
- [148] M. A. Bennett, K. Hoskins, W. R. Kneen, R. S. Nyholm, P. B. Hitchcock, R. Mason, G. B. Robertson u. A. D. C. Towl, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 4591, 4593 (1971).
- [149] S. W. Krauhs, G. C. Stocco u. R. S. Tobias, *Inorg. Chem.* 10, 1365 (1971); F. Stocco, G. C. Stocco, W. M. Scottell u. R. S. Tobias, *ibid.* 10, 2639 (1971); G. C. Stocco u. R. S. Tobias, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 5057 (1971); C. F. Shaw, J. W. Lundeen u. R. S. Tobias, *J. Organomet. Chem.* 51, 365 (1973); G. C. Stocco, L. Pellerito u. N. Bertuzzi, *Inorg. Chim. Acta* 12, 67 (1975).
- [150] E. G. Perevalova, K. I. Grandberg, D. L. Lemenovskii u. T. V. Baukova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1971, 2077.
- [151] N. Sonoda u. T. Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 35, 1145 (1973).
- [152] K. S. Liddle u. C. Parkin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 26.
- [153] P. K. Monaghan u. R. J. Puddephatt, *Inorg. Chim. Acta* 15, 231 (1975).
- [154] P. Braumstein, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 851; P. Braumstein u. R. J. H. Clark, *Inorg. Chem.* 13, 2224 (1974).
- [155] a) E. G. Perevalova, T. V. Baukova, E. I. Goryunov u. K. I. Grandberg, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1970, 2148; b) P. W. J. de Graaf, J. Boersma u. G. J. M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.* 105, 399 (1976).
- [156] R. S. Nyholm u. P. Royo, *Chem. Commun.* 1969, 421; R. Uson, P. Royo u. A. Laguna, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 7, 1037 (1971); *Synth. Inorg. Met.-Org. Chem.* 3, 237 (1973); *J. Organomet. Chem.* 69, 361 (1974); R. Uson, A. Laguna u. J. L. Sanjoaquim, *ibid.* 80, 147 (1974); R. Uson, A. Laguna u. J. Buil, *ibid.* 85, 403 (1975); R. Uson, A. Laguna u. J. Vicente, *ibid.* 86, 415 (1975); 104, 401 (1976); *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 353.
- [157] S. Numata, H. Kurosawa u. R. Okawara, *J. Organomet. Chem.* 102, 259 (1975).
- [158] M. McPartlin u. A. J. Markwell, *J. Organomet. Chem.* 57, C 25 (1973).
- [159] R. W. Baker u. P. J. Pauling, *J. Chem. Soc. A* 1972, 2264; *Chem. Commun.* 1969, 745.
- [160] M. S. Kharasch u. H. S. Isbell, *J. Am. Chem. Soc.* 53, 3053 (1931).
- [161] G. van Koten u. J. G. Noltes, *J. Organomet. Chem.* 80, C 56 (1974).
- [162] M. Aresta u. G. Vasapollo, *J. Organomet. Chem.* 50, C 51 (1973).
- [163] L. G. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 730 (1970).
- [164] F. Bonati, G. Minghetti u. G. Banditelli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 88.
- [165] H. Schmidbaur, *Acc. Chem. Res.* 8, 62 (1975).
- [166] a) H. Schmidbaur u. R. Franke, *Chem. Ber.* 108, 1321 (1975); b) *Inorg. Chim. Acta* 13, 85 (1975); c) *ibid.* 13, 79 (1975).
- [167] H. Schmidbaur, J. R. Mandl, W. Richter, V. Bejenke, A. Frank u. G. Huttner, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [168] G. Nardin, L. Randaccio u. E. Zangrando, *J. Organomet. Chem.* 74, C 23 (1974).
- [169] H. Schmidbaur, J. R. Mandl, G. Huttner u. A. Frank, *Chem. Ber.* 109, 466 (1976).
- [170] H. Schmidbaur, J. R. Mandl, G. Wagner, D. F. van der Vondel u. G. P. van der Kelen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 170.
- [171] a) W. Beck, K. Burger u. W. P. Fehlhammer, *Chem. Ber.* 104, 1816 (1971); b) W. P. Fehlhammer u. L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 3370 (1972).
- [172] Y. Yamamoto u. H. Yamazaki, *Coord. Chem. Rev.* 8, 3 (1972).
- [173] F. Bonati u. G. Minghetti, *Synth. Inorg. Met.-Org. Chem.* 1, 299 (1971); *Gazz. Chim. Ital.* 103, 373 (1973); G. Minghetti u. F. Bonati, *J. Organomet. Chem.* 54, C 62 (1973); 73, C 43 (1974); G. Minghetti, L. Baratto u. F. Bonati, *ibid.* 102, 397 (1975).
- [174] J. A. McCleverty u. M. M. M. da Mota, *J. Chem. Soc. Dalton* 1973, 2571.
- [175] J. E. Parks u. A. L. Balch, *J. Organomet. Chem.* 57, C 103 (1973); 71, 453 (1974).
- [176] L. Manojlović-Muir, *J. Organomet. Chem.* 73, C 45 (1974).
- [177] G. Minghetti u. F. Bonati, *Angew. Chem.* 84, 482 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 429 (1972); *Gazz. Chim. Ital.* 102, 205 (1972); *J. Organomet. Chem.* 60, C 43 (1973); 102, 397 (1975); *Inorg. Chem.* 13, 1600 (1974); 15, 1718 (1976).
- [178] B. Cetinkaya, P. Dixneuf u. M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton* 1974, 1827.
- [179] a) R. Hüttel, R. Reinheimer u. K. Nowak, *Chem. Ber.* 101, 3761 (1968); b) R. Hüttel, P. Tauchner u. H. Forkl, *ibid.* 105, 1 (1972).
- [180] R. Hüttel u. H. Forkl, *Chem. Ber.* 105, 1664, 2913 (1972).
- [181] G. Wittig u. S. Fischer, *Chem. Ber.* 105, 3542 (1972).
- [182] P. Tauchner u. R. Hüttel, *Chem. Ber.* 107, 3761 (1974). – Über Cyclooctadien-Komplexe siehe: T. J. Leedham, D. B. Powell u. J. G. K. Scott, *Spectrochim. Acta A* 29, 559 (1973); H. A. Tayim u. A. Vassilian, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 8, 215 (1972).
- [183] C. M. Mitchell u. F. G. A. Stone, *Chem. Commun.* 1970, 1263; *J. Chem. Soc. Dalton* 1972, 932; C. J. Gilmore u. P. Woodward, *Chem. Commun.* 1971, 1233.
- [184] a) J. A. J. Jarvis, A. Johnson u. R. J. Puddephatt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 373; b) A. Johnson, R. J. Puddephatt u. J. L. Quirk, *ibid.* 1972, 938.
- [185] C. Cwiklinski u. J. Perichon, *Gold Bull.* 9, 20 (1976).
- [186] J. Figar u. W. Haidinger, *Gold Bull.* 7, 100 (1974).
- [187] G. C. Bond u. P. A. Sermon, *Gold Bull.* 6, 102 (1973); E. G. Allison u. G. C. Bond, *Catal. Rev.* 7, 233 (1972); G. C. Bond, P. A. Sermon, G. Webb, D. A. Buchanan u. P. B. Wells, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 444.
- [188] M. C. Muller, *Gold Bull.* 7, 39 (1974).
- [189] E. T. Blues, D. Bryce-Smith, J. W. Lawton u. G. D. Wall, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 513.
- [190] D. Bryce-Smith, *Brit. Pat.* 1409421 (1975).
- [191] DBP 1906051; *Brit. Pat.* 1295716 (1972), BASF AG.
- [192] D. I. Bradshaw, R. B. Moyes u. P. B. Wells, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 137.